

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

İŞLENEBİLİR LÜMİNESANS VE REDOKS AKTİF
YENİ BİR BİLEŞİĞİN TASARIMI
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Cenk SARITAŞ
Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **27/02/2012**

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Fatih ALGI

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

CENK SARITAŞ tarafından **DOÇ. DR. FATİH ALGI** yönetiminde hazırlanan “**İŞLENEBİLİR LÜMİNESANS VE REDOKS AKTİF YENİ BİR BİLEŞİĞİN TASARIMI, SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş olup, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Fatih ALGI

Danışman

Prof. Dr. Mehmet AY

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Akın AZİZOĞLU

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 27/02/2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi TUBİTAK (109R009), COST ve ÇOMÜ BAP 2010-180 no’lu projelerden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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

Cenk SARITAŞ

TEŞEKKÜR

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

Analiz çalışmalarım süresince bana her konuda yardımcı olan Atılım Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği ve Uygulamalı Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Atilla CİHANER'e teşekkür ederim.

Bize geometri optimizasyonu ve enerji düzeyine ilişkin bazı teorik hesaplamaları gerçekleştirerek yardımcı olan Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Akın AZİZOĞLU'na teşekkür ederim.

Her zaman desteğini gördüğüm, dostluklarıyla ve yardımlarıyla bana destek olan ve yanımda bulunan Melek PAMUK, Zahide ÖZTAŞ ve Araş. Gör. Serkan KARAKAYA'ya teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan, maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim çok sevdiğim aileme teşekkür ederim.

Projeye finansal katkılarından dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK, Proje No:109R009), Avrupa Bilim ve Teknoloji İşbirliği (COST) ve Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi' ne (COMU BAP2010/180) teşekkür ederiz. Bana sağlanan burs için TUBİTAK'a ayrıca teşekkür ederim.

Cenk SARITAŞ

SİMGELER VE KISALTMALAR

$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
UV-VIS	Ultraviyole ve Görünür Işık Soğurma Spektroskopisi
L	Lüminesans
PE	Foto Uyarılma
CE	Kimyasal Uyarılma
CL/KL	Kemilüminesans
F	Floresans
P	Fosforesans
IC	İçsel Dönüşüm
ISC	Sistemlerarası Geçiş
S_0	Temel Hal Enerji Düzeyi
S_1, S_2, S_3	Uyarılmış Singlet Halleri
T_1, T_2, T_3	Uyarılmış Triplet Halleri
DNA	Deoksiribonükleik Asit
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
TBAH	Tetrabutilamonyum Hekzafluorofosfat
İTO	İndinyum Kalay Oksit
PMT	Foton Çoğaltıcı tüp
δ	Kimyasal Kayma
λ_{max}	Soğurma Maksimum Dalga Boyu
λ_{exc}	Uyarma Dalga Boyu

ROT	Reaktif Oksijen Türleri
V-A-V	Verici-Alıcı-Verici Üniteleri
μM	Mikro Molar Cinsinden Derişim
mmol	milimol
H _v	Işık
B3LYP	Becke 3, Lee, Yang, Parr
ppm	Milyonda bir kısım

ÖZET

İŞLENEBİLİR LÜMINESANS VE REDOKS AKTİF YENİ BİR BİLEŞİĞİN TASARIMI, SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Cenk SARITAŞ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Fatih ALGI

27/02/2012, 88

Lüminesans genellikle dıştan bir uyarıcı verilmek suretiyle oluşan uyarılmış haldeki ara-ürünün üzerinde mevcut bulunan fazla enerjinin çok az veya hiç ısı açığa çıkarmadan ışık olarak dış çevreye verilmesidir. Uyarılmış hal, singlet ise floresans, triplet ise fosforesans olarak sonuçlanır. Lüminesans ultraviyole, görünür veya kızılötesi ışınları şeklinde gözlenebilir.

Bu çalışmada, literatürde bilinmeyen, Verici-Alıcı-Verici (V-A-V) üçlemesi şeklinde tasarlanmış, lüminesans ve redoks aktif yeni bir bileşik -3,10-di-2-tienil-6,7-dihidrodipirido[2,3-f:3',2'-d][1,2]diazosin-5,8-dion- (1) sentezlenmiş ve bu bileşiğin yapı ve özellikleri spektroskopik yöntemlerle (UV-vis, lüminesans -floresans, FTIR, NMR, elementel analiz, kütle, döngülü voltmetre) aydınlatılmıştır. Ayrıca elde edilen bu yeni bileşiğin moleküler algılayıcı olarak işlev görüp göremeyeceği test edilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise ilgili bileşiğin polimerleştirilmesi ve özelliklerinin tanımlanması üzerinde durulmuştur.

Anahtar sözcükler: Lüminesans, kimyasal ışıma (kemilüminesans), sentez tasarımı, adli tıp, polimer, algılayıcı, redoks aktif bileşikler, donör-akseptör, elektrokromik, luminol, bakır (II), 1,10-fenantrolin, 2,2'-bipiridin.

ABSTRACT

DESIGN, SYNTHESIS AND PROPERTIES OF A NOVEL PROCESSABLE LUMINESCENT AND REDOX ACTIVE MATERIAL

Cenk SARITAŞ

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair For Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Assoc.Prof. Dr. Fatih ALGI

27/02/2012, 88

Luminescence is the emission of electromagnetic radiation (in ultraviolet (UV), visible (Vis) or infrared (IR) regions) with no or little heat, which is produced by the transition of an electronically excited state intermediate generated by the application of an external stimuli to a lower (ground) state in order to release the excess energy. If the electronically excited state returns to the ground state from the lowest singlet excited state, it is called fluorescence or if it returns from the triplet excited state, it is called phosphorescence. The light emitted may be in UV and Vis regions as well as in IR region.

Herein, a luminescent and redox active novel compound -3,10-di-2-thienyl-6,7-dihydrodipyrido[2,3-f:3',2'-d][1,2]diazocine-5,8-dione- (**1**) was designed, synthesized and characterized spectroscopically (UV-Vis, luminescence-fluorescence, FTIR, NMR, mass spectroscopy, combustion analysis, cyclic voltammetry). Furthermore, some applications of this novel compound in analytical and/or material science were investigated. In the last step of the work, this novel compound was polymerized to give the corresponding polymeric materials, which were also characterized by spectroscopic methods.

Keywords: Luminescence, chemiluminescence, design of synthesis, forensic science, polymer, sensor, redox active compounds, donor-acceptor, electrochromic, luminol, copper (II), 1,10-Phenanthroline, 2,2'-bipyridine.

İÇERİK	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....	1
1.1.Genel Bilgiler	1
1.1.1. Işıma (Lüminesans).....	1
1.1.2. Kimyasal Işıl-Işıma	2
1.2. Çalışmanın Amacı	3
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. Genel.....	15
3.2. 3,8-Dibromo-1,10-Fenantrolin'in (34) Sentezi	16
3.3. 5,5'-Dibromo-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarboksilik asit'in (35) Sentezi	16
3.4. Dietil 5,5'-dibromo-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarboksilat'ın (36) Sentezi	16
3.5. Tributıl (tiyofen-2-il) kalayın (38) Sentezi	17
3.6. Dietil 5,5'-di(tiyofen-2-il)-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarboksilat'ın (39) Sentezi..	17
3.7. Tributıl(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)kalay'ın (41) Sentezi	17
3.8.Dietil5,5'-bis(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-2,2'-bipiridin-.....	18
3,3'dikarboksilat'ın (42) Sentezi.....	18
3.9. 2,2'-Bitiyofen (45) Sentezi.....	18
3.10. 5-(Tributılkalay)-2,2'-Bitiyofen (46) Sentezi.....	19

3.11. Dietil 5,5'-di(2,2'-bitiyofen-5-il)-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarboksilat (43) Sentezi	19
3.12. 5,5'-Dibrom-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarbohidrazit'in (47) Sentezi	19
3.13. Dibromopiridazin (48) Sentezi	20
3.14. 5,5'-Di(tiyofen-2-il)-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarbohidrazit'in (50) Sentezi	20
3.15. Hedef bileşiğin 1 (veya ditiyofen piridazinin 51) Sentezi	20
3.16.5,5'-Di(2,2'-bitiyofen-5-il)-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarbohidrazit'in (52) Sentezi	21
3.17. Bistiyofen pridazin'in (53) Sentezi	21
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	22
4.1. Hedef Bileşiğin 1 Sentezi ve Özellikleri	22
4.2. Ditiyofen esterin 39 İyonlara Karşı Duyarlılığı: Moleküler Algılayıcı	29
4.2.1. Ditiyofen esterin 39 Redoks Davranımı ve Polimerizasyon	33
4.3. Pridazin Tabanlı Yapılara Geçiş	49
4.3.1. Foto Fiziksel Özellikler	61
4.4. Polimerizasyon ve Elektrokromik Cihaz Uygulamaları	65
4.5. Kimyasal Işıma	71
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR	78
Ekler	I
Şekil Listesi	VII
Özgeçmiş	XII

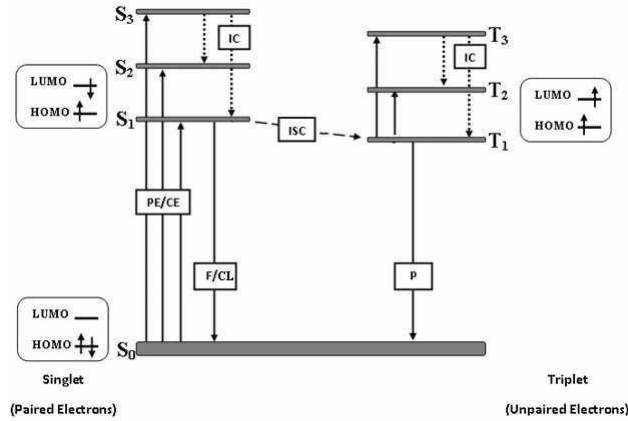
BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

1.1.1. Işıma (Lüminesans, L)

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

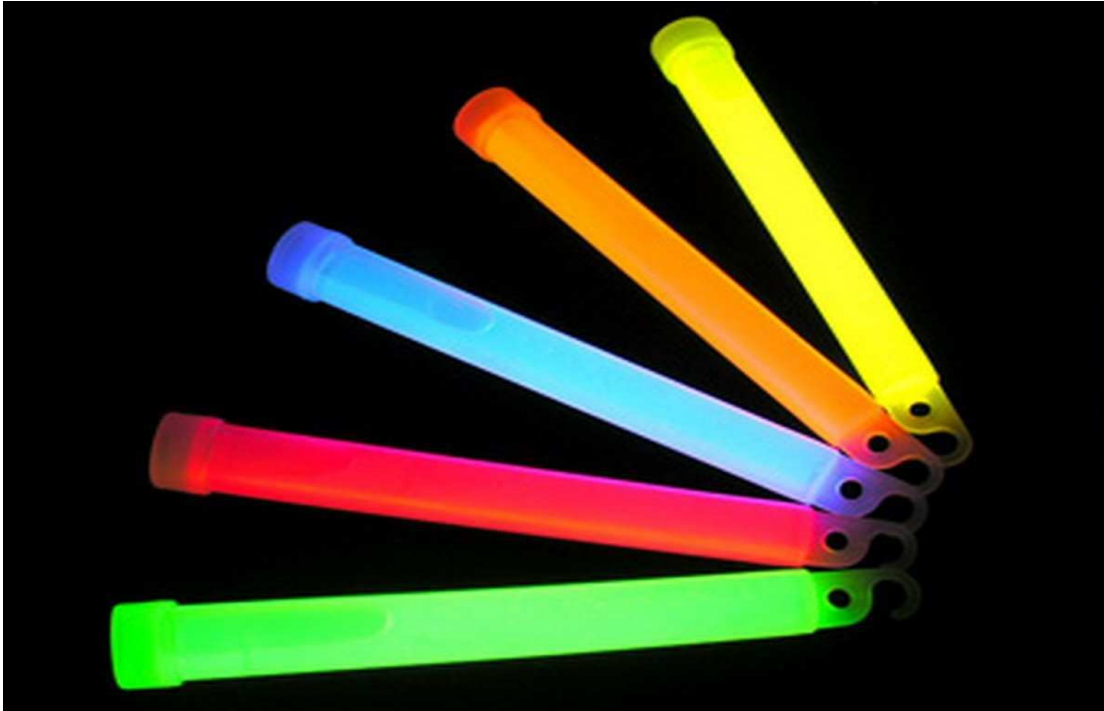


Şekil 1. Jablonski enerji diyagramı: PE, Foto-uyarılma (Photoexcitation); CE, Kimyasal-uyarılma (Chemiexcitation); CL, Kemilüminesans (Chemiluminescence); F, Floresans (Fluorescence); P, Fosforesans (Phosphorescence); IC, İçsel Dönüşüm (Internal Conversion); ISC, Sistemarası Geçiş (Intersystem Crossing); S₀, Temel Singlet Hal (Ground Singlet State); S₁, S₂, S₃ Uyarılmış Singlet Halleri (Excited Singlet States); T₁, T₂, T₃ Uyarılmış Triplet Halleri (Excited Triplet States).

1.1.2. Kimyasal Işıl-ışılma (Kemilüminesans, KL)

Öte yandan, dış uyarıcı olarak ışık yerine herhangi bir kimyasal tepkime ve/veya tepkiyen (asit, baz, indirgen, yükseltgen vb) kullanılması durumunda ışılma kemilüminesans olarak adlandırılır. Biyolojik tabanlı olmayan kemilüminesans özelliğine sahip tamamen organik bileşiklere genel itibarıyla 1,2-dioksetan, okzalit esterleri ve dihidroksipridazin tabanlı yapılar örnek olarak verilebilir. Kemilüminesans bileşik gruplarından 1,2-dioksetanlar ve okzalit esterleri, kimyasal yapı ve davranışları gereği ısı ve ışığa karşı dayanıklı olmadıkları için çok kullanışlı değildir. Öte yandan, dihidroksipridazin tabanlı yapılar oldukça kararlıdır.

Kemilüminesans özelliğe sahip maddeler günlük hayatta da uygulama alanları bulabilmektedir. Örneğin: elektriğin olmadığı ışığa ihtiyaç duyulan ve/veya elektriğin tehlike doğurabileceği durumlarda taşınabilir bir ışık kaynağı (light-stick) olarak kullanılabilirler (Şekil 2). Isı açığa çıkmadığından soğuk ışık, termal ışığın sebep olacağı yangın veya patlamalara mahal vermemektedir.



Şekil 2. Bir ışık kaynağı olarak ışıl çubuğu'nun (Light stick) gösterimi.

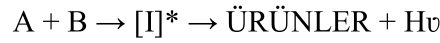
Bir bileşiğin KL özellik gösterebilmesi için üç temel şartı yerine getirmesi gerekir;

a) Uyarılmış hale geçmek için izlenen tepkime yolu baskın olmalıdır. Eğer kimyasal enerjinin büyük bir bölümü geçişler sırasında ısı olarak kaybedilirse tepkime ışıma yapmayacaktır.

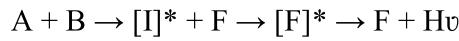
b) Elektronikçe uyarılmış hali oluşturabilmek için tepkimenin ekzotermik olması gerekmektedir.

c) Deaktivasyon için izlenen yolun baskın olması gerekmektedir. Foton ışıması sırasında gerçekleşebilecek olan diğer radyasyonsuz işlemler (molekül-içi veya moleküller-arası enerji geçişi, moleküler bozulma, izomerizasyon veya fiziksel sönmüleme (quenching gibi) radyasyonlu KL işlemine oranla az olmalıdır.

Literatürde tanımlanan iki çeşit KL tepkimesi vardır (Campbell, 1988): doğrudan ve dolaylı KL. Doğrudan KL tepkimesinde birincil uyarılmış halde olan bir bileşik [I]* ortaya çıkar ve bu bileşiğin kendisi ışıma tepkimesini gerçekleştirir.

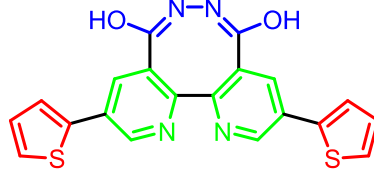


Dolaylı KL tepkimesinde ise, uyarılmış tepkime ürünü [I]* ışımayı kendisi yapmaz, fakat enerjisini ışıma yapacak olan başka bir alıcıya [F]* aktarır ve bu alıcı sayesinde ışıma gerçekleşir.



1.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, literatürde bilinmeyen, Verici-Alıcı-Verici (V-A-V) üçlemesi şeklinde tasarlanmış, lüminesans ve redoks aktif yeni bir bileşik (**1**) sentezlenecek ve bu bileşiğin yapı ve özellikleri spektroskopik yöntemlerle (UV-Vis, lüminesans, FTIR, NMR, elementel analiz, kütle, döngülü voltmetre) aydınlatılacaktır. Amacımız her iki yanda elektronca zengin redoks aktif uçları (Verici -elektro aktif, **V**) ve merkezde ise elektronca fakir ve lüminesans özelliğe sahip (Alıcı -foto aktif, **A**) dihidroksipridazin yapısını aynı anda içerisinde barındıran yeni bir bileşik (**1**) sentezlemek ve özelliklerini tanımlamaktır.



1

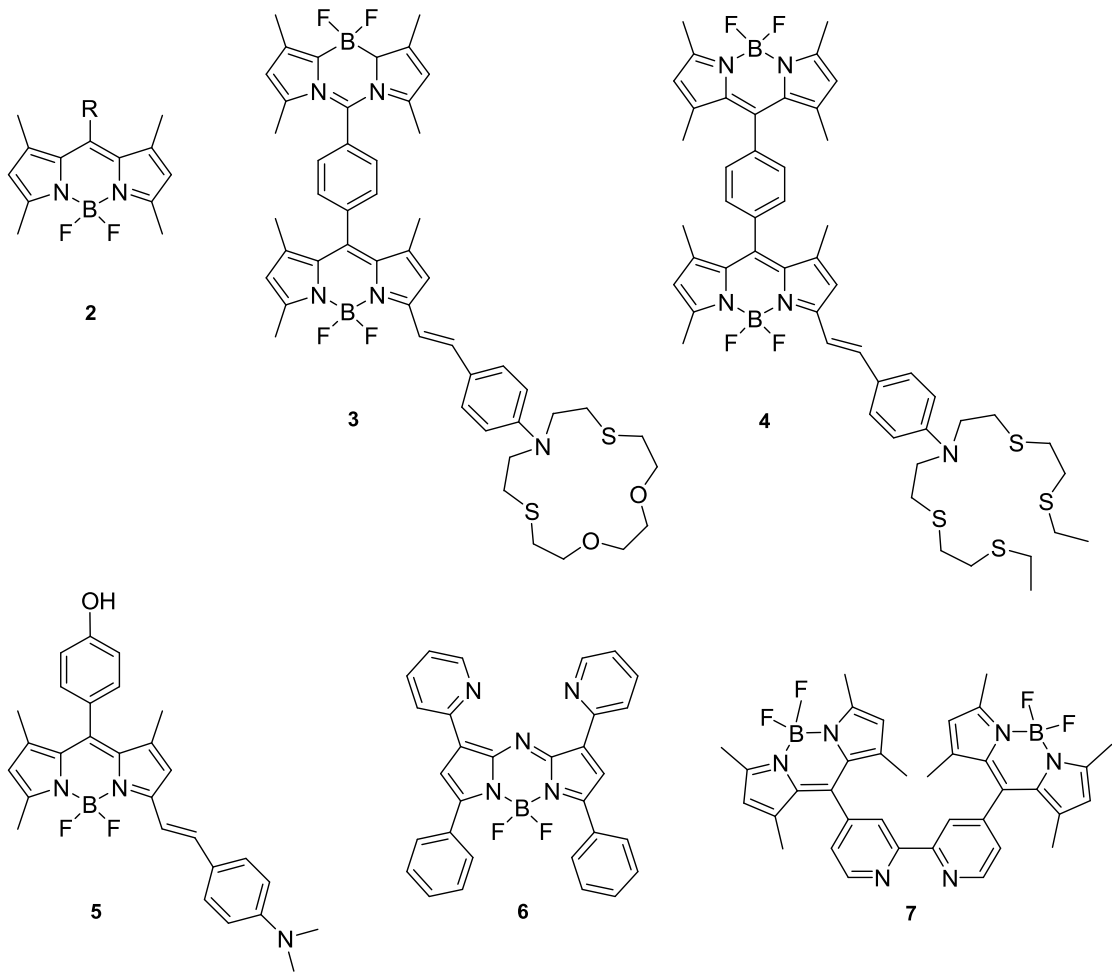
Elde edilecek bu yeni bileşiğin özelliklerine göre analitik ve/veya malzeme bilimlerine yönelik bazı uygulamaları test edilecektir. Son aşamada ise bileşik (1) elektrokimyasal ve/veya kimyasal yöntemlerle polimerleştirilecek ve ilgili polimerin yapısal tayinleri (optiksel ve elektronik özellikler) voltametrik teknikler ve spektroskopik yöntemler aracılığı ile yapılacaktır.

BÖLÜM 2

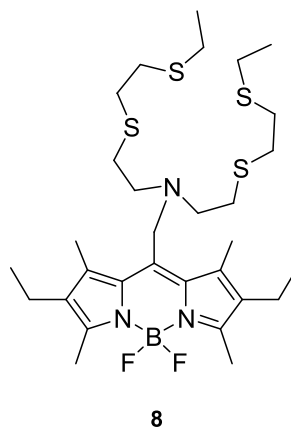
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Lüminesans (ışık) genellikle dıştan bir uyarıcı verilmek suretiyle oluşan uyarılmış haldeki ara-ürünün üzerinde mevcut bulunan fazla enerjinin çok az veya hiç ısı açığa çıkarmadan ışık olarak dış çevreye verilmesidir (Harvey, 1957; Gunderman, 1974; White, 1974). Dış uyarıcının ve/veya enerjinin türüne bağlı olarak lüminesansın türü değişebilmektedir; örneğin, uyarıcı olarak ışık kullanılırsa fotolüminesans, ısı kullanılırsa termolüminesans, elektrik akımı kullanılırsa elektrolüminesans, kimyasal bir reaksiyon kullanılırsa kemilüminesans gibi. Dış uyarıcı ile etkileşim sonucu ortaya çıkan yüksek enerjili uyarılmış hal, singlet ise floresans, triplet ise fosforesans olarak sonuçlanır.

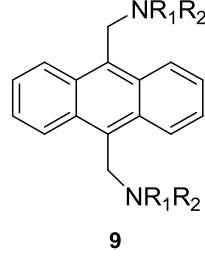
Son zamanlarda, fotolüminesans bileşikler, hem biyo- ve nanoteknolojik bilimler ile çevre bilimleri, hem de malzeme bilimlerinde oldukça önem kazanmışlardır. Lüminesans ve/veya ışığa duyarlı bileşiklerden iyon ve/veya molekül tanıyan çok düşük derişimlerdeki analitlere karşı bile oldukça duyarlı ve/veya seçici algılayıcılar (Valeur, 2001; Czarnik, 1993; Czarnik, 1997; De silva ve ark., 1997; Martinez ve Sancenon 2003; Callan ve ark., 2005) elde edilebilmektedir. Örneğin, Akkaya ve grubu tarafından tasarımı ve sentezi gerçekleştirilen boradiaza-s-indasen (BODIPY, **2**) (Loudet ve Burgess 2007; Ziessel ve ark., 2007; Ulrich ve ark., 2008) tabanlı bir grup algılayıcı (**3-7**), görünür ışıkla uyarılma (ki ışıkta esnasında hem otoışıkma-*autofluorescence*- hem de UV ışığın zararları önlenmiş olur) neticesinde çevresel ve/veya biyolojik olarak önem arz eden bazı iyonları (Hg^{2+} , Ag^+ , H^+ , OH^- , Zn^{2+}) oldukça hassas bir biçimde tayin edebilmektedir (Coskun ve Akkaya 2005; Coskun ve Akkaya, 2006; Coskun ve ark., 2007).



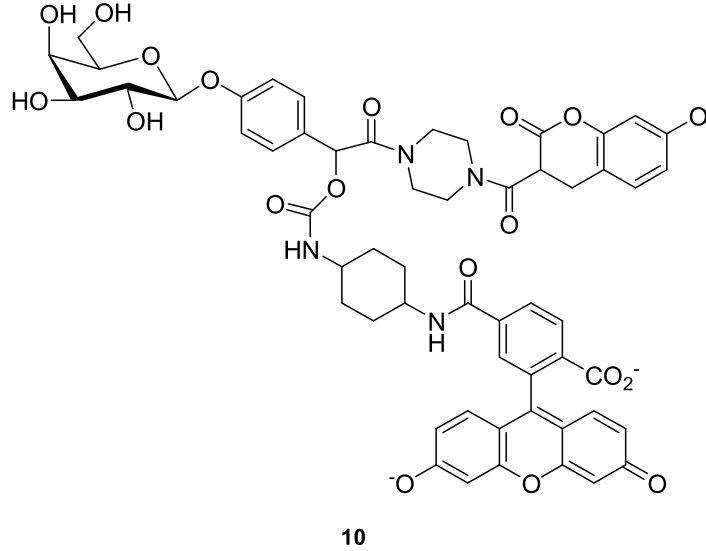
Chang ve grubu, fotoluminesans yoluyla canlı hücrelerde seçici ve hassas bir biçimde Cu^+ tayini ve görüntülenmesini sağlayan bir bileşiğin **8** tasarımı ve sentezini rapor etmişlerdir (Zeng ve ark., 2006).



De Silva ve grubu ise, benzer şekilde çok daha basit lüminesans bileşiklerden **9**, anında (real time) bilgi verebilen, adeta kablosuz olarak çalışabilen bir cam pH elektrot gibi ancak ondan çok daha küçük boyutta, moleküler analog aygıtların tasarlanabileceğini göstermişlerdir (De Silva ve ark., 2007).

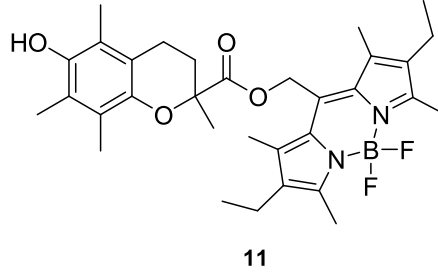


Japon bir grup ise, fotolüminesans bir bileşiğin **10** enzimlerle etkileşme sonucu emisyon dalgaboyunda meydana gelen değişikliklerin ölçülmesi neticesinde bazı proteinlerin işaretlenebilmesini sağlayabilmişlerdir (Komatsu ve ark., 2007).

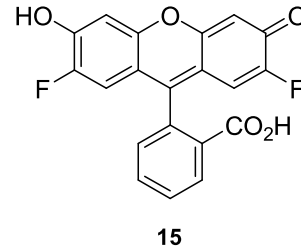
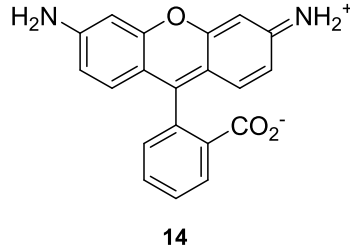
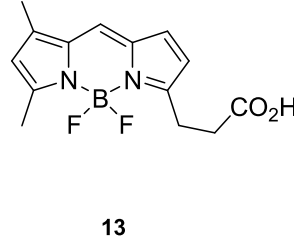
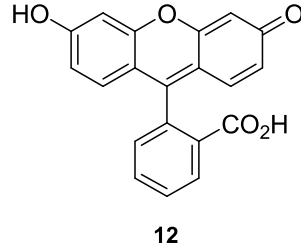


Bir başka çalışmada ise, Amerikan araştırmacılar lüminesans organik-inorganik melez bileşiklerin lüminesans özelliklerinden faydalanılarak DNA zincirlerinin hedef alınarak tespit edilebilmesini başarmışlardır (Martı ve ark., 2007). Yine bu bileşiklerde de fotolüminesans sonucu ortaya çıkan ışığın dalga boyundaki değişimler baz alınmıştır.

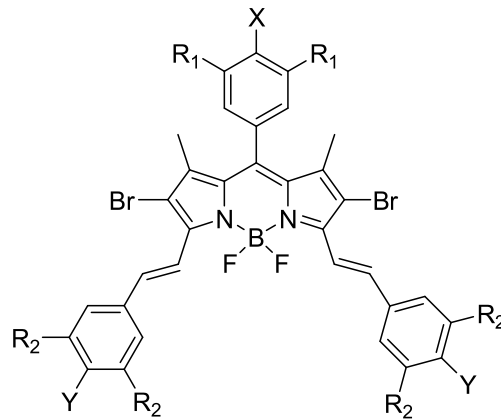
Cosa ve grubu tarafından tasarlanan ve fotolüminesans bileşiğın 11 antioksidant belirteci olarak işlev görebildiğı rapor edilmiştir (Oleynik ve ark., 2007).



Yapılan bazı çalışmalarla fotolüminesans bileşiklerin (12-15) kanserli hücrelerle hiçbir etkileşime girmeden yalnızca tespit etmek maksadıyla kullanılabilceğı de ortaya konulmuştur (Hama ve ark., 2006).



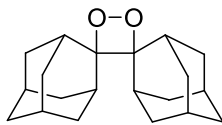
Akkaya ve grubu ise tasarladıkları suda çözünebilen foto uyarıcı özellikteki bileşikler 16 ile tümörlü hücreleri fizyolojik koşullarda reaktif oksijen türleri oluşturmak suretiyle geri dönüşümsüz bir biçimde hasara uğratmayı başarmışlar ve böylece kanserin en azından bazı türlerinin bu gibi bileşiklerle foto dinamik yöntemler kullanılarak tedavi (photodynamic therapy) edilebileceğini göstermişlerdir (Atılğan ve ark., 2006).



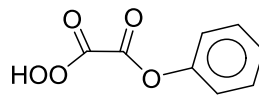
16

Fotoluminesans bileşiklerle, uyarıcı olarak sadece ışık verildiğinden analitin herhangi bir dönüşüme uğraması, yan ürün oluşumu veya bir zarar görmesi söz konusu olmadığı gibi ölçümler oldukça gelişmiş ve hassas spektrofotometrik yöntemlerle yapılabilmekte ve kesin, güvenilir ve tekrarlanabilen sonuçlar alınabilmektedir. Gerek bu gibi nedenlerle ve gerekse analit türünün (iyon, molekül vb) bol olması münasebetiyle luminesans bileşiklerin tasarımı ve sentezi her türlü disiplinindeki bilim insanlarının ilgi ve merakını çekmekte olup bu yöndeki araştırmalara süratle ve yoğun bir şekilde devam edilmektedir.

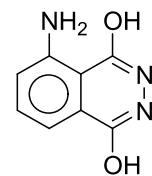
Öte yandan, dış uyarıcı olarak ışık yerine herhangi bir kimyasal tepkime ve/veya tepkiyen (asit, baz, indirgen, yükseltgen vb) kullanılması durumunda ışımaya kimyasal ışıl ışımaya olarak adlandırılır. Biyolojik tabanlı olmayan kemilüminesans özelliğine sahip tamamen organik bileşiklere genel itibariyle 1,2-dioksetan, okzalot esterleri veya dihidroksipridazin tabanlı yapılar örnek olarak verilebilir (bkz. **17-19**). Kemilüminesans özelliğe sahip maddeler, analitik uygulamalar (Williams ve ark., 1976; Schmidt ve Schuster, 1978; Schmidt ve Schuster, 1980; Scott ve ark., 1980; Kricka ve Thorpe, 1983; Kricka, 1988; Kricka, 1991; Szalay ve ark., 1993), klinik testler (Wienhausen ve Deluca, 1986; Lewis ve ark., 1993), metal analizleri (Shimomuro ve ark., 1963; Seitz ve Hercules, 1973; Babko ve Dubovenko, 1964; Krause ve ark., 1967), peroksit analizleri (Patrosky, 1976; Bostick ve Hercules, 1975; Baeyens ve ark., 1994) ve gen analizleri (Bronstein ve ark., 1994) gibi birçok alanda kullanılabilmektedir.



17

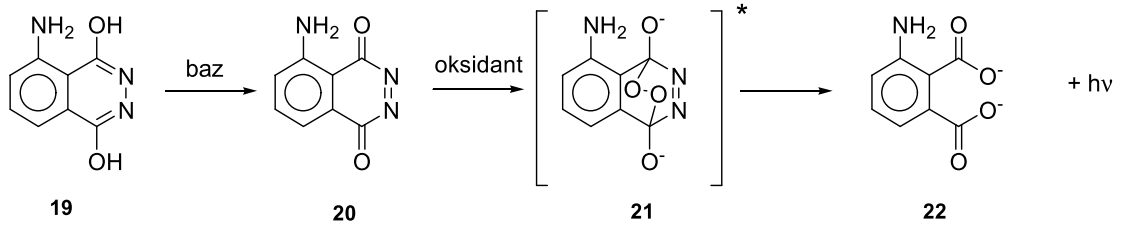


18



19

Kemilüminesans bileşik gruplarından 1,2-dioksetanlar ve okzalot esterleri, kimyasal yapı ve davranışları gereği ısı ve ışığa karşı dayanıklı olmadıkları için çok kullanışlı değildir. Öte yandan, dihidroksipridazin tabanlı yapılar oldukça kararlıdır. Bu yapıların en önemli ve yaygın olarak bilinenleri, luminol (3-aminofthalhidrazid, **19**, luminol) ve izoluminoldür (4-aminofthalhidrazid) (Vaughan, 1948; Rauhut ve ark., 1966; Roswell ve White, 1978). Aşağıda luminol **19** için ışığa ile sonuçlanan tepkime basamakları verilmiştir. Tepkime sulu H_2O_2 ortamında çeşitli metal iyonları (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+}), hemin veya peroksidaz katalizörü varlığında gerçekleşebilmektedir (Rauhut ve ark., 1966; Roswell ve White, 1978; Lee ve Seliger, 1965).



Luminolün **19** kemilüminesans özelliği kullanılarak oldukça hassas bir biçimde çeşitli kimyasal ve biyokimyasal türdeki analitlerin tespit ve analizi yapılabilmektedir. Örneğin, dihidroksipridazin halkası peroksit duyarlı olduğundan peroksit algılayıcı olarak kullanılabilir (Sassalos ve ark., 2008). Luminol **19**, biyolojik olarak aktif ve/veya önemli bileşiklerin [glikoz (Panoutsou ve Economou, 2005; Wienhausen ve Deluca, 1986), adenin (Liu ve Xiu, 2006), folik asit (Zhao ve ark., 2006), laktik asit (Wu ve ark., 2005), dopamin (Li ve ark., 2002), vb] elektrokimyasal yöntemlerle tespit ve analiz edilmesinde de kullanılabilir. Örneğin, glikoz alkali ortamda luminol ile kemilüminesans tepkimesi verir ve yayılan ışığın yoğunluğunun ölçülmesi ile birlikte glikoz miktarı kolaylıkla bulunur (Wienhausen ve Deluca, 1986).

Luminolün en önemli ve en yaygın kullanım alanlarından bir diğeri ise adlıtıptır (Wampler, 1985; Yeshion, 1991). Bilindiği gibi kan hafif alkali olup, hücreler, su, enzimler, proteinler ve (organizma içerisinde Fe^{2+} ve organizma dışında Fe^{3+} ihtiva eden) hemoglobin içerir. Uzun yıllar geçmiş olsa bile az miktardaki kan örneği dahi luminol ile tepkimeye girerek ortama gözle görülebilen mavi bir ışık (424 nm) vererek belirlenebilir. Dolayısıyla temizlenmesi için çaba gösterilmiş suç mahallerindeki eser miktarda kanın tespiti dahi mümkün olabilmektedir (Şekil 3).



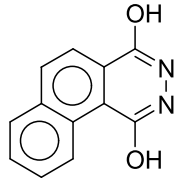
Şekil 3. Gün ışığında çıplak gözle görülemeyen kan izlerinin luminol **19** ile karanlık bir ortamda tespit edilmesi.

Kemilüminesans özelliğe sahip maddeler günlük hayatta da uygulama alanları bulabilmektedir. Örneğin: elektriğin olmadığı ışığa ihtiyaç duyulan ve/veya elektriğin tehlike doğurabileceği durumlarda taşınabilir bir ışık kaynağı (light-stick) olarak kullanılabilirler. Isı açığa çıkmadığından soğuk ışık, termal ışığın sebep olacağı yangın veya patlamalara mahal vermemektedir.

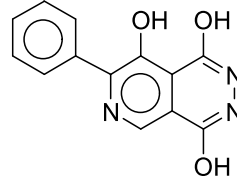
Yukarıda bahsedilen uygulama alanlarının sayıca çokluğu ve önemi küçümsenemez. Ancak bu uygulama alanlarının,

- i) organik çözücülerde çözünmeyen ve dolayısıyla arzu edildiği biçimde dönüştürülmesi oldukça zor olan,
- ii) ışımaya kuvantum verimi oldukça düşük olan (1%),
- iii) ortamda başka bazı kimyasalların bulunması durumunda testlerde yanıltıcı sonuç veren ve,
- iv) biyolojik olarak önemli ve aktif bileşiklere (DNA vb.) telafi edilemeyecek derecede zararlar verebilen

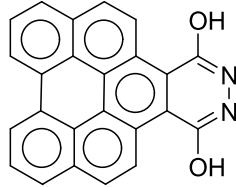
luminol **19** bileşiğine adeta mahkum edilmiş -ki literatürde ışık saçan dihidroksipridazin tabanlı bileşiklerin tasarımı ve sentezine yönelik çalışma yok denecek kadar az- olması sentetik organik kimya açısından bir eksiklik olarak karşımıza çıkmaktadır. Bugüne kadar yapılan sayılı miktardaki araştırmada ise yalnızca birkaç luminol türevi **23-26** sentezlenebilmiştir (Gunderman ve ark., 1965 ve 1970; White ve Roswell, 1970; Wei ve White, 1971).



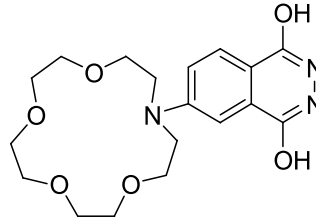
23



24



25

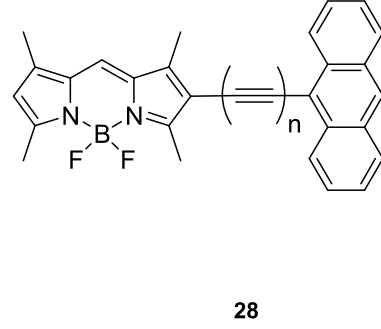
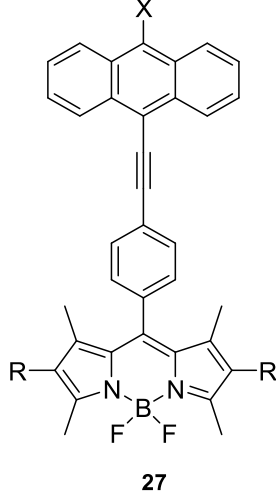


26

Ayrıca bu türevlerde (23-25) yalnızca kimyasal ışımının gözlenip gözlenemeyeceği ve şayet gözleniyorsa ışımının kuvantum verimi ne kadar vb gibi sorular üzerinde durulmuştur. Taç eterli yapı 26 ise Li^+ , Na^+ ve K^+ iyonlarının kemilüminesans özelliği kullanılarak tespiti rapor edilmiştir.

Öte yandan, doğada fotosentetik organizmalar güneş ışınlarından gelen değişik dalgaboylarındaki ışığı toplayarak her bir fotonu elektron transferi başlatmak amacıyla kullanır. Yeryüzündeki tüm enerji ve yaşam biçimleri elektron transferiyle başlayan ve ışık enerjisinin yaşam için gerekli besin ve kimyasal enerjiye çevrilmesiyle son bulan fotosentez neticesinde bugünkü hale gelmiştir. Bu nedenle kimyasal olayların temeli sayılan elektron transferi oldukça önemlidir. Bilim insanları gerek elektron transfer mekanizmasını aydınlatmak ve gerekse fotosentetik sistemleri taklit edebilmek amacıyla oldukça yoğun çalışmalar yapmıştır (Valeur, 2001; Czarnik, 1993; Czarnik, 1997; De Silva ve ark., 1997; Martinez ve Sancenon 2003; Callan ve ark., 2005; Förster, 1948). Elektron transfer mekanizmasının bugün bile hala tam olarak aydınlatılamamış olması nedeniyle çalışmalar aynı yoğunlukta devam etmekte olup yapay elektron ve/veya enerji aktarım sistemleri ve sentetik enerji aktarım kasetleri oldukça ilgi görmektedir (Valeur, 2001; Czarnik, 1993; Czarnik, 1997; De Silva ve ark., 1997; Martinez ve Sancenon 2003; Callan ve ark., 2005; Förster, 1948; Yılmaz ve ark., 2006).

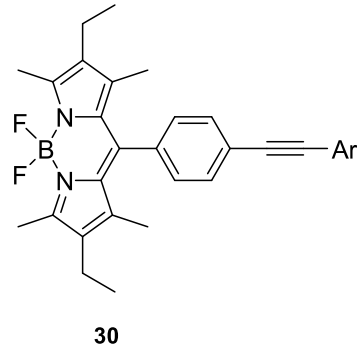
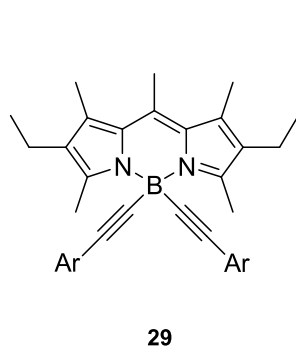
Örneğin, Burgess ve grubu antrasen tabanlı fotolüminesans sistemlerde (27-28), enerji aktarımının en etkin biçimde gerçekleşebilmesi için gerekli tasarım prensiplerini ve şartları incelemişlerdir (Wan ve ark., 2003).



Benzer şekilde Ziessel ve grubu ise BODIPY (2) ünitesindeki;

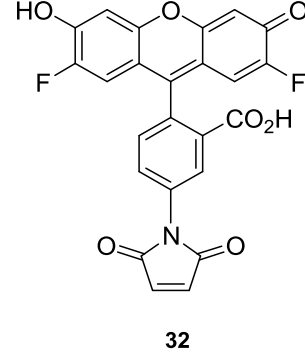
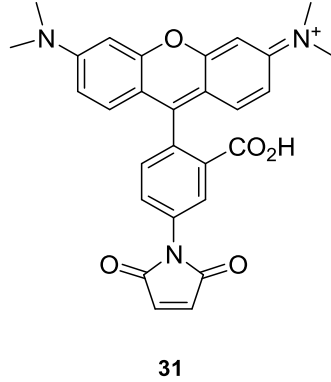
- i) bor atomuna asetilen ile bağlı aromatik grupların çeşitlendirilmesi (29) ile veya
- ii) grupların bu üniteyle arasındaki mesafeye bağlı olarak (30)

enerjinin en etkin ve hızlı bir biçimde aktarılması üzerinde bazı çalışmalar yapmışlardır (Ziessel ve ark., 2005 ve 2006; Goze ve ark., 2007).



Işıyla uyarılma neticesinde enerjinin etkin bir biçimde aktarılabilirdiği, lüminesans bileşikler arasında etkin bir biçimde ışık hasadı yapabilenleri daha da değerli hale getirmiştir. Francis ve grubu foto aktif organik bileşiklerin sentetik olarak dönüştürülmesi

edilmeleri durumunda %90 verimle ışık hasadı (31) yapabileceklerini göstermişlerdir (Miller ve ark., 2007).



Işığın elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi üzerine yapılan çalışmalar, yenilenebilir enerji kaynağı arayışlarının yoğunlaştığı günümüzde güneş enerjisinden yararlanılarak bu enerjinin düşük maliyetle elektrik enerjisine dönüştürülebildiği fotovoltaik cihazları ve güneş pillerini (32) oldukça popüler hale getirmiştir (Green, 2003; Thompson ve Frechet, 2008; Gratzel, 2003; Nazeerruddin, 2004; Veldman ve ark., 2006; Vaddiraju ve ark., 2007).

Ayrıca lüminesans bileşikler kullanılarak elektron ve/veya enerjinin transfer edilmesi konusu daha da ileri götürülerek; ışık hasadının etkin bir biçimde yapıldığı ve enerjinin en az kayıpla etkin bir biçimde aktarılabildiği ileri düzeyde moleküler sistemler (jeller, dendrimerler vb) ortaya çıkarılmıştır. İleri düzeydeki bu sistemlerin tasarımı ve sentezi de yavaş yavaş literatürde boy göstermeye başlamıştır (Miller ve ark., 2007; Frampton ve Anderson, 2007; Ajayahgosh ve ark., 2007; Becker ve ark., 2007).

Özetle, dünyanın dört bir yanında başta sentetik organik kimya araştırma grupları olmak üzere tüm disiplinlerde yeni lüminesans bileşiklerin tasarlanması, sentezi ve özelliklerinin tanımlanmasına yönelik çalışmalara uygulama alanlarının oldukça geniş olması nedeniyle büyük bir önem vermektedirler. Foto aktif bileşiklerin mümkünse aynı zamanda redoks aktif olmaları halinde ise uygulama alanları daha da genişletilebilmektedir [güneş pilleri, (Gratzel, 2003; Nazeerruddin, 2004; Veldman ve ark., 2006; Vaddiraju ve ark., 2007), ışık yayan diyotlar (Baldo ve ark., 1998; Holder ve ark., 2005), elektrokromik aygıtlar (Cihaner ve Algi, 2008) vb].

**BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM****3.1. Genel**

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

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

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

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak Elektrotermal IA 9100 erime noktası cihazı ile tayin edildi. FT-IR (KBr disk) spektrumları Bruker Vertex 70 model, emisyon ölçümleri Varian Cary Eclipse Fluorescence model, ¹H NMR (400 veya 300 MHz) ve ¹³C NMR (100 veya 75 MHz) spektrumları Bruker marka FT-NMR cihazları ile kaydedilmiştir. Elektroanalitik ölçümler Gamry PCI4/300 potanstiyostat-galvanostat ve UV-vis ölçümleri ise Hewlet-Packard 8453A diode array spektrometre ile kaydedilmiştir. Element analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı tarafından yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda azot altında CaH₂ üzerinden damıtılmış asetonitril (ACN) ve tetrabutilamoniyum hekzaflorofosfat (TBAH) tuzu kullanılmıştır. İndiyum-kalay oksit (ITO, Delta Tech. 8–12 Ω, 0.7 cm x 5 cm) ve platin tel çalışma elektrodu ve gümüş tel referans elektrodu olarak kullanılmıştır. Kemilüminesans ve elektrolüminesans ölçümlerinde RX2000 Rapid Kinetics Spectrometer ve UV hücre aksesuarlı Electron Tubes PMT kullanılmıştır. Fotoğraflar Canon (Power Shot A720IS) marka dijital kamera ile çekilmiştir.

3.2. 3,8-Dibromo-1,10-Fenantrolin'in (34) Sentezi

İki boyunlu 250 mL yuvarlak dipli bir balona 1-klorobutan (150 mL) konuldu ve argon gazı geçirildi. Sonra balona sırasıyla 1,10-fenantrolin (**33**, 5,00 g, 27,7 mmol) ve sülfür monoklorid (12,3 g, 91,1 mmol) ilave edildi. Ardından karışıma brom (4,49 mL, 87,7 mmol) ve piridin (6,44 mL, 88,7 mmol) damla damla ilave edildi. Oluşan karışım geri soğutucu altında kaynatıldı ve daha sonra karışımın oda sıcaklığına soğuması beklendi. Kloroform (3x100 mL) ile çekme yapılarak elde edilen organik fazlar MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla geriye kalan kahverengimsi katı silika jel kolonda saflaştırıldı: beyaz katı, 5,35 g, verim %57. E.N: 281-282 °C (lit. 284-286 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 9.19 (i, J=2,0 Hz, 2H), 8,42 (i, J=2,0 Hz, 2H), 7,77 (t, 2H); FTIR (cm⁻¹): 3026, 1586, 1414, 1207, 1103, 905, 891, 810, 776, 721.

3.3. 5,5'-Dibromo-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarboksilik asit'in (35) Sentezi

500 mL yuvarlak dipli bir balona dibrom **34** (3,38 g, 0,01 mol), sodyum hidroksit (1,6 g, 0,04 mol), potasyum permanganat (9,48 g, 0,06 mol) ve 300 mL saf su konuldu ve oluşan karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Hacim 100 mL'e kalana kadar çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan çözeltiye damla damla HCl ilave edildi ve ürün beyaz kristaller şeklinde su ile yıkanarak oda koşullarında kurutuldu: 8.32 g, verim %70, e.n: 252-254 °C (bozunarak); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 8.82 (gt, 1H), 8.34 (gt, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 160,7; 155,3; 150,3; 139,0; 131,0; 119,1; FTIR (cm⁻¹): 3079, 2806, 2601, 2444, 2324, 1848, 1738, 1684, 1570, 1560, 1428, 1284, 1196, 1105, 1085, 1036, 916, 843, 738, 711.

3.4. Dietil-5,5'-dibromo-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarboksilat'ın (36) Sentezi

İki boyunlu 100 mL yuvarlak dipli bir balonda diasit **35** (402 mg, 1 mmol) 30 mL etanol içerisinde çözüldü ve bu karışıma tiyonil klörür (2,8 mL, 40 mmol) ilave edildikten sonra karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen kalıntı CH₂Cl₂ ile silika jel kolonda saflaştırıldı. Beyaz katı, 435 mg, %95 verim, e.n: 90-92 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8,81 (i, J=2,5 Hz, 1H), 8,50 (i, J=2,5 Hz, 1H), 4,17 (d, J= 8 Hz, 2H), 1,15 (ü, J= 8 Hz, 3H); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 164,1; 156,8; 152,6; 140,5; 126,9; 119,8; 61,8; 13,8; FTIR (cm⁻¹): 3057, 2983, 2935, 1723, 1699, 1420, 1274, 1207, 799; C₁₆H₁₄Br₂N₂O₄ için Element Analizi: C, 41,95; H, 3,08; N, 6,12; Ölçülen: C, 41,80; H, 3,16; N, 6,22.

3.5. Tributül (tiyofen-2-il) kalayın (38) Sentezi

İki boyunlu 100 mL yuvarlak dipli balonda tiyofenin **37** (1 mL, 12.5 mmol) kuru eter (40 mL) içerisindeki çözeltisi inert atmosfer altında manyetik olarak karıştırılırken -78 °C' ye soğutuldu ve bu çözeltiye bir şırınga yardımıyla damla damla n-butillityum (2,5 M hekzan çözeltisi, 5 mL, 12,5 mmol) ilave edildi. Karışıma tributül kalay klörürün (3,4 mL, 12,5 mmol) kuru eter (10 mL) içerisindeki çözeltisi şırınga yardımıyla ilave edildi. İlavenin ardından tepkimenin oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve sonra çözücü uzaklaştırıldı. Sarımsak sıvı, 4 g, verim %85; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,65 (i, J= 5 Hz, 1H), 7,26 (ii, J= 5-4 Hz, 1H), 7,20 (i, J= 4 Hz, 1H), 1,61-1,53 (ç, 6H), 1,38-1,28 (ç, 6H), 1,13-1,08 (ç, 6H), 0,92-0,89 (ç, 9H).

3.6. Dietil 5,5'-di(tiyofen-2-il)-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarboksilat'ın (39) Sentezi

İki boyunlu 50 mL yuvarlak dipli balonda, diester **36** (91,6 mg, 0,2 mmol) ve tributül(tiyofen-2-il)kalay **38** (171 mg, 0,46 mmol) 25 mL kuru toluen içerisinde çözüldü ve çözeltiden on beş dakika argon gazı geçirildi. Daha sonra katalizör olarak [Pd(PPh)₃]₄ (20 mg, 0,018 mmol) ilave edilerek oluşan karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışımın oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Çözücünün uzaklaştırılması ile kalan kısım silika jel kolonda saflaştırıldı: sarı katı, 55 mg, verim %60; e.n: 125-127 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 9,00 (i, J= 2,5 Hz, 1H), 8,50 (i, J= 2,5 Hz, 1H), 7,49 (ii, J= 4-2 Hz, 1H), 7,43 (ii, J= 5-2 Hz, 1H), 7,17 (ii, J= 5-4 Hz, 1H), 4,19 (d, J= 8 Hz, 2H), 1,12 (ü, J= 8 Hz, 3H); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 165,6; 157,2; 148; 139,1; 134,8; 129,8; 128,5; 126,8; 126,2; 125; 61,5; 13,8; UV-Vis (CH₃CN, λ_{max}, nm): 313; C₂₄H₂₀N₂O₄S₂ için Element Analizi: C, 62,05; H, 4,34; N, 6,03; S, 13,80; Ölçülen: C, 62,15; H, 4,45; N, 6,20; S, 14,10.

3.7. Tributül(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)kalay'ın (41) Sentezi

İki boyunlu 100 mL yuvarlak dipli balonda 3,4-etilendioksitiyofen **40** (0,55 mL, 5,62 mmol) eter (40 mL) içerisinde çözüldü ve inert atmosfer altında -78 °C' ye soğutuldu. Bu çözeltiye bir şırınga yardımı ile damla damla n-butillityum (2,5 M hekzan çözeltisi, 2,25 ml, 5,62 mmol) ilave edildi ve sonra tributül kalay klörürün (1,52 mL, 5,62 mmol) eter içerisindeki çözeltisi yine bir şırınga yardımıyla damla damla ilave edildi. 30 dk. aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve çözücü uzaklaştırıldı.

Kalan kısım heksanda çözüldü ve doymuş amonyum klorür ile yıkandı, MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün uzaklaştırılmasının ardından sarımsı sıvı elde edildi; 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 (ü, 9H), 0,92 (d, 6H).

3.8. Dietil 5,5'-bis(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarboksilat'ın (42) Sentezi

İki boyunlu 50 mL yuvarlak dipli balonda, diester **36** (91,6 mg, 0,2 mmol) ve tributil(2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)kalay (**41**) (198 mg, 0,46 mmol) 25 mL kuru toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra katalizör olarak [Pd(PPh)₃]₄ (20 mg, 0,018mmol) ilave edilerek oluşan karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışımın oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Çözücünün uzaklaştırılması ile kalan kısım silika jel kolonda saflaştırıldı: sarı katı, 63 mg, verim %55; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 9,07 (i, J= 2,5 Hz, 1H), 8,57 (i, J= 2,5 Hz, 1H), 6,43 (t, 1H), 4,36-4,34 (ç, 2H), 4,28-4,26 (ç, 2H), 4,17 (d, J= 8 Hz, 2H), 1,08 (ü, J= 8 Hz, 3H); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 166,2; 155,7; 147,8; 142,3; 140,1; 134,3; 132,0; 128,7; 126,2; 99,7; 64,9; 64,4; 61,3; 13,8; UV-Vis (CHCl₃, λ_{max}, nm): 315; C₂₈H₂₄N₂O₈S₂ için Element Analizi: C, 57,92; H, 4,17; N, 4,82; S, 11,04; Ölçülen: C, 57,70; H, 4,30; N, 4,96; S, 10,90.

3.9. 2,2'-Bitiyofen (45) Sentezi

Magnezyum rendesi (0,92 g, 8 mmol) inert atmosfer altında kuru THF (30 mL) içerisinde çözüldü ve damla damla 2-bromotiyofen **44** (1,2 g, 7,4 mmol) ilave edildi. İlave işlemi bitince karışım 1 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı ve bir damlatma hunisine aktarıldı. Buradan elde edilen Grignard reaktifi bir başka balonda hazırlanan 2-bromotiyofen **44** (1,0 g, 6 mmol) ve Ni(dppp)Cl₂ (0,15 g, 0,36 mmol) nin kuru THF (30 mL) içerisindeki çözeltisine damla damla ilave edildi. İlave bitince karışım 5 saat kaynatıldı. Su ilave edilerek eter (50 mL x 3) ile çekme yapıldı. Organik faz doymuş tuz çözeltisi ve su ile yıkandı, kurutuldu (MgSO₄) ve çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısım düşük basınçta damıtıldı (1 mm Hg, 84 °C) ve 2,2'-bitiyofen %40 verimle (sarı katı, e.n: 33-34 °C) elde edildi.

3.10. 5-(Tributilkalay)-2,2'-Bitiyofen (46) Sentezi

İki boyunlu 100 mL yuvarlak dipli balonda, 2,2'-bitiyofenin **45** (1 g, 6 mmol) kuru THF (30 mL) içerisindeki çözeltisi inert atmosfer altında manyetik olarak karıştırılırken -78 °C' ye soğutuldu ve bu çözeltiye bir şırınga yardımıyla damla damla n-butillityum (2,5 M hekzan çözeltisi, 2,4 ml, 6 mmol) ilave edildi. Karışıma tributil kalay klörürün (1,96 ml, 7,2 mmol) kuru THF (10 mL) içerisindeki çözeltisi bir şırınga yardımıyla damla damla ilave edildi. İlavenin ardından tepkimenin oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve çözücü uzaklaştırıldı. Sarımsak sıvı, 2,46 g, verim %90; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,27 (i, 1H), 7,15 (ii, 2H), 7,03 (i, 1H), 6,98 (ü, 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).

3.11. Dietil 5,5'-di(2,2'-bitiyofen-5-il)-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarboksilat(43)Sentezi

İki boyunlu 50 mL yuvarlak dipli balonda, diester **36** (91,6 mg, 0,2 mmol) ve 5-(tributilkalay)-2,2'-bitiyofen **46** (210 mg, 0,46 mmol) 25 mL kuru toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra katalizör olarak [Pd(PPh)₃]₄ (20 mg, 0,018mmol) ilave edilerek oluşan karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışımın oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Çözücünün uzaklaştırılması ile kalan kısım silika jel kolonda saflaştırıldı: sarı katı, 75 mg, verim %60; e.n: 168-170 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 9,00 (i, J= 2,5 Hz, 1H), 8,50 (i, J= 2,5 Hz, 1H), 7,42 (i, J= 4 Hz, 1H), 7,29-7,27 (ç, 2H), 7,23 (i, J= 4 Hz, 1H), 7,07 (ii, J= 4-4 Hz, 1H), 4,21 (d, J= 8 Hz, 2H), 1,14 (ü, J= 8 Hz, 3H); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 165,5; 157,0; 147,7; 138,9; 137,4; 136,7; 134,3; 129,5; 128,0; 126,2; 125,8; 125,1; 124,8; 124,3; 61,5; 13,9; FTIR (ATR, cm⁻¹): 3096, 3059, 2982, 2966, 1729, 1707, 1547, 1463, 1288, 1251, 1216, 1079, 803; UV-Vis (CH₃CN, λ_{max}, nm): 370; C₃₂H₂₄N₂O₄S₄ için Element Analizi: C, 61,12; H, 3,85; N, 4,46; S, 20,40; Ölçülen: C, 61,08; H, 3,83; N, 4,49; S, 20,30.

3.12. 5,5'-Dibrom-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarbohidrazit'in (47) Sentezi

İki boyunlu 50 mL yuvarlak dipli bir balona diester **36** (91,6 mg, 0,2 mmol) ve 5 mL etanol konularak elde edilen çözelti oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılırken üzerine hidrazin hidratın (%65) aşırısı ilave edildi. Oluşan karışım, 80 °C' de ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Süspansiyon haldeki karışım süzülerek ürün beyaz katı şeklinde alındı; 52 mg, verim %60, e.n. 248-250 °C (bozularak); ¹H NMR (300 MHz,

DMSO-d₆) δ /ppm: 9,60 (gt, 1H), 8,74 (i, J= 1.5 Hz, 1H), 8,16 (i, J= 1.5 Hz, 1H), 4,50 (gt, 2H); FTIR (cm⁻¹): 3309, 3284, 3180, 3147, 3055, 1647, 1592, 1531, 1505, 1418, 1307, 1109, 901.

3.13. Dibromopridazinin (48) Sentezi

50 mL yuvarlak dipli balona dihidrazit (43mg, 0,1mmol) **47** ve 2 N HCl (6mL) çözeltisi konularak elde edilen karışım geri soğutucu altında 1 gün boyunca kaynatıldı. Karışımın oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra soğumaya bırakıldı ve çöken katı düşük basınçta süzüldü, soğuk su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı: Beyaz katı, 25 mg, verim %62, e.n: 264-266 °C; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ /ppm: 8,87 (i, J= 2,3 Hz, 1H), 8,46 (i, J= 2,3 Hz, 1H); FTIR (cm⁻¹): 3079, 2450, 1736, 1684, 1560, 1427, 1282, 1195, 1103, 1084, 709.

3.14. 5,5'-Di(tiyofen-2-il)-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarbohidrazit'in (50) Sentezi

50 mL yuvarlak dipli bir balonda ditiyofen ester **39** (46 mg, 0,1 mmol) etanol (3 mL) içerisinde çözüldü. Balona hidrazin hidratin (%65) aşırısı ilave edildi. Oluşan karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 9,65 (gt, 1H, -NH), 8,95 (gt, 1H), 8,14 (gt, 1H), 7,80 (gt, 1H), 7,74 (i, J=4 Hz, 1H), 7,25 (gt, 1H), 4,40 (gt, 2H, -NH₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 166,3; 153,7; 145,6; 138,5; 132,3; 131,0; 128,9; 128,7; 127,7; ve 125,9; FTIR (ATR, cm⁻¹): 3318, 3177, 3030, 2853, 1643, 1585, 1550, 1446, 1323, 1241, 946, 908, 699.

3.15. 3,10-di-2-tienil-6,7-dihidrodipirido[2,3-f:3',2'-d][1,2]diazosin-5,8-dion'un (51) Sentezi

Dihidrazitin (43mg, 0,1mmol) **50** üzerine 2 N HCl ilave edildi ve karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra süzüldü, soğuk su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı: krem rengi katı, 22 mg, verim %55; e.n: 258-260 °C, bozunarak; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 9,07 (gt, 1H), 8,40 (gt, 1H), 7,82 (gt, 1H), 7,72 (gt, 1H), 7,23 (gt, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 167,2; 156,7; 147,3; 138,7; 134,2; 133,9; 129,5; 128,4; 127,9; 126,7; FTIR (ATR, cm⁻¹): 3389, 2925, 2449, 1713, 1602, 1554, 1531, 1450, 1293, 1236, 1198, 831, 800, 707; C₂₀H₁₂N₄O₂S₂ için Element Analizi: C, 59,39; H, 2,99; N, 13,85; S, 15,86.

3.16. 5,5'-Di(2,2'-bitiyofen-5-il)-2,2'-bipiridin-3,3'-dikarbohidrazit'in (52)**Sentezi**

50 ml yuvarlak dipli bir balonda bistiyofen ester **43** (62mg, 0,1 mmol) etanol (3 mL) içerisinde çözüldü. Balona hidrazin hidratın (%65) aşırısı ilave edildi. Oluşan karışım, geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 9,60 (gt, 1H, -NH), 8,94 (i, J= 2,2 Hz, 1H), 8,14 (i, J= 2,2 Hz, 1H), 7,78 (i, J= 3,8 Hz, 1H), 7,59 (i, J= 5,0 Hz, 1H), 7,45-7,43 (ç, 2H), 7,15 (ii, J= 5,0-3,8 Hz, 1H), 4,4 (gt, 2H, -NH₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 166,7; 154,4; 145,8; 138,1; 137,5; 136,3; 132,5; 131,4; 129,0; 128,7; 127,5; 126,6; 125,9; 125,2; FTIR (ATR, cm⁻¹): 3315, 3227, 3082, 3067, 1653, 1543, 1463, 1424, 1333, 1304, 1223, 1209, 947, 902, 794, 730.

3.17. 3,10-di-2,2'-bitien-5-il-6,7-dihidrodipirido[2,3-f:3'2'-d][1,2]diazosin-5,8-Dion'un (53) Sentezi

Dihidrazitin (100mg, 0,16mmol) **52** üzerine 2 N HCl (6mL) ilave edildi ve karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra çöken katı düşük basınçta süzülürdü, soğuk su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı: sarı renkli katı, 62 mg, verim %65; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 9,07 (i, J= 2,3 Hz, 1H), 8,46 (i, J= 2,3 Hz, 1H), 7,88-7,80 (ç, 1H), 7,60-7,58 (ç, 1H), 7,45-7,43 (ç, 2H), 7,16-7,14 (ç, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 166,7; 154,4; 145,8; 138,1; 137,5; 136,3; 132,5; 131,4; 129,0; 128,7; 127,5; 126,6; 125,9; 125,2; FTIR (ATR, cm⁻¹): 2929, 2451, 1718, 1594, 1559, 1464, 1325, 1289, 1254, 1196, 1092, 1038, 914, 835; C₂₈H₁₆N₄O₂S₄ için Element Analizi: C, 59,13; H, 2,84; N, 9,85; S, 22,55 Ölçülen: C, 59,10; H, 2,90; N, 9,87; S, 22,53.

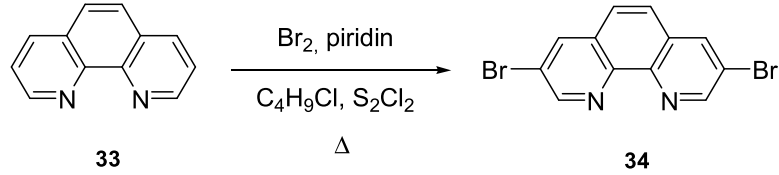
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

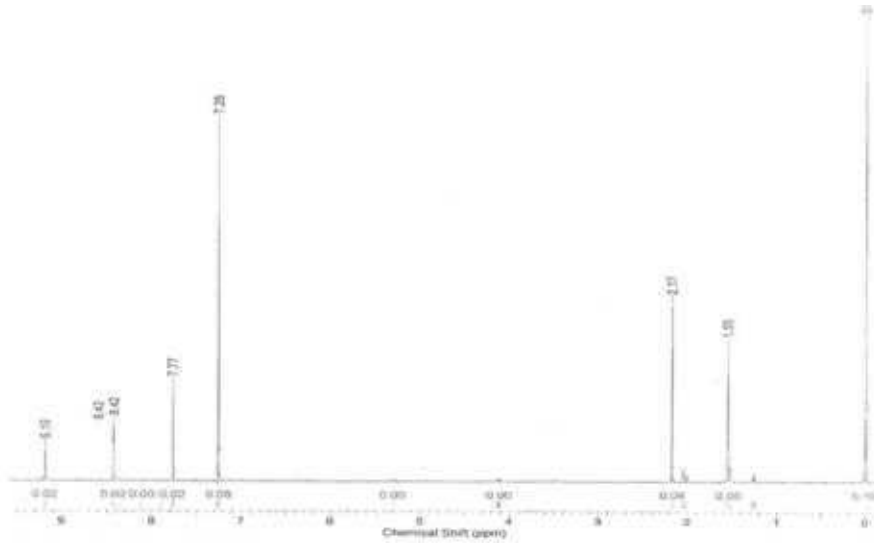
Hedeflenen bileşiğin **1** sentezi için aşağıda verilen tepkime basamakları kullanılmıştır.

4.1. Hedef Bileşiğin 1 Sentezi ve Özellikleri

Hedef bileşiğin **1** sentezine yönelik olarak 1,10-fenantrolin (**33**) başlangıç bileşiği olarak seçilmiştir. İlk aşamada 1,10-fenantrolin'in (**33**) literatürde bilinen bir yöntem üzerinden brominasyon (Saitoh ve diğ., 1997) tepkimesi gerçekleştirilmiş ve tepkime sonucunda dibrom **34** bileşiği %57 verimle elde edilmiştir.

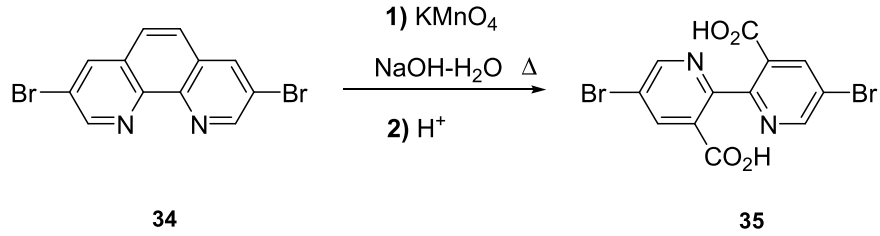


Dibrom **34** bileşiğinin fiziksel (e.n. 281-282 °C; lit. 284-286 °C) ve spektral verilerinin literatür verileriyle uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir (Saitoh ve diğ., 1997). Nitekim bileşiğin **34**, ¹H- NMR spektrumu (Şekil 4) üç farklı aromatik proton sinyalinden [9,19 (i, J=2,0 Hz, 2H); 8,42 (i, J=2,0 Hz, 2H); 7,77 (t, 2H)] ibaret olup yapı ile uyumludur.

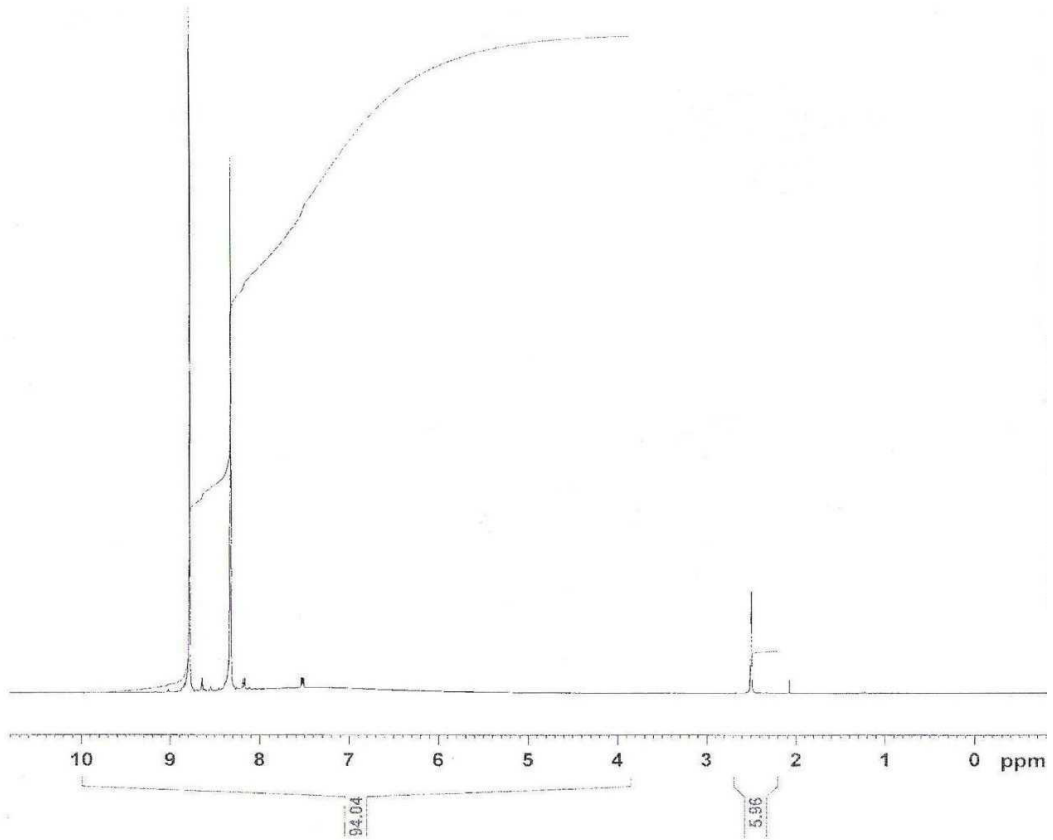


Şekil 4. Dibromun **34** ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

Elde edilen dibrom **34** bileşiği bazik ortamda KMnO_4 ile yükseltgenmek suretiyle ilgili diasite **35** çevrilebilmiştir (%70 verim).

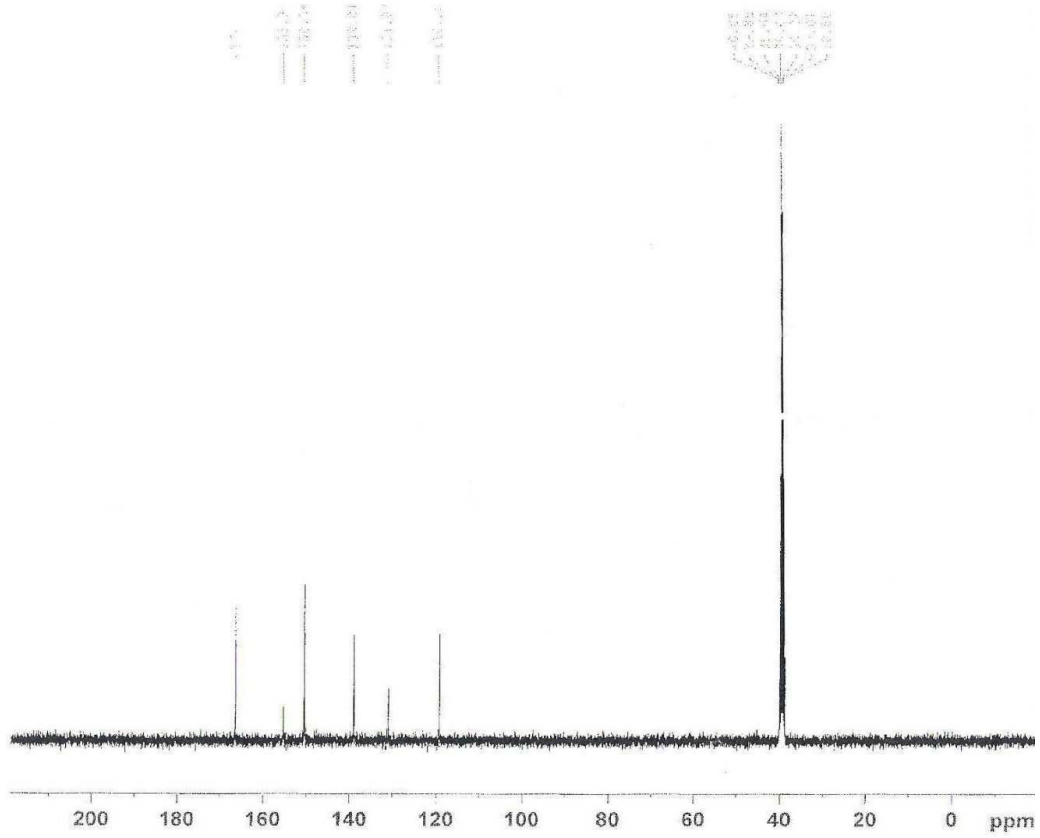


Diasitin **35** $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5) piridin halkasındaki iki aromatik proton 8,82 ve 8,34 ppm de geniş tekli olarak sinyal vermektedir.



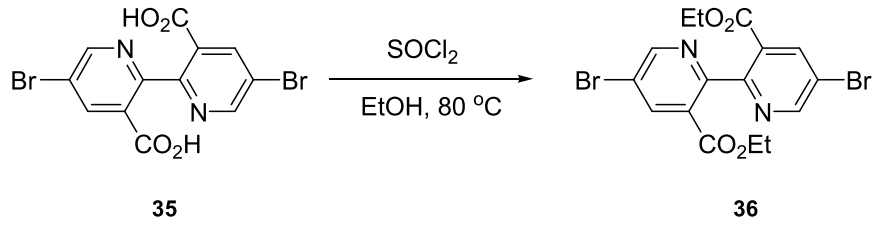
Şekil 5. Diasitin **35** $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6).

Diğer yandan diasitin **35** altı sinyalden (160,7; 155,3; 150,3; 139,0; 131,0; 119,1 ppm) oluşan ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 6) yapıyı doğrulamaktadır.

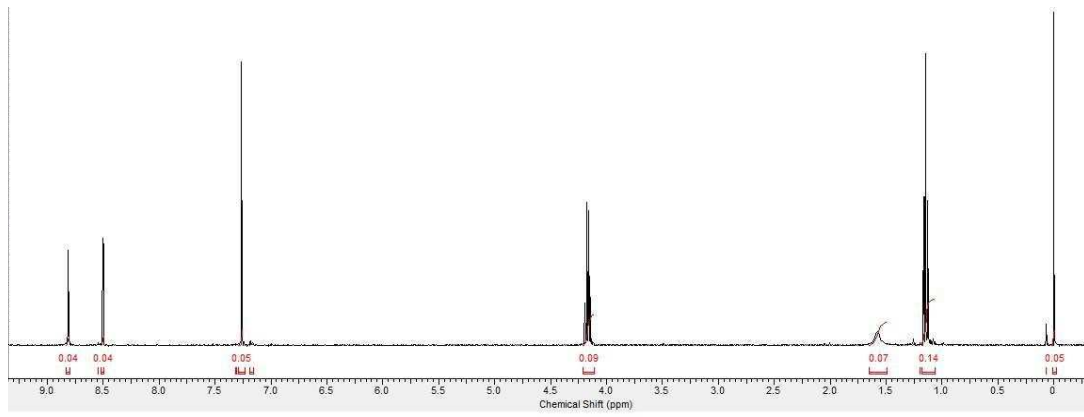


Şekil 6. Diasitin **35** ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6).

Elde edilen diasitin **35** diestere **36** dönüştürülmesi için ilk olarak sülfürik asit katalizörlüğünde etanol ile etkileştirilmesi denenmiş ancak uzun süren tepkimeler neticesinde dahi tam bir dönüşümün olmadığı ve mono ve diester karışımından oluşan bir ürün karışımının ancak elde edilebildiği not edilmiştir. Bu vesileyle, tek ürün olarak ilgili diesterin **36** elde edilebileceği daha etkin bir yöntemin geliştirilmesi üzerinde durulmuştur. Çalışmalarımız neticesinde, diasitin **35** etanol içerisinde SOCl_2 ile muamele edilmesi üzerinden diesterin **36** yüksek verimle (%95) elde edilebildiği görülmüştür.

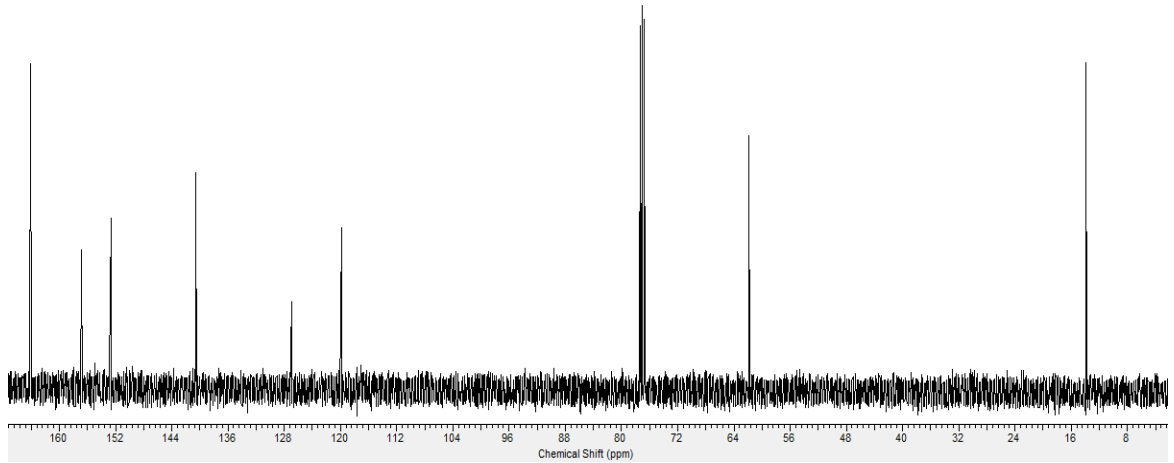


Diesterin **36** ^1H NMR spektrumu (Şekil 7), beklendiği üzere dört farklı proton sinyalinden oluşmaktadır: piridin halkasındaki iki aromatik proton 8,81 (i, $J=2,5$ Hz, 1H) ve 8,50 (i, $J=2,5$ Hz, 1H) ppm de ikili, metilen protonları 4,17 ppm de dörtlü (d, $J= 8$ Hz, 2H) ve metil protonları 1,15 ppm de üçlü (ü, $J= 8$ Hz, 3H) olarak sinyal vermektedir.



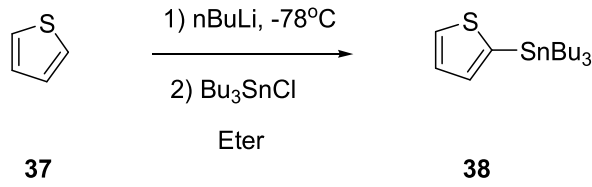
Şekil 7. Diesterin **36** ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

Öte yandan, diesterin **36** sekiz sinyalden (164,1; 156,8; 152,6; 140,5; 126,9; 119,8; 61,8 ve 13,8 ppm) oluşan ^{13}C NMR (Şekil 8) spektrumu ve FTIR spektrumu yapı ile uyumludur.

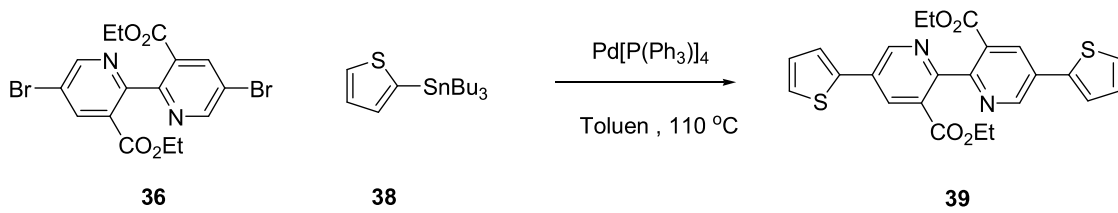


Şekil 8. Diesterin **36** ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

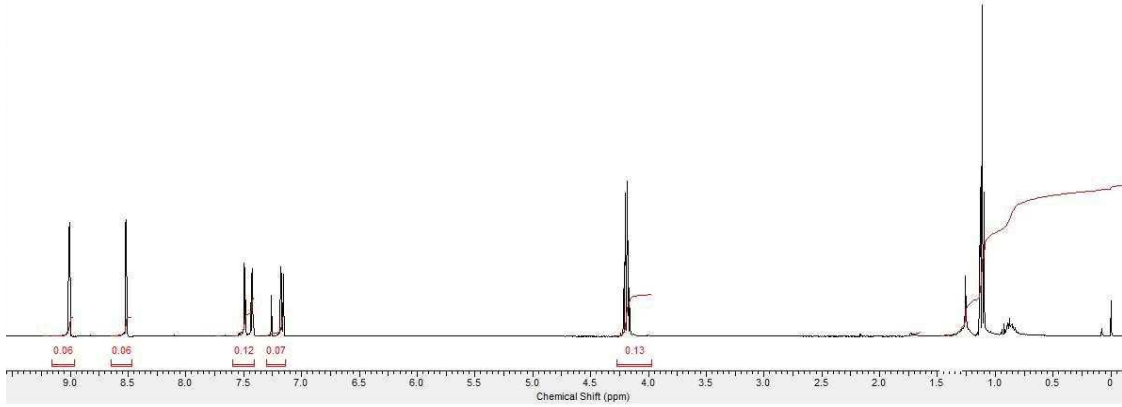
Elde edilen diester bileşiğine **36**, metal katalizörü eşliğinde verici birimler olarak tiyofen halkalarını yükleyebilmek amacıyla tiyofen (**37**) literatürde bilinen bir yöntem (Cihaner ve Algi, 2009) üzerinden tributil (tiyofen-2-il) kalay (**38**) bileşiğine çevrilmiştir.



Ardından diester **36** ile kalay bileşiği **38** Pd metal katalizörü varlığında toluen içerisinde Stille eşleşme tepkimesine tabi tutulmuştur. Yapılan ayırma-saflaştırma işlemleri neticesinde ditiyofen ester **39** %60 verimle elde edilebilmiş ve bileşiğin **39** yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

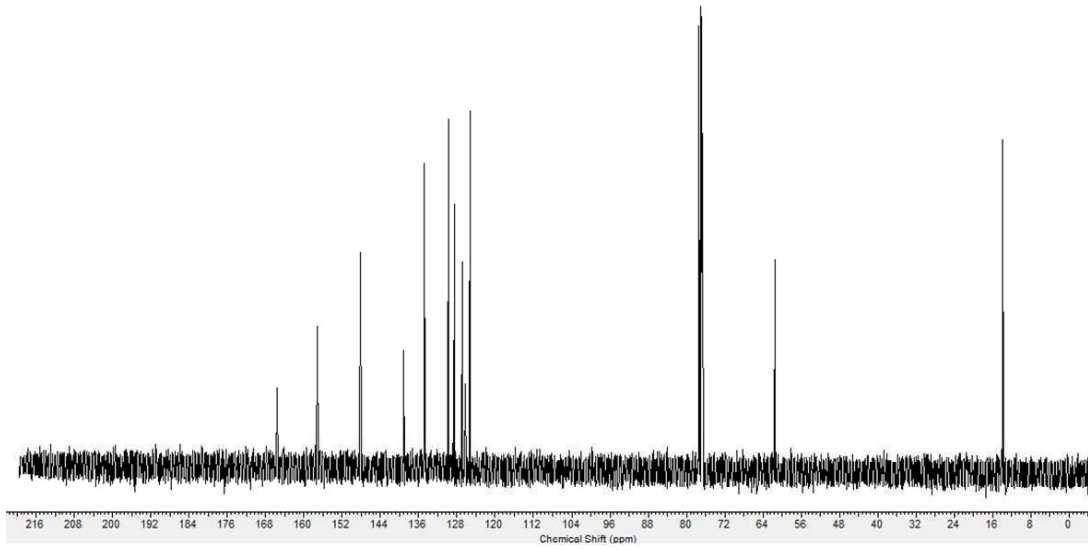


Ditiyofen esterin **39**, ^1H NMR spektrumu (Şekil 9) incelendiğinde piridin halkasındaki aromatik protonların 9,00 ($J= 2,5$ Hz, 1H) ve 8,50 ($J= 2,5$ Hz, 1H) ppm de ikili, tiyofen halkasına ait protonların 7,49 (ii, $J=4-2$ Hz, 1H), 7,43 (ii, $J=5-2$ Hz, 1H) ve 7,17 (ii, $J=5-4$ Hz, 1H) ppm de ikilinin ikilisi, metilen protonlarının ise 4,19 ppm de dörtlü (d, $J= 8$ Hz, 2H) ve metil protonlarının da 1,12 ppm de üçlü (ü, $J= 8$ Hz, 3H) olarak sinyal verdikleri gözlenmiştir.



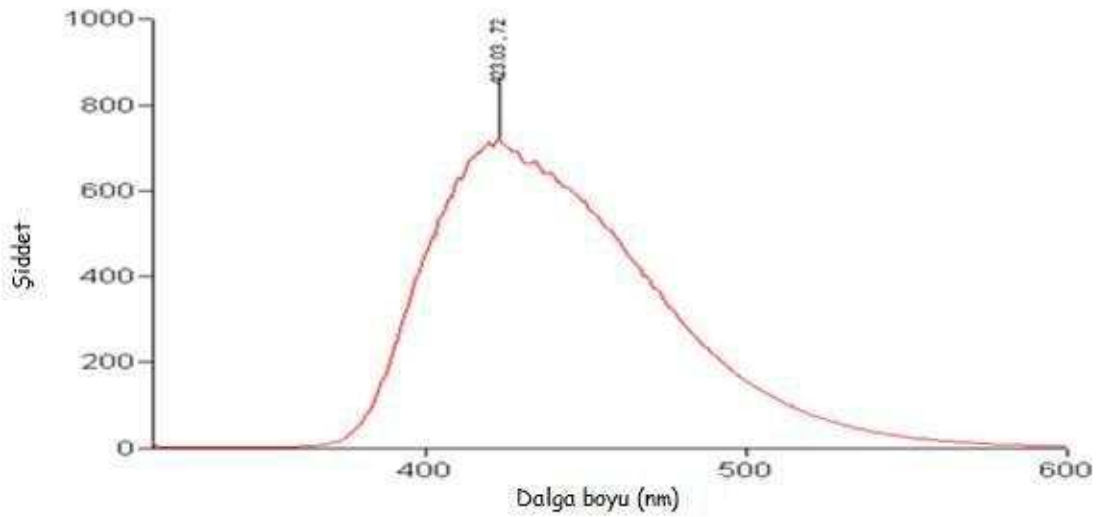
Şekil 9. Ditiyofen esterin **39** ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 10) ise karbon atomlarının 165,6; 157,2; 148; 139,1; 134,8; 129,8; 128,5; 126,8; 126.,2; 125; 61,5 ve 13,8 ppm de rezonans olduğu not edilmiştir.



Şekil 10. Ditiyofen esterinin **39** ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

Ditiyofen esterinin **39** UV-Vis soğurma spektrumunda 280-350 nm aralığında ($\lambda_{\text{max}} = 309$ nm) geniş bir soğurma bandının olduğu ve maksimum soğurma dalga boyunda uyarılması ($\lambda_{\text{exc}} = 309$ nm) ile foto ışımaya ($\lambda_{\text{max}} = 423$ nm) yaptığı kaydedilmiştir (Şekil 11). En yüksek soğurma ve yayınma dalga boyları arasındaki kaymanın (Stokes shift) oldukça büyük (114 nm) olduğu göze çarpmaktadır.



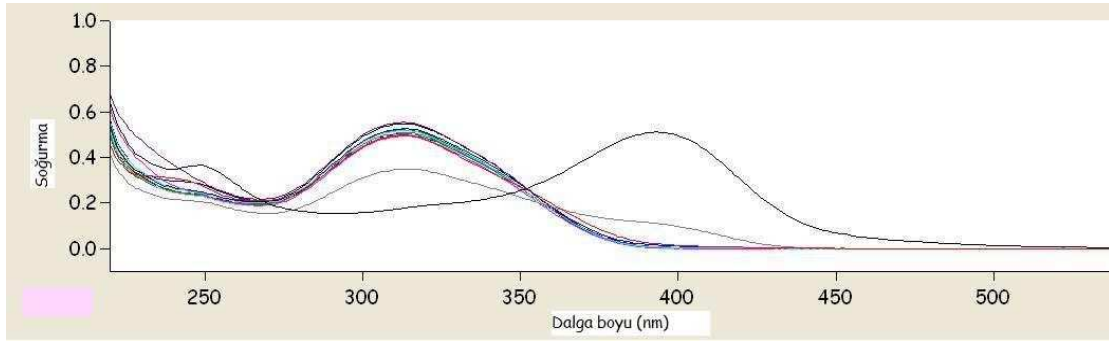
Şekil 11. Ditiyofen esterinin **39** yayınma spektrumu (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 309$ nm ve $\lambda_{\text{max}} = 423$ nm).

4.2. Ditiyofen esterinin 39 İyonlara Karşı Duyarlılığı: Moleküler Algılayıcı

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

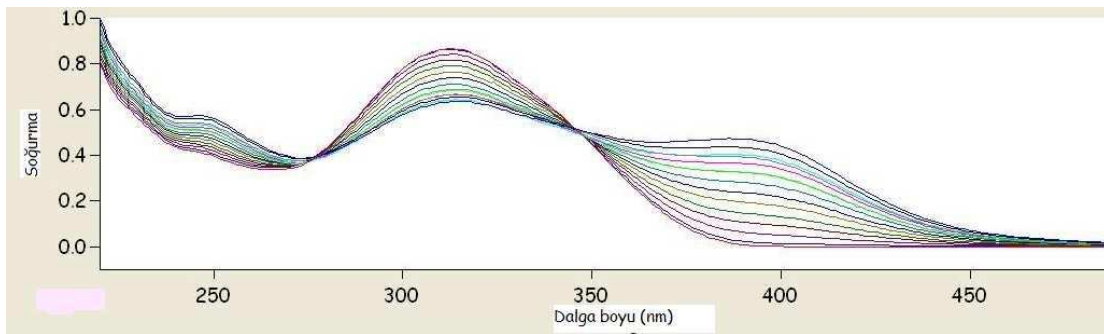
Bu bilgiler göz önüne alınarak ditiyofen esterinin 39 yapısının içerdiği hetero atomların çeşitli metal iyonları ile etkileşebileceği ön görülmüş ve bileşiğin 39 metal iyonları ile etkileştirilmesi üzerinde durulmuştur. Zira metal iyonlarıyla etkileşim neticesinde bileşiğin 39 foto fiziksel özelliklerinde (soğurma, emisyon vb) meydana gelecek değişimler bileşiğin moleküler algılayıcı olarak işlev görüp göremeyeceğini ortaya koyacaktır.

Bu vesileyle ditiyofen ester 39 öncelikle spektrofotometrik titrasyon yöntemi kullanılarak çeşitli metal iyonları ile etkileştirilmiş ve bileşiğin 39 soğurma spektrumunda meydana gelebilecek değişiklikler kaydedilmiştir. Elde edilen veriler, ditiyofen esterinin 39; Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile titrasyon neticesinde soğurma spektrumunda herhangi belirgin bir değişimin olmadığına ve dolayısıyla bileşiğin 39 bu iyonlara karşı herhangi bir duyarlılık göstermediğine işaret etmektedir (Şekil 12) (Ni^{2+} iyonlarının bileşiğin 39 soğurma şiddeti ve λ_{max} üzerine hafif bir etkiye bulunduğu not edilmelidir).



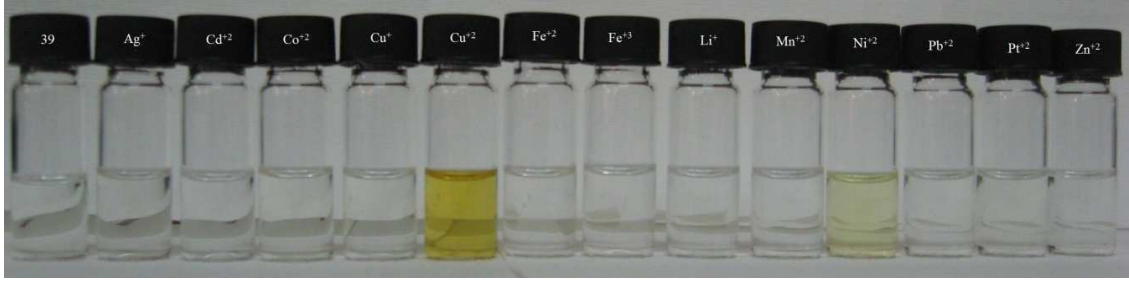
Şekil 12. Ditiyofen ester **39** (5,71 μM) eşit derişimdeki çeşitli metal iyonları (Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+}) varlığında (1 eşd) kaydedilen soğurma spektrumları (CH_3CN).

Öte yandan, ditiyofen esterin **39** Cu^{2+} iyonları ile titrasyonu neticesinde iyon derişimi ile doğru orantılı bir şekilde soğurma spektrumunda belirgin değişikliklerin meydana geldiği (soğurma bandının genişleyerek UV bölgeden görünür bölgeye doğru kaydığı, kırmızıya- *batokromik*- kayma), ve dolayısı ile ditiyofen esterin **39** Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça duyarlı olduğu önemle not edilmiştir (Şekil 13).

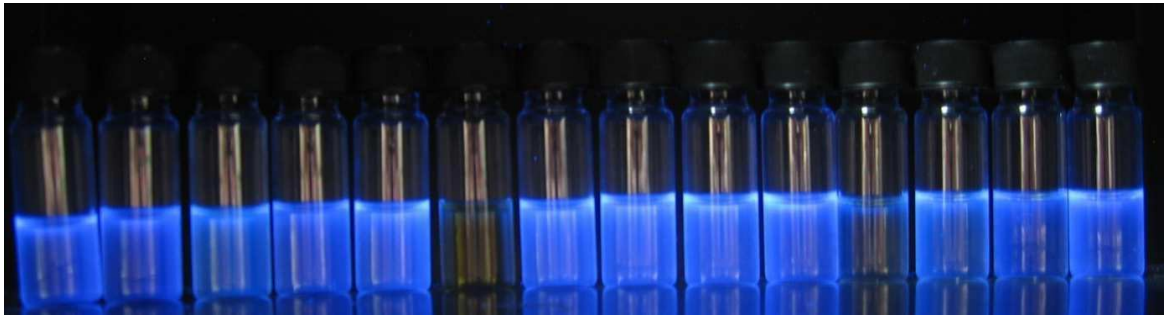


Şekil 13. Ditiyofen ester **39** (8,57 μM) Cu^{2+} iyonları (aşağıdan yukarıya doğru 0,0; 0,083; 0,166; 0,250; 0,333; 0,416; 0,500; 0,583; 0,666; 0,750; 0,833; 0,916; 1,0 eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH_3CN).

a-



b-

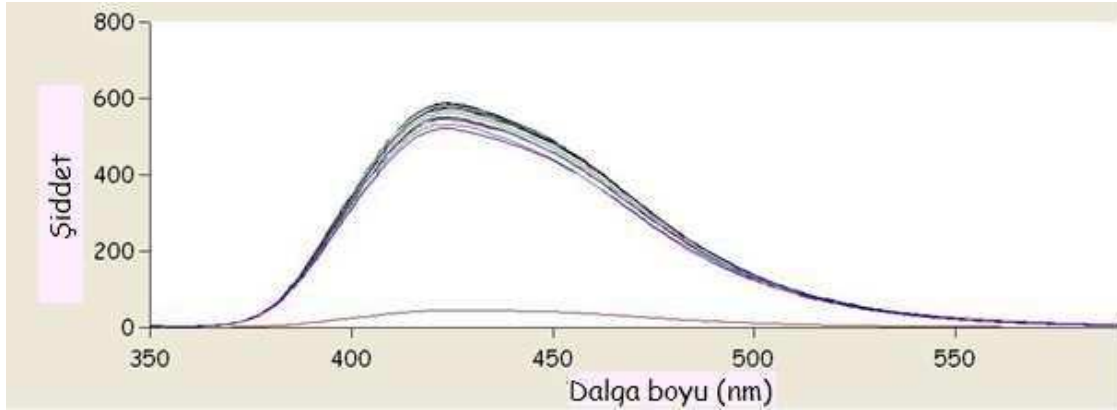


Şekil 14. Ditiyofen ester **39** ve çeşitli metal iyonlarından (1 eşd) oluşan CH_3CN çözeltilerinin ($2,5 \cdot 10^{-4}$ M) **a)** gün ışığında ve **b)** UV lamba altında (365 nm) görünümü.

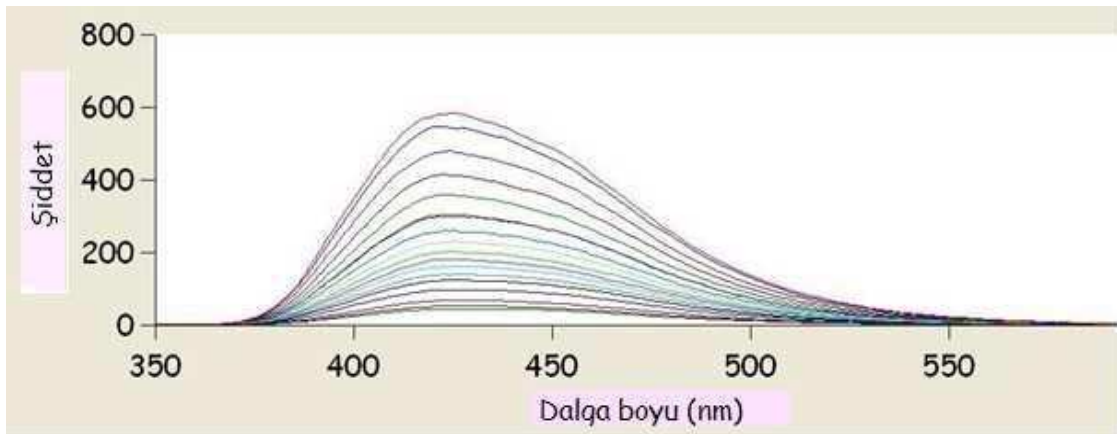
Soğurma spektrumunda meydana gelen bu değişimlerin metal iyonu türüne karşı oldukça hassas ve seçici olduğu ayrıca vurgulanmalıdır. Zira bileşik **39** Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} ve Zn^{2+} gibi farklı metal iyonlarına ilaveten Cu^+ iyonuna karşı dahi herhangi bir değişim göstermezken Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarına karşı oldukça seçici ve duyarlı davranmaktadır. İlave olarak, bileşiğin **39** soğurma spektrumunda Cu^{2+} varlığında meydana gelen bu değişimler renkte gözle algılanabilecek seviyede değişime neden olmaktadır. Dolayısıyla bileşiğin **39** Cu^{2+} iyonlarını kolorimetrik olarak tayin edebildiği önemle not edilmelidir (Şekil 14).

Bileşiğin **39** soğurma spektrumunda meydana gelen bu değişimlerin benzer biçimde bileşiğin floresans özelliğine yansması durumunda bileşiğin çift kanallı (soğurma ve yayınma) algılayıcı olarak işlev görmesi beklenir. O nedenle ditiyofen ester **39** spektrofotometrik titrasyon yöntemi kullanılarak çeşitli metal iyonları ile ayrı ayrı etkileştirilmiş ve yayınma spektrumları kaydedilmiştir.

Elde edilen veriler, ditiyofen esterinin **39**; Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile titrasyonu neticesinde yayınma spektrumunda herhangi bir değişimin olmadığına ve dolayısıyla bileşiğin **39** bu iyonlarla etkileşmediğine işaret etmektedir (Şekil 15). Öte yandan, bileşiğin **39** Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça duyarlı olduğu ve iyon derişimine bağlı (ters orantılı) bir şekilde yayınma şiddetinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 16).



Şekil 15. Ditiyofen esterinin **39** (1,42 μM) eşit derişimdeki çeşitli metal iyonları (yukarıdan aşağıya Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , ve Cu^{+2}) varlığında kaydedilen yayınma spektrumları (CH_3CN).



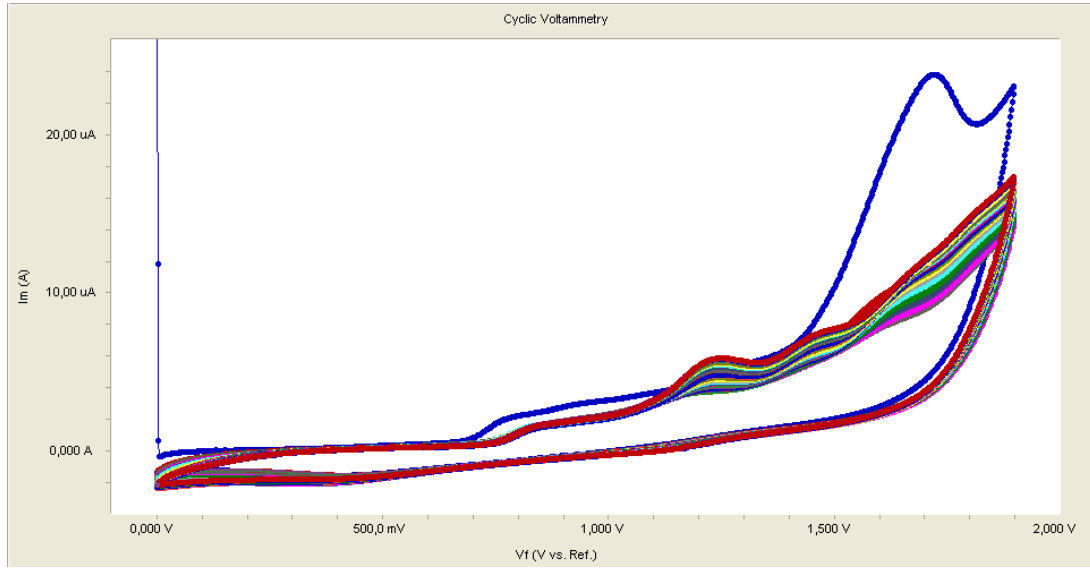
Şekil 16. Ditiyofen esterinin **39** (1,42 μM) Cu^{2+} iyonu (yukarıdan aşağıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH_3CN).

Elde edilen tüm bu veriler ditiyofen esterinin **39** Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça seçici ve duyarlı çift kanallı bir moleküler algılayıcı olarak işlev görebileceğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, bir analitin (Cu^{2+} iyonu) benzer bir çok analit arasından (Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , ve Zn^{2+}) tek bir molekül (ditiyofen ester **39**) aracılığı ile çoklu kanal ve/veya yollardan (soğurma ve yayınma) oldukça hassas, doğru ve güvenilir bir şekilde tespit edilebileceğini göstermektedir.

Bakır iyonlarının, insan vücudunda en bol bulunan üçüncü geçiş metali olduğu, çeşitli biyolojik işlemlerde önemli roller aldığı (20 kadar önemli enzim ve birçok protein bakır iyonlarını elektron taşıma, oksijen taşıma gibi çeşitli işlemlerde kofaktör ve redoks tepkimelerinde katalizör olarak kullanmaktadır), hücre içinde reaktif oksijen türlerinin (ROT) oluşumunu katalizlediği ve Prion, Menkes ve Wilson gibi ciddi hastalıklarla ilişkilendirildiği düşünülürse ditiyofen esterinin **39** Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça seçici ve duyarlı çift kanallı bir moleküler algılayıcı olarak işlev görebilmesi daha da önemli bir hal almaktadır. Ayrıca, oldukça geniş kullanım alanı olması münasebetiyle bakır iyonu çevre için önemli bir kirletici maddedir. İçme suyundaki bakır derişimi için sınırın yaklaşık olarak $20 \mu\text{M}$ (Amerikan Çevre Koruma Örgütü tarafından belirlenen miktar) olduğu düşünülürse, ditiyofen esterinin **39** $1,42 \mu\text{M}$ gibi oldukça düşük bakır derişimini dahi tayin edebildiği ayrıca vurgulanmalıdır.

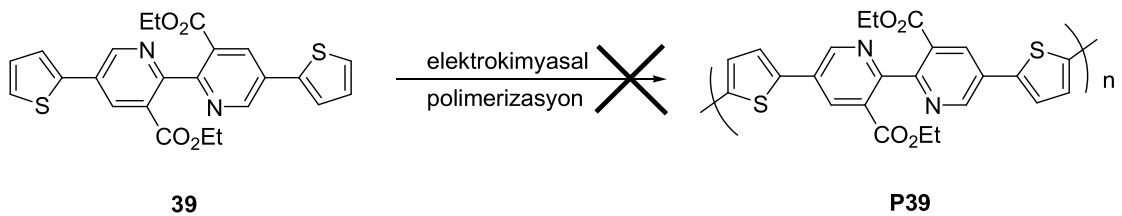
4.2.1. Ditiyofen esterinin **39 Redoks Davranımı ve Polimerizasyon**

Ditiyofenin **39** redoks davranımı döngülü voltametre yardımı ile incelenmiş ve bileşiğin **39** $1,7 \text{ V}$ civarında tersinir olmayan bir yükseltgenme piki verdiği not edilmiştir (Şekil 17).



Şekil 17. Ditiyofenin **39** ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı.

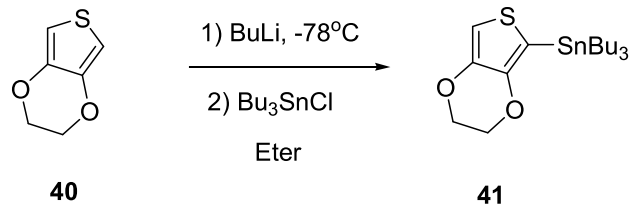
Ancak tüm çaba ve uğraşlarımıza rağmen, ditiyofenin **39** çeşitli koşullar altında döngülü veya sabit potansiyel elektrolizi üzerinden polimerleştirilmesine ilişkin yapılan denemelerimizin tamamı maalesef sonuçsuz kalmıştır. Çoklu tarama sırasında 1,2 V civarında yeni bir yükseltgenme piki gözlenmiş ve her döngü sırasında akım yoğunluğu bir miktarda artış göstermiş olsa da elektrot yüzeyinde herhangi bir film oluşumu maalesef gözlenememiş ve dolayısıyla ilgili polimerin **P39** elektrokimyasal yöntemler üzerinden elde edilemeyeceği tespit edilmiştir.



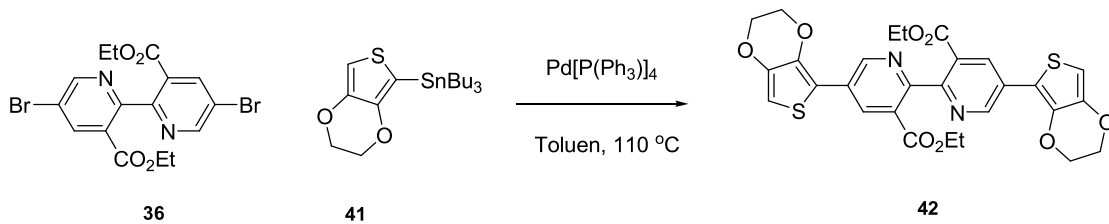
Bu durum, V-A formatında tasarlanmış olan bileşikteki **39** elektron bakımından oldukça fakir alıcı piridin birimleri ile verici tiyofen birimleri arasındaki (güçlü) etkileşimler nedeniyle, yükseltgenme sonucu yapıdan bir elektron ayrılması ile oluşan radikalik yapının muhtemelen (oldukça kararlı olması münasebetiyle) polimerleşmeyi ve/veya elektrot yüzeyinde film oluşumunu önlediğine işaret etmektedir.

Bu aşamada, V-A-V formatında tasarlanmış olan ve A- ünite olarak elektron bakımından oldukça fakir piridin ünitelerinin, kendisiyle etkileşen tiyofen halkalarına alternatif V- ünite olarak, elektron bakımından daha zengin bir başka heteroaromatik halka (3,4-etilendioksitiyofen, EDOT) ile etkileştirilmesi düşünülmüştür. Zira EDOT, tiyofen halkası ile kıyaslandığında mezomerik olarak elektron veren etilendioksi grubu nedeniyle elektron bakımından daha zengindir. Elektronik yapıdaki bu değişikliğin bileşiğin redoks davranımı üzerinde bir etkide bulunması (örneğin yükseltgenme potansiyelini kısmen düşürmesi ve yükseltgen polimerizasyon işlemi kolaylaştırması) öngörülmüştür.

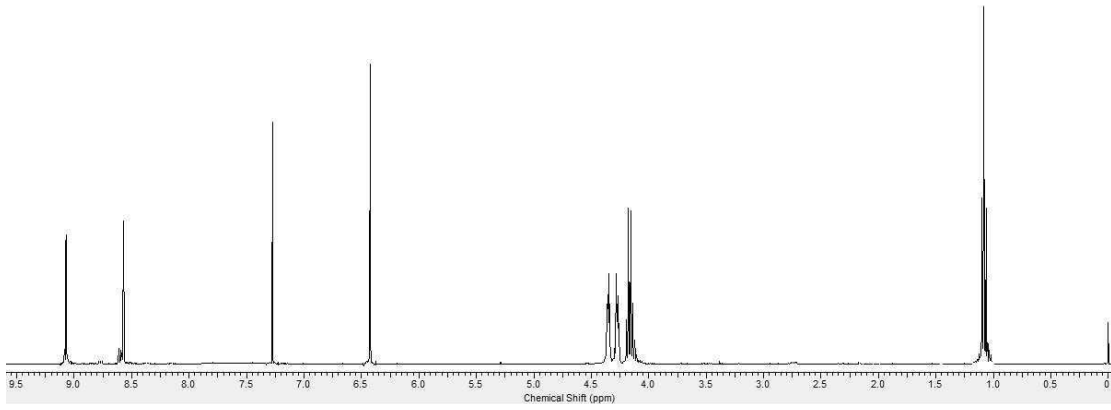
Bu nedenle, ilgili V- ünitenin yapıya yüklenebilmesi için, EDOT **40** düşük sıcaklıklarda tribütilkalayklorür ile yine literatürde bilinen bir yöntem üzerinden etkileştirilerek **41** bileşiği elde edilmiştir (Zhu ve Swager, 1997).



Elde edilen kalay bileşiği **41** diester **36** ile benzer şekilde Stille eşleşme tepkimesine tabi tutulmuş ve saflaştırma işlemlerinin ardından bisEDOT ester **42** bileşiği %55 verimle elde edilmiştir.

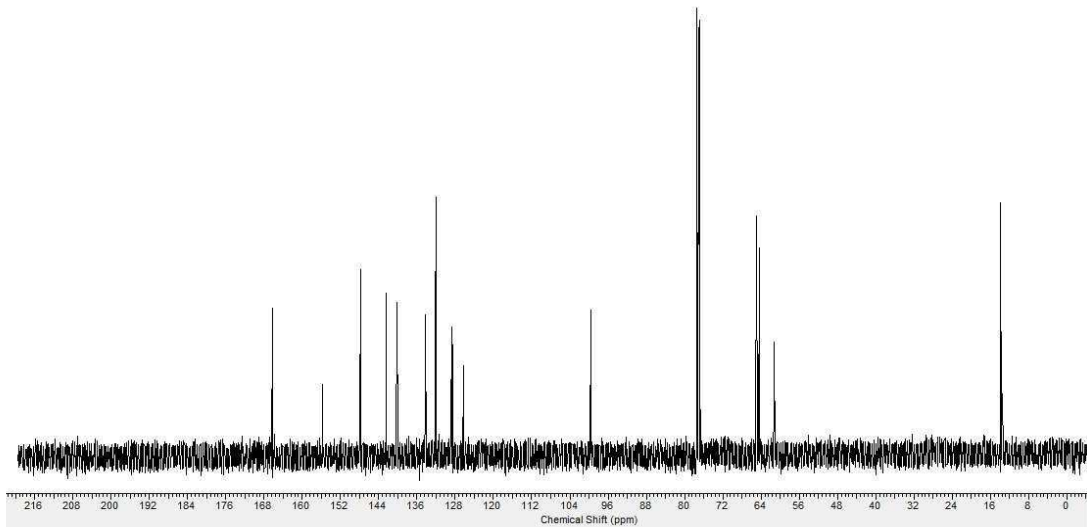


BisEDOT esterinin **42**, ^1H NMR spektrumunda (Şekil 18), piridin ünitelerine ait protonların 9,07 (i, $J= 2,5$ Hz, 1H) ve 8,57 (i, $J= 2,5$ Hz, 1H) ppm de ikili, EDOT halkasına ait aromatik protonun ise 6,43 ppm de tekli olarak, öte yandan metilen protonlarının 4,36-4,34 (ç, 2H), 4,28-4,26 (ç, 2H) ve 4,17 (d, $J= 8$ Hz, 2H) ppm de ve metil protonlarının ise 1,08 (ü, $J= 8$ Hz, 3H) ppm de üçlü olarak sinyal verdiği ve yapı ile oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir.



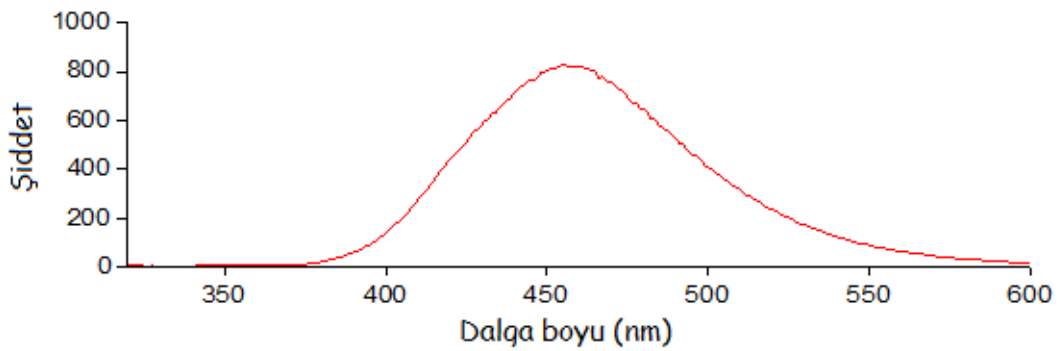
Şekil 18. BisEDOT esterinin **42** ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

BisEDOT esterinin **42** ^{13}C NMR spektrumu ise beklendiği üzere onu doymamış (166,2; 155,7; 147,8; 142,3; 140,1; 134,3; 132,0; 128,7; 126,2; 99,7 ppm) ve dördü doymuş (64,9; 64,4; 61,3 ve 13,8 ppm) bölgede olmak üzere on dört karbon sinyalinden oluşmaktadır (Şekil 19).



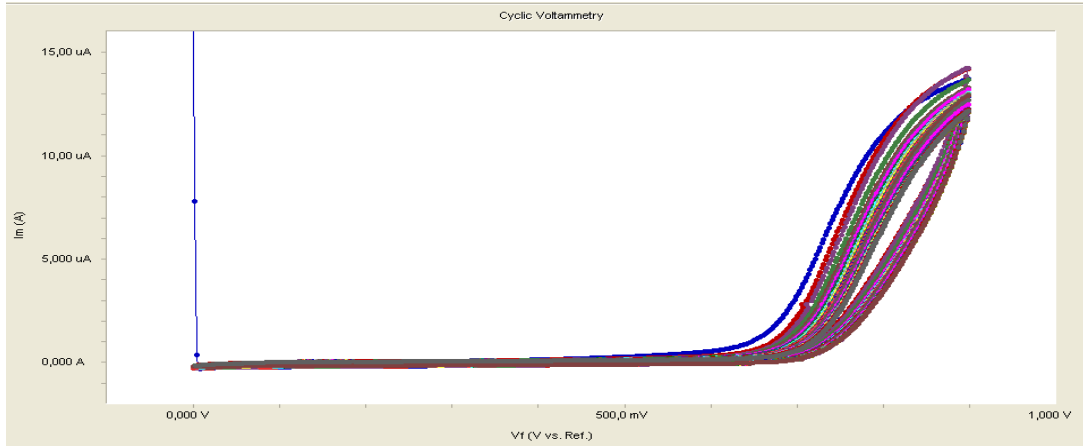
Şekil 19. BisEDOT esterin **42** ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

Öte yandan, BisEDOT esterin **42** UV-Vis soğurma spektrumunun ditiyofen ester **39** ile oldukça benzer özellikte (280-350 nm aralığında geniş bir soğurma bandı) ancak beklendiği üzere biraz kırmızıya kaymış ($\lambda_{\text{max}} = 315$ nm) olduğu ve maksimum soğurma dalga boyunda uyarıldığında ($\lambda_{\text{exc}} = 315$ nm) foto ışımaya ($\lambda_{\text{max}} = 455$ nm) yaptığı gözlenmiştir (Şekil 20). Dikkate değer bir başka nokta yine maksimum soğurma ve emisyon dalga boyları arasındaki kaymanın (Stokes shift) oldukça büyük (140 nm) olmasıdır.



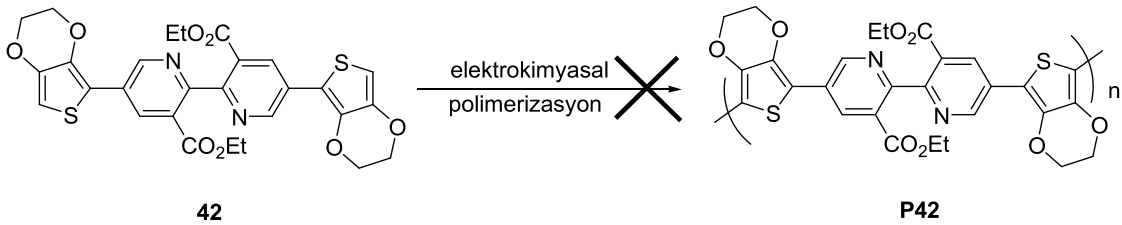
Şekil 20. BisEDOT esterin **42** emisyon spektrumu (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 315$ nm ve $\lambda_{\text{max}} = 455$ nm).

BisEDOT esterin **42** redoks davranımı incelendiğinde yükseltgenme potansiyelinin gerçekten de ditiyofen **39** ile kıyaslandığında beklendiği gibi oldukça düşük (0,9 V) olduğu gözlenmiştir (Şekil 21). Tiyofenden elektronca daha zengin olan EDOT halkasına geçilerek elektronik yapının beklendiği şekilde değiştirilebildiği önemle not edilmelidir.

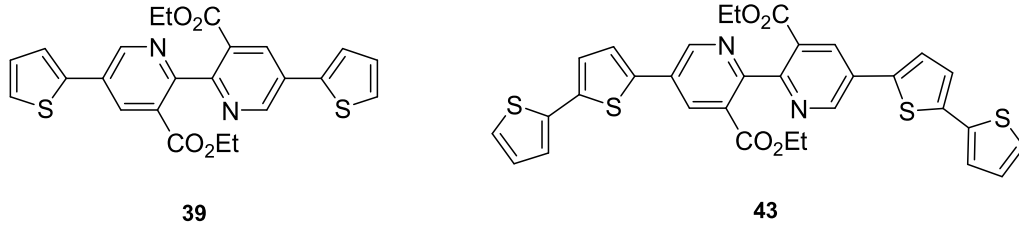


Şekil 21. BisEDOT'un **42** ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı.

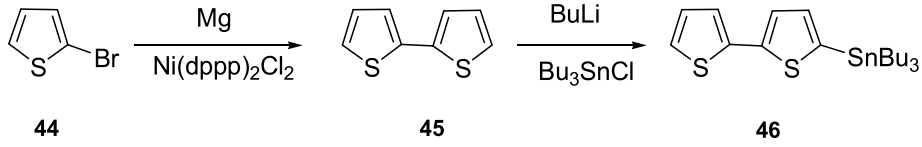
Ancak ne var ki **39** yapısından **42** yapısına geçilmesi suretiyle her ne kadar yükseltgenme potansiyelinde arzu edilen iyileştirmeler yapılabilmişse dahi tüm denemelerimize rağmen yükseltgen polimerleşme işlemi üzerinden arzu edilen makromoleküler (polimerik) yapıya geçiş ne yazık ki mümkün olmamıştır.



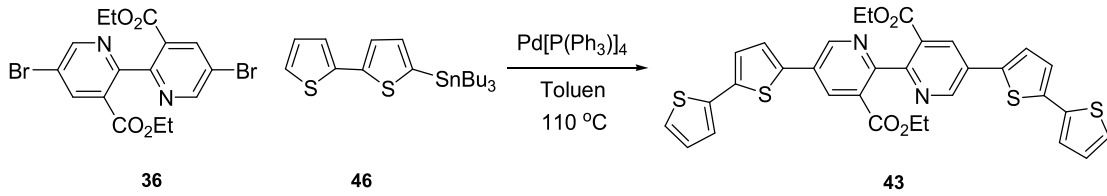
Elde edilen tüm bu olumsuz sonuçlar bileşiğin özellikle bazı uygulamalarının planlandığı şekilde gerçekleştirilmesinin önünde büyük bir engel teşkil ettiğinden projenin yeniden gözden geçirilmesi ve **1** nolu hedef bileşiğin modifiye edilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur. Bu nedenle **39** yapısından bistiyofen ester **43** yapısına geçilmesi planlanmıştır.



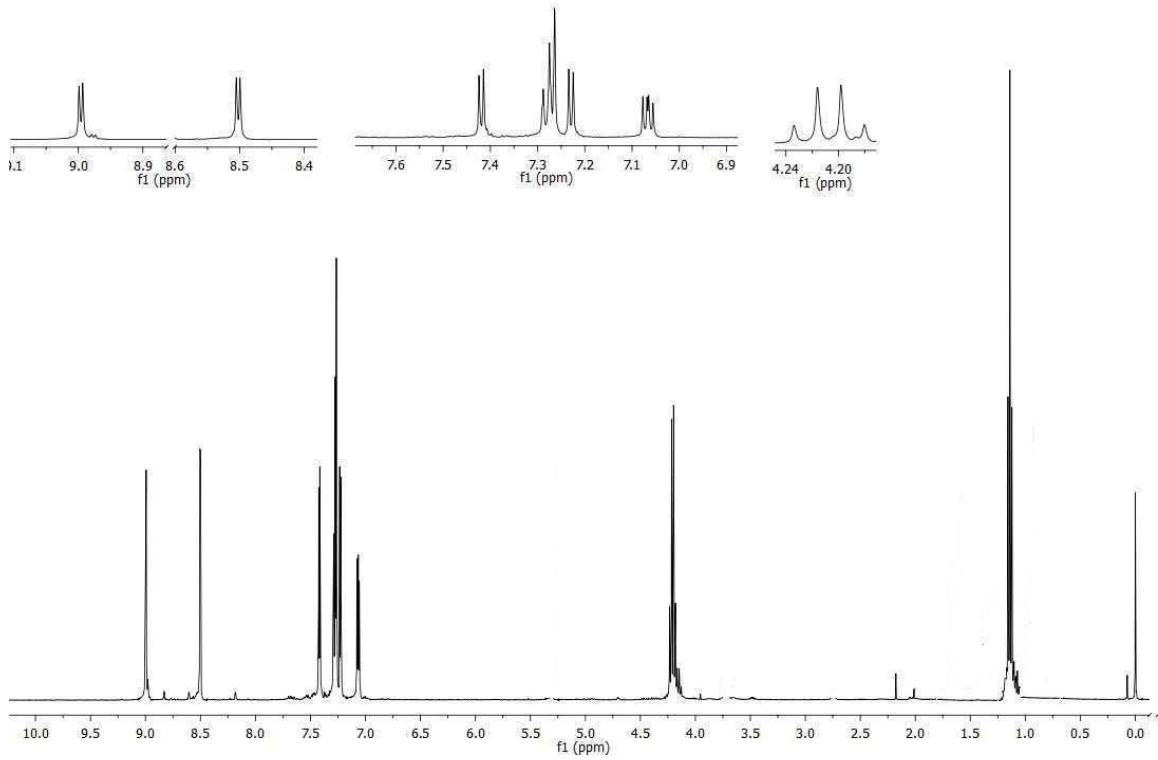
Bistiyofen esterin **43** sentezi için öncelikle gerekli bitiyofen kalay bileşiği **46** [Kilbinger ve Feast, 2000; Zhu ve Swager, 1997] aşağıda verilen ve literatürde bilinen birkaç kademelik tepkime dizisi üzerinden sentezlenmiştir.



Elde edilen kalay bileşiği **46** diester **36** ile Stille eşleşme tepkimesine tabi tutulmuş ve saflaştırma işlemlerinin ardından bitiyofen ester **43** bileşiği %60 verimle elde edilebilmiştir. Bileşiğin **43** yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

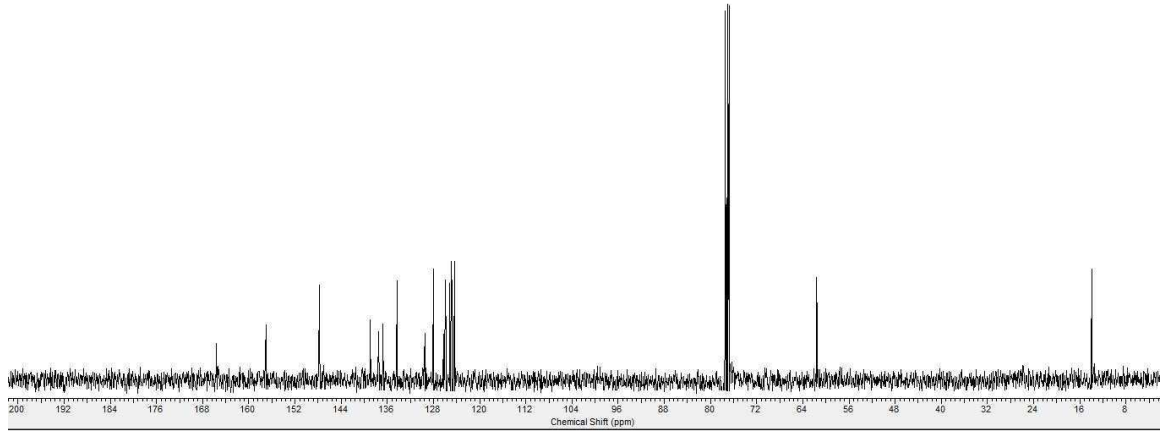


Bistiyofen esterinin **43**, ^1H NMR spektrumu (Şekil 22) incelendiğinde piridin halkasındaki aromatik protonların 9,00 (i, $J= 2,5$ Hz, 1H) ve 8,50 (i, $J= 2,5$ Hz, 1H) ppm de ikili, tiyofen halkasına ait protonların 7,42 (i, $J=4$ Hz, 1H) ikili, 7,29-7,27 (ç, 2H) çoklu, 7,23 (i, $J=4$ Hz, 1H) ikili ve 7,07 (ii, $J=4-4$ Hz, 1H) ppm de ikilinin ikilisi, metilen protonlarının ise 4,21 ppm de dörtlü (d, $J= 8$ Hz, 2H) ve metil protonlarının da 1,14 ppm de üçlü (ü, $J= 8$ Hz, 3H) olarak sinyal verdikleri gözlenmiştir.



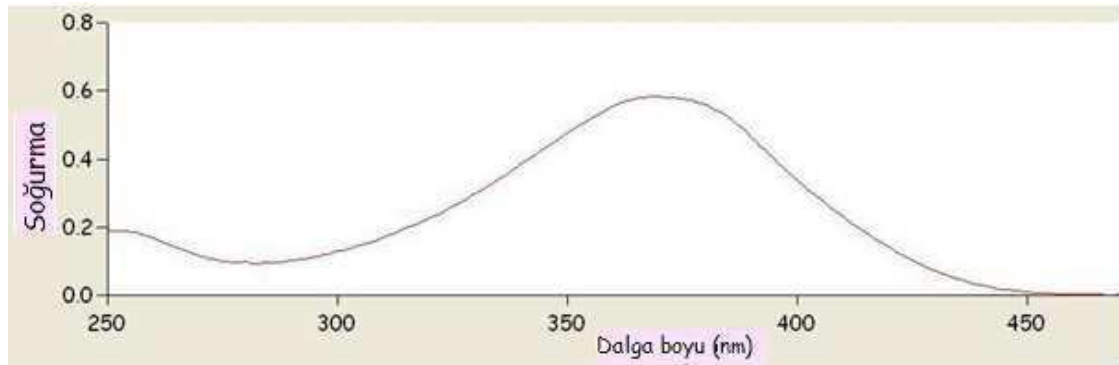
Şekil 22. Bistiyofen esterinin **43** ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 23) ise on altı karbon sinyali not edilmiştir.

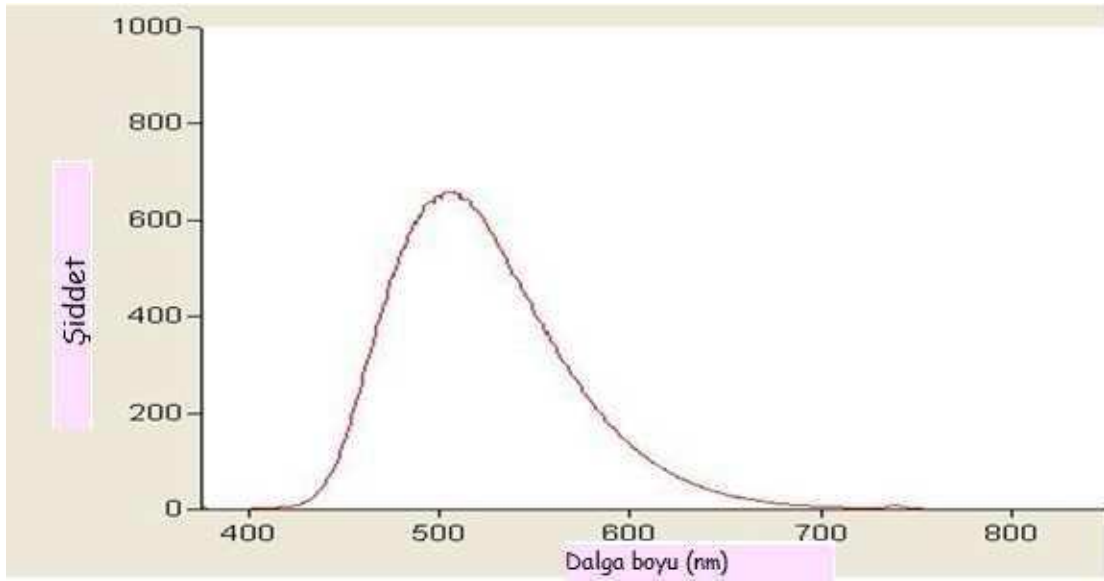


Şekil 23. Bistiyofen esterin **43** ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

Bistiyofen esterin **43** UV-Vis soğurma spektrumunda 300-450 nm aralığında ($\lambda_{\text{max}} = 370$ nm) geniş bir soğurma bandının olduğu (Şekil 24) ve en yüksek soğurma dalga boyunda uyarılması ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm) ile foto ışımaya ($\lambda_{\text{max}} = 505$ nm) yaptığı kaydedilmiştir (Şekil 25). En yüksek soğurma ve yayınma dalga boyları arasındaki kaymanın (Stokes shift) oldukça büyük (135 nm) olduğu göze çarpmaktadır.

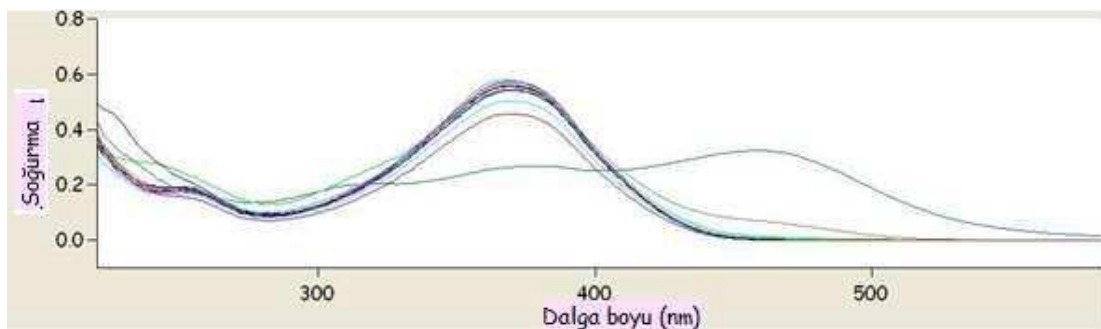


Şekil 24. Bistiyofen esterin **43** soğurma spektrumu (CH_3CN).



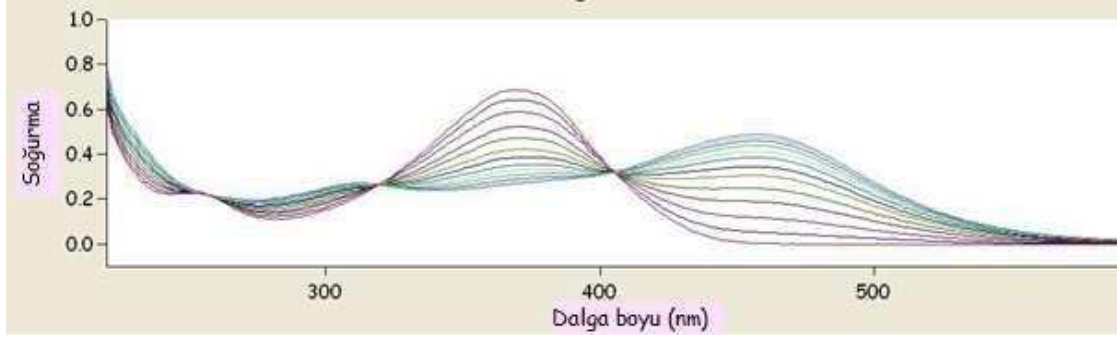
Şekil 25. Bistiyofen esterin **43** yayınma spektrumu (CH_3CN , $\lambda_{\text{exc}}= 370 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}= 505 \text{ nm}$).

Bistiyofen esterin **43** yapısı ditiyofen ester **39** ile oldukça benzerlik gösterdiğinden bistiyofen esterin **43** iyonlara karşı duyarlılığı da ayrıca test edilmiştir. Nitekim metal iyonlarına karşı bistiyofen ester **43** (yapısı ditiyofen ester **39** ile benzerlik gösterdiğinden) oldukça benzer sonuçlar vermiştir. Zira elde edilen veriler, bistiyofen esterin **43**; Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile titrasyon neticesinde soğurma spektrumunda herhangi belirgin bir değişimin olmadığını göstermiştir (Ni^{2+} iyonlarının bileşiğin **43** soğurma şiddeti ve λ_{max} üzerine hafif bir etkide bulunduğu not edilmelidir) (Şekil 26).



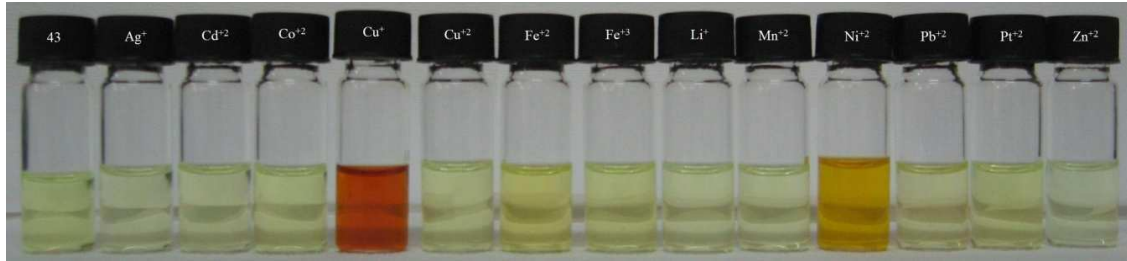
Şekil 26. Bistiyofen esterin **43** ($2.85 \mu\text{M}$) eşit derişimdeki çeşitli metal iyonları (Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+}) varlığında (1eşd) kaydedilen soğurma spektrumları (CH_3CN).

Diğer taraftan, bistiyofer esterinin 43 Cu^{2+} iyonları ile titrasyonu neticesinde iyon derişimi ile doğru orantılı bir şekilde soğurma spektrumunda belirgin değişikliklerin meydana geldiği (soğurma bandının genişleyerek UV bölgeden görünür bölgeye doğru kaydığı, kırmızıya- *batokromik*- kayma), ve dolayısı ile bistiyofer esterinin 43 Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça duyarlı olduğu önemle not edilmiştir (Şekil 27).



Şekil 27. Bistiyofer esterinin 43 ($10 \mu\text{M}$) Cu^{2+} iyonları (aşağıdan yukarıya doğru 0,0; 0,083; 0,166; 0,250; 0,333; 0,416; 0,500; 0,583; 0,666; 0,750; 0,833; 0,916 ve 1,0 eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH_3CN).

a-



b-

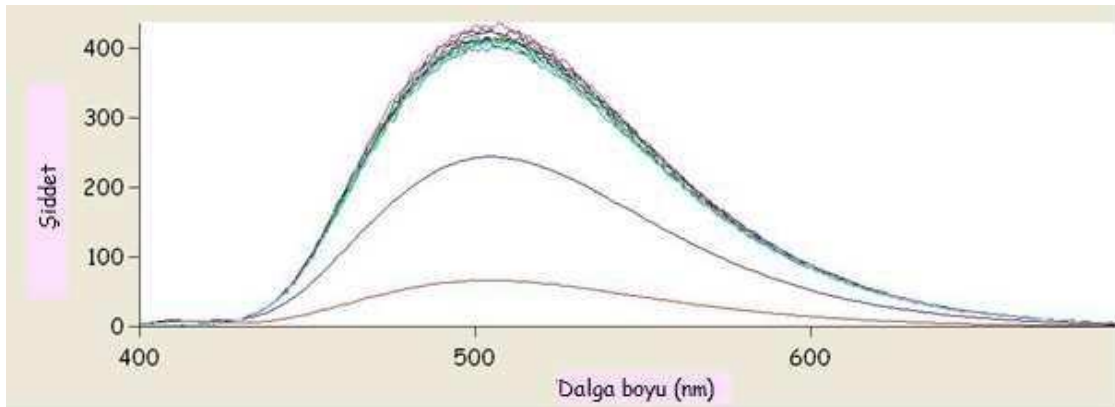


Şekil 28. Bistiyofer ester 43 ve çeşitli metal iyonlarından (1 eşd) oluşan CH_3CN çözeltilerinin ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$) a) gün ışığında ve b) UV lamba altında (365nm) görünümü.

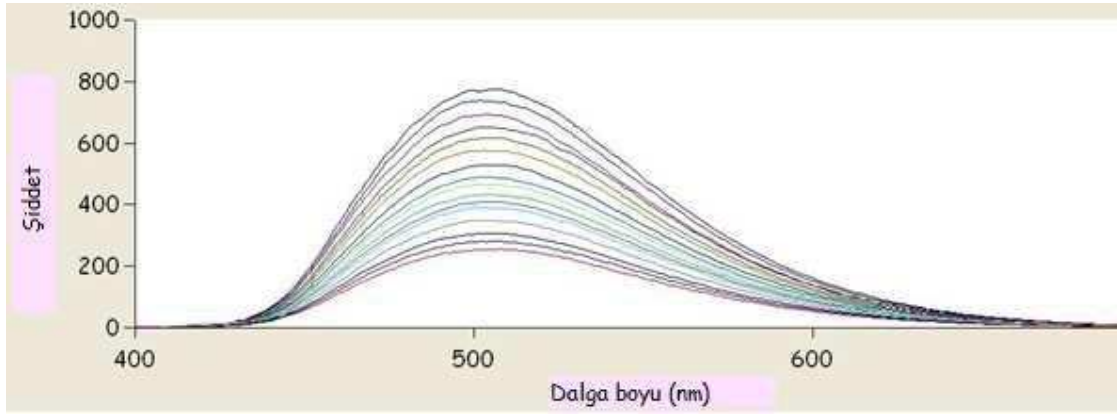
Soğurma spektrumunda meydana gelen bu değişimlerin metal iyonu türüne karşı oldukça hassas ve seçici olduğu ayrıca vurgulanmalıdır. Zira bileşik **43** Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} ve Zn^{2+} gibi farklı metal iyonlarına ilaveten Cu^+ iyonuna karşı dahi herhangi bir değişim göstermezken Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça seçici ve duyarlı davranmaktadır. Ek olarak, bileşiğin **43** soğurma spektrumunda Cu^{2+} varlığında meydana gelen bu değişimler renkte gözle algılanabilecek seviyede değişime neden olmaktadır. Dolayısıyla bileşiğin **43** Cu^{2+} iyonlarını kolorimetrik olarak tayin edebildiği önemle not edilmelidir (Şekil 28).

Bileşiğin **43** soğurma spektrumunda meydana gelen bu değişimlerin benzer biçimde bileşiğin floresans özelliğine yansımaları durumunda bileşiğin çift kanallı (soğurma ve yayınma) algılayıcı olarak işlev görmesi beklenir. O nedenle bistiyofer ester **43** spektrofotometrik titrasyon yöntemi kullanılarak çeşitli metal iyonları ile ayrı ayrı etkileştirilmiş ve yayınma spektrumları kaydedilmiştir.

Elde edilen veriler, bistiyofer esterinin **43**; Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile titrasyonu neticesinde yayınma spektrumunda herhangi belirgin bir değişimin olmadığına ve dolayısıyla bileşiğin **43** bu iyonlara karşı bir duyarlılık göstermediğine işaret etmektedir (Şekil 29). Öte yandan, bileşiğin **43** Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça duyarlı olduğu ve iyon derişimi ile ters orantılı bir şekilde yayınma şiddetinin giderek azaldığı ve tamamen sönmüldüğü gözlenmiştir (Şekil 30).



Şekil 29. Bistiyofer esterinin **43** (40 nM) eşit derişimdeki çeşitli metal iyonları (yukarıdan aşağıya Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+}) varlığında (1 eşd) kaydedilen yayınma spektrumları (CH_3CN).

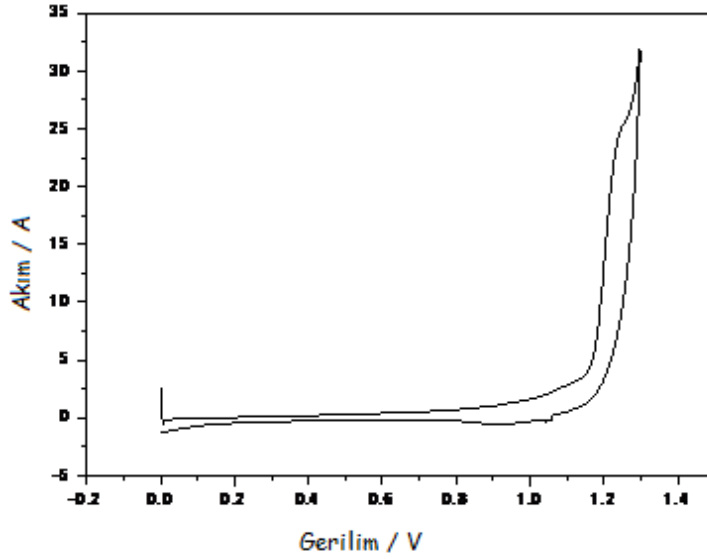


Şekil 30. Bistiyofen esterin **43** ($0,66 \mu\text{M}$) Cu^{2+} iyonları (yukarıdan aşağıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ve 6,0 eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH_3CN).

Elde edilen tüm bu veriler bistiyofen esterin **43** Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça seçici ve duyarlı çift kanallı bir moleküler algılayıcı olarak işlev görebileceğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, bir analitin (Cu^{2+} iyonu) benzer bir çok analit arasından (Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} ve Zn^{2+}) tek bir molekül (bistiyofen ester **43**) aracılığı ile çoklu kanal ve/veya yollardan (soğurma ve yayınma) oldukça hassas, doğru ve güvenilir bir şekilde tespit edilebileceğini göstermektedir.

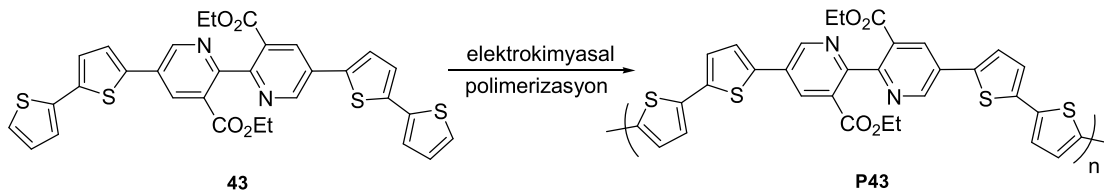
Bakır iyonlarının, insan vücudunda en bol bulunan üçüncü geçiş metali olduğu, çeşitli biyolojik işlemlerde önemli roller aldığı (20 kadar önemli enzim ve birçok protein bakır iyonlarını elektron taşıma, oksijen taşıma gibi çeşitli işlemlerde kofaktör ve redoks tepkimelerinde katalizör olarak kullanmaktadır), hücre içinde reaktif oksijen türlerinin (ROT) oluşumunu katalizlediği ve Prion, Menkes ve Wilson gibi ciddi hastalıklarla ilişkilendirildiği düşünülürse bistiyofen esterin **43** Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça seçici ve duyarlı çift kanallı bir moleküler algılayıcı olarak işlev görebilmesi daha da önemli bir hal almaktadır. Ayrıca, oldukça geniş kullanım alanı olması münasebetiyle bakır iyonu çevre için önemli bir kirletici maddedir. İçme suyundaki bakır derişimi için sınırın yaklaşık olarak $20 \mu\text{M}$ (Amerikan Çevre Koruma Örgütü tarafından belirlenen miktar) olduğu düşünülürse, bistiyofen esterin **43** $0,66 \mu\text{M}$ gibi oldukça düşük bakır derişimini dahi tayin edebildiği ayrıca vurgulanmalıdır.

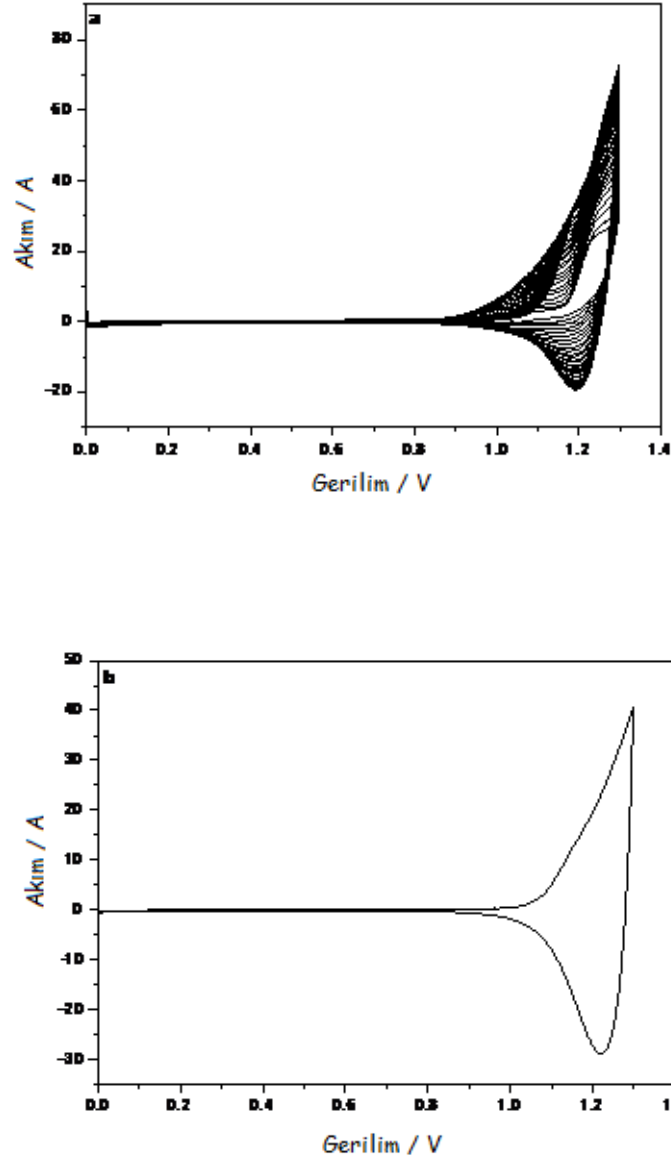
Öte yandan bistiyofen esterin **43** redoks davranımı döngülü voltametre yardımı ile incelenmiş ve bileşiğin **43** 1,2 V civarında tersinir olmayan bir yükseltgenme piki verdiği not edilmiştir (Şekil 31). Burada bistiyofen estere **43** ait redoks pikinin (1,2 V) beklendiği gibi, ditiyofen esterden **39** (1,7 V) küçük ve BisEDOT esterden **42** (0,9 V) ise daha büyük olduğu kayda değer bir durum olup öngörülerimiz ile uyumludur.



Şekil 31. Bistiyofen esterinin **43** ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 100 mV/s, Pt disk çalışma elektrodu).

Daha sonra ise bileşiğin **43** elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilmesi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla esterinin **43** elektrolizi denenmiş ve her döngü ile birlikte akım şiddetinde artmaların olduğu bunun yanı sıra elektrot yüzeyinde polimer filminin **P43** oluştuğu ve elektrotun polimer filmi ile kaplandığı gözlenmiştir (Şekil 32a). Bu şekilde elde edilen polimer filminin **P43** monomersiz ortamda redoks davranımını Şekil 32b’de verilmiştir.



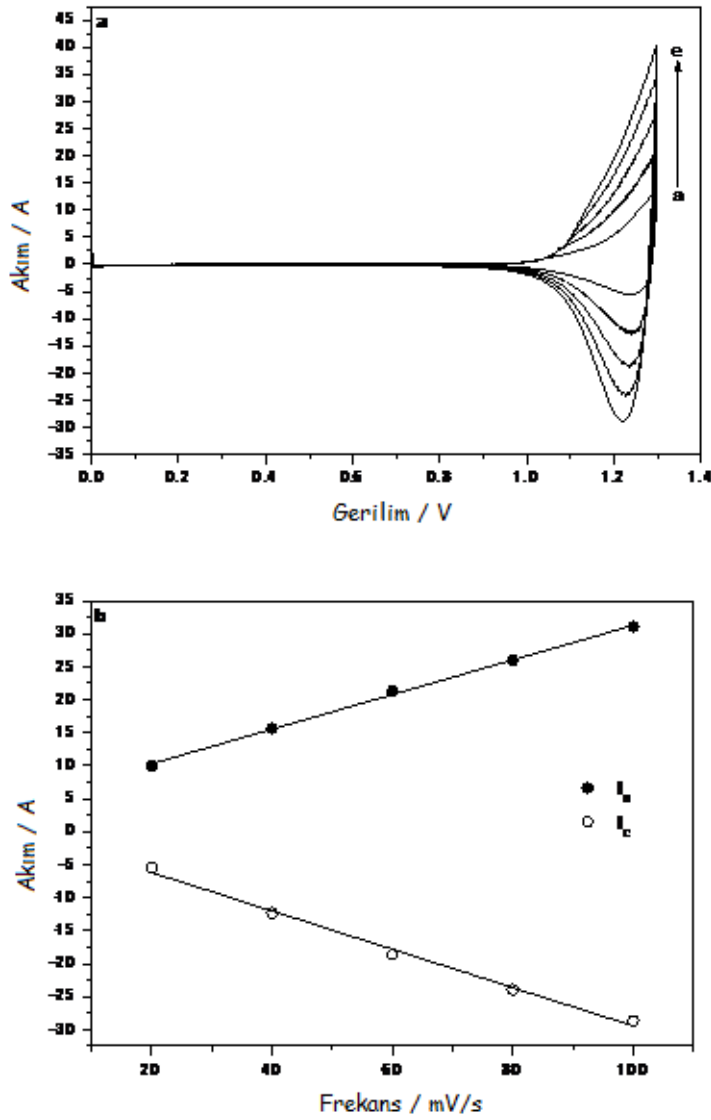


Şekil 32. a) Bistiyofen esterinin **43** ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu süresince kaydedilen döngülü voltamogramı. b) Polimerin **P43** inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 100 mV/s, Pt disk çalışma elektrodu).

Bu aşamada **39** yapısından **42** yapısına geçilmek suretiyle her ne kadar yükseltgenme potansiyelinde arzu edilen iyileştirmeler yapılabilmişse dahi tüm denemelerimize rağmen oksidatif polimerizasyon işlemi üzerinden arzu edilen makromoleküler (polimerik) yapıya geçişin mümkün olmadığı hatırlanmalıdır. Ancak bununla birlikte V-A-V formatında

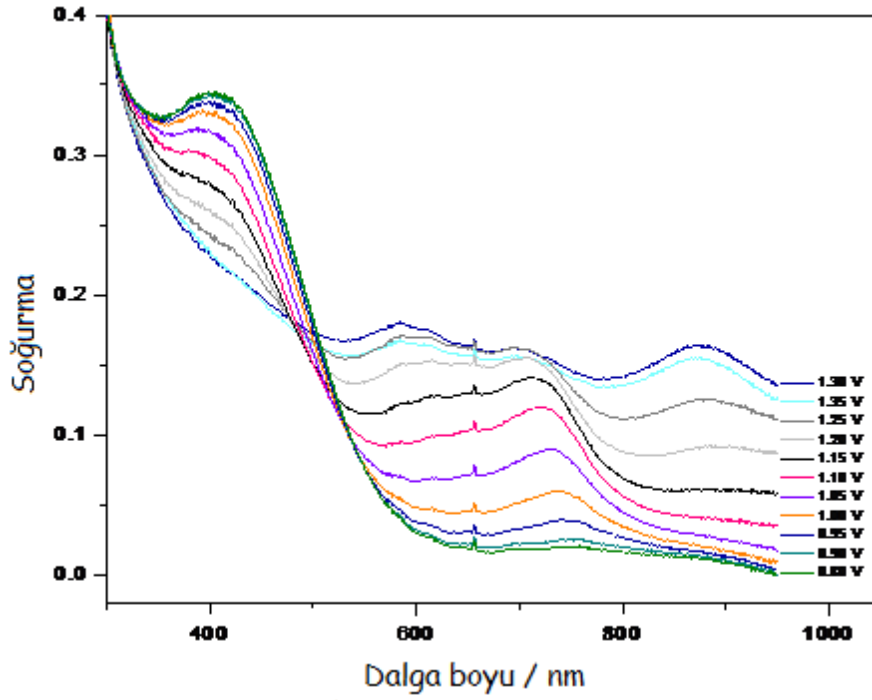
tasarlanmış olan ve A- birim olarak piridin halkalarını içeren yapılar; 39, 42 ve 43, kıyaslandığında tiyofen veya EDOT yerine bistiyofer birimlerinin yapıya eklenmesi ile arzu edildiği gibi hem yükseltgenme potansiyelinin kısmen düşürülebildiği hem de yükseltgen polimerleşme işleminin kolayca işler bir hal aldığı tespit edilmiştir.

Elde edilen polimer filminin P43 çeşitli tarama hızlarına karşı davranımı da incelenmiş ve film üzerinden geçen akım şiddetinin tarama hızı ile doğru orantılı bir şekilde arttığı not edilmiştir (Şekil 33).



Şekil 33. Polimerin P43 inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/CH₃CN elektrolit çözeltisinde a) çeşitli tarama hızlarında kaydedilen döngülü voltamogramı. b) anodik ve katodik akım değerleri ve tarama hızı ilişkisi.

Polimer **P43** ile ilgili son olarak polimer filminin elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Polimerin spektroeletrokimyasal özellikleri katkılandırma (doping) neticesinde soğurma spektrumunda meydana gelen değişiklikler kaydedilmek suretiyle tespit edilmiştir. (Şekil 34).



Şekil 34. İndiyum kalay oksit (ITO) elektrot yüzeyine kaplanmış polimer filminin **P43** 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisi içerisinde çeşitli potansiyellerde kaydedilen soğurma spektrumları (spektroeletrokimyasal davranımı), elektrokromik olarak anahtarlanması.

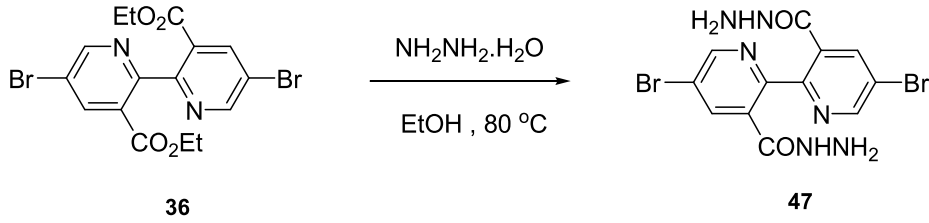
Bundan sonraki kısımda piridazin ünitesinin yapıya eklenmesi ile ilgili çalışmalara geçilmiştir.

4.3. Piridazin Tabanlı Yapılara Geçiş

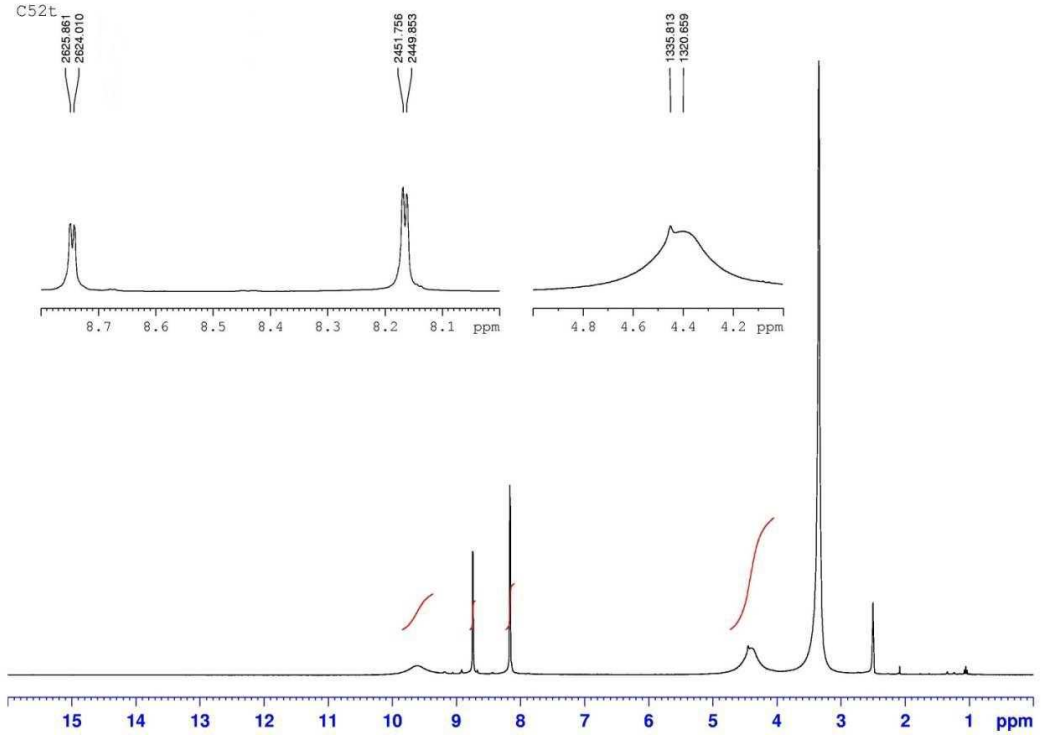
Hedef bileşikteki 1 V- birimlerin, diester **36** yapısıyla bütünleştirilmesiyle elde edilen **39** bileşiğine sonraki aşamada, piridazin biriminin yüklenmesi üzerinde durulmuştur.

Ancak piridazin tabanlı yapılara geçiş yaparken, esterin **39** sentezinin uzun ve zahmetli kademeler üzerinden gerçekleştirildiği göz önüne alınarak, piridazin halkasına geçiş için gerekli tepkime koşullarının tespit edilmesi için model bir bileşik üzerinde çalışılmasının yapılabilirlik açısından daha faydalı olacağı düşünülmüştür. Bu vesileyle, diesterin **36** yapısı **39** bileşiğine kısmen benzediğinden piridazin birimlerinin yükleneceği tepkime kademesi için oldukça uygun bir model bileşik olacaktır. Bu nedenle ilgili tepkime koşullarının tespiti için diester **36** model bileşik olarak seçilmiştir.

Diester **36**, etanol içerisinde hidrazin hidratın aşırısı ile muamele edilerek ilgili dihidrazit bileşiği **47** elde edilmiştir.

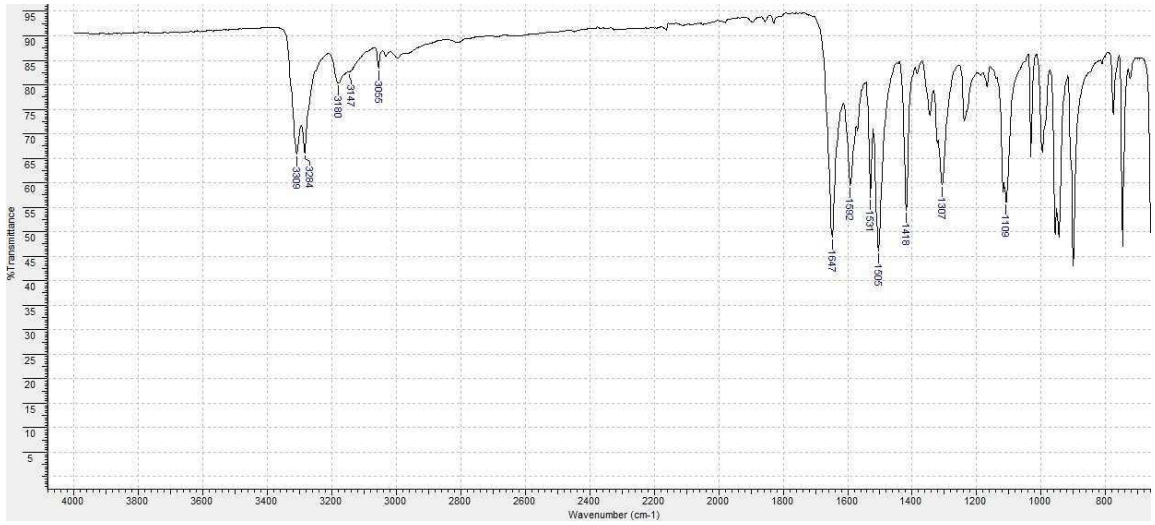


Dihidrazitin **47** ¹H NMR spektrumu (Şekil 35) incelendiğinde piridin halkasındaki protonların 8,74 ve 8,16 ppm de ikili (i, J= 1,8 Hz) olarak, –NH protonlarının ise 9,60 (gt, 1H) ve 4,50 (gt, 2H) ppm de genişlemiş tekliler şeklinde sinyal verdiği gözlenmiştir.



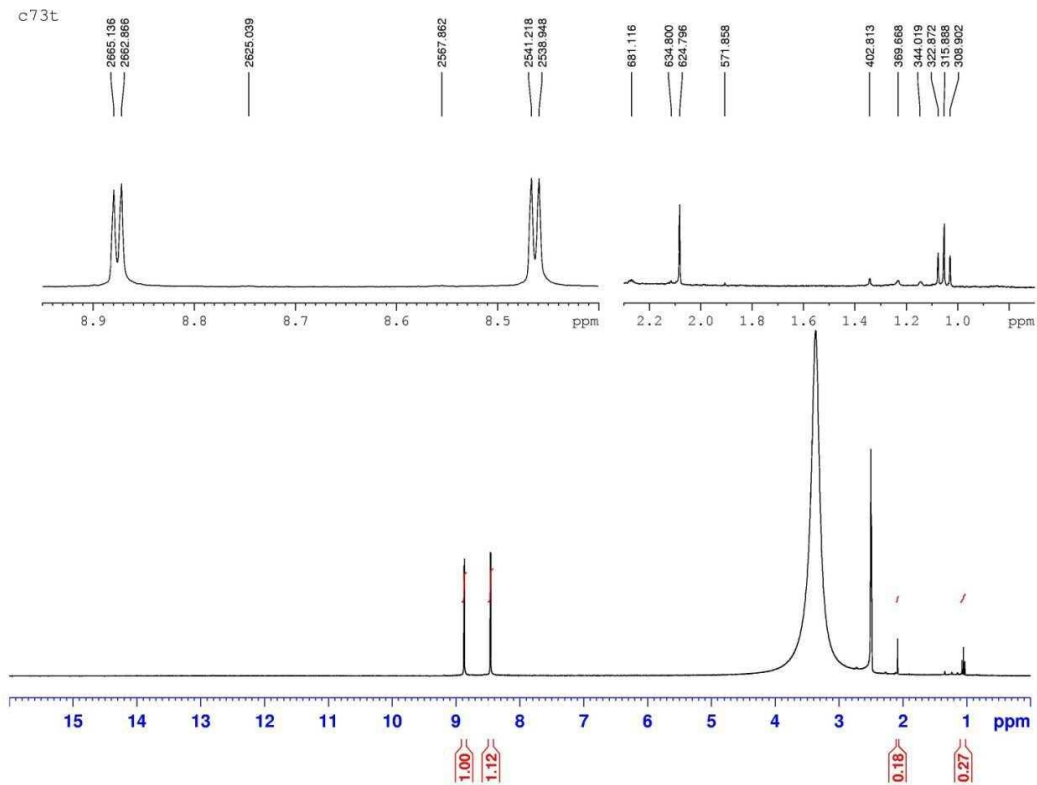
Şekil 35. Dihidrazitin 47 ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆).

Ayrıca, FTIR spektrumu (Şekil 36) da yapı ile uyum içerisindedir.



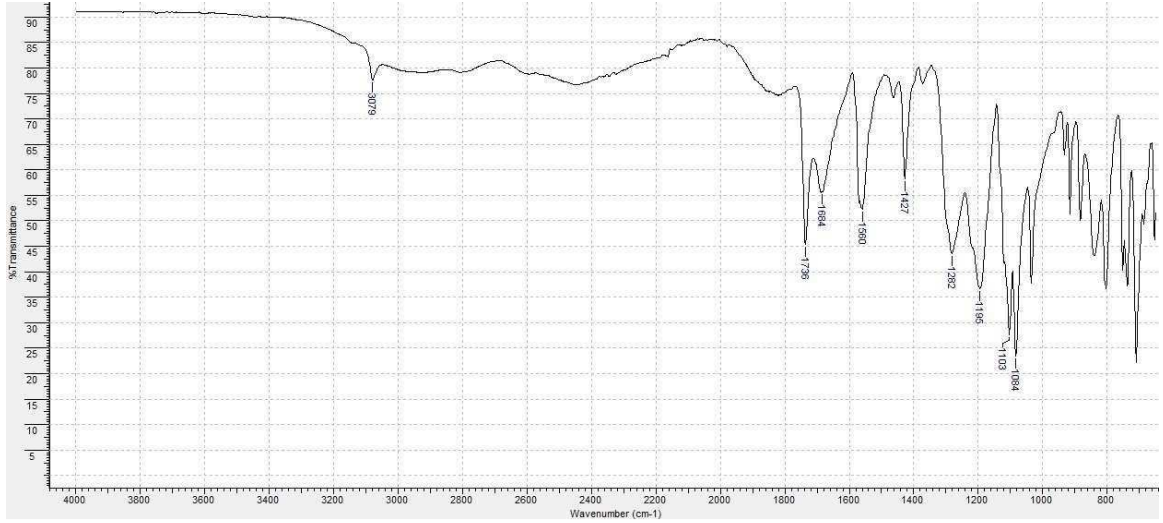
Şekil 36. Dihidrazitin 47 FTIR spektrumu.

Tüm denemelerimize rağmen, diesterin **36** (etanol içerisinde hidrazin hidratin aşırısı ile uzun süre ve/veya etanol içerisinde ısıtma vb şekilde etkileştirilmiş olmasına rağmen) halka kapanması üzerinden ilgili piridazin **48** bileşiğine tek kademede maalesef dönüştürülemediği ve hidrazitin **47** hiçbir değişime uğramadan yapısını koruduğu gözlenmiştir. Ancak, dihidrazitin **47** asidik ortamda (2N HCl) ısıtılması neticesinde yapısının değiştiği tespit edilmiştir (Jones, 1956). Elde edilen ürünün yapısı spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Elde edilen bileşiğin **48** ^1H NMR spektrumu (Şekil 37) dihidrazitin **47** spektrumu ile kıyaslandığında; piridin halkasına ait protonların 8,74 (i, J= 1,5 Hz, 1H) ve 8,16 (i, J= 1,5 Hz, 1H) ppm den 8,87 (i, J= 2,3 Hz, 1H), 8,46 (i, J= 2,3 Hz, 1H) ppm e kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca, dihidrazitin **47** ^1H NMR spektrumundaki –NH protonlarına ait genişlemiş teklilerin artık net olarak gözlenmediği önemle not edilmiştir.



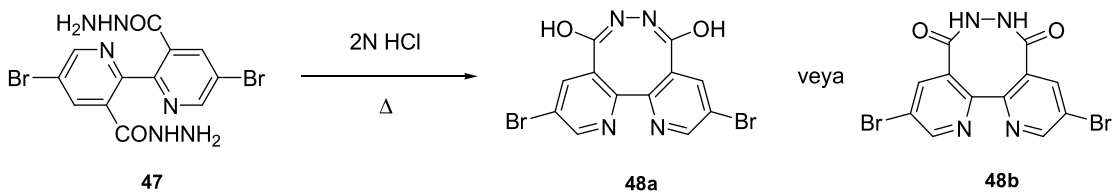
Şekil 37. Bileşiğin **48** ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6).

Diğer yandan dihidrazitin **47** FTIR spektrumu (Şekil 36) ile kıyaslandığında ürünün FTIR spektrumunda (Şekil 38) 3309, 3284 ve 3180 cm^{-1} deki piklerin ($-\text{NH}$ pikleri) üründe bulunmadığı tespit edilmiştir.



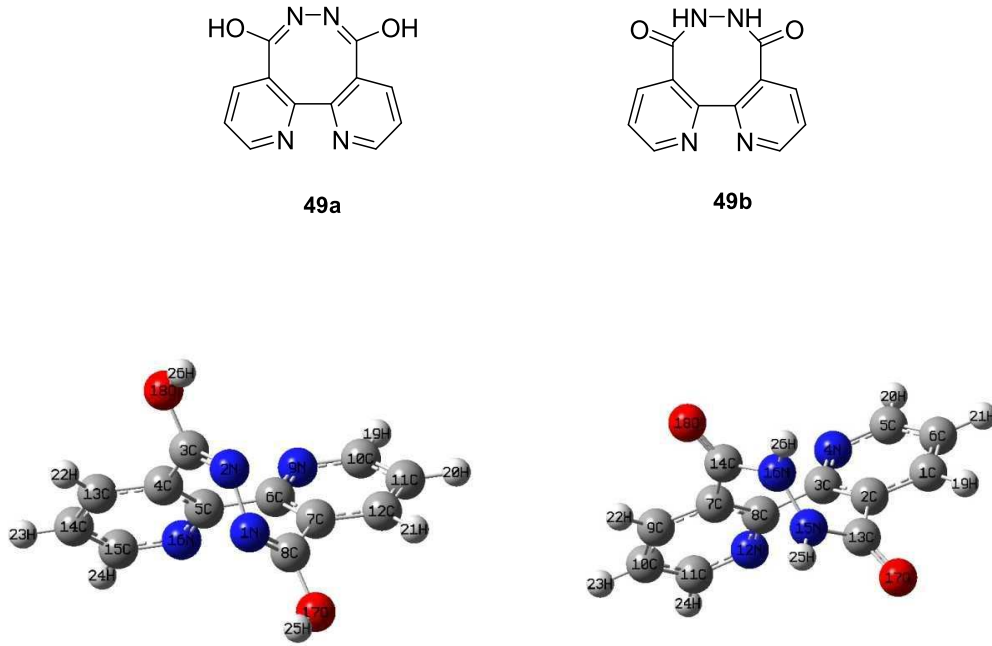
Şekil 38. Bileşiğin **48** FTIR spektrumu.

Spektroskopik incelemeler neticesinde dihidrazitin **47** nihayet, halka kapanması ürününe dönüştüğü ve ilgili dibromo piridazin yapısının **48** bu şekilde elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

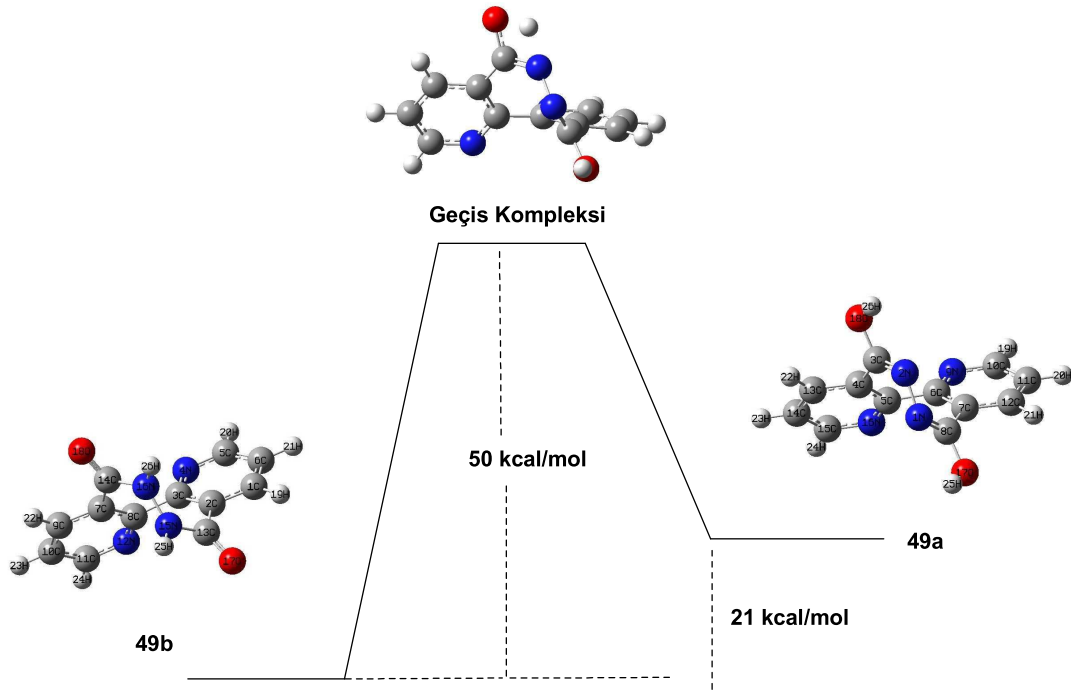


Dibromo piridazin **48** için, **48a** ve **48b** olmak üzere iki alternatif yapı düşünülebilir. Bu yapılardan ilki tamamen konjuge bir sistem (enol formu) iken (**48a**) diğer izomerde (**48b**, keto formu) tam konjugasyon söz konusu değildir. Ancak, yapılan spektroskopik analizler (^1H NMR ve FTIR verileri) yapının daha çok keton formunda (**48b**) olduğunu göstermektedir.

Diğer yandan, bromlar yerine hidrojen atomlarının bulunduğu **49** yapısı ile gerçekleştirilen geometri iyileştirmesi (Şekil 39) ve enerji düzeyine ilişkin teorik hesaplamalar keto şeklinden enol şekline geçiş için gerekli etkinleştirme enerjisinin oldukça yüksek (50 kcal/mol) olduğuna ve ısıl olarak keto şeklin **49b** enolden **49a** (21 kcal/mol) daha kararlı olduğuna işaret etmektedir (Şekil 39).



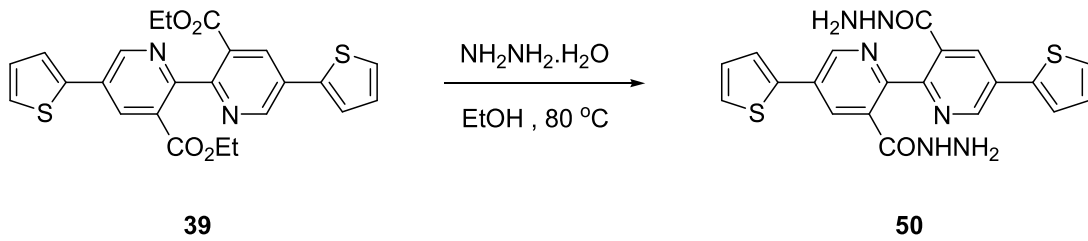
Şekil 39. Geometri iyileştirmesi neticesinde elde edilen **49a** (solda) ve **49b** (sağda) yapıları. (B3LYP/G-31G(d) düzeyinde)



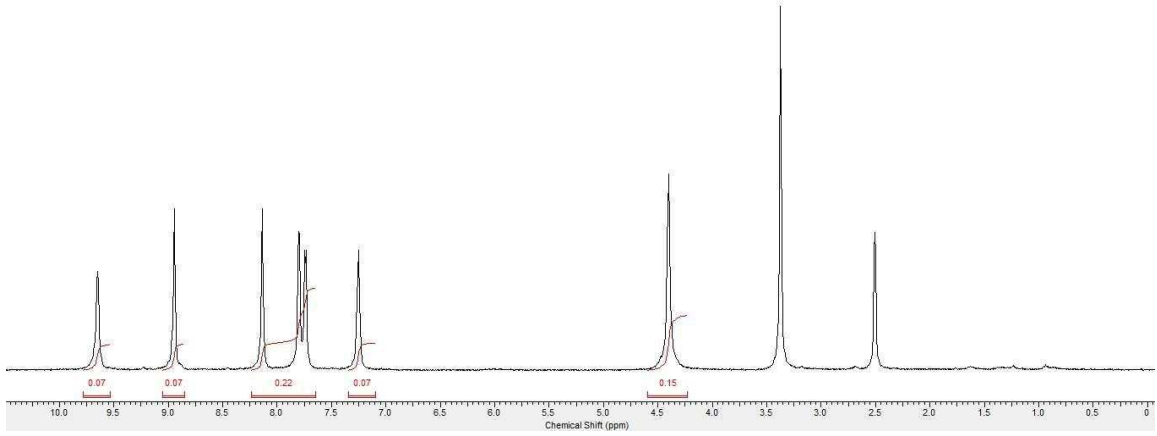
Şekil 40. Bileşik **49** için varsayılan keto-enol dengesi için enerji düzeyi diyagramı. (B3LYP/G-31G(d) düzeyinde)

Bu sonuçlar daha konjuge olan enol yapısının **49a** 8π - elektron sistemine sahip olması dolayısıyla antiaromatik karakter taşıyabileceği göz önüne alındığında oldukça gerçekçi görünmektedir. Ayrıca benzer yapıdaki luminolde (**19**) keton formunun oldukça kararlı olduğu hatırlanmalıdır.

Piridazin halkasının ditiyofen ester **39** yapısına bağlanması amacıyla yukarıda model bileşik **36** ile belirlenen tepkime koşullarının aynen uygulanmasına geçilmiştir. Bu amaçla, ditiyofen ester **39** önce hidrazin hidratın aşırısı ile etanol içerisinde etkileştirilmiş ve ilgili dihidrazit **50** elde edilmiştir.

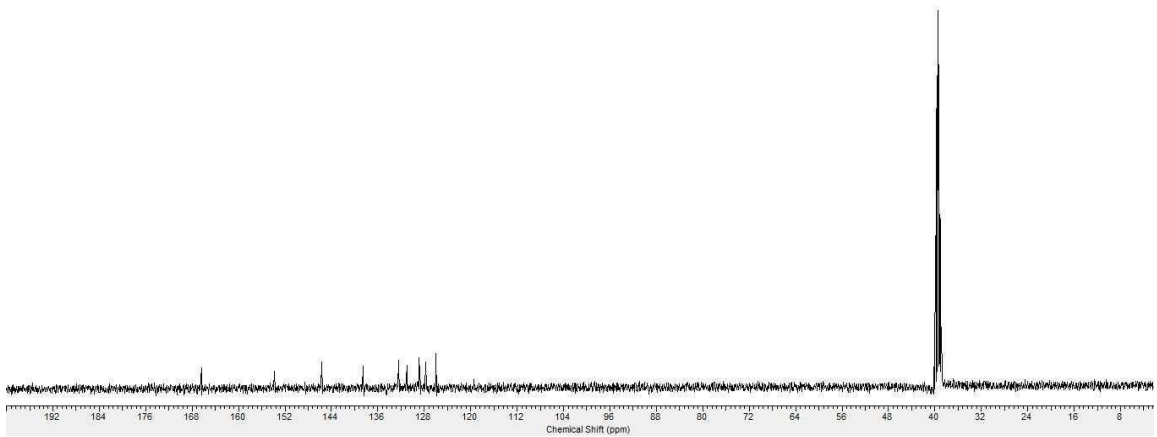


Dihidrazitin **50** ^1H NMR spektrumu Şekil 41’ de verilmiştir. Yapıda beklendiği üzere yedi farklı proton sinyali gözlenmiştir; amit protonlarının 9,65 (gt, 1H, -NH), piridin halkasına ait protonların 8,95 (gt, 1H) ve 8,14 (gt, 1H), tiyofen halkasına ait protonların ise 7,80 (gt, 1H), 7,74 (i, J=4 Hz, 1H), 7,25 (gt, 1H) ve 4,40 (gt, 2H, -NH₂) ppm de sinyal verdiği not edilmiştir.



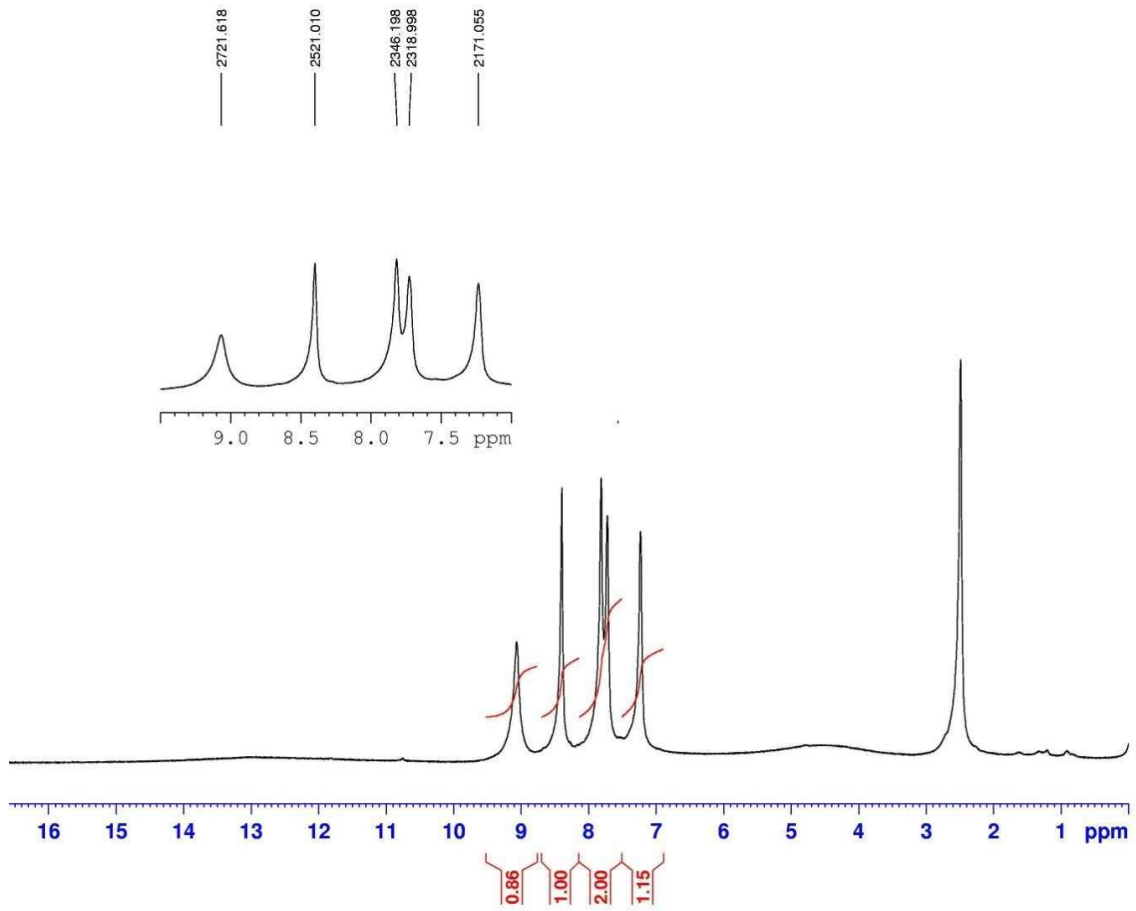
Şekil 41. Dihidrazitin **50** ^1H NMR Spektrumu (DMSO-d₆).

Dihidrazitin **50** ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 42) ise 166,3; 153,7; 145,6; 138,5; 132,3; 131,0; 128,9; 128,7; 127,7 ve 125,9 ppm de olmak üzere toplam on karbon sinyali gözlenmiştir.



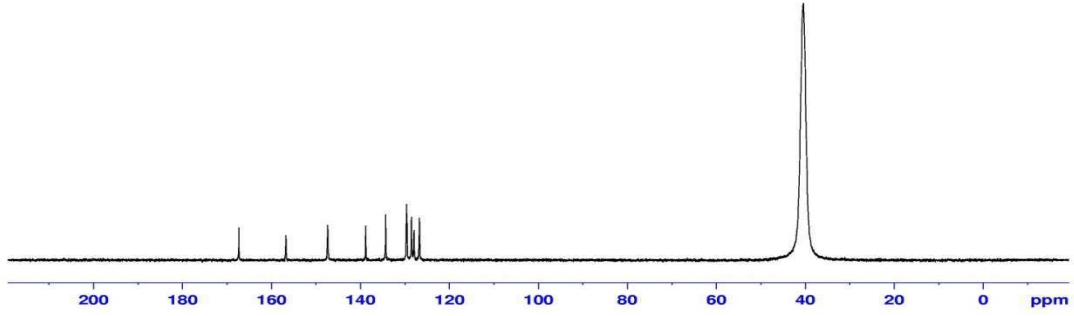
Şekil 42. Dihidrazitin **50** ^{13}C NMR Spektrumu (DMSO-d₆).

Elde edilen dihidrazit **50** asit varlığında doğrudan hidroliz edilmiş ve bu tepkimeler dizisi neticesinde krem renginde katı (e.n: 258-260 °C, bozularak) bir ürün **51** %55 verimle elde edilebilmiştir. Bileşiğin **51** ^1H NMR spektrumu incelendiğinde yapıda genişlemiş tekli şeklinde 9,07; 8,40; 7,82; 7,72 ve 7,23 ppm de rezonans olan beş farklı aromatik hidrojen sinyalinin olduğu not edilmiştir (Şekil 43). Başlangıç bileşiğinde **50** yedi farklı hidrojen sinyali olduğu göz önüne alınırsa yapının tamamen farklı bir hal aldığı kuşku götürmez bir gerçektir.



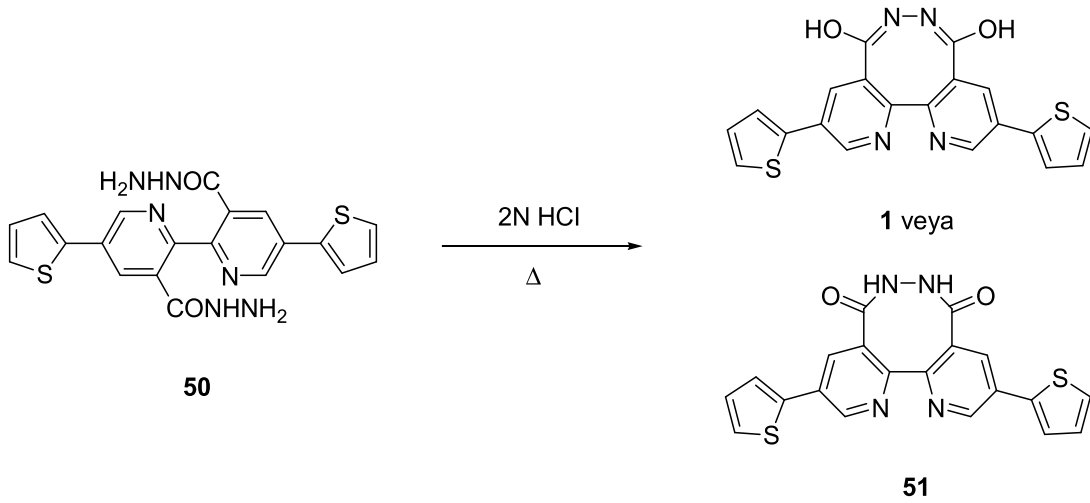
Şekil 43. Bileşiğin **51** ^1H NMR Spektrumu (DMSO-d_6).

Bileşiğin **51** 167,2; 156,7; 147,3; 138,7; 134,2; 133,9; 129,5; 128,4; 127,9 ve 126,7 ppm de rezonans olmuş toplam on karbon sinyalinden oluşan ^{13}C NMR spektrumu Şekil 44’ da verilmiştir.

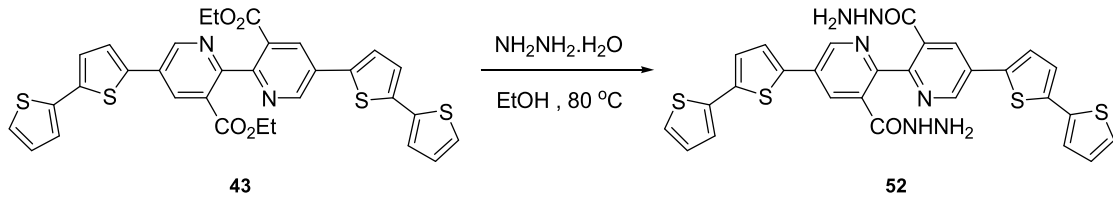


Şekil 44. Bileşiğin **51** ^{13}C NMR Spektrumu (DMSO- d_6).

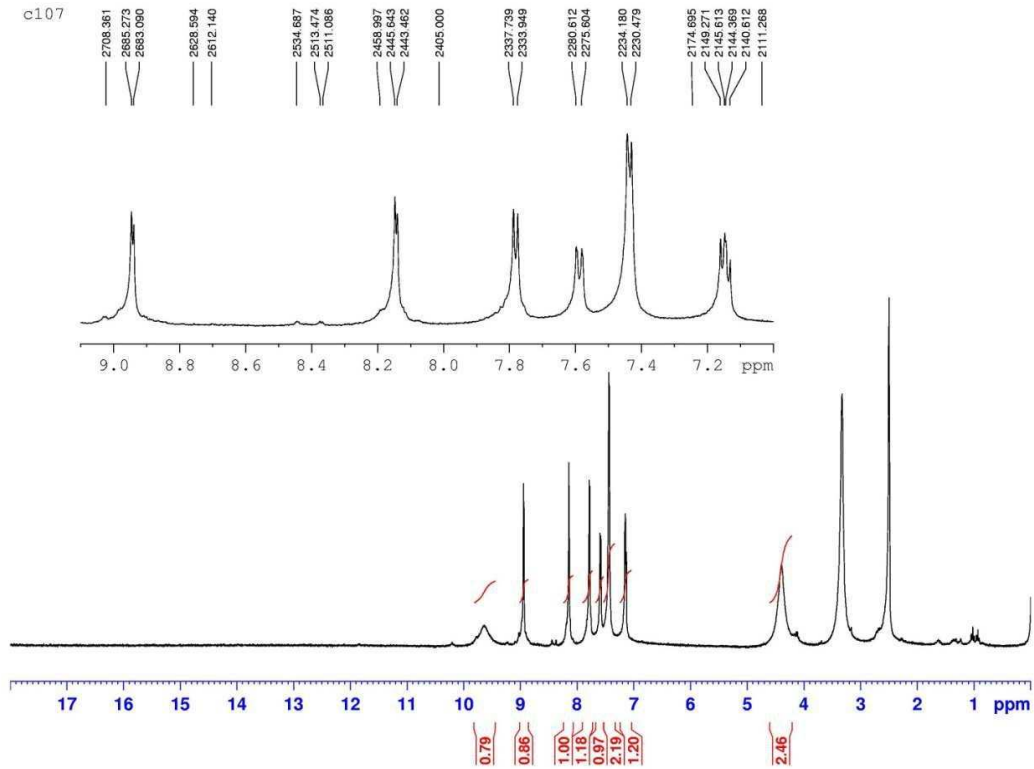
Elde edilen spektroskopik veriler bileşiğin yapısının hedef bileşikten **1** ziyade **51** yapısında olduğuna işaret etmektedir.



Bistiyofen esterin **43** de benzer tepkimeler üzerinden önce ilgili dihidrazite **52** ve sonra ise piridazin türevine **53** çevrilmesi üzerinde durulmuştur. Bu maksatla bistiyofen ester **43** hidrazin hidratin aşırısı ile muamele edilmiş ve ilgili dihidrazit **52** elde edilmiştir.

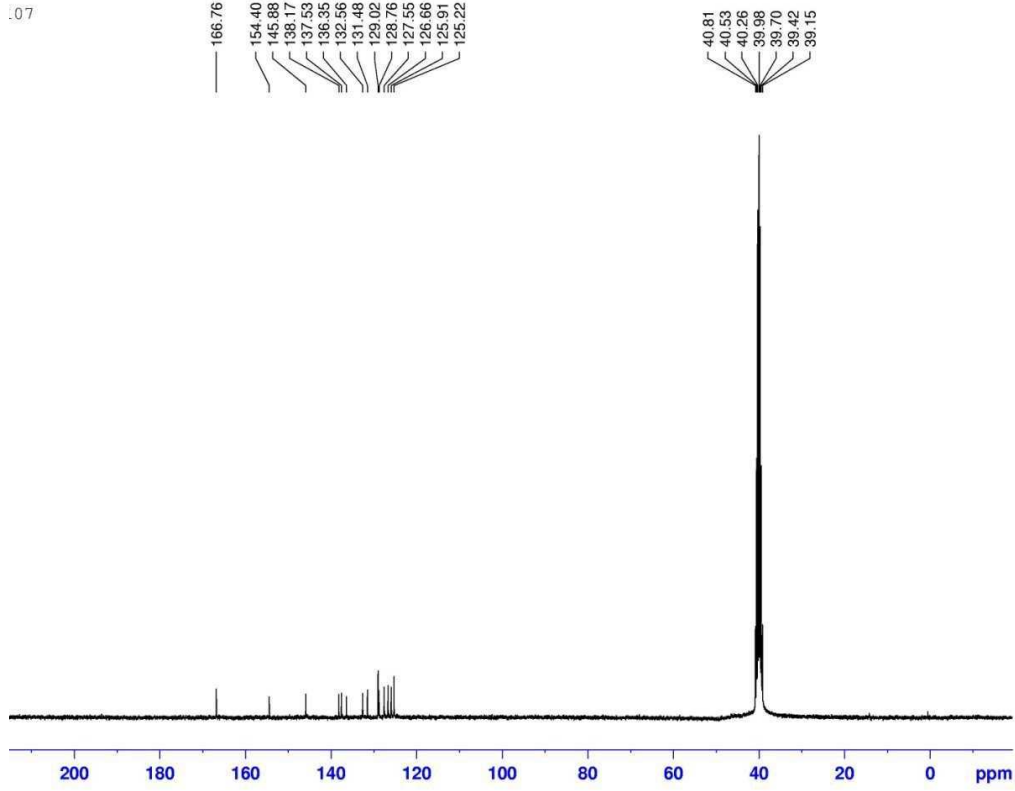


Bileşiğin **52** ^1H NMR spektrumu (Şekil 45) incelendiğinde piridin halkasına ait protonların 8,94 ve 8,14 ppm de ikili (i, $J= 2,2$ Hz, 1H), tiyofen halkasına ait hidrojenlerin 7,78 (i, $J= 3,8$ Hz, 1H), 7,59 (i, $J= 5,0$ Hz, 1H), 7,45-7,43 (ç, 2H), 7,15 (ii, $J= 5,0-3,8$ Hz, 1H) ppm de ve azota bağlı hidrojenlerin ise 9,60 (gt, 1H) ve 4,40 (gt, 2H) ppm de sinyal verdiği kaydedilmiştir.



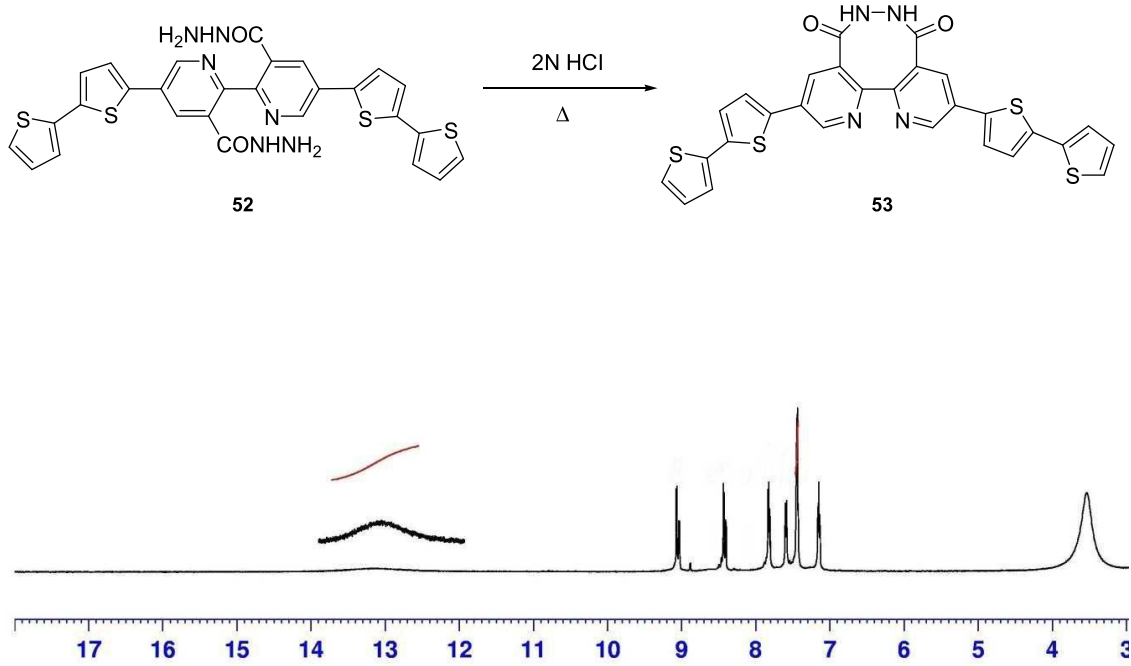
Şekil 45. Bistiyofen dihidrazitin **52** ^1H NMR Spektrumu (DMSO- d_6)

Bistiyofen dihidrazitin **52** ^{13}C NMR spektrumunda ise 166,7; 154,4; 145,8; 138,1; 137,5; 136,3; 132,5; 131,4; 129,0; 128,7; 127,5; 126,6; 125,9 ve 125,2 ppm de olmak üzere toplam on dört sp^2 karbon sinyali gözlenmektedir (Şekil 46).



Şekil 46. Bistiyofen dihidrazitin **52** ^{13}C NMR Spektrumu (DMSO- d_6).

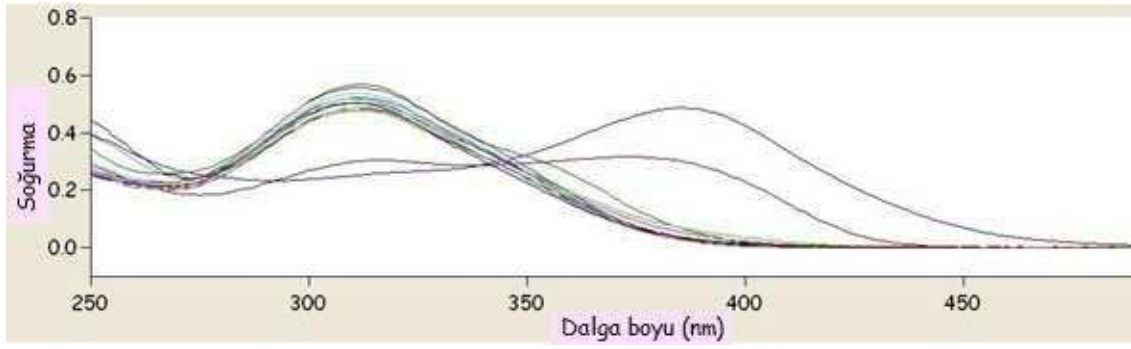
Elde edilen dihidrazit **52** asit varlığında doğrudan hidroliz edilmiş ve bu tepkimeler dizisi neticesinde pridazin **53** %55 verimle izole edilebilmiştir. Bileşiğin **53** ^1H NMR spektrumu incelendiğinde piridin protonlarının 9,07 (i, $J= 2,3$ Hz, 1H) ve 8,46 (i, $J= 2,3$ Hz, 1H) ppm de ikili, tiyofen protonlarının ise 7,88-7,80 (ç, 1H), 7,60-7,58 (ç, 1H), 7,45-7,43 (ç, 2H) ve 7,16-7,14 (ç, 1H) ppm aralığında çoklu olarak rezonans olduğu not edilmiştir (Şekil 47).



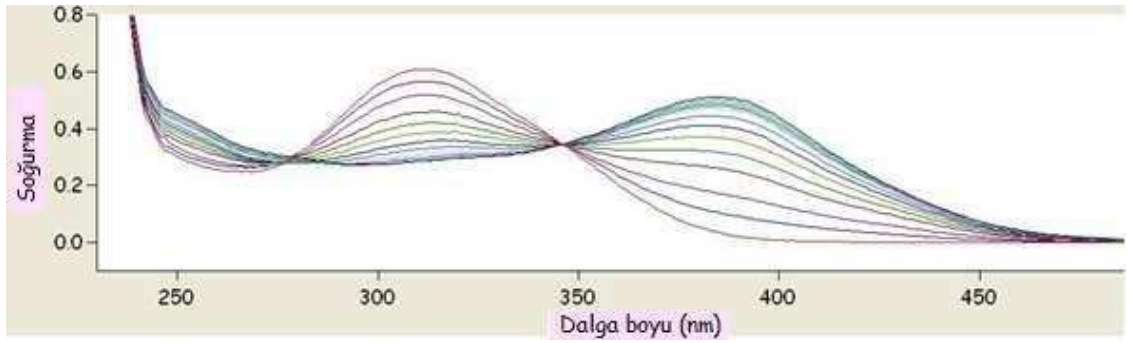
Şekil 47. Bistiyofen piridazinin **53** ^1H NMR Spektrumu (DMSO- d_6).

4.3.1. Foto Fiziksel Özellikler

Ditiyofen piridazinin **1** foto fiziksel özellikleri aydınlatılmış ve öncelikle bileşiğin **1** moleküler algılayıcı olarak işlev görüp göremeyeceği tespit edilmiştir. Yapının ditiyofen ester **39** ile oldukça benzer sonuçlar verdiği görülmüştür. Örneğin, spektrofotometrik titrasyon yöntemi kullanılarak çeşitli metal iyonları ile etkileştirildiğinde bileşiğin **1**; Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile titrasyon neticesinde soğurma spektrumunda herhangi belirgin bir değişimin olmadığı (Ni^{2+} iyonlarının bileşiğin **1** soğurma şiddeti ve λ_{max} üzerine hafif bir etkide bulunduğu not edilmelidir) (Şekil 48), ancak Cu^{2+} iyonları ile titrasyonu neticesinde iyon derişimi ile doğru orantılı bir şekilde soğurma spektrumunda belirgin değişikliklerin meydana geldiği (soğurma bandının genişleyerek UV bölgeden görünür bölgeye doğru kaydığı, kırmızıya- batokromik-kayma), ve dolayısı ile ditiyofen piridazinin **1** Cu^{2+} iyonlarına karşı duyarlı olduğu önemle not edilmiştir (Şekil 49).

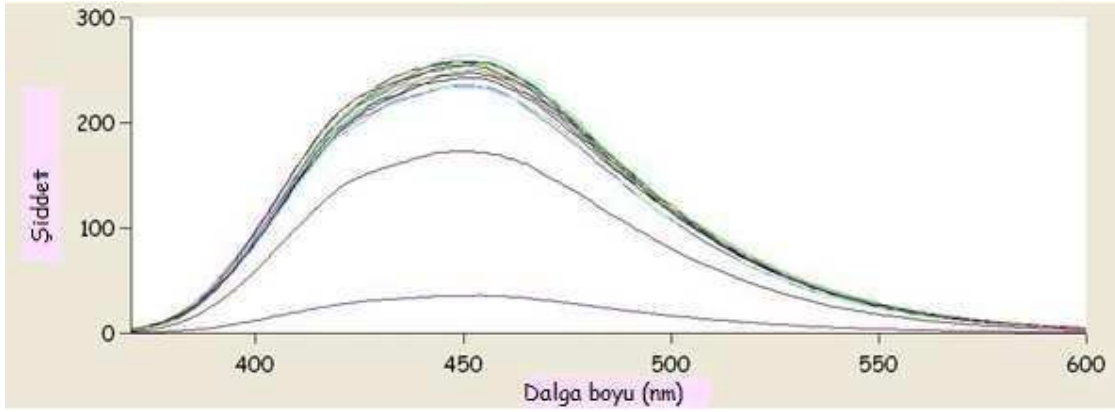


Şekil 48. Ditiyofen piridazinin **51 (1)** eşit derişimdeki (6,66 μM) çeşitli metal iyonları (Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+}) varlığında (1 eşd) kaydedilen soğurma spektrumları (CH_3CN).

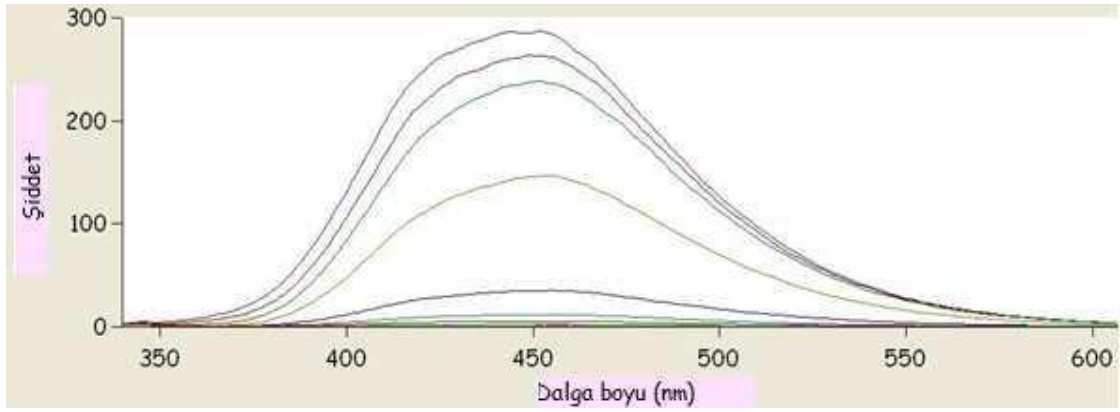


Şekil 49. Ditiyofen piridazinin **1** (10 μM) Cu^{2+} iyonları (aşağıdan yukarıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1 ve 1,2 eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH_3CN).

Öte yandan yine benzer şekilde ditiyofen piridazinin **1** yayınmasının Cu^{2+} (ve kısmen de Ni^{2+}) iyonlarına karşı (derişim ile ters orantılı bir şekilde) oldukça duyarlı olduğu önemle not edilmelidir (Şekil 50-51).



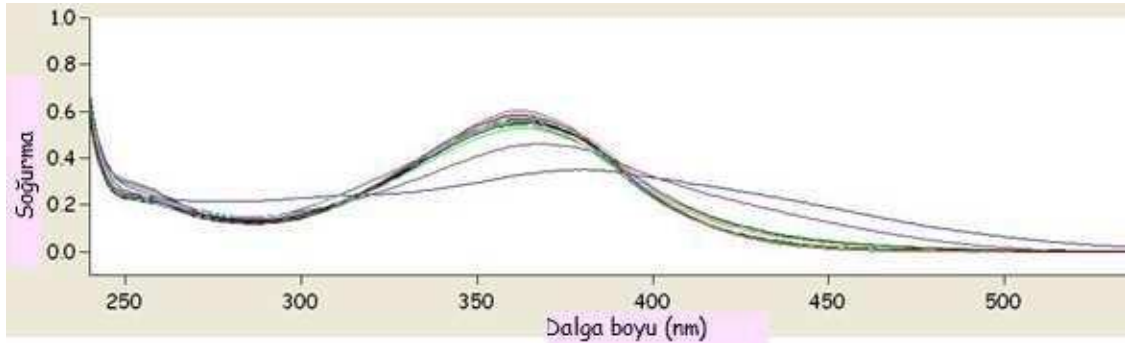
Şekil 50. Ditiyofen piridazinin **1** eşit derişimdeki ($3,33 \mu\text{M}$) çeşitli metal iyonları (yukarıdan aşağıya Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+}) varlığında (1 eşd) kaydedilen emisyon spektrumları (CH_3CN).



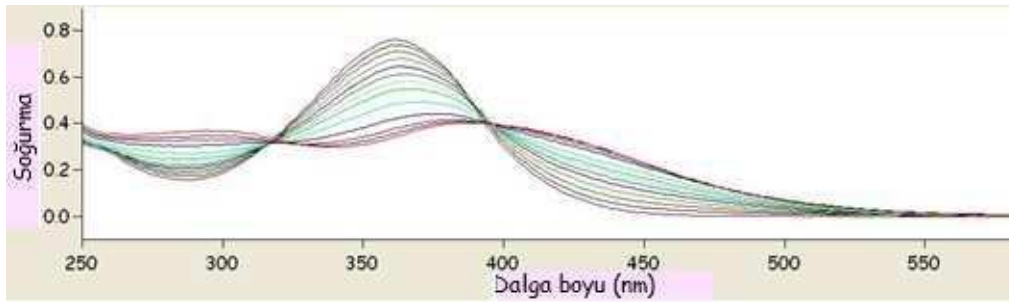
Şekil 51. Ditiyofen piridazinin **1** ($4,16 \mu\text{M}$) Cu^{2+} iyonları (aşağıdan yukarıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1 ve 1,2) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH_3CN).

Yapılan çalışmalar bistiyofen pridazinin **53** fotofiziksel özelliklerinin ise bistiyofen ester **43** ile oldukça benzerlik gösterdiğine işaret etmektedir. Nitekim, spektrofotometrik titrasyon yöntemi kullanılarak çeşitli metal iyonları ile etkileştirildiğinde bileşiğin **1**; Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile titrasyon neticesinde soğurma spektrumunda herhangi belirgin bir değişimin olmadığı (Ni^{2+} iyonlarının bileşiğin **1** soğurma şiddeti ve λ_{max} üzerine hafif bir etkide bulunduğu not edilmelidir) (Şekil 52), ancak Cu^{2+} iyonları ile titrasyonu neticesinde iyon derişimi ile doğru orantılı bir şekilde

soğurma spektrumunda belirgin değişikliklerin meydana geldiği (soğurma bandının genişleyerek UV bölgeden görünür bölgeye doğru kaydığı, kırmızıya- batokromik-kayma), ve dolayısı ile ditiyofen piridazinin **1** Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça duyarlı olduğu önemle not edilmiştir (Şekil 53).

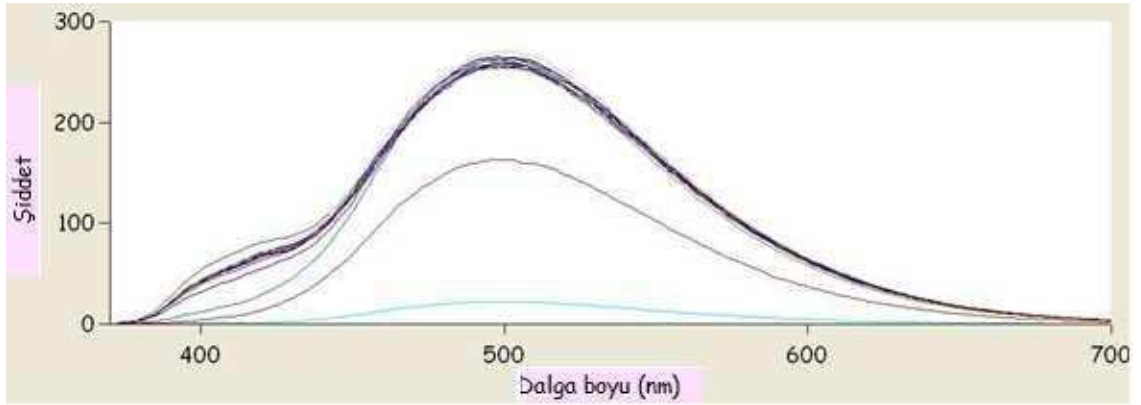


Şekil 52. Bistiyofen piridazin **53** eşit derişimdeki ($4,16 \mu\text{M}$) çeşitli metal iyonları (Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+}) varlığında (1 eşd) kaydedilen soğurma spektrumları (CH_3CN).

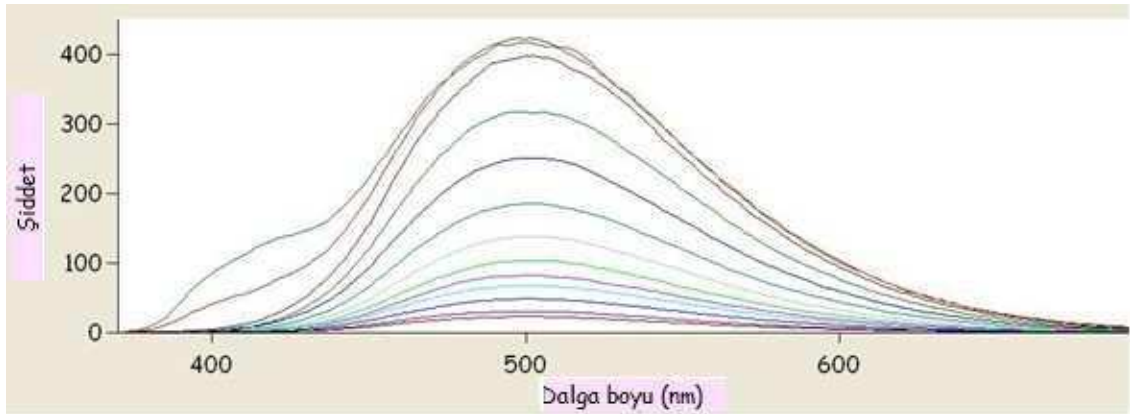


Şekil 53. Bistiyofen piridazin **53** ($5 \mu\text{M}$) Cu^{2+} iyonları (aşağıdan yukarıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,5 ve 2,0 eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH_3CN).

Benzer şekilde bistiyofen piridazin **53** yayınmasının Cu^{2+} (ve kısmen de Ni^{2+}) iyonlarına karşı (derişim ile ters orantılı bir şekilde) oldukça duyarlı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 54-55).



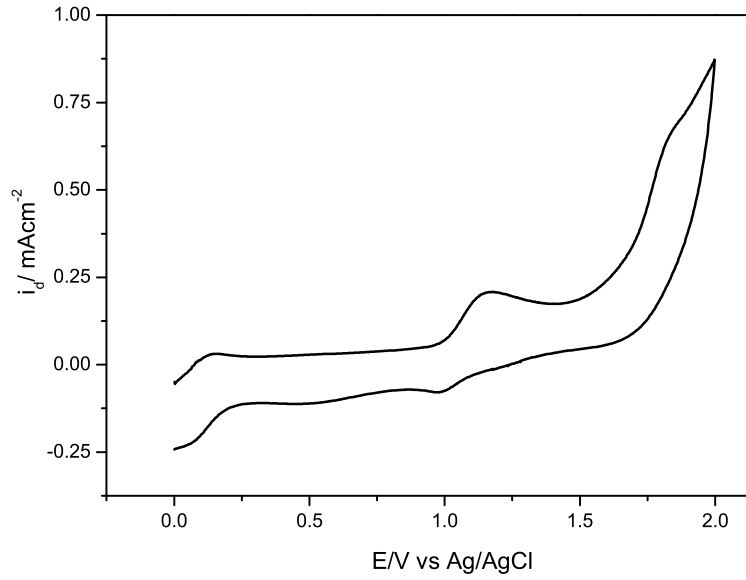
Şekil 54. Bistiyofen piridazin **53** eşit derişimdeki ($0,71 \mu\text{M}$) çeşitli metal iyonları (yukarıdan aşağıya Ag^+ , Li^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+}) varlığında (1 eşd) kaydedilen emisyon spektrumları (CH_3CN).



Şekil 55. Bistiyofen piridazin **53** ($1,42 \mu\text{M}$) Cu^{2+} iyonları (aşağıdan yukarıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,5 ve 2,0 eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH_3CN).

4.4. Polimerizasyon ve Elektrokromik Cihaz Uygulamaları

Çalışmanın son aşamasında elde edilen bileşiklerin **1** (**51**) ve (**53**) polimerleştirilmesi ve özelliklerinin aydınlatılması üzerinde durulmuştur. Bu amaçla ilk olarak ditiyofen piridazin **1** (**51**) redoks davranımı incelenmiştir. Voltamogram, bileşiğin **1** 1,25 V ve 1,80 V civarında iki yükseltgenme pikine sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 56).



Şekil 56. Ditiyofen piridazinin **1 (51)** ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı.

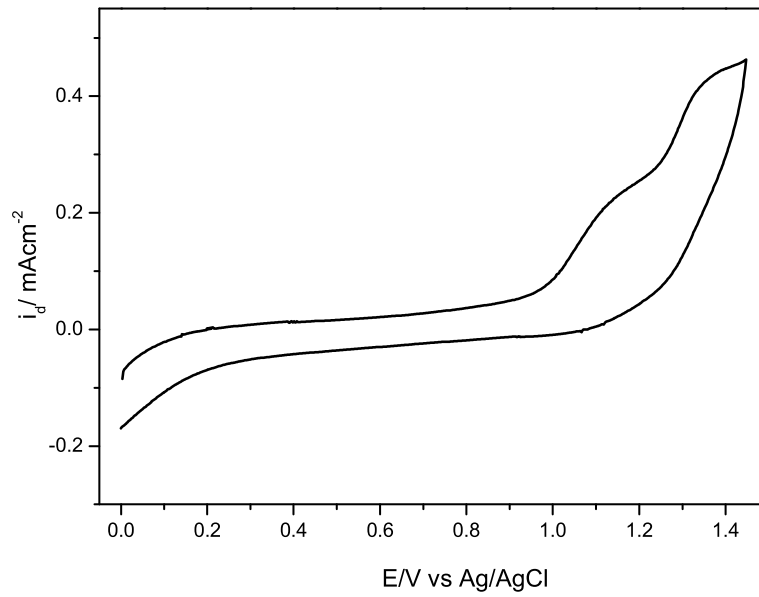
Ancak tüm çaba ve uğraşlarımıza rağmen, ditiyofen piridazinin **1** çeşitli koşullar altında döngülü veya sabit potansiyel elektroliz üzerinden polimerleştirilmesine ilişkin yapılan denemelerimizin tamamı maalesef sonuçsuz kalmıştır. Elektrot yüzeyinde herhangi bir film oluşumu gözlenemediğinden ilgili polimerin **P1** elektrokimyasal yöntemler üzerinden elde edilemeyeceği tespit edilmiştir.



Bu durum, V-A biçiminde tasarlanmış olan bileşikteki **1** elektron bakımından oldukça fakir alıcı piridazin birimleri ile verici tiyofen birimleri arasındaki (güçlü) etkileşimler nedeniyle, yükseltgenme sonucu yapıdan bir elektron ayrılması ile oluşan radikalik yapının

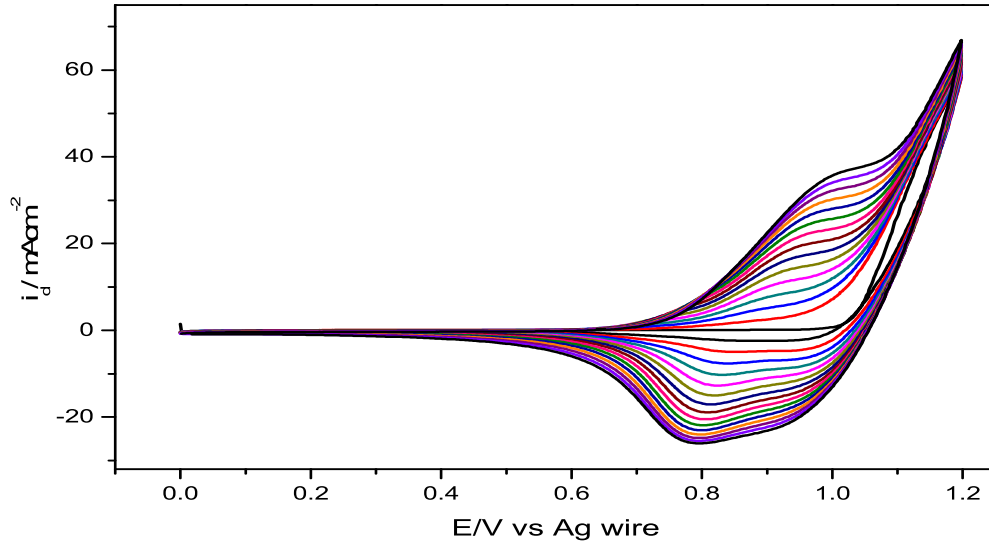
muhtemelen (oldukça kararlı olması münasebetiyle) polimerleşmeyi ve/veya elektrot yüzeyinde film oluşumunu önlediğine işaret etmektedir.

Öte yandan, bistiyoferen piridazinin **53** redoks davranımı döngülü voltametre yardımı ile incelenmiş ve bileşiğin **53** 1,16 V ve 1,37 V civarında tersinir olmayan iki yükseltgenme piki verdiği not edilmiştir (Şekil 57).

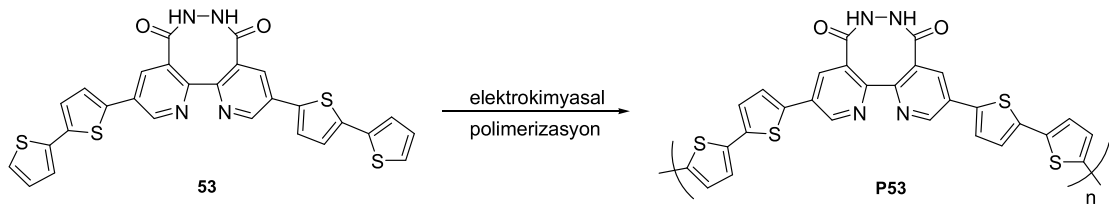


Şekil 57. Bistiyoferen piridazinin **53** (1 mg/mL) inert atmosfer altında ve 0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı.

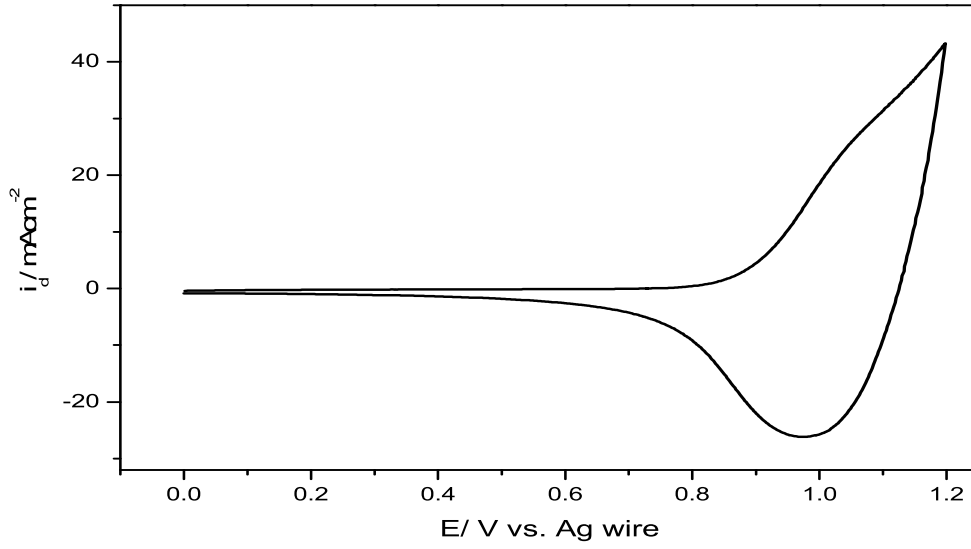
Daha sonra ise bileşiğin **53** elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilmesi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla piridazinin **53** elektrolizi denenmiş ve her döngü ile birlikte akım şiddetinde artmaların olduğu bunun yanı sıra nihayet 15 döngünün ardından elektrot yüzeyinde polimer filminin **P53** oluştuğu ve elektrotun polimer filmi ile kaplandığı gözlenmiştir (Şekil 58).



Şekil 58. Bistiyofen piridazinin **53** (1 mg/mL) inert atmosfer altında ve 0,1 M $\text{LiClO}_4/\text{ACN}-\text{BF}_3\text{OEt}_2$ (%5, v/v) elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu süresince kaydedilen döngülü voltamogramı.

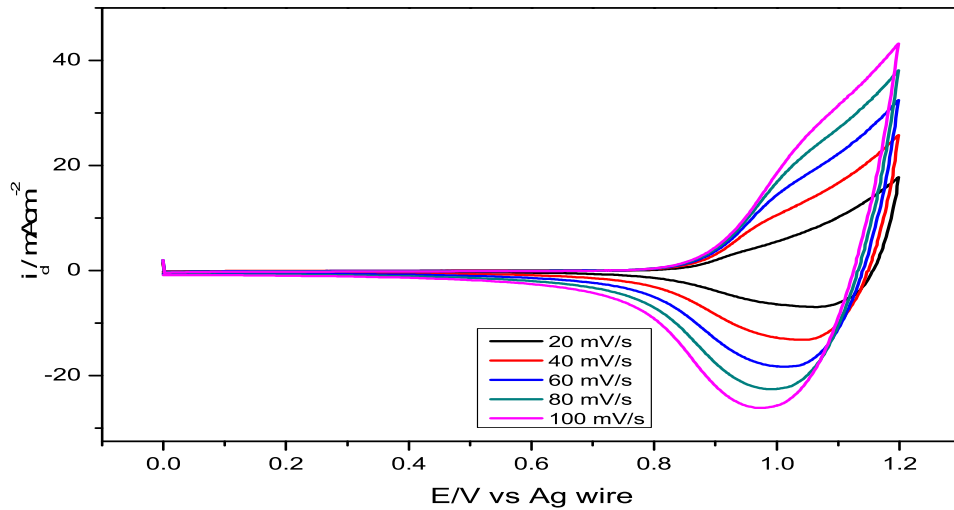


Bu şekilde elde edilen polimer filminin **P53** monomersiz ortamda redoks davranımı Şekil 59’de verilmiştir. Ayrıca polimer filminin **P53** nötral halde kahve renkte olduğu tespit edilmiştir.



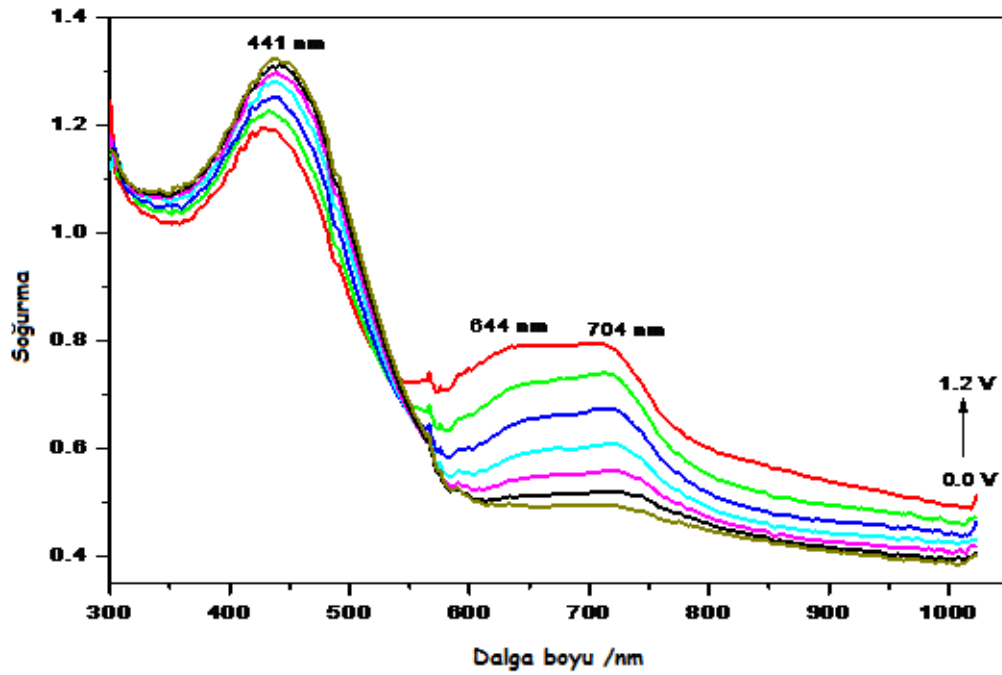
Şekil 59. Polimerin **P53** 0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 100 mV/s).

Elde edilen polimer filminin **P53** çeşitli tarama hızlarına karşı davranımı da incelenmiş ve film üzerinden geçen akım şiddetinin tarama hızı ile doğru orantılı bir şekilde arttığı not edilmiştir (Şekil 60).



Şekil 60. Polimerin **P53** 0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında kaydedilen döngülü voltamogramları.

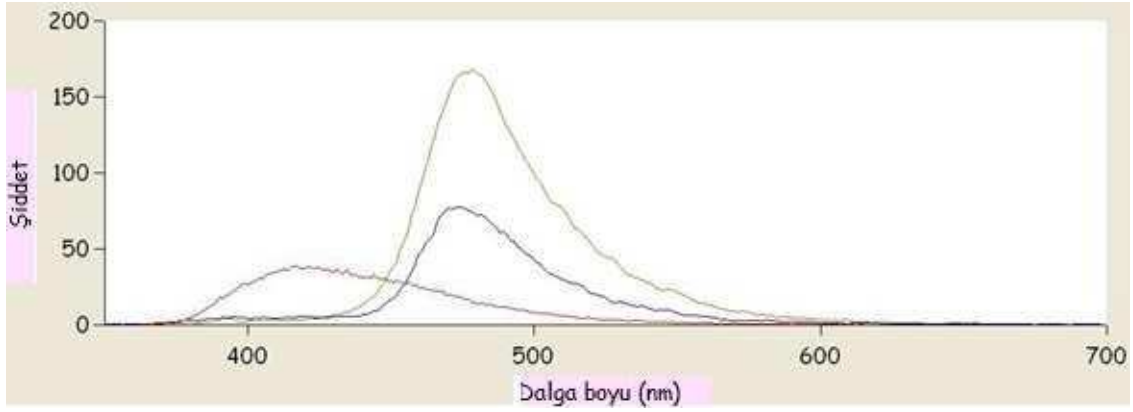
Polimer **P53** ile ilgili son olarak polimer filminin elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Polimerin spektroeletrokimyasal özellikleri katkılandırma (doping) neticesinde soğurma spektrumunda meydana gelen değişiklikler kaydedilmek suretiyle tespit edilmiştir. Çalışmalarımız neticesinde polimer filminin yükseltgenmek suretiyle çoklueletrokromik özellik gösterdiği ve nötral halde kahve renkten yeşil renge anahtarlanabildiği tespit edilmiştir (Şekil 61).



Şekil 61. İndiyum kalay oksit (ITO) elektrot yüzeyine kaplanmış polimer filminin **P53** 0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit çözeltisi içerisinde çeşitli potansiyelerde (0,0-1,2 V) kaydedilen soğurma spektrumları (spektroeletrokimyasal davranımı), elektrokromik olarak anahtarlanması.

4.5. Kimyasal Işıma

Elde edilen bileşiklerin **1 (51)** ve **53** yapısında piridazin ünitesi barındırması vesilesiyle, bu bileşiklerin de benzer koşullarda luminol **19** gibi kimyasal ışıma yapabileceği tasarım aşamasında öngörülmüştü. Nitekim yapılan çalışmalar sonucunda, bileşiklerin **53** ve **1 (51)** aynı koşullar altında luminole **19** benzer şekilde kimyasal ışıma yaptığı (Şekil 62) ve saçılan ışığın karanlıkta çıplak gözle görülebildiği önemle not edilmiştir. Kimyasal ışımaların uygulamalarına ilişkin bir kısım çalışmalarımız halen devam etmektedir.

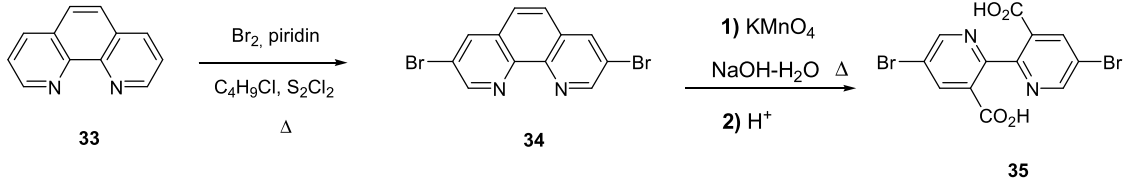


Şekil 62. Bileşiklerin luminol **19** (kırmızı), **53** (gri), ve **1** (mavi) bazik $H_2O_2+Fe^{3+}$ çözeltilerinin kimyasal ışımaları

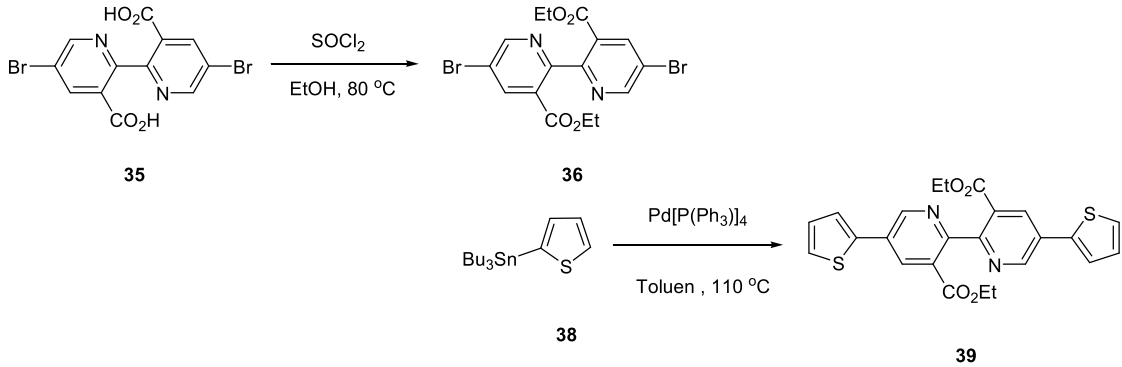
BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

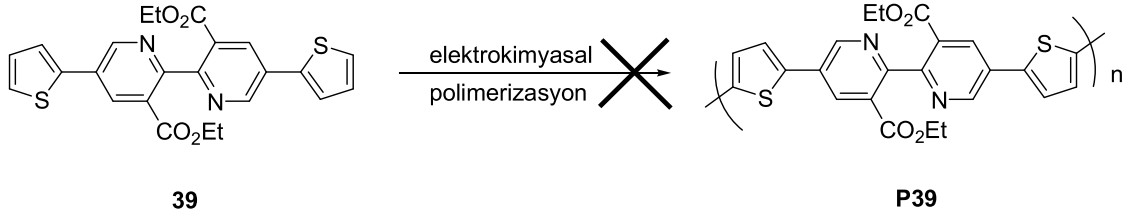
Hedef bileşiğin **1** sentezi için 1,10-fenantrolin (**33**) başlangıç bileşiği olarak seçilmiş ve iki kademede ilgili diaside **35** geçilmiştir.



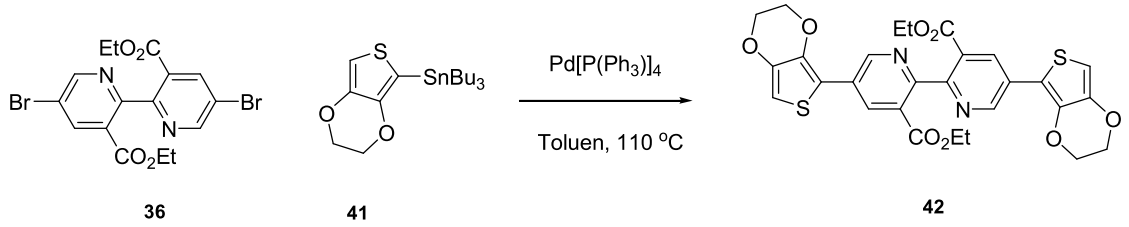
Çalışmalarımız neticesinde, diasitin **35** etanol içerisinde SOCl_2 ile muamele edilmesi üzerinden diesterin **36** yüksek verimle (%95) elde edilebildiği tespit edilmiştir. Diestere **36**, metal katalizörü eşliğinde yapılan Stille kenetlenme tepkimesi ile donör üniteler olarak tiyofen halkaları yüklenmiştir.



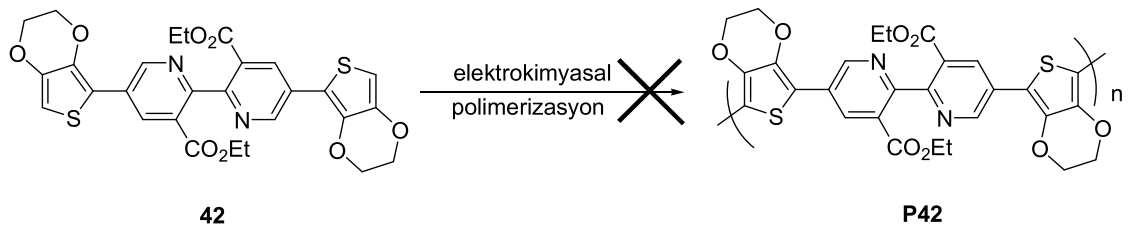
Elde edilen bileşiğin **39** yapı ve özellikleri spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Bileşiğin **39** Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça seçici ve duyarlı davrandığı ve bu iyonları (çift kanaldan) kolorimetrik ve florimetrik olarak tayin edebildiği önemle not edilmiştir. Ancak tüm çaba ve uğraşlarımıza rağmen, ditiyofenin **39** çeşitli koşullar altında döngülü veya sabit potansiyel elektroliz üzerinden polimerleştirilmesine ilişkin yapılan denemelerimizin tamamı maalesef sonuçsuz kalmıştır.



Bu aşamada, V-A-V biçiminde tasarlanmış olan ve A- ünite olarak elektron bakımından oldukça fakir piridin ünitelerinin, kendisiyle etkileşen tiyofen halkalarına alternatif V- birim olarak, elektron bakımından daha zengin bir başka heteroaromatik halka (3,4-etilendioksitiyofen, EDOT) ile etkileştirilmesi düşünülmüş ve ilgili V- birimin yapıya eklendiği BisEDOT ester **42** sentezlenmiştir.

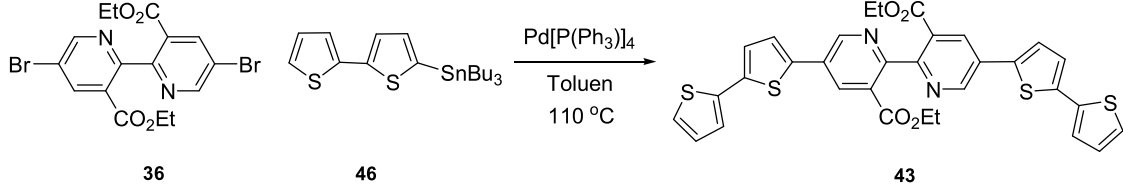


Tiyofenden elektronca daha zengin olan EDOT halkasına geçilerek elektronik yapının beklendiği şekilde değiştirilebildiği önemle not edilmiş ancak ne var ki **39** yapısından **42** yapısına geçilmesi suretiyle her ne kadar yükseltgenme potansiyelinde arzu edilen iyileştirmeler yapılabilmişse dahi tüm denemelerimize rağmen yükseltgen polimerleşme işlemi üzerinden arzu edilen makromoleküler yapıya geçiş ne yazık ki yine mümkün olmamıştır.

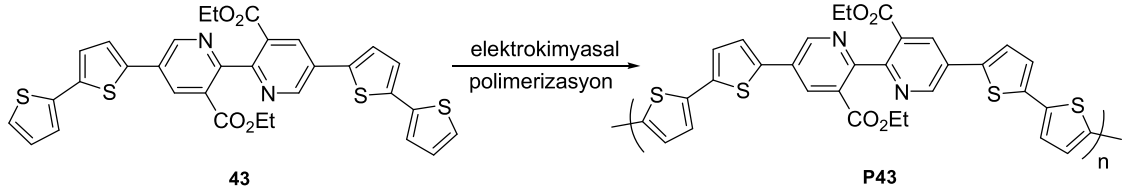


Elde edilen tüm bu olumsuz sonuçlar 1 nolu hedef bileşiğin düzenlenmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

Bu nedenle **39** yapısından bistiyofen ester **43** yapısına geçilmesi planlanmıştır. Bistiyofen ester **43** uygun yöntemler üzerinden sentezlenmiş ve yapı ve özellikleri spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



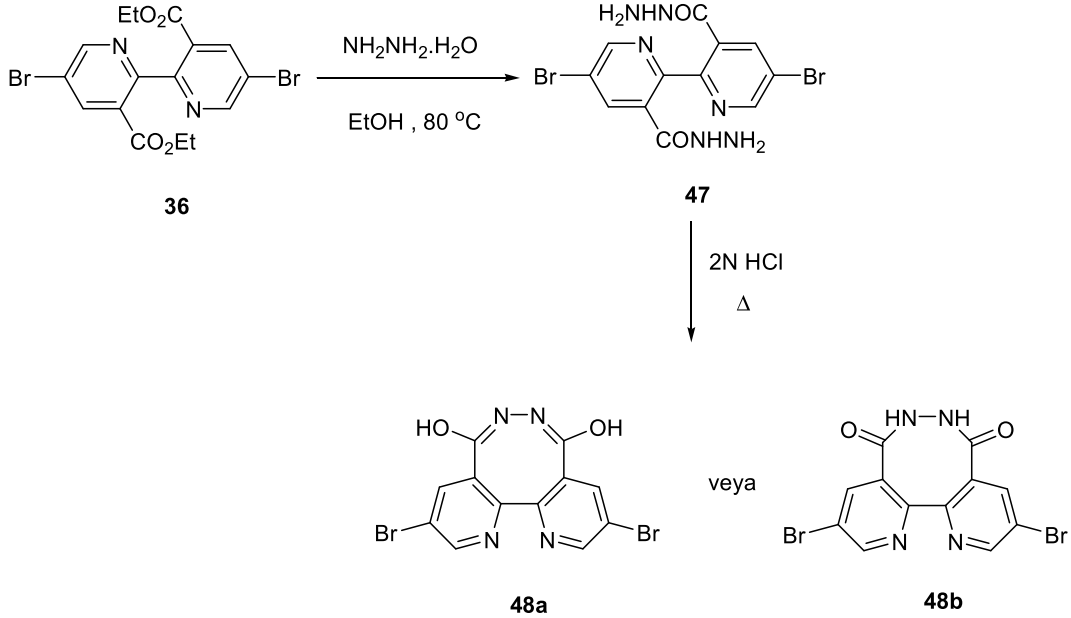
Bistiyofen esterinin **43** iyonlara karşı duyarlılığı da ayrıca test edilmiştir. Nitekim metal iyonlarına karşı bistiyofen ester **43** (*ditiyofen ester 39 ile*) oldukça benzer sonuçlar vermiştir; bileşiğin **43** Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça seçici ve duyarlı davrandığı ve bu iyonları (çift kanaldan) kolorimetrik ve florimetrik olarak tayin edebildiği önemle not edilmiştir. Öte yandan bistiyofen esterinin **43** redoks davranımı döngülü voltametre yardımı ile incelenmiş ve bileşiğin **43** elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilmesi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla esterinin **43** elektrolizi denenmiş ve her döngü ile birlikte akım şiddetinde artmaların olduğu bunun yanı sıra elektrot yüzeyinde polimer filminin **P43** oluştuğu ve elektrotun polimer filmi ile kaplandığı gözlenmiştir.



Bu aşamada **39** yapısından **42** yapısına geçilmek suretiyle her ne kadar yükseltgenme potansiyelinde arzu edilen iyileştirmeler yapılabilmişse dahi tüm denemelerimize rağmen yükseltgen polimerleşme işlemi üzerinden arzu edilen makromoleküler (polimerik) yapıya geçişin mümkün olmadığı hatırlanmalıdır. Ancak bununla birlikte V-A-V biçiminde tasarlanmış olan ve A- birim olarak piridin halkalarını içeren yapılar; **39**, **42** ve **43**, kıyaslandığında tiyofen veya EDOT yerine bistiyofen ünitelerinin yapıya entegrasyonu ile arzu edildiği gibi hem yükseltgenme potansiyelinin kısmen düşürülebildiği hem de yükseltgen polimerleşme işleminin kolayca işler bir hal aldığı tespit edilmiştir. Polimerin **P43** sentezinin ardından yapı ve özellikleri aydınlatılmıştır. Polimerin **P43** CHCl_3 , CH_2Cl_2 vb organik çözücülerde çözünebildiği dolayısıyla arzu edilmesi durumunda herhangi bir

yüzeyle kolaylıkla işlenebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmalarımız neticesinde polimer filminin yükseltgenmek suretiyle çokluelektrokromik özellik gösterdiği ve nötral halde sarı renkten yeşil renge anahtarlanabildiği not edilmiştir. Elektrokromik anahtarlama ile elde edilen renklerin temel renkler olmasının yanı sıra literatürde bu tip örneklerin oldukça nadir olduğu belirtilmelidir.

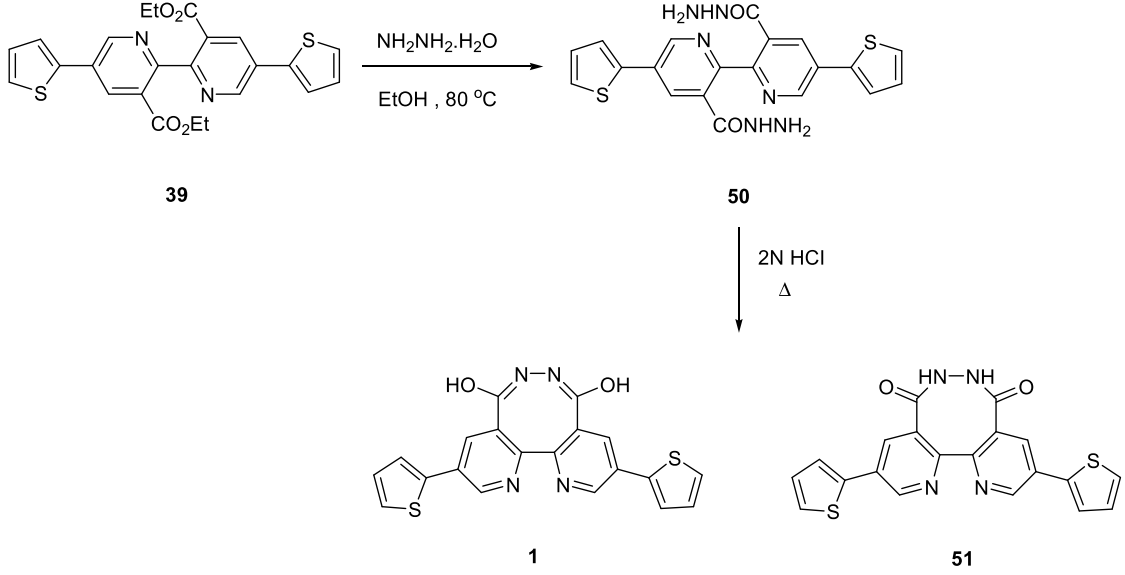
Sonraki aşamada ise piridazin halkasına geçiş üzerinde durulmuştur. Piridazin halkasına geçiş için gerekli tepkime koşullarının tespit edilmesi için model bir bileşik üzerinde çalışılmasının yapılabilirlik açısından daha faydalı olacağı düşünülmüş ve bu vesileyle, diester **36** ilgili tepkime koşullarının tespiti üzerinde durulmuştur. Diester **36**, etanol içerisinde hidrazin hidratin aşırısı ile muamele edilerek önce ilgili dihidrazite **47** sonrasında ise asidik hidroliz ile **48** bileşiğine çevrilmiştir.



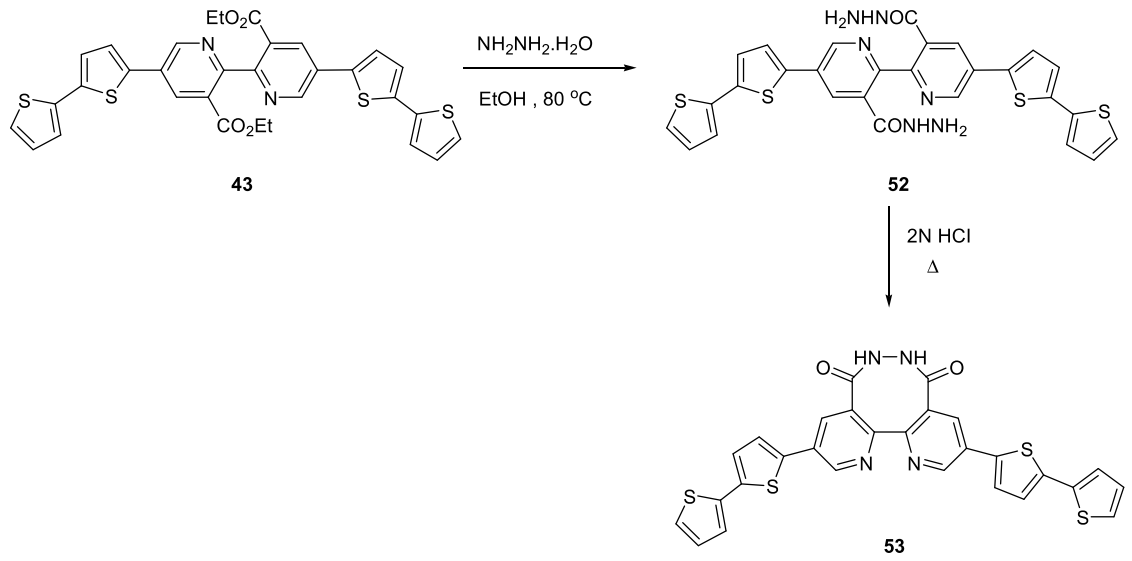
48 bileşiği için iki izomerik yapı söz konusudur. Ancak geometri iyileştirmesi ve enerji düzeyine ilişkin teorik hesaplamalar keto şeklinden enol şekline geçiş için gerekli etkinleştirme enerjisinin oldukça yüksek (50 kcal/mol) olduğunu ve ısı olarak keto şeklin **48b** enolden **48a** (21 kcal/mol) daha kararlı olduğunu göstermiştir.

Belirlenen tepkime koşullarının baz alınarak ditiyofen ester **39** önce hidrazin hidratin aşırısı ile etanol içerisinde etkileştirilmiş ve ilgili dihidrazit **50** elde edilmiştir. Elde edilen

dihidrazit **50** asit varlığında doğrudan hidroliz edilmiş ve elde edilen spektroskopik veriler bileşiğin yapısının hedef bileşikten **1** ziyade **51** yapısında olduğunu ortaya koymuştur.



Ditiyofen piridazinin **1** (**51**) foto fiziksel özellikleri aydınlatılmıştır. Bileşiğin **1** Cu^{2+} iyonlarına karşı oldukça seçici ve duyarlı davrandığı ve bu iyonları (çift kanaldan) kolorimetrik ve florimetrik olarak tayin edebildiği tespit edilmiştir. Bistiyoferin esterin **43** de benzer tepkimeler üzerinden önce ilgili dihidrazite **52** ve sonra ise piridazin türevine **53** çevrilmesi üzerinde durulmuştur.



Yapılan çalışmalar bistiyofen piridazinin **53** fotofiziksel özelliklerinin ise bistiyofen ester **43** ile oldukça benzerlik gösterdiğine işaret etmektedir. Bileşiğin **53** Cu²⁺ iyonlarına karşı oldukça seçici ve duyarlı davrandığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Ajayaghosh A., Praveen V. K., Vijayakumar C., George S. J., 2007. Molecular Wire Encapsulated into π Organogels: Efficient Supramolecular Light-Harvesting Antennae with Color-Tunable Emission. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng*, 46: 6260.
- Algı F., Cihaner A., 2008. An Electroactive Polymeric Material and Its Voltammetric Response Towards Alkali Cations in Neat Water. *Tetrahedron Lett*, 49: 3530-3533.
- Amb C. M., Kerszulis J. A., Thompson E. J., Dyer A. L., Reynolds J. R., 2011. Propylenedioxythiophene (ProDOT)–Phenylene Copolymers Allow a Yellow-to-Transmissive Electrochrome. *Polym. Chem*, 2: 812-814.
- Asil D., Cihaner A., Algı F., Önal A. M., 2010. A Diverse-Stimuli Responsive Chemiluminescent Probe with Luminol Scaffold and Its Electropolymerization. *Electroanalysis*, 22 (19): 2254-2260.
- Atilgan N., Algı F., Önal A. M., Cihaner A., 2009. Synthesis and Properties of a Novel Redox Driven Chemiluminescent Material Built on a Terthienyl System *Tetrahedron*, 65: 5776-5781.
- Atilgan S., Ekmekçi Z., Doğan A. L., Güç D., Akkaya E. U., 2006. Water Soluble Distyryl-Boradiazaindacenes As Efficient Photosensitizers For Photodynamic Therapy *Chem. Commun*, 42: 4398.
- Babko A. K., Dubovenko L. I., 1964. Improving the Sensitivity of the Catalytic Chemiluminescence Reaction on Copper. *Z. Anal. Chem*, 200: 428.
- Baeyens W. G., Ling B. L., Imai K., Calokerinos A. C., Schulman S. G., 1994. Chemiluminescence Detection in Capillary Electrophoresis. *J. Microcol.* 6: 195.

- Baldo M. A., O'Brien D. F., You Y., Shoustikov A., Sibley S., Thompson M. E., Forrest S. R. 1998. Highly Efficient Phosphorescent Emission From Organic Electroluminescent Devices *Nature*, 395: 151.
- Becker K., Lagoudakis P. G., Gaefke G., Höger S., Lupton J. M., 2007. Exciton Accumulation in π -Conjugated Wires Encapsulated by Light-Harvesting Macrocycles *Angew. Chem. Int. Ed. Eng*, 46: 3450.
- Bostick D T., Hercules D. M., 1975. Quantitative Determination of Blood Glucose Using Enzyme Induced Chemiluminescence of Luminol. *Anal. Chem*, 47: 447.
- Bronstein I., Fortin J., Stanley P. E., Stewart G.S., Kricka L. J., 1994. Chemiluminescent and Bioluminescent Reporter Gene Assays. *Anal Biochem*, 219: 169.
- Callan J. F., De Silva A. P., Magri D. C., 2005. Luminescent Sensors and Switches in The Early 21st Century. *Tetrahedron*, 61: 8551-8588.
- Campbell A.K., 1988. *Chemiluminescence: Principles and Applications in Biology and Medicine*, VCH , Chichester, E. Horwood. 608 p.
- Cihaner A., Alğı F., 2008. A New Conducting Polymer Bearing 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) Subunit: Synthesis and Characterization. *Electrochim. Acta*, 54: 786-792.
- Cihaner A., Alğı F., 2008. Processable Electrochromic and Fluorescent Polymers Based on N-Substituted Thienylpyrrole. *Electrochim. Acta*, 54: 665-670.
- Cihaner A., Alğı F., 2008. A Novel Neutral State Green Polymeric Electrochromic with Superior n- and p-Doping Processes: Closer to Red-Blue-Green (RGB) Display Realization. *Adv. Funct. Mater*, 18: 3583.

- Cihaner A., Algi F., 2008. An Electrochromic and Fluorescent Polymer Based on 1-(1-naphthyl)-2,5-di-2-thienyl-1H-pyrrole. *J. Electroanal. Chem*, 614: 101.
- Coskun A., Akkaya E. U., 2005. Ion Sensing Coupled to Resonance Energy Transfer: A Highly Selective and Sensitive Ratiometric Fluorescent Chemosensor for Ag(I) by a Modular Approach. *J. Am. Chem. Soc*, 127: 10464.
- Coskun A., Akkaya E. U., 2006. Signal Ratio Amplification via Modulation of Resonance Energy Transfer: Proof of Principle in an Emission Ratiometric Hg(II) Sensor. *J. Am. Chem. Soc*, 128: 14474.
- Coskun A., Deniz E., Akkaya E. U., 2005. Effective PET and ICT Switching of Boradiazaindacene Emission: A Unimolecular, Emission-Mode, Molecular Half-Subtractor with Reconfigurable Logic Gates. *Org. Lett*, 7: 5187.
- Coskun A., Yilmaz M. D., Akkaya E. U., 2007. Bis(2-pyridyl)-Substituted Boratriazaindacene as an NIR-Emitting Chemosensor for Hg(II). *Org. Lett*, 9: 607.
- Czarnik A. W. 1997. *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*, Kluwer: Dordrecht. 251 p.
- Czarnik, A. W. 1993. *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, ACS Symp. Ser. American Chemical Society: Washington, DC, 538 p.
- De silva A. P. ve grubu, 2007. Analog Parallel Processing of Molecular Sensory Information *J. Am. Chem. Soc*, 129: 3050.
- De silva A. P., Gunaratne H. Q. N., Gunnlaugsson T., Huxley A. J. M., McCoy C. P., Rademacher J. T., Rice T. E., 1997. Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches *Chem. Rev*, 97: 1515.

Enhua Li., G. Shi, X. Hong, P. Wu., 2004. Electrochemical Polymerization of Toluene in the Mixed Electrolytes of Boron Trifluoride Diethyl Etherate and Trifluoroacetic Acid. *J. Appl. Polym. Sci*, 93: 189.

Forster T., 1948. Intermolecular Energy Migration and Fluorescence. *Ann. Phys*, 2: 55.

Frampton J, Anderson H. L., 2007. Insulated Molecular Wires. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng*, 46: 3450 .

Furniss B. S., Hannaford A. C., Smith G. S. W., Tatchell A. R., 1991-1994. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Edition, Wiley.

Gaoquan Shi., C. Li., Y. Liang., 1999. High-Strength Conducting Polymers Prepared by Electrochemical Polymerization in Boron Trifluoride Diethyl Etherate Solution. *Adv. Mater*, 11: 1145.

Gaoquan Shi., Jin S., Xue G., C. Li., 1995. A Conducting Polymer Film Stronger Than Aluminum *Science* 267: 994.

Goze C., Ulrich G., Ziessel R., 2007. Tetrahedral Boron Chemistry for the Preparation of Highly Efficient "Cascatelle" Devices *J. Org. Chem*, 72: 313.

Gratzel M., 2003. Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. C*, 4: 145.

Green M. A., 2003. *Third Generation Photovoltaics*, Springer., 159 p.

Gunderman K.D., 1974. Recent Advances in Research on the Chemiluminescence of Organic Compound. *Top. Current. Chem*, 46: 61.

Gunderman K. D., Fiege H., Klockenbring G., 1970. Chemiluminescence of Linear Hydrazides. *Ann*, 738: 140.

- Gunderman K. D., Horstman W., Bergman G., 1965. Mechanistic Aspects of Diazaquinone Chemiluminescence. *Ann*, 684: 127.
- Hama Y., Urano Y., Koyama Y., Bernardo M., Choyke P. L., Kobayashi H., 2006. A Comparison of the Emission Efficiency of Four Common Green Fluorescence Dyes after Internalization into Cancer Cells. *Bioconjugate Chem*, 17: 1426.
- Harvey E. N., 1957. *A History of Luminescence*, American Philosophical Society, Philadelphia, Pa.
- Holder E., Langeveld B. M. W., Schubert U. S., 2005. New Trends in the Use of Transition Metal-Ligand Complexes for Applications in Electroluminescent Devices. *Adv. Mater*, 17: 1109.
- Jabs T., Dietrich R. A., Dangl J.L., 1996. Initiation of Runaway Cell Death in an *Arabidopsis* Mutant by Extracellular Superoxide. *Science*, 273: 1853-1856.
- Jones R. G., 1956. Reactions of Hydrazine with Heterocyclic 1,2-Dicarboxylic Acid Esters. *J. Am. Chem. Soc*, 159.
- Kilbinger A. F. M., Feast W. J., 2000. Solution Processable Alternating Oligothiophene-PEO-block-copolymers: Synthesis and Evidence for Solvent Dependent Aggregation. *J. Mater. Chem*, 10: 1777-1784.
- Knapp L.T., Klann E., 2000. Superoxide-induced Stimulation of Protein Kinase C via Thiol Modification and Modulation of Zinc Content *J. Biol. Chem*, 275: 24136-24145.
- Komatsu T., Kikuchi K., Takakusa H., Hanaoka K., Ueno T., Kamiya M., Urano Y., Nagano T., 2007. Design and Synthesis of An Enzyme Activity-Based Labeling Molecule with Fluorescence Spectral Change. *J. Am. Chem. Soc*, 128: 15946.

- Krause K. A., Yoe J. H., Koch H. J., 1957. (Eds.) in *Trace Analysis*, John Wiley & Sons, New York, pp 34-101.
- Kricka L., 1988. Clinical and Biochemical Applications of Luciferases and Luciferins J. *Anal. Biochem*, 175: 14.
- Kricka L., 1991. Chemiluminescent and Bioluminescent Techniques J. *Clin. Chem*, 37: 1472.
- Kricka L. J., Thorpe G. H. G., 1983. Chemiluminescent and Bioluminescent Methods in Analytical Chemistry. A review *Analyst*, 108: 1274.
- Lee J., Seliger H. H., 1965. Absolute Spectral Sensitivity of Phototubes and the Application to the Measurement of the Absolute Quantum Yields of Chemiluminescence and Bioluminescence. *Photochem. Photobiol*, 4: 1015.
- Lewis S. W., Price D., Worsfold P. J., 1993. Flow Injection Assays with Chemiluminescence and Bioluminescence Detection A Review *J. Biolumin. Chemilumin*, 8: 183.
- Li B., Zhang Z., Jin Y., 2002. Plant-Based Chemiluminescence Flow Biosensor for Determination of Unbound Dopamine in Rabbit Blood with On-Line Microdialysis Sampling. *Biosens. Bioelectron*, 17: 585.
- Lippard S. L., Berg J. M., 1994. *Principles of Bioinorganic Chemistry*; University Science Books: New York, Chapter 6.
- Liu E., Xue B., 2006. Flow Injection Determination Of Adenine At Trace Level Based On Luminol-K₂Cr₂O₇ Chemiluminescence In A Micellar Medium. *J.Pharm.Biomed.Analysis*, 41:649.
- Loudet A., Burgess K., 2007. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev*, 107: 4891.

- Marti A. A., Puckett C. A., Dyer J., Stevens N., Jockusch S., Ju J., Barton J. K., Turro N. J., 2007. Inorganic–Organic Hybrid Luminescent Binary Probe for DNA Detection Based on Spin-Forbidden Resonance Energy Transfer. *J. Am. Chem. Soc.*, 129: 8680.
- Martinez-Manez R., Sancenon F., 2003. Fluorogenic and Chromogenic Chemosensors and Reagents for Anions. *Chem. Rev.*, 103: 4419-4476.
- Miller R. A., Presley A. D., Francis M. B., 2007. Self-Assembling Light-Harvesting Systems from Synthetically Modified Tobacco Mosaic Virus Coat Proteins. *J. Am. Chem. Soc.*, 129: 3104–3109.
- Nazeeruddin M. K., Gratzel M., 2004. in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 9 (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Dordrecht, chap. 16.
- Oleynik P., Ishihara Y., Cosa G., 2007. Design and Synthesis of a BODIPY- α -Tocopherol Adduct for Use as an Off/On Fluorescent Antioxidant Indicator. *J. Am. Chem. Soc.*, 129: 1842.
- Panoutsou P., Economou A., 2005. Rapid Enzymatic Chemiluminescence Assay of Glucose by Means of A Hybrid Flow-Injection/Sequential Injection Method. *Talanta*, 67: 603.
- Patrovsky, V. 1976. Hydrogen Peroxide Determination with Luminol and A New Catalyst. *Talanta*, 23: 553.
- Rauhut M. M., Semsel A. M., Roberts B. G., 1966. Reaction Rates, Quantum Yields, and Partial Mechanism for the Chemiluminescent Reaction of 3-Aminophthalhydrazide with Aqueous Alkaline Hydrogen Peroxide and Persulfate *J. Org. Chem.*, 31: 2431.

- Roswell D. F., White E. H., 1978. The Chemiluminescence of Luminol and Related Hydrazides. *Methods Enzymol*, 57: 409.
- Saitoh Y., Koizumi T., Osakada K., Tamamoro T., 1997. Preparation of Symmetric Dibromides of 1,10-Phenanthroline. *Can. J. Chem.* 75: 1336.
- Sassolas A., Blum L. J., Leca-Bouvier B. D., 2008. Electrogeneration of Polyluminol and Chemiluminescence for New Disposable Reagentless Optical Sensors. *Anal. Bioanal. Chem*, 390: 865.
- Sauer H., Wartenberg M., Hescheler J., 2001. Reactive Oxygen Species as Intracellular Messengers During Cell Growth and Differentiation *Cell. Physiol. Biochem*, 11: 173-186.
- Schmidt P., Schuster G. B., 1980. Chemiluminescence of Dimethyldioxetanone. Unimolecular Generation of Excited Singlet and Triplet Acetone. Chemically Initiated Electron-Exchange Luminescence, the Primary Light Generating Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 102: 306.
- Schmidt S. P., Schuster G. B., 1978. Dioxetanone Chemiluminescence by the Chemically Initiated Electron Exchange Pathway. Efficient Generation of Excited Singlet States. *J. Am. Chem. Soc.*, 100: 1966.
- Schroeder H. R., Yeager F. M., 1978. Chemiluminescence Yields and Detection Limits of Some Isoluminol Derivatives in Various Oxidation Systems. *Anal. Chem*, 50: 1114.
- 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: 107-114.

- Scott G., Seitz W. R., Ambrose G., 1980. Improved Determination of Hydrogen Peroxide by Measurement of Peroxyoxalate Chemiluminescence. *Anal. Chem. Acta*, 115: 221.
- Seitz W. R., Hercules D. M., 1973. *Chemiluminescence and Bioluminescence*, Plenum Pres, New York, p. 427.
- Shimomura O., Johnson F. H., and Saga Y., 1963. Microdetermination of Calcium by Aequorin Luminescence *Science*, 140: 1339.
- Speiser S., 1996. Photophysics and Mechanisms of Intramolecular Electronic Energy Transfer in Bichromophoric Molecular Systems: Solution and Supersonic Jet Studies. *Chem. Rev*, 96: 1953.
- Soh N., 2006. Recent Advances in Fluorescent Probes for the Detection of Reactive Oxygen Species. *Anal. Bioanal. Chem*, 386: 532-543.
- Steed J. W., Turner D. R., Wallace K. J., 2007. in *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, England, pp. 28-105.
- Szalay A., Kricka L. J., Stanley P. E., (Eds.) 1993. *Bioluminescence and Chemiluminescence: Status Report*, John Willey & Sons, Chichester, U.K.
- Thompson B. C., Frechet J. M., 2008. Polymer-Fullerene Composite Solar Cells. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Eng*, 47: 58.
- Ulrich G., Zissel R., Harriman A., 2008. The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed. *Angew. Chem. Int. Ed*, 47: 1184.
- Vaddiraju S., Mathai M., Kymakis E., Papadimitrakopoulos F., 2007. Radical Salt-Doped Hole Transporters in Organic Photovoltaic Devices. *Chem. Mater.* 19: 4049.

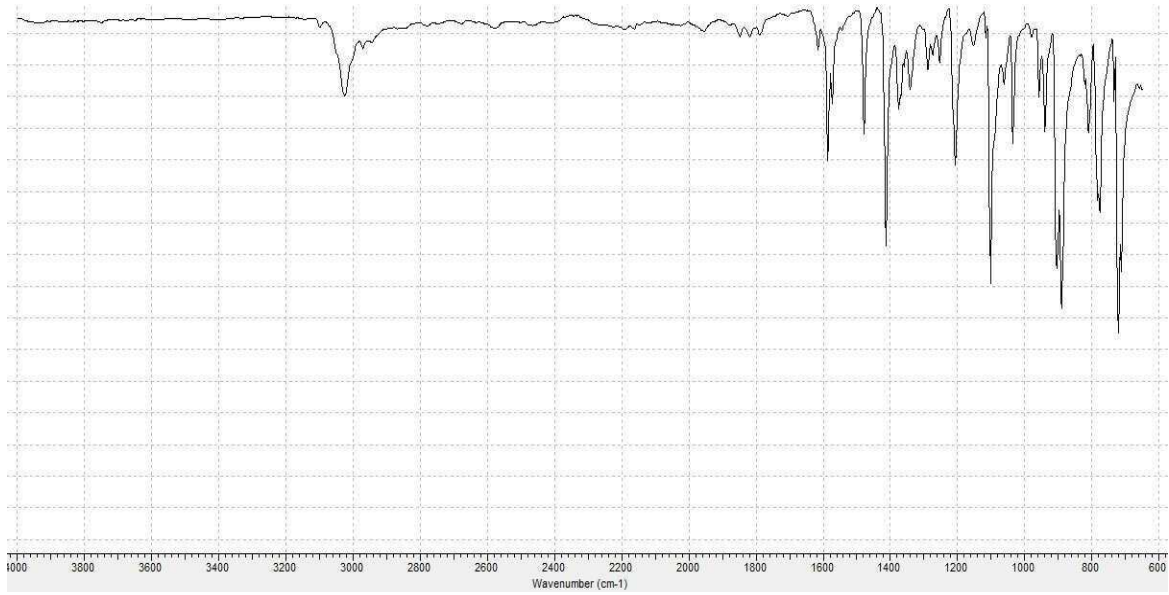
- Valeur B., 2001. *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 381 p.
- Vaughan W. R., 1948. The Chemistry of the Phthalazines. *Chem. Rev.*, 43: 447-508.
- Veldman D., Bastiaansen J. J. A. M., Langeveld-Voss B. M. W., Sweelssen J., Koetse M. M., Meskers S. C. J., Janssen Rene' A. J., 2006. Photoinduced Charge and Energy Transfer in Dye-Doped Conjugated Polymers. *Thin Solid Films*, 518: 511-512.
- Wampler J. E., 1985. in *Chemi- and Bioluminescence* (Ed.: Burr, J. G.), Marcel Dekker, New York, p. 1.
- Wan C., Burghart A., Chen J., Bergström F., Johansson L. B. A., Wolford M. F., Kim T. G., Topp M. R., Hochstrasser R. M., Burgess K., 2003. Anthracene-BODIPY Cassettes: Syntheses and Energy Transfer. *Chem. Eur. J.* 9: 4430.
- Wie C. C., White E. H., 1971. An Efficient Chemiluminescent Hydrazone: Benzo (Ghi) Perylene 1,2-Dicarboxylic Acide Hydrazone. *Tetrahedron Lett*, 3559.
- White E. H., 1974. Chemically Produced Excited States. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 13: 229.
- White E. H., Roswell D. F., 1970. Chemiluminescence of Organic Hydrazides *Acc. Chem. Res.* 3: 54-62.
- Wienhausen G., DeLuca M. A., 1986. Bioluminescent Assays Using Coimmobilized Enzymes. *Methods Enzymol*, 133: 198.
- Williams D. C., Huff G. F., Seitz W. R., 1976. Evaluation Peroxyoxalate Chemiluminescence for Determination of Enzyme Generated Peroxide. *Anal. Chem.* 48: 1003–1006.

- Wu F., Huang Y., Huang C., 2005. Chemiluminescence Biosensor System for Lactic Acid Using Natural Animal Tissue As Recognition Element. *Biosensors and Bioelectronics*, 21: 518.
- Yeshion T. E., 1991. in *Bioluminescence and Chemiluminescence: Current Status*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, U. K., p 379.
- Yilmaz M. D., Coskun A., Akkaya E. U., 2006. Light Harvesting and Efficient Energy Transfer in a Boron-dipyrrin (BODIPY) Functionalized Perylenediimide Derivative. *Org. Lett*, 8: 2871.
- Zeng L., Miller E. W., Pralle A., Isacoff, E. Y., Chang C. J., 2006. A Selective Turn-On Fluorescent Sensor for Imaging Copper in Living Cells. *J. Am. Chem. Soc*, 128: 10.
- Zhao S., Yuan H., Xie C., Xiao D., 2006. Determination of Folic Acid by Capillary Electrophoresis with Chemiluminescence Detection. *Journal of Chromatography A*, 1107: 290.
- Zhu S. S., Swager T. M., 1997. Conducting Polymetalloporotaxanes: Metal Ion Mediated Enhancements in Conductivity and Charge Localization. *J. Am. Chem. Soc*, 119: 12568-12577.
- Ziessel R., Goze C., Ulrich G., Cosario M., Retailleau P., Harriman A., Rostron J.P., 2005. Intramolecular Energy Transfer in Pyrene-Bodipy Molecular Dyads and Triads. *Chem. Eur. J*, 11: 7366.
- Ziessel R., Izzet G., Harriman A., 2006. Rapid Energy Transfer in Cascade-Type Bodipy Dyes. *J. Am. Chem. Soc*, 128: 10868.
- Ziessel R., Ulrich G., Ziessel R., Harriman A., 2007. The Chemistry of Bodipy: A New El Dorado for Fluorescence Tools. *New J. Chem*, 31: 496.

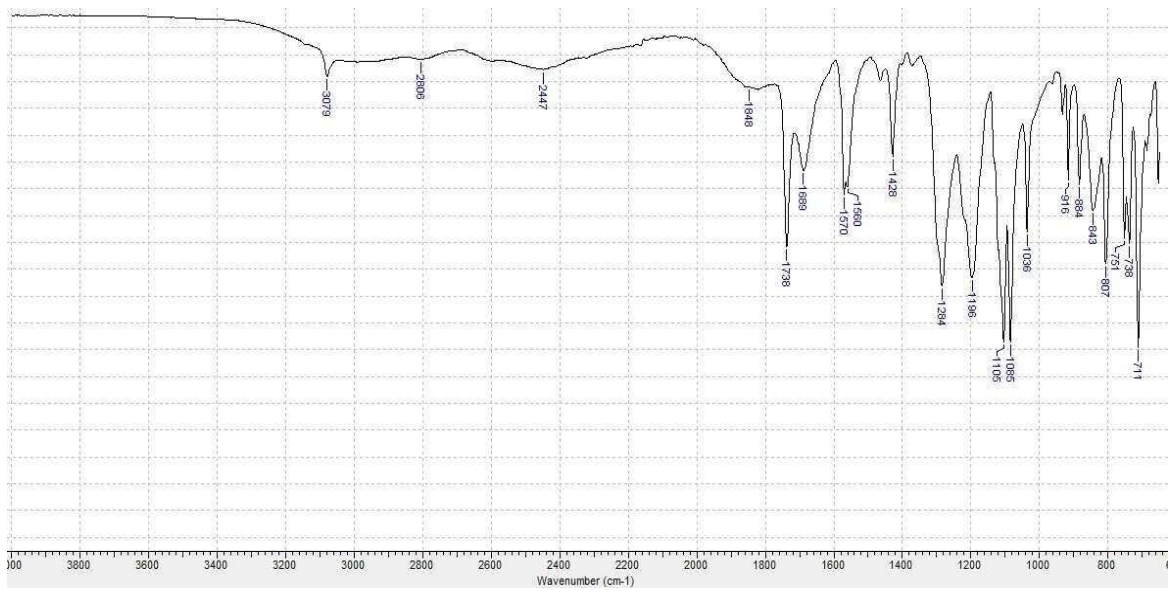
EKLER

	Sayfa No
Ek 1. Dibromun (34) FT-IR spektrumu.	II
Ek 2. Diasitin (35) FT-IR spektrumu.	II
Ek 3. Diesterin (36) FT-IR spektrumu.	III
Ek 4. Dityofen ester'in (39) FT-IR spektrumu.....	III
Ek 5. Bistiyofen ester'in (43) FT-IR spektrumu	IV
Ek 6. Tiyofen dihidrazid'in (50) FT-IR spektrumu.....	IV
Ek 7. Tiyofen piridazin'in 1 (51) FT-IR spektrumu.....	V
Ek 8. Bistiyofen dihidrazit'in (52) FT-IR spektrumu	V
Ek 9. Bistiyofen piridazin'in (53) FT-IR spektrumu.....	VI

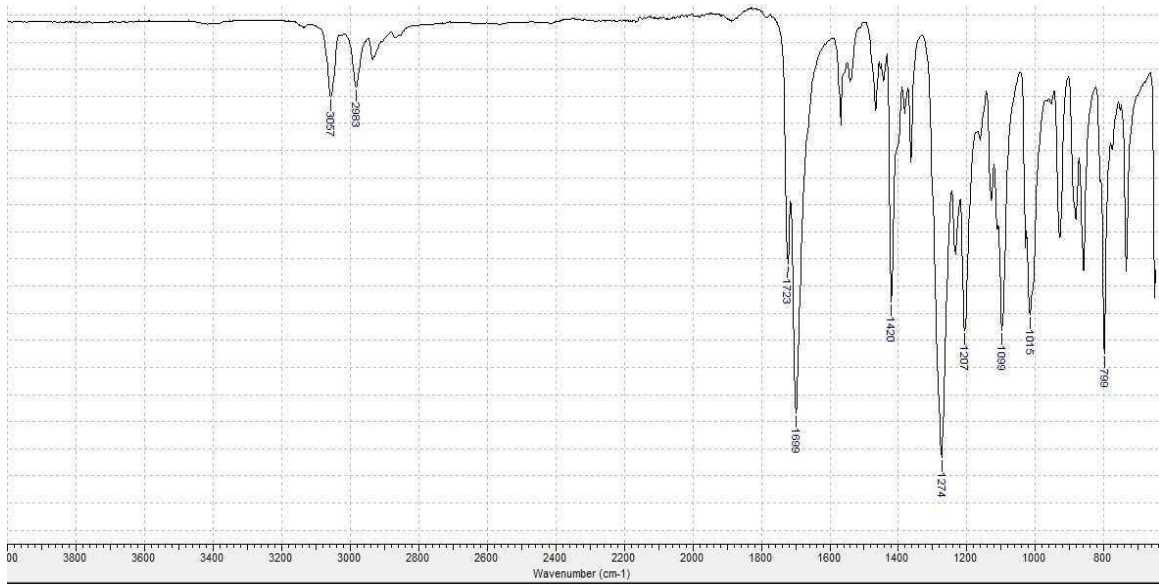
EKLER



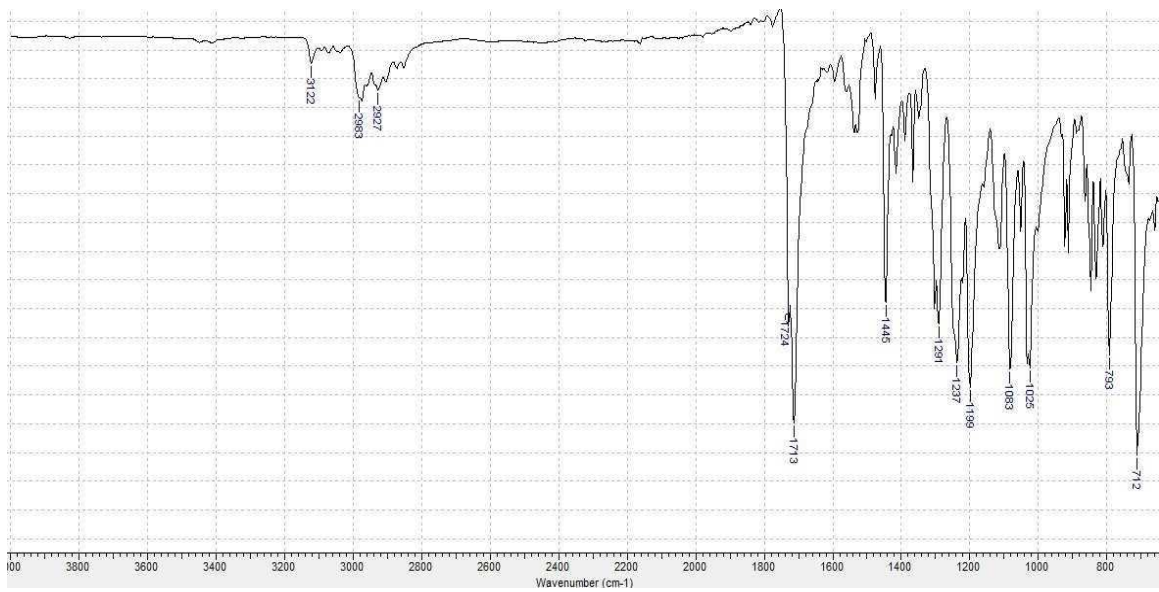
Ek 1. Dibromun (34) FT-IR spektrumu.



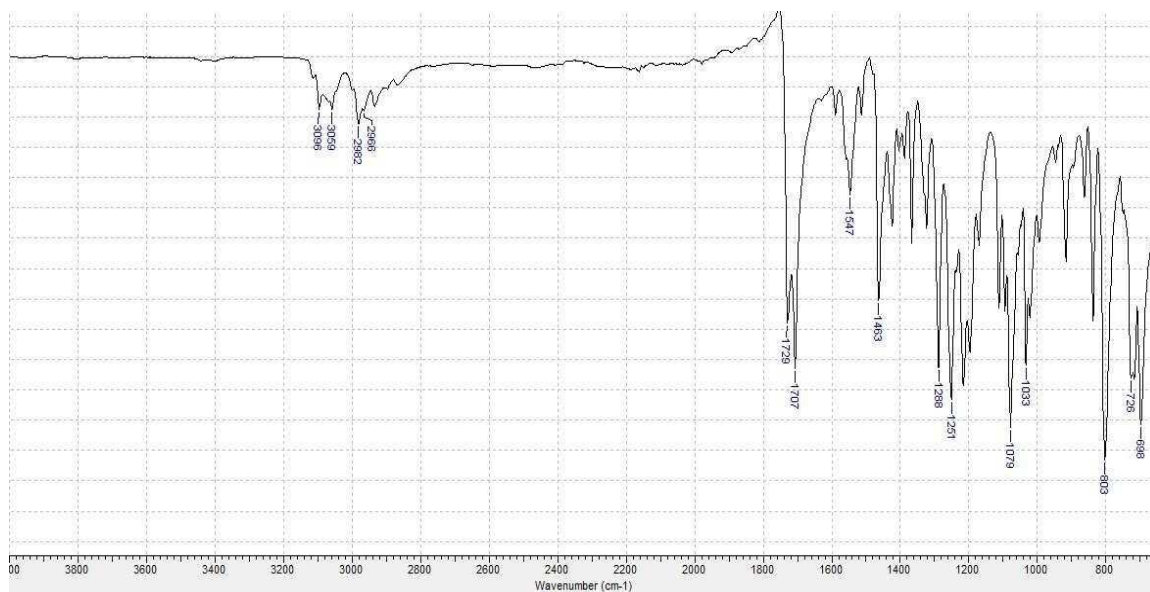
Ek 2. Diasitin (35) FT-IR spektrumu.



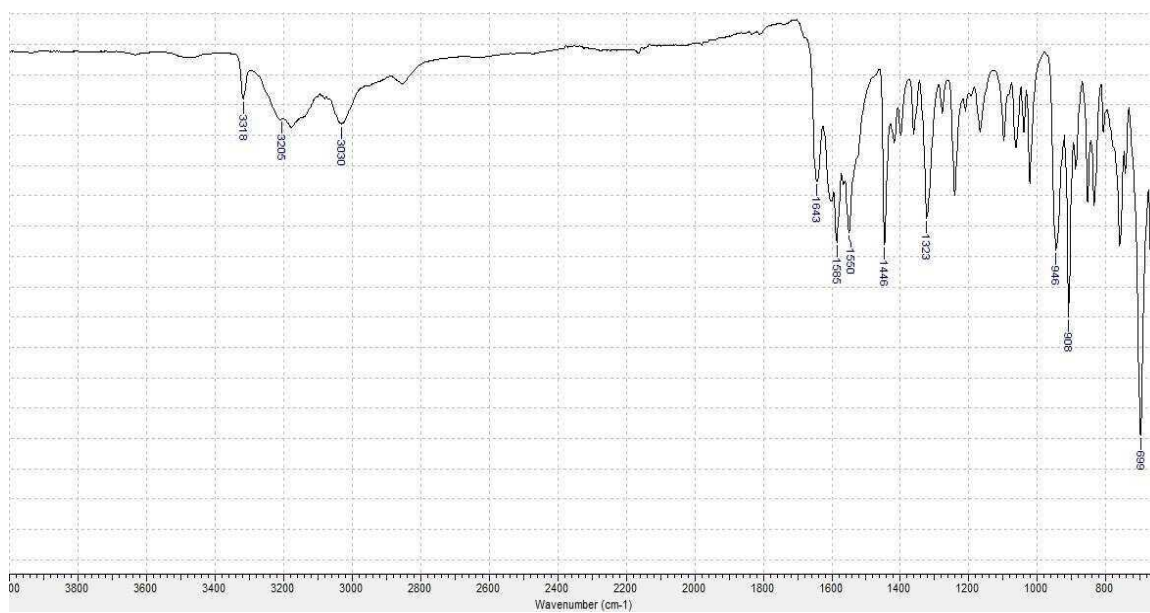
Ek 3. Diesterin (36) FT-IR spektrumu.



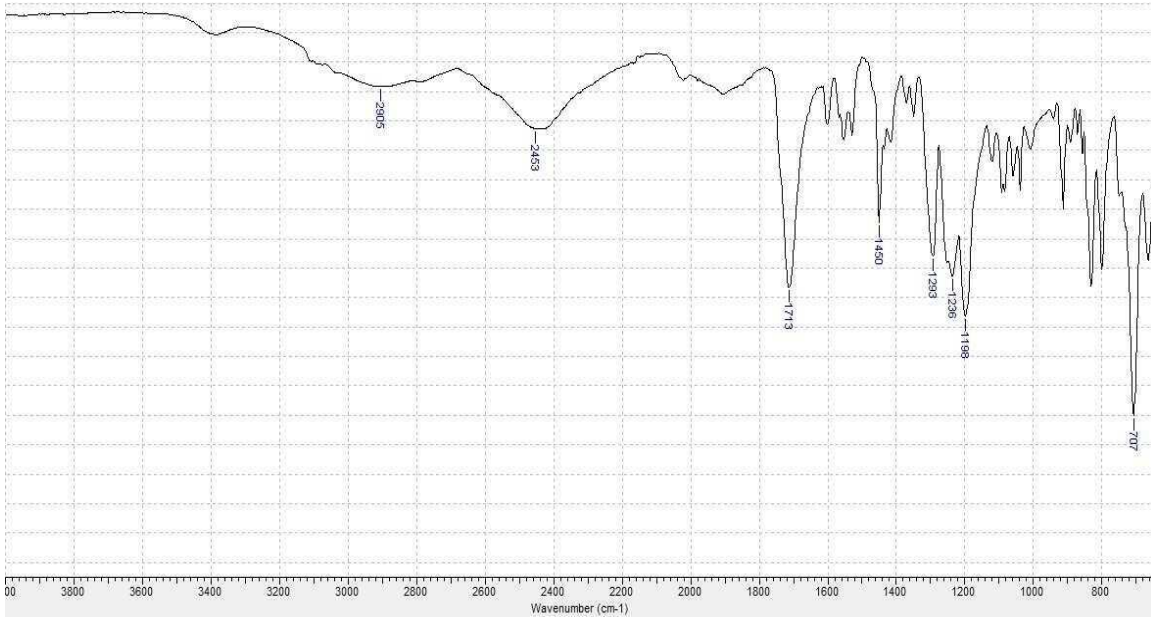
Ek 4. Ditiyofen ester'in (39) FT-IR spektrumu.



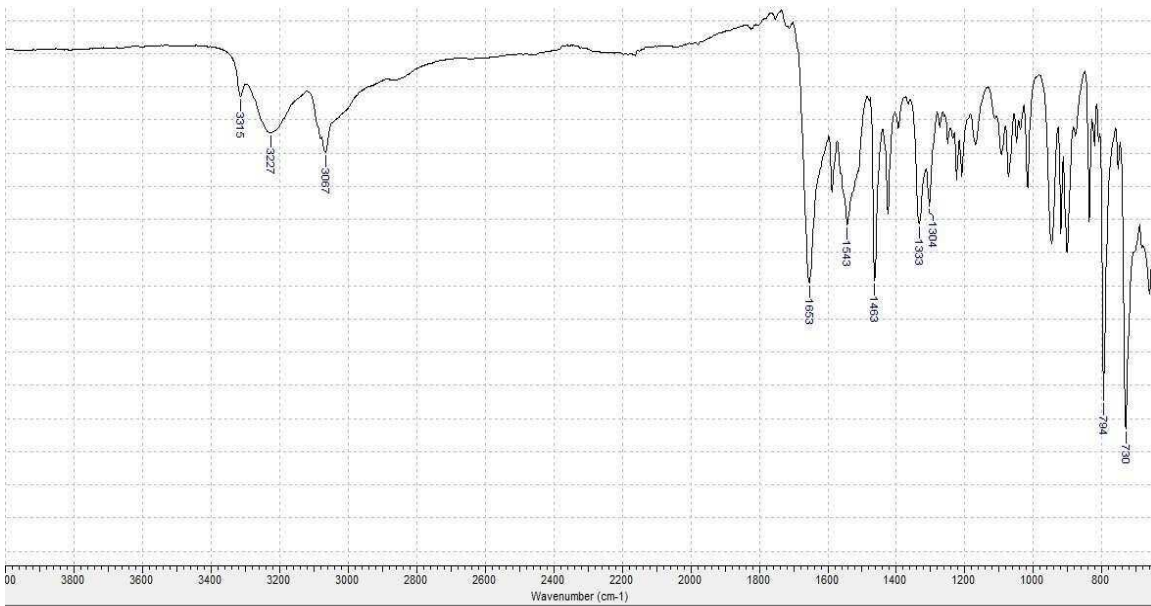
Ek 5. Bistiyofen ester'in (43) FT-IR spektrumu.



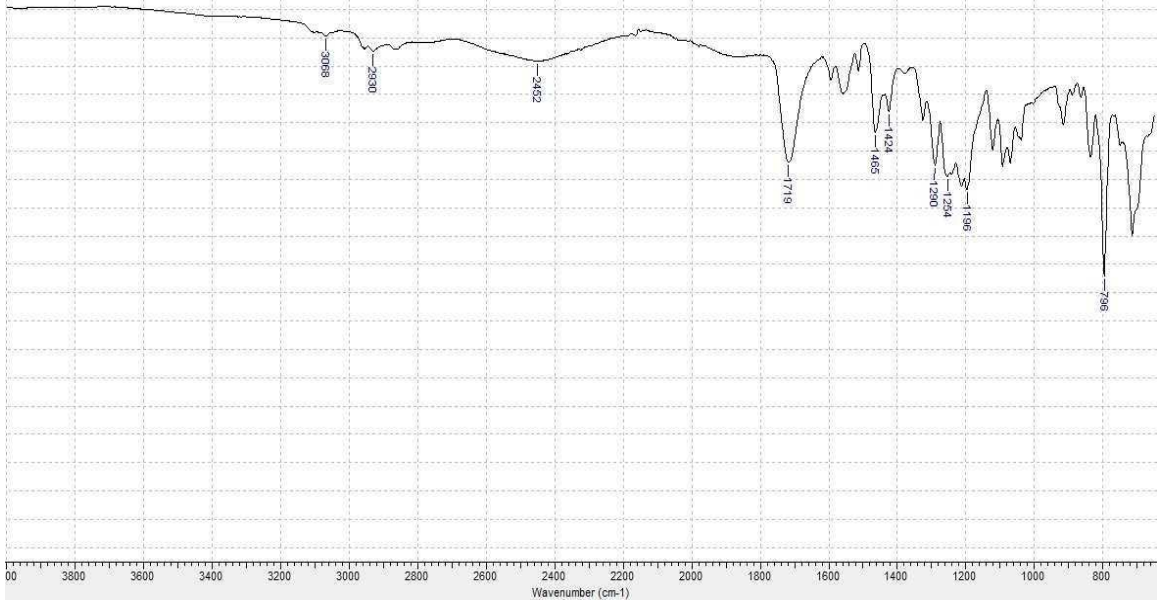
Ek 6. Tiyofen dihidrazid'in (50) FT-IR spektrumu.



Ek 7. Tiyofen piridazin'in 1 (51) FT-IR spektrumu.



Ek 8. Bistiyofen dihidrazit'in (52) FT-IR spektrumu.



Ek 9. Bistiyofen piridazin'in (53) FT-IR spektrumu.

ŞEKİLLER

Sayfa No

Şekil 1. Jablonski enerji diyagramı.....	1
Şekil 2. Bir ışık kaynağı olarak ışın çubuğu'nun (Light stick) gösterimi..	2
Şekil 3. Gün ışığında çıplak gözle görülemeyen kan izlerinin luminol 19 ile karanlık bir..... ortamda tespit edilmesi.....	11
Şekil 4. Dibromun 34 ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)....	22
Şekil 5. Diasitin 35 ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	23
Şekil 6. Diasitin 35 ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆)....	24
Şekil 7. Diesterin 36 ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	25
Şekil 8 Diesterin 36 ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	26
Şekil 9. Ditiyofen esterin 39 ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	27
Şekil 10. Ditiyofen esterin 39 ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	28
Şekil 11. Ditiyofen esterin 39 yayınma spektrumu (CHCl ₃ , λ _{exc} = 309 nm ve λ _{max} = 423 nm)..	28
Şekil 12. Ditiyofen ester 39 (5,71 µM) eşit derişimdeki çeşitli metal iyonları (Ag ⁺ , Li ⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , Ni ²⁺ ve Zn ²⁺) varlığında (1 eşd) kaydedilen soğurma spektrumları (CH ₃ CN).....	30
Şekil 13. Ditiyofen ester 39 (8,57 µM) Cu ²⁺ iyonları (aşağıdan yukarıya doğru 0,0; 0,083; 0,166; 0,250; 0,333; 0,416; 0,500; 0,583; 0,666; 0,750; 0,833; 0,916; 1,0 eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH ₃ CN).....	30
Şekil 14. Ditiyofen ester 39 ve çeşitli metal iyonlarından (1 eşd) oluşan CH ₃ CN çözeltilerinin (2,5 10 ⁻⁴ M) a) gün ışığında ve b) UV lamba altında (365 nm) görünümü.....	31
Şekil 15. Ditiyofen esterin 39 (1,42 µM) eşit derişimdeki çeşitli metal iyonları (yukarıdan aşağıya Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Li ⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , ve Cu ²⁺) varlığında kaydedilen yayınma spektrumları (CH ₃ CN).....	32

Şekil 16. Ditiyofen esterin 39 (1,42 µM) Cu ²⁺ iyonu (yukarıdan aşağıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH ₃ CN).....	32
Şekil 17. Ditiyofenin 39 (1,0x10 ⁻⁵ M) inert atmosfer altında ve 0.1 M TBAH/ACN..... elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı... ..	34
Şekil 18. BisEDOT esterin 42 ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	36
Şekil 19. BisEDOT esterin 42 ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).. ..	37
Şekil 20. BisEDOT esterin 42 yayınma spektrumu (CHCl ₃ , λ _{exc} = 315 nm ve λ _{max} = 455 nm).	37
Şekil 21. BisEDOT'un 42 (1,0x10 ⁻⁵ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı.....	38
Şekil 22. Bistiyofen esterin 43 ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	40
Şekil 23. Bistiyofen esterin 43 ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).. ..	41
Şekil 24. Bistiyofen esterin 43 soğurma spektrumu (CH ₃ CN).	41
Şekil 25. Bistiyofen esterin 43 yayınma spektrumu (CH ₃ CN, λ _{exc} = 370 nm, λ _{max} = 505 nm)....	42
Şekil 26. Bistiyofen esterin 43 (2,85 µM) eşit derişimdeki çeşitli metal iyonları (Ag ⁺ , Li ⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ ve Cu ²⁺) varlığında (1eşd) kaydedilen soğurma spektrumları (CH ₃ CN).....	42
Şekil 27. Bistiyofen esterin 43 (10 µM) Cu ²⁺ iyonları (aşağıdan yukarıya doğru 0,0; 0,083; 0,166; 0,250; 0,333; 0,416; 0,500; 0,583; 0,666; 0,750; 0,833; 0,916 ve 1,0 eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH ₃ CN).....	43
Şekil 28. Bistiyofen ester 43 ve çeşitli metal iyonlarından (1 eşd) oluşan CH ₃ CN çözeltilerinin (2,5 10 ⁻⁴ M) a) gün ışığında ve b) UV lamba altında (365 nm) görünümü.....	43
Şekil 29. Bistiyofen esterin 43 (40 nM) eşit derişimdeki çeşitli metal iyonları (yukarıdan aşağıya Ag ⁺ , Li ⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ ve Cu ²⁺) varlığında (1 eşd) kaydedilen yayınma spektrumları (CH ₃ CN).....	44

Şekil 30. Bistiyofen esterin 43 (0,66 μM) Cu^{2+} iyonları (yukarıdan aşağıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ve 6,0 eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH_3CN).....	45
Şekil 31. Bistiyofen esterin 43 ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 100 mV/s, Pt disk çalışma elektrodu).....	46
Şekil 32. a) Bistiyofen esterin 43 ($1,0 \times 10^{-5}$ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu süresince kaydedilen döngülü voltamogramı. b) Polimerin P43 inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 100 mV/s, Pt disk çalışma elektrodu).....	47
Şekil 33. Polimerin P43 inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/ CH_3CN elektrolit çözeltisinde a) çeşitli tarama hızlarında kaydedilen döngülü voltamogramı. b) anodik ve katodik akım değerleri ve tarama hızı ilişkisi	48
Şekil 34. İndiyum kalay oksit (ITO) elektrot yüzeyine kaplanmış polimer filminin P43 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltisi içerisinde çeşitli potansiyellerde kaydedilen soğurma spektrumları (spektroelektrokimyasal davranımı), elektrokromik olarak anahtarlanması...49	
Şekil 35. Dihidrazitin 47 ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6).....	51
Şekil 36. Dihidrazitin 47 FTIR spektrumu.....	51
Şekil 37. Bileşiğin 48 ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6).....	52
Şekil 38. Bileşiğin 48 FTIR spektrumu	53
Şekil 39. Geometri optimizasyonu neticesinde elde edilen 49a ve 49b yapıları.....	54
Şekil 40. Bileşik 49 için varsayılan keto-enol dengesi için enerji düzeyi diyagramı	55
Şekil 41. Dihidrazitin 50 ^1H NMR Spektrumu (DMSO-d_6).....	56
Şekil 42. Dihidrazitin 50 ^{13}C NMR Spektrumu (DMSO-d_6)	56
Şekil 43. Bileşiğin 51 ^1H NMR Spektrumu (DMSO-d_6).....	57
Şekil 44. Bileşiğin 51 ^{13}C NMR Spektrumu (DMSO-d_6).....	58
Şekil 45. Bistiyofen dihidrazitin 52 ^1H NMR Spektrumu (DMSO-d_6).....	59
Şekil 46. Bistiyofen dihidrazitin 52 ^{13}C NMR Spektrumu (DMSO-d_6)	60

Şekil 47. Bistiyofen piridazinin 53 ¹ H NMR Spektrumu (DMSO-d ₆).....	61
Şekil 48. Ditiyofen piridazinin 51 (1) eşit derişimdeki (6,66 µM) çeşitli metal iyonları (Ag ⁺ , Li ⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ ve Cu ²⁺) varlığında (1 eşd) kaydedilen soğurma spektrumları (CH ₃ CN).....	62
Şekil 49. Ditiyofen piridazinin 1 (10 µM) Cu ²⁺ iyonları (aşağıdan yukarıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1 ve 1,2 eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH ₃ CN).....	62
Şekil50. Ditiyofen piridazinin 1 eşit derişimdeki (3,33 µM) çeşitli metal iyonları (yukarıdan aşağıya Ag ⁺ , Li ⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ ve Cu ²⁺) varlığında (1 eşd) kaydedilen yayınma spektrumları (CH ₃ CN).....	63
Şekil 51. Ditiyofen pridazinin 1 (4,16 µM) Cu ²⁺ iyonları (aşağıdan yukarıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1 ve 1,2 ekv) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH ₃ CN).....	63
Şekil 52. Bistiyofen piridazinin 53 eşit derişimdeki (4,16 µM) çeşitli metal iyonları (Ag ⁺ , Li ⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ ve Cu ²⁺) varlığında (1 eşd) kaydedilen soğurma spektrumları (CH ₃ CN).....	64
Şekil 53. Bistiyofen piridazinin 53 (5 µM) Cu ²⁺ iyonları (aşağıdan yukarıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,5 ve 2,0 eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH ₃ CN).....	64
Şekil 54. Bistiyofen piridazinin 53 eşit derişimdeki (0,71 µM) çeşitli metal iyonları (yukarıdan aşağıya Ag ⁺ , Li ⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ ve Cu ²⁺) varlığında (1 eşd) kaydedilen yayınma spektrumları (CH ₃ CN).....	65
Şekil 55. Bistiyofen piridazinin 53 (1,42 µM) Cu ²⁺ iyonları (aşağıdan yukarıya doğru 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,5 ve 2,0 eşd) ile spektrofotometrik titrasyonu (CH ₃ CN).....	65
Şekil 56. Ditiyofen piridazinin 1 (51) (1,0x10 ⁻⁵ M) inert atmosfer altında ve 0,1 M TBAH/ACN elektrolit çözeltilisinde kaydedilen döngülü voltamogramı.....	66
Şekil 57. Bistiyofen pridazinin 53 (1 mg/mL) inert atmosfer altında ve 0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit çözeltilisinde kaydedilen döngülü voltamogramı	67

Şekil 58. Bistiyofen piridazinin 53 (1 mg/mL) inert atmosfer altında ve 0,1 M LiClO ₄ /ACN- BF ₃ OEt ₂ (%5, v/v) elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu süresince kaydedilen döngülü voltamogramı.....	68
Şekil 59. Polimerin P53 0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit çözeltisinde kaydedilen döngülü voltamogramı (tarama hızı 100 mV/s).....	69
Şekil 60. Polimerin P53 0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında kaydedilen döngülü voltamogramları.....	69
Şekil 61. İndiyum kalay oksit (ITO) elektrot yüzeyine kaplanmış polimer filminin P53 0,1 M LiClO ₄ /ACN elektrolit çözeltisi içerisinde çeşitli potansiyellerde (0,0-1,2 V) kaydedilen soğurma spektrumları (spektroelektrokimyasal davranımı), elektrokromik olarak anahtarlanması.....	70
Şekil 62. Bileşiklerin luminol 19 (kırmızı), 53 (gri), ve 1 (mavi) bazik H ₂ O ₂ +Fe ³⁺ çözeltilerinin kimyasal ışımaları	71

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Cenk SARITAŞ

Doğum Yeri : Fatih/İstanbul

Doğum Tarihi : 11/04/1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Kimya Bölümü

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

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Katıldığı projeler

İşlenebilir Lüminesans ve Redoks Aktif Yeni Bir Bileşik Grubunun Tasarımı Sentezi Özellikleri ve Uygulamaları. Tübitak 109R009 no'lu proje asistanı.

İLETİŞİM

E-posta Adresi: chemist_cenk@hotmail.com