

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN
FARKLI AKSEPTÖR GRUPLARI İÇEREN
KİNOLİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih KAPLAN

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

ŞUBAT 2023

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN
FARKLI AKSEPTÖR GRUPLARI İÇEREN
KİNOLİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih KAPLAN

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU

ŞUBAT 2023

Fatih KAPLAN tarafından hazırlanan “Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Farklı Akseptör Grupları İçeren Kinolin Bileşiklerinin Sentezi” adlı tez çalışması/...../20..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Fatih SÖNMEZ**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Dr. Öğr. Üyesi Barış Seçkin ARSLAN**
Sakarya Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Farklı Akseptör Grupları İçeren Kinolin Bileşiklerinin Sentezi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığımı, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(...../...../20.....).

Fatih KAPLAN

Eşime, çocuklarım; Ahmet ve Zehra'ya

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sürecinde özverili şekilde elimden gelen gayreti sergilemeye çalışmakta gerekli desteği veren ve boş zamanı bana bırakan sevgili eşime, canım oğlum ve canım kızıma kucak dolusu sevgilerimle teşekkür ederim.

Çalışmanın her aşamasında desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren akademik gelişimime katkı sağlayan değerli danışman hocam Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgisi, tecrübesi, anlayışı ile yardımlarını esirgemeyen çalışmalarına katkısı olan Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında değerli zamanını ve emeğini benimle paylaşan, çalışmamın her aşamasında yardımını, şefkatini her daim hissettiğim bütün yol boyunca yanımda olan, bu çalışmamın ortaya çıkmasına katkı sağlayan sevgili hocam Dr. Öğretim Üyesi Barış Seçkin ARSLAN'a teşekkür ederim.

Her danıştığım da mutlaka yardımlarını gördüğüm değerli hocam Ar. Gör. Yavuz DERİN'e ve çalışmalarına yaptığı katkılardan dolayı yüksek lisans öğrencisi Nagihan ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Kimya bölümünün değerli öğretim üyelerine, çalışanlarına ve tüm personeline teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi. Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2022-7-24-103) teşekkür ederim.

Fatih KAPLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	XI
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER.....	XV
TABLO LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY.....	xxv
1. GİRİŞ	1
2. GENELBİLGİLER.....	5
2.1. Kinolinler	5
2.1.1. Kinolin türevlerinin sentez yolları	6
2.1.2. Kinolin türevlerinin reaksiyonları.....	8
2.1.2.1. Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları	9
2.1.2.2. Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları	10
2.1.2.3. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları.....	11
2.1.3. Kinolin türevlerinin biyolojik özellikleri	12
2.2. Metal Katalizli Kenetlenme Reaksiyonları	13
2.2.1. Suzuki-miyaura kenetlenme tepkimesi	16
2.2.2. Ullmann kenetlenme tepkimesi	16
2.3. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (BDGH)	17
2.3.1. Güneş hücrelerinin tarihsel gelişimi.....	18
2.3.2. Çalışma prensibi.....	19
2.3.3. Duyarlaştırıcı/boya dizaynı.....	19
3. MATERYAL VE METOT	23
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	23
3.2. Deneysel Çalışmalar	23
3.2.1. 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (FK1) bileşiğinin sentezi	23
3.2.2. 4-bromo-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK2) bileşiğinin sentezi	24
3.2.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (FK3) bileşiğinin sentezi	24
3.2.4. N-(4-bromofenil)-3-oksobütanamit (FK4) bileşiğinin sentezi	25
3.2.5. 6-bromo-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK5) bileşiğinin sentezi	26
3.2.6. 6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK6) bileşiğinin sentezi	26
3.2.7. 4-(2-kloro-4-metilkinolin-6-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK7) bileşiğinin sentezi.....	27
3.2.8. 4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzaldehit (FK8) bileşiğinin sentezi	27

3.2.9. 3-(4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (FK9) bileşğinin sentezi	28
3.2.10. 4-(2-(4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)fenil)-1-siyanovinil)benzoik asit (FK10) bileşğinin sentezi	29
4. DENEYSEL BULGULAR.....	31
4.1. 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (FK1)	31
4.2. 4-bromo-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK2)	31
4.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (FK3)	32
4.4. N-(4-bromofenil)-3-oksobütanamit (FK4)	33
4.5. 6-bromo-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK5)	33
4.6. 6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK6)	34
4.7. 4-(2-kloro-4-metilkinolin-6-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK7)	35
4.8. 4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzaldehit (FK8)	36
4.9. 3-(4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (FK9)	37
4.10. 4-(2-(4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)fenil)-1-siyanovinil)benzoik asit (FK10)	38
5. SONUÇLAR	39
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR.....	53
EKLER	61
ÖZGEÇMİŞ.....	77

KISALTMALAR

A	: Akseptör
B	: Boya
d	: Dublet
D	: Donör
dd	: Dubletin dubleti
DMSO-d6	: Döteryumlu dimetilsülfoksit
DCM	: Diklormetan
DMF	: N,N-dimetilformamid
DSSC	: Boya duyarlı güneş gözeleri
Ek	: Eşdeğer
E.N.	: Erime noktası
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
ICT	: Molekül içi yük transferi
IR	: Kızılötesi
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbitali
m	: Multiplet
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
OLED	: Organik ışık yayan diyot
q	: Kuartet
s	: Singlet
t	: Triplet
UV	: Ultraviyole
β	: Beta
δ	: Delta

SİMGELER

cm	: Santimetre
dak	: Dakika
g	: Gram
Hz	: Hertz
J	: Etkileşme sabiti
MHz	: Miligram
mg	: Megahertz
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
pKa	: Asitlik derecesi
ppm	: Milyonda bir
sa	: Saat
°C	: Santigrat derece

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Biyolojik olarak aktif bazı kinolin türevleri.....	12
Tablo 2.2. Metal katalizli bazı çapraz kenetlenme reaksiyonları.....	14

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kinolinin yapısı	5
Şekil 2.2. İzokinolinin yapısı	6
Şekil 2.3. Skraup Reaksiyonu	6
Şekil 2.4. Doebner-von Miller Reaksiyonu	7
Şekil 2.5. Friedländer Reaksiyonu.....	7
Şekil 2.6. Pfitzinger-Borsche Reaksiyonu	7
Şekil 2.7. Conrad-Limpach Reaksiyonunu	8
Şekil 2.8. Combes Reaksiyonu	8
Şekil 2.9. Kinolin bileşiğinin lektrofilik ve nükleofilik reaksiyona uygun konumları	8
Şekil 2.10. Kinolinde Benzen Halkasının Elektrofilik Yer Değiştirme Reaksiyonu ..	9
Şekil 2.11. Piridin Halkasına Elektrofilik Katılma	10
Şekil 2.12. Kinolin Tuzları	10
Şekil 2.13. Piridin Halkasının Rezonansı	10
Şekil 2.14. Kinolinin Hidroksillenmesi	10
Şekil 2.15. Kinolinlere Nükleofilik Katılma	11
Şekil 2.16. Kinolinlerin Grignard Reaktifi ile Reaksiyonu	11
Şekil 2.17. Kinolinin İndirgenme Reaksiyonları	11
Şekil 2.18. Kinolinin Yükseltgenmesi	12
Şekil 2.19. Suzuki-Miyaura reaksiyonu	16
Şekil 2.20. Ullmann kenetlenme reaksiyonu	17
Şekil 2.21. Tipik bir DSSC nin genel gösterimi	19
Şekil 2.22. D- π -A organik boya duyarlaştırıcılarının sistematik gösterimi	21
Şekil 3.1. 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (FK1) bileşiğinin sentezi	23
Şekil 3.2. 4-bromo- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK2) bileşiğinin sentezi	24
Şekil 3.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (FK3) bileşiğinin sentezi	25
Şekil 3.4. <i>N</i> -(4-bromofenil)-3-oksobütanamit (FK4) bileşiğinin sentezi	25
Şekil 3.5. 6-bromo-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK5) bileşiğinin sentezi	26
Şekil 3.6. 6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK6) bileşiğinin sentezi.....	26
Şekil 3.7. 4-(2-kloro-4-metilkinolin-6-il)- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK7) bileşiğinin sentezi	27
Şekil 3.8. 4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzaldehit (FK8) bileşiğinin sentezi	28
Şekil 3.9. 3-(4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (FK9) bileşiğinin sentezi	28
Şekil 3.10. 4-(2-(4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)fenil)-1-siyanovinil)benzoik asit (FK10) bileşiğinin sentezi	29
Şekil 3.11. Elde edilen bileşiklerin toplam sentez şeması	30
Şekil 5.1. Sentezlenen tüm bileşiklerin molekül yapıları	40

BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN FARKLI AKSEPTÖR GRUPLARI İÇEREN KİNOLİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

ÖZET

Artan nüfusa paralel olarak gün geçtikçe daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Topulukların genişleyerek, kırsal alanlardan teknolojinin daha gelişmiş olduğu yerlere göç etmeleri, enerji talebini ve elektrik enerjisi yükünü arttırmaktadır. Bu sebeple, sürdürülebilir ve sağlıklı bir dünya için güvenli, çevreye dost ve verimli bir enerji kaynağına olan gereksinim her zamankinden daha fazladır. Bugün tüketilen enerjinin oldukça büyük bir bölümü (% 80'den fazlası) kömür, petrol ürünleri ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fakat rezervlerinin kısıtlı olması, çok yakın gelecekte tükeneceklerinin öngörülmesi, kullanıldıklarında küresel ısınma ve iklim değişikliklerine sebep olabilecek bazı gazların oluşması söz konusu yakıtların kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu yüzden, bu yakıtlara alternatif olarak temiz enerji kaynaklarının bulunması ve geliştirilmesi zorunluluktur.

Tükenmeyen ve atığı olmayan güneş enerjisi en önemli enerji kaynaklarından biridir. Dünyanın sadece % 0,1'lik bir bölümünün dahi güneş panelleriyle kaplanması durumunda dünyada ihtiyaç duyulan enerjinin tamamının karşılanabileceği tahmin edilmektedir. Günümüzde ticari olarak kullanılan güneş panellerinin çoğu ortalama %25 civarında bir enerji dönüşüm verimliliğine sahip olan silikon esaslı panellerdir. Bu paneller yüksek enerji dönüşüm verimliliklerine sahip olmalarına rağmen, üretim maliyeti ve toksik kimyasalların kullanımı yaygınlaşmasını kısıtlamaktadır. Boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH'lar) silisyum esaslı güneş panellerine alternatif olarak ilk kez 1991 yılında keşfedilmiştir. Henüz ticari olarak kullanımı yaygın olmayan BDGH'ların gösterdiği en yüksek dönüşüm verimliliği % 13 civarında olmasının yanı sıra, ekonomik ve çevre dostu olmaları bilim adamlarının dikkatini çekmektedir. BDGH'ların en önemli bileşenlerinden olan duyarlaştırıcının/boyanın yapısı, fotovoltaj performansı etkileyen başlıca etkenlerden birisidir. Rutenyum metali içeren duyarlaştırıcıların sentez aşamalarının zorluğu ve rutenyumun yüksek maliyeti nedeniyle BDGH'larda yaygın kullanım için fazla tercih edilmemektedir. Diğer metal içeren duyarlılaştırıcı türü olan porfirinlerin, sentez aşamaları toksik kimyasallar içermektedir. Bu sebeplerden dolayı, yüksek dönüşüm verimliliğine sahip BDGH'lar için kolaylıkla sentezlenebilen, yüksek stabiliteye ve ayarlanabilen optik özelliklere sahip, pahalı olmayan, çevreye zararsız metal içermeyen organik boyaların geliştirilmesine gereksinim vardır.

Genellikle, metalsiz organik boyalar, elektron veren grup (D), konjuge bir π -köprüsü ve elektron çekici grup (A) içeren D- π -A şeklindedir. Metal içermeyen organik boyaların ana bileşeni, molekül içi yük transfer sürecini ve molekülün absorpsiyon kapasitesini en fazla etkileyen aromatik π -köprüsüdür. Araştırmacılar, özellikle kaynaşık ve esnek olmayan düzlemsel aromatik ya da heteroaromatik π -sistemlerine odaklanmışlardır. Kinolin 10 π elektronu ve elektron verici bir azot atomuna sahip heterosiklik yapıdaki bir bileşiktir. Benzen halkasındaki birbirine komşu konumdaki iki karbon atomundan piridin halkasına kaynaşmış iki halkaya sahiptir. Boya sınıfına ait bu bileşikler birçok doğal ürünün yapısında ve ilaçlarda bulunur. Tıbbi

uygulamalarda fazlasıyla yer bulabilen bu bileşikler, optoelektronik, elektronik ve polimer kimyası gibi alanlarda da kullanılmaktadır. Yüksek termal ve oksidatif kararlılığa sahip olan kinolinler, ilgi çekici optoelektronik özellikleri sebebiyle OLED'lerde ışık yayıcı katman olarak kullanılır. Elektron afinitesini artıran doymamış azot atomundan dolayı, kaynaşık düzlemsel kinolin bileşiklerinin, BDGH'larda duyarlılaştırıcı/boya olarak kullanımı umut vericidir. Bahsedilen olumlu özelliklerine rağmen BDGH'larda duyarlılaştırıcı olarak kinolin türevlerinin uygulanması hakkında fazla çalışma bulunmamaktadır.

Son yıllardaki gelişmelerle birlikte organometalik bileşikler kimyasal sentezler için çok fazla önem kazanmıştır. Bu çalışmaların çok büyük bir bölümünü paladyum, nikel, bakır vb metal katalizörlerinin kullanıldığı yeni bir karbon-karbon ya da karbon-heteroatom bağının meydana geldiği kenetlenme reaksiyonları oluşturur. Çalışmada kullanılan Suzuki-Miyaura ve Ullmann tipi kenetlenme reaksiyonları hedeflenen bileşiklerin sentezi için gerekli son derece önemli reaksiyonlardır.

Yüksek verimli BDGH'lar üretebilmek için, sentezi gerçekleştirilecek duyarlılaştırıcı boyaların yapılarının dizaynında bazı önemli hususları göz önünde bulundurmak son derece önemlidir:

- Donör olarak kullanılacak elektron verici kısım, trifenilamin gibi elektronca zengin bir gruba sahip olmalı,
- Yarı iletken (TiO_2 vb.) üzerindeki agregasyonunun önlenmesi için trifenilamin kısmı hacimli alkoksi gruplarıyla modifiye edilmeli,
- Elektron taşıyıcı olarak kullanılacak konjüge π -köprüsü, kaynaşık aromatik ya da heteroaraomatik bir yapı içermeli,
- Akseptör olarak, yarı iletken ile kuvvetli ester bağı oluşturabilen siyanoakrilik asit, benzoik asit ya da $-\text{CN}$ ve $-\text{COOH}$ grupları arasına izole fenil konjüge grubunun eklendiği siyanovinilbenzoik asit gibi elektron çekici bir gruba sahip olmalı.

Bu çalışmada; ticari olarak temin edilen 4-iyodofenol bileşiği ve 2-etilhekzilbromür bileşiğinin nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu FK1 bileşiği elde edilmiştir. İyot içeren FK1 ile ticari 4-bromoanilin CuI katalizörlüğündeki Ullmann tipi kenetlenme tepkimesiyle donör olarak kullanılacak FK2 bileşiği sentezlendi. FK2 bileşiği daha sonra gerçekleştirilecek reaksiyona hazırlık için $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de borilasyon reaksiyonuyla boronik asit türevine (FK3) dönüştürüldü. Diğer taraftan π -köprüsünü elde edebilmek için, 4-bromoanilin bileşiği etilasetoasetat ile reaksiyona sokularak FK4 bileşiği elde edildi. FK4 bileşiğinin derişik H_2SO_4 ile halka kapanma reaksiyonu sonucu π -köprüsü olarak kullanılacak kinolin halka sisteminin öncüsü FK5 sentezlendi. Brom içeren FK5 ile daha önceden hazırlanan boronik asit türevinin (FK3) paladyum katalizli Suzuki-Miyaura reaksiyonu sonucu yeni bir karbon-karbon bağı oluşturularak FK6 bileşiği elde edildi. FK6 bileşiğinin POCl_3 ile klorlanması sonucu D- π yapısına sahip FK7 bileşiği sentezlendi. Ardından FK7 ile 4-formilbenzenboronik asitin paladyum katalizli Suzuki-Miyaura reaksiyonu sonucu aldehit grubu ihtiva eden FK8 bileşiği elde edildi. Aldehit grubu içeren FK8 ile öncelikle siyanoasetik asitin Knoevenegal reaksiyonu ile siyanoakrilik asit akseptörü içeren FK9 bileşiği elde edilmiş oldu. Daha sonra ise yine FK8 bileşiğinin ilk olarak metil-4-(siyanometil)benzoat ile Knoevenegal reaksiyonu daha sonra ise metil ester yapılarındaki bu bileşiğin bazik ortamda hidrolizi ile siyanovinilbenzoik asit akseptörü içeren FK10 bileşiği sentezlendi.

Sonuç olarak, bu çalışmada; donör olarak hacimli alkoksi süstitüenleri içeren trifenilamin grubu, elektron taşıyıcı konjüge π -köprüsü olarak kinolin halka sistemi,

akseptör olarak ise siyanoakrilik asit ve siyanovinilbenzoik asit gruplarına sahip, boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılabilir iki adet (FK9 ve FK10) D- π -A yapısında bileşik ilk kez sentezlenmiştir. Nihai ürünler ve ara ürünlerin yapıları ^1H NMR, ^{13}C NMR, HRMS-ESI(+) ve FT-IR spektrumları ile doğrulanmıştır.

SYNTHESIS OF QUINOLINE COMPOUNDS WITH DIFFERENT ACCEPTOR GROUPS FOR DYE-SENSITIVE SOLAR CELLS

SUMMARY

Parallel to the increasing population, more and more energy is needed day by day. The enlargement of communities and their migration from rural areas to more advanced technology increases the energy demand and electrical energy load. For this reason, the need for a safe, environmentally friendly and efficient energy source for a sustainable and healthy world is more than ever. A significant portion of the energy consumed today (more than 80%) comes from fossil fuels such as coal, petroleum products and natural gas. However, the limited reserves, the prediction that they will be exhausted very soon, the formation of some gases that can cause global warming and climate changes when used, limit the use of these fuels. Therefore, it is crucial to find and develop clean energy sources as an alternative to these fuels. Inexhaustible and non-waste-free solar energy is one of the most important energy sources.

It is estimated that if even only 0.1% of the world is covered with solar panels, all of the energy needed in the world can be met. Most of the commercially used solar panels today are silicon-based panels with an average energy conversion efficiency of around 25%. Although these panels have high energy conversion efficiencies, the cost of production and the use of toxic chemicals limit their widespread use. Dye-sensitized solar cells (DSSCs) were first discovered in 1991 as an alternative to silicon-based solar panels. The highest conversion efficiency of DSSCs, which are not yet widely used commercially, is around 13%, as well as being economical and environmentally friendly, attracting the attention of scientists. The structure of the sensitizer/paint, which is one of the most important components of DSSCs, is one of the main factors affecting photovoltaic performance. Due to the difficulty of synthesis steps of sensitizers containing ruthenium metal and the high cost of ruthenium, they are not preferred for widespread use in DSSCs. The synthesis steps of porphyrins, which are other metal-containing sensitizer types, contain toxic chemicals. For these reasons, there is a need to develop inexpensive, environmentally friendly, metal-free organic dyes that can be easily synthesized, have high stability and adjustable optical properties, for DSSCs with high conversion efficiency.

Generally, metal-free organic dyes are in the form of D- π -A with an electron donating group (D), a conjugated π -bridge, and an electron withdrawing group (A). The main component of metal-free organic dyes is the aromatic π -bridge, which most affects the intermolecular charge transfer process and the absorption capacity of the molecule. Researchers have focused particularly on fused and inflexible planar aromatic or heteroaromatic π -systems. Quinoline is a heterocyclic compound with 10 π electrons and an electron donating nitrogen atom. It has two rings fused to the pyridine ring from two adjacent carbon atoms in the benzene ring. These compounds belonging to the dye class are found in the structure of many natural products and medicines. These compounds, which can be found in medical applications, are also used in fields such as optoelectronics, electronics and polymer chemistry. Quinolines, which have high thermal and oxidative stability, are used as light-emitting layers in OLEDs due to their

interesting optoelectronic properties. Due to the unsaturated nitrogen atom that increases electron affinity, the use of fused planar quinoline compounds as sensitizers/dyes in DSSCs is promising. Despite the mentioned positive properties, there are not many studies on the application of quinoline derivatives as sensitizers in DSSCs.

With the developments in recent years, organometallic compounds have gained a lot of importance for chemical synthesis. A large part of these studies consists of coupling reactions in which a new carbon-carbon or carbon-heteroatom bond is formed using metal catalysts such as palladium, nickel, copper, etc. Suzuki-Miyaura and Ullmann type coupling reactions used in the study are extremely important reactions required for the synthesis of the targeted compounds.

In order to produce highly efficient DSSCs, it is extremely important to consider some important aspects in the design of the structures of the sensitizing dyes to be synthesized:

- The electron donor part to be used as a donor must have an electron-rich group such as triphenylamine,
- In order to prevent its aggregation on semiconductor (TiO_2 etc.), the triphenylamine part should be modified with bulky alkoxy groups,
- The conjugated π -bridge to be used as an electron carrier must contain a fused aromatic or heteroaromatic structure,
- As an acceptor, it must have an electron withdrawing group such as cyanoacrylic acid, benzoic acid, which can form strong ester bonds with the semiconductor, or cyanovinylbenzoic acid, in which an isolated phenyl conjugate group is added between the -CN and -COOH groups.

In this study; Compound FK1 was obtained as a result of nucleophilic substitution reaction of commercially available 4-iodophenol compound and 2-ethylhexylbromide compound. The compound FK2 to be used as a donor was synthesized by the CuI-catalyzed Ullmann type coupling reaction of FK1 containing iodine and commercial 4-bromoaniline. Compound FK2 was converted to boronic acid derivative (FK3) by borylation reaction at -78°C in preparation for the next reaction. On the other hand, in order to obtain the π -bridge, 4-bromoaniline compound was reacted with ethylacetoacetate to obtain FK4 compound. As a result of ring closure reaction of FK4 compound with concentrated H_2SO_4 , FK5, the precursor of the quinoline ring system to be used as a π -bridge, was synthesized. FK6 compound was obtained by forming a new carbon-carbon bond as a result of the palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of the previously prepared boronic acid derivative (FK3) with FK5 containing bromine. As a result of chlorination of FK6 compound with POCl_3 , FK7 compound with D- π was synthesized. Then, as a result of the palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of FK7 and 4-formylbenzeneboronic acid, FK8 compound containing aldehyde group was obtained. FK9 containing cyanoacrylic acid acceptor was obtained by Knoevenagel reaction of cyanoacetic acid with FK8 containing aldehyde group. Then, the FK10 compound containing cyanovinylbenzoic acid acceptor was synthesized firstly by the Knoevenagel reaction of the FK8 compound with methyl-4-(cyanomethyl)benzoate and then the hydrolysis of this compound in the methyl ester structure in basic medium.

As a result, in this study, two compounds (FK9 ve FK10) that can be used in dye-sensitized solar cells having D- π -A structure, with triphenylamine group containing

bulky alkoxy substituents as donors, quinoline ring system as electron carrier conjugated π -bridge, cyanoacrylic acid and cyanovinylbenzoic acid groups as acceptor were synthesized for the first time. The structures of the final products and intermediates were confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR, HRMS-ESI(+) and FT-IR spectra.

1. GİRİŞ

Günümüzde tüketilen enerjinin çok büyük bir kısmı (% 80'den fazlası); kömür, petrol ürünleri ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan tedarik edilmektedir. Ancak, fosil yakıtların rezervleri kısıtlıdır ve yakın zamanda tükenmeleri öngörülmektedir. Bununla birlikte, fosil yakıtlar kullanıldıklarında küresel ısınmaya ve iklim değişikliklerine neden olan bazı sera gazlarının oluşmasına yol açmaktadırlar (Yu ve ark, 2015). Bu nedenlerden dolayı, fosil yakıtlara alternatif olarak temiz enerji kaynaklarının geliştirilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Güneş enerjisi tükenmeyen ve herhangi bir atığı olmayan önemli enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Dünyanın sadece %0,1'inin güneş panelleriyle kaplanması halinde bile ihtiyaç duyulan tüm enerjinin karşılanabileceği tahmin edilmektedir (Lee ve ark, 2015). Günümüzde ticari olarak kullanılan güneş panellerinin çoğu ortalama % 25 civarında bir enerji dönüşüm verimliliğine sahip olan silikon esaslı panellerdir. Bu malzemelerin ortalama enerji dönüşüm verimlilikleri yüksek olmasına rağmen, üretimlerinin maliyetli olması ve toksik kimyasalların kullanılması yaygın kullanımlarını kısıtlamaktadır (Mishra ve ark, 2009; Wu ve ark, 2015). Boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH'lar) silikon içeren güneş panellerine alternatif olarak ilk kez 1991 yılında geliştirilmiştir (O'Regan ve ark, 1991). Henüz ticari olarak kullanımı yaygın olmayan BDGH'ların şimdiye kadar gösterdiği en yüksek dönüşüm verimliliği % 13 civarında olmasının yanı sıra, ekonomik ve çevre dostu olmaları araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Wu ve ark, 2015).

Geleneksel bir BDGH'nın temel bileşenlerinden birisi olan duyarlaştırıcı/boyanın molekül yapısı fotovoltaik performansı etkileyen başlıca unsurlardan birisidir (Arslan ve ark, 2021). Rutenyum metali içeren duyarlaştırıcıların sentez aşamalarının zorluğu ve rutenyumun yüksek maliyeti nedeniyle BDGH'larda yaygın kullanım için fazla tercih edilmektedir (Arslan ve ark, 2021). Diğer metal içeren duyarlılaştırıcı türü olan porfirinlerin, sentez aşamaları toksik kimyasallar içermektedir (Yao ve ark, 2015). Bu sebeplerden dolayı, yüksek dönüşüm verimliliğine sahip BDGH'lar için kolaylıkla sentezlenebilen, yüksek stabiliteye ve ayarlanabilen optik özelliklere sahip, pahalı olmayan, çevreye zararsız metal içermeyen organik boyaların geliştirilmesine

gereksinim vardır (Zheng ve ark, 2017; Yıldız, ve ark, 2019). Genellikle, metalsiz organik boyalar, elektron veren grup (D), konjuge bir π -köprüsü ve elektron çekici grup (A) içeren D- π -A şeklindedir (Arslan ve ark, 2020). Metal içermeyen organik boyaların temel bileşeni, molekül içi yük transferini ve molekülün absorpsiyon kapasitesini en fazla etkileyen aromatik π -köprüsüdür (Zhou ve ark, 2015). Araştırmacılar özellikle, kaynaşık ve esnek olmayan düzlemsel aromatik yada heteroaromatik π -sistemleri üzerine yoğun şekilde odaklanmışlardır.

Kinolin, benzen halkasındaki birbirine komşu konumdaki iki karbondan piridin halkasına kaynaşmış iki halka içeren, 10 π elektronu ve elektron verici bir azot atomu bulunduran heterosiklik yapıdaki bir bileşiktir (Ajani ve ark, 2017; Pounraj, P., 2018). Kinolinler birçok doğal ürünün yapısında ve ilaçlarda bulunan boya sınıfına ait bileşiklerdir. Tıbbi uygulamalarda fazlasıyla yer bulabilen bu bileşikler, optoelektronik, elektronik ve polimer kimyası gibi alanlarda da kullanılmaktadır (Dos Santos ve ark, 2019). Yüksek termal ve oksidatif kararlılığa sahip olan kinolinler, ilgi çekici optoelektronik özellikleri sebebiyle OLED'lerde ışık yayıcı katman olarak kullanılır (Slodek ve ark, 2016). Elektron afinitesini artıran doymamış azot atomundan dolayı, kaynaşık düzlemsel kinolin bileşiklerinin, BDGH'larda duyarlılaştırıcı/boya olarak kullanımı umut vericidir (Mao ve ark, 2018). Bahsedilen olumlu özelliklerine rağmen BDGH'larda duyarlılaştırıcı olarak kinolin türevlerinin uygulanması hakkında fazla çalışma bulunmamaktadır (Mao ve ark, 2016).

Son yıllardaki gelişmelerle birlikte organometalik bileşikler kimyasal sentezler için çok fazla önem kazanmıştır. Bu çalışmaların çok büyük bir bölümünü paladyum, nikel, bakır vb. metal katalizörlerinin kullanıldığı yeni bir karbon-karbon ya da karbon-heteroatom bağının meydana geldiği kenetlenme reaksiyonları oluşturur (De Meijere ve ark, 2014).

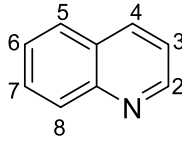
Bu çalışmada; Suzuki-Miyaura ve Ullmann gibi metal katalizörleriyle gerçekleştirilen kenetlenme reaksiyonları, borilasyon ile boronik asit türevi elde edilmesi, Knoevenagel reaksiyonu gibi bazı özel reaksiyonlar kullanılarak bazı kinolin bileşikleri sentezlenmiştir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde duyarlılaştırıcı/boya olarak kullanılacak D- π -A yapısındaki bu bileşikler; donör olarak hacimli alkoksi kısımları içeren (2-etilhekziloksi) trifenilamin grubu, π -köprüsü olarak heteroaromatik 4-metilkinolin konjuge sistemi ve akseptör olarak ise siyanoakrilik asit ya da

siyanovinilbenzoik asit grubu içermektedir. İlk kez sentezlenen nihai ürünlerin ve ara ürünlerin yapısal olarak karakterizyonu gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kinolinler

Kinolin (Şekil 2.1) ve kinolin türevleri, genellikle C_9H_7N kimyasal formülü ile tanımlanan renksiz, heteroaromatik bileşiklerdir (Alaylar ve ark, 2021). Piridin halkasının benzen halkasına kaynaşmasıyla oluşan bisiklik yapılardır. Sudaki çözünürlüğü oldukça az ancak organik çözücülerde iyi derecede çözünürlüğe sahiptirler (Verma ve ark, 2020). Kinolinin molekül ağırlığı 129.16, logP değeri 2.04'tür. Zayıf üçüncül bir baz olan kinolinin pKa değeri 4.85 pKb değeri ise 9.5'tir. Benzen ve piridin halkalarını içermesi nedeniyle, benzen ve piridin kendilerine özgü reaksiyonlarını, elektrofilik ve nükleofilik yer değiştirme tepkimelerini de gerçekleştirebilirler (Marella ve ark, 2013).



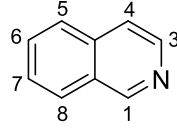
Şekil 2.1. Kinolinin yapısı

Kinolin ve türevleri; bitkiler tarafından doğal olarak üretilen amin yapısında kimyasal bileşiklerden olan alkaloidlerde bulunur. 1820 yılında, kinin maddesinin sıtma tedavisinde kullanılmak üzere “kinakına” ağacının kabuğundan izole edilmiştir (Shraddha ve ark, 2014).

1-aza naftalen veya benzo[b]piridin olarak da adlandırılan kinolinler; ilk olarak bir Alman Kimyager olan Friedlieb Ferdinand Runge'nin kömür katranını damıtmasıyla (izole edilmesiyle) keşfedilmiştir (Nainwal ve ark, 2019). Elde edilen izole ürün, Yunancada “quinoline leukok” anlamına gelen “beyaz yağ” olarak isimlendirildi. Yakın zamana kadar kömür katranı kinolin bileşiğinin temel ticari kaynağı olmuştur. Azotlu heterosiklik yapıları bileşikler çevreye verdikleri zararların başında gelen su kirlenici özellikleriyle bilinirler. Bu nedenle kinolinin içerdiği piridin halkası, kinolini su kirlenicilerden biri yapar (Verma ve ark, 2020).

İzokinolin (Şekil 2.2), kinolin bileşiğindeki azotun, piridin halkasına göre 2 konumunda bulunan, 1885 yılında elde edilmiş heterosiklik yapıda katı bir maddedir.

24° C erime noktasına sahip izokinolin bileşiği; bazik özellikte olup pKa 5,14, pKb değeri ise 8,16'dır (Sadat, 2021; Şahin, 2005).



Şekil 2.2. İzokinolinin yapısı

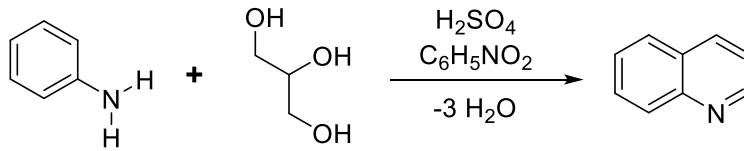
İzokinolinlerin sudaki çözünürlükleri oldukça az olmasına rağmen organik çözücülerde iyi çözünebilirler (Pandeya and Tyagi, 2011).

Azot içeren kinolin ve türevlerinin birçok doğal ürün, biyolojik açıdan güçlü olan sentetik moleküller, endüstriyel ve tıbbi uygulama alanlarında iskelet yapılarının modifiye edilerek faydalı uygulamalarda kullanılması oldukça yaygındır (Teja and Khan, 2020; Ramann and Cowen, 2016).

2.1.1. Kinolin türevlerinin sentez yolları

Kinolin türevlerinin sentezi için en bilinen yöntemler; Skraup Reaksiyonu, Doebner-von Miller, Friedländer, Pfizinger, Conrad-Limpach ve Combes reaksiyonları'dır.

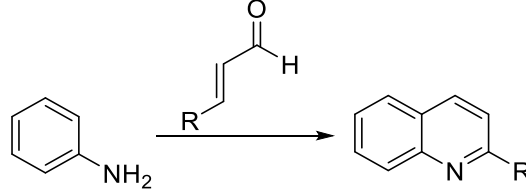
Çek kimyager Zdenko Hans Skraup tarafından 1880 yılında keşfedilen "Skraup Reaksiyonu" (Şekil 2.3) kinolinlerin sentezi için kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Sübstitüent içermeyen kinolinlerin sentezinde yaygın olarak kullanılır. Bu reaksiyon; anilinin sülfirik asit, gliserol ve nitrobenzen gibi yükseltgeyici bir ajan ile ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Reaksiyon şartlarının zorluğu ve toksik olması bu yöntemin kullanılmasını sınırlandırır (Skraup, 1980).



Şekil 2.3. Skraup Reaksiyonu

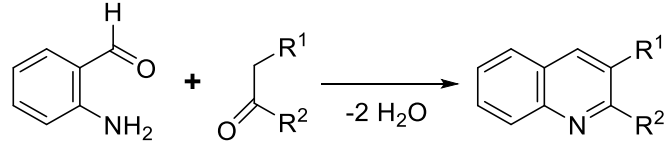
Oscar Döbner ve Wilhelm von Miller tarafından 1881 yılında bulunan bu yöntem (Şekil 2.4) Skraub yöntemine göre daha basit ve şartlarının daha uygun olduğu belirlenmiştir. Bu yöntemde; anilinin güçlü bir asit olarak bilinen krotonaldehit ile reaksiyonu sonucunda elde edilen ürün karışımı oluşur. Bu karışımında, tepkimeye

girmeyen anilin, N-alkilanilinler ve 1,2,3,4-tetrahidrokinolin bulunur. İşlem sonunda çok fazla ürün oluşması reaksiyon verimini olumsuz etkiler. İstenilen ürünün izolasyonu ve saflaştırılması zordur. Buda reaksiyonun en büyük tez avantajı olmasına sebep olur (Doebner ve ark, 1881).



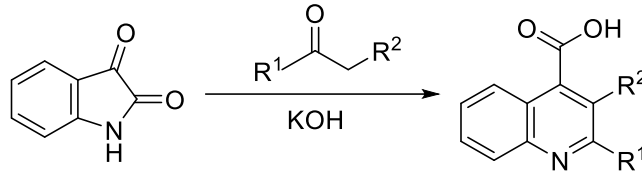
Şekil 2.4. Doebner-von Miller Reaksiyonu

Friedländer reaksiyonu (Şekil 2.5) Alman kimyacı Paul Friedländer tarafından bulunmuştur. Bu yöntemin reaksiyonu; 2-aminobenzaldehit ile ketonunun trifloroasetikasit, tolüensülfonik asit, iyot ve Lewis asitlerinin katalizörlüğünde gerçekleştirilir (Friedländer ve ark, 1882).



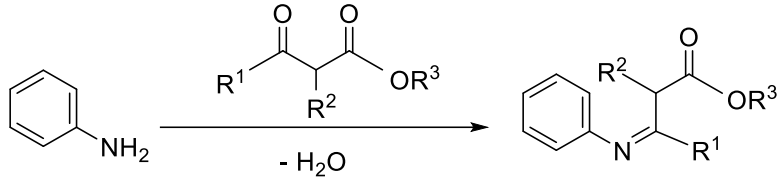
Şekil 2.5. Friedländer Reaksiyonu

Pfizinger-Borsche reaksiyonu olarak da bilinen Pfizinger reaksiyonu (Şekil 2.6); bazik ortamda (KOH) izatinin karbonil gruplarıyla oluşur (Pfizinger, 1885; Shvehgeimer, 2004).



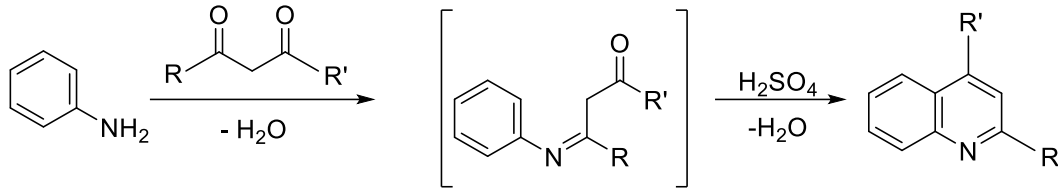
Şekil 2.6. Pfizinger-Borsche Reaksiyonu

Conrad-Limpach reaksiyonunu (Şekil 2.7) Max Conrad ve Leonhard Limpach keşfetmiştir (Conrad, 1887). Bu reaksiyon; anilinlerin β -ketoesterler ile bir Schiff bazı elde ederek kendi içinde düzenlemesi sonucuyla kinolin türevleri elde edilmiş olur (Brouet ve ark, 2009).



Şekil 2.7. Conrad-Limpach Reaksiyonunu

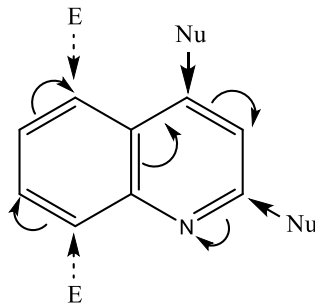
Combes reaksiyonu (Şekil 2.8), Combes tarafında 1888 yılında bulunmuştur. Bu reaksiyonda bir Schiff bazının asit katalizörlüğünde halka kapanması ile elde edilen kinolinler; anilinden çıkılarak β -diketonlarla muamelesi sonucunda elde edilir (Bergstrom, 1944). Combes reaksiyonunda 2 ve 4 konumunda süstitüent içeren kinolinlerin sentezinde kullanılan bir yöntemdir.



Şekil 2.8. Combes Reaksiyonu

2.1.2. Kinolin türevlerinin reaksiyonları

Kinolinin yapısında var olan benzen halkası kuvvetli asidik şartlarda elektrofilik yer değiştirme tepkimeleri verirken, piridin halkasının daha aktif olması nedeniyle hem elektrofilik hem de nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri verir. Kinolin bileşiğinin elektrofilik ve nükleofilik reaksiyona açık konumları Şekil 2.9'da gösterilmektedir.

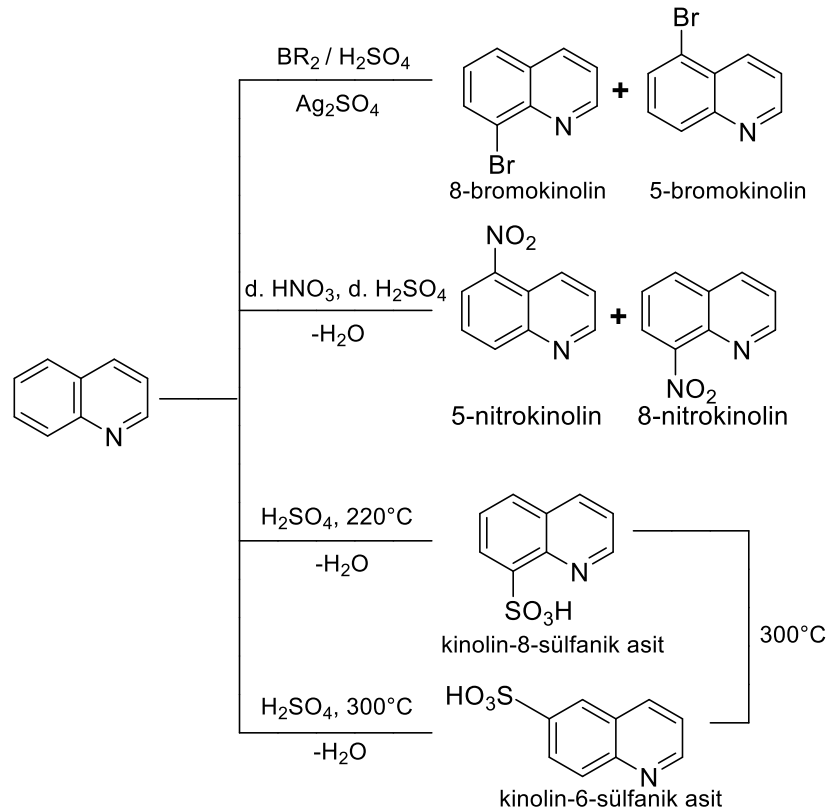


Şekil 2.9. Kinolin bileşiğinin elektrofilik ve nükleofilik reaksiyona uygun konumları

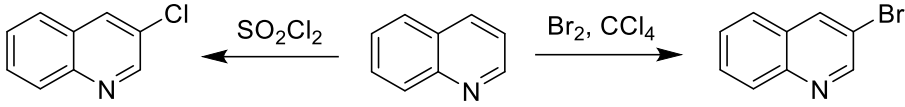
Ilıman koşullarda kinolinde bulunan halkaların her ikisi de yükseltgenirken, piridin halkası benzen halkasına göre daha kolay indirgenir. Aynı zamanda kinolinler perasitler ile oldukça kolay tepkime verirler.

2.1.2.1. Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları

Kinolin bileşiklerinde; elektrofilik yer değiştirme tepkimeleri ortam koşullarına göre hem heterosiklik hemde karbosiklik halka üzerinden gerçekleşir. Asidik ortamda gerçekleşen reaksiyonlar heterosiklik yapıdaki azotun protonlanmasına ve piridin halkasının deaktive olması nedeniyle elektrofilik yer değiştirme benzen halkası (Şekil 2.10) üzerinde gerçekleşir. Eğer ortamda tiyonil klorür varlığında klorlanması veya karbon tetra klorür varlığında bromlanması sonucu piridin halkası üzerinde (Şekil 2.11) reaksiyon gerçekleşerek sırasıyla 3-klorokinolin ve 3-bromokinolin bileşikleri elde edilir (Çiçek, 2019). Benzen halkasındaki C5 ve C8 konumlarından gümüş sülfat ile halojenleme tepkimeleri veririrken; kinolinin nitrat karışımı ile reaksiyonu sonucu 5 ve 8-nitrokinolinler oluşur. Ayrıca sülfolama tepkimesini yüksek sıcaklıklarda sadece C8 konumunda gerçekleşirken; sıcaklığın daha da üzerine çıkılınca C6 konumdan sülfolama tepkimesi gerçekleştiği görülmüştür (Ökten, 2009).

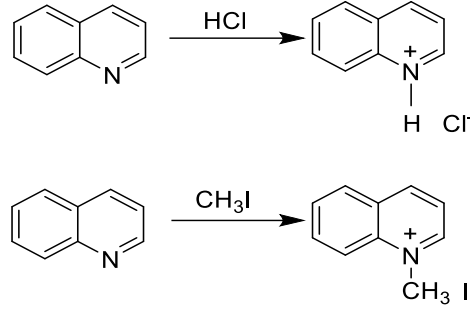


Şekil 2.10. Kinolinde Benzen Halkasının Elektrofilik Yer Değiştirme Reaksiyonu



Şekil 2.11. Piridin Halkasına Elektrofilik Katılma

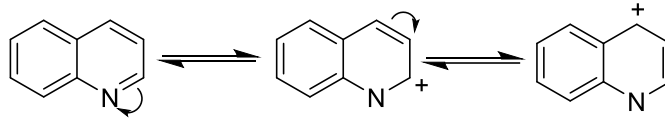
Kinolin yapısında var olan piridin halkası elektrofilik katılma tepkimeleri verir. Yapıdaki azot hidroklorik asit veya metil iyodür ile reaksiyona girerse kinolin tuzları (Şekil 2.12) oluşur.



Şekil 2.12. Kinolin Tuzları

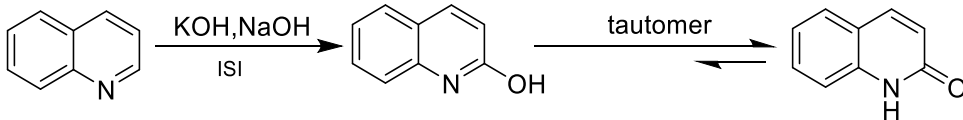
2.1.2.2. Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları

Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları kinolin halkasındaki azot üzerinden gerçekleşmektedir. Heterosiklik yapının rezonans yapıları (Şekil 2.13) nedeniyle kinolinin C2 konumuna eğer bu konumda bir süsbtitüent varsa C4 konuma yönelim olur.



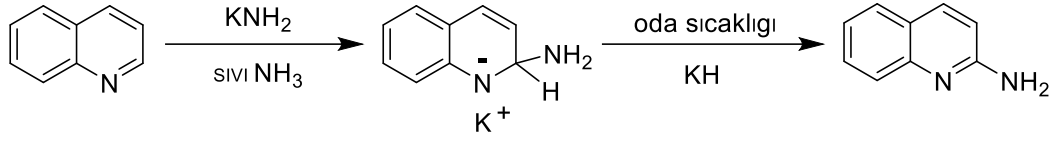
Şekil 2.13. Piridin Halkasının Rezonansı

Kinolinin sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit ile ısı altında muamele edilmesi durumunda hidroksillenme reaksiyonu (Şekil 2.14) gerçekleşir.



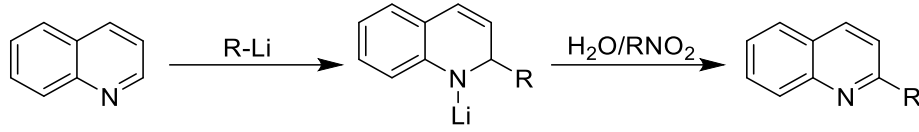
Şekil 2.14. Kinolinin Hidroksillenmesi

Kinolinlerin amit anyonu ile nükleofilik katılma (Şekil 2.15) reaksiyonlarını -65°C'de ara ürün oluşturup oda sıcaklığına geldiğinde bozulan aromatiklik tekrardan oluşur.



Şekil 2.15. Kinolinlere Nükleofilik Katılma

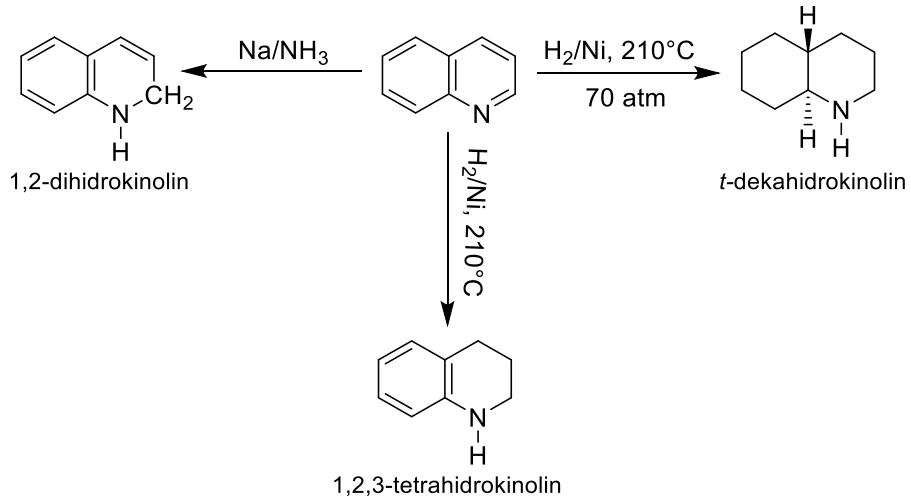
Grignard reaktifleri ve aril-alkil lityum bileşikleri kinolinin C2 konumundan bağlanarak yer değiştirme reaksiyonları (Şekil 2.16) gerçekleşir. Böylece 1,2-dihidro tuzları oluşur (Kotan, 2022).



Şekil 2.16. Kinolinlerin Grignard Reaktifi İle Reaksiyonu

2.1.2.3. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları

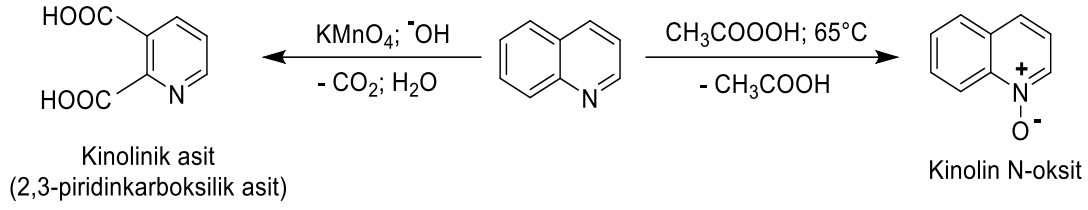
Kinolinlerin piridin halkası elektronca zayıf özelliktedir. Bu nedenle indirgenme reaksiyonları kolayca piridin halkasından gerçekleşir. Hidrürler ile 1,2-hidrohidrokinoline, alkali metaller ve amonyak ile 1,4-dihidrokinoline indirgenirler. Platin katalizörlüğünde Sn/HCl ile hidrojenlenip indirgenerek tetrahidrokinolinler (Şekil 2.17) oluşur.



Şekil 2.17. Kinolinin İndirgenme Reaksiyonları

Kinolinlerin yükseltgenmesi her iki halkasından da gerçekleşebilir. KMnO_4 ile ılıman koşullarda benzen halkasının oksidatif bölünmesine yol açarak kinolinik asit (Şekil

2.17) oluşturur. Kinolinin piridin halkasında ise peroksikarboksilik asit ile reaksiyonundan N-oksitler meydana gelir.



Şekil 2.18. Kinolinin Yükseltgenmesi

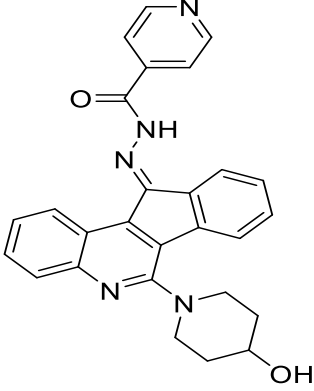
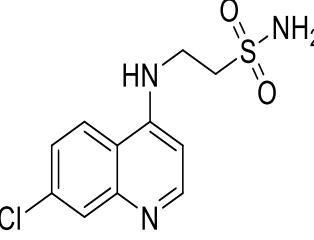
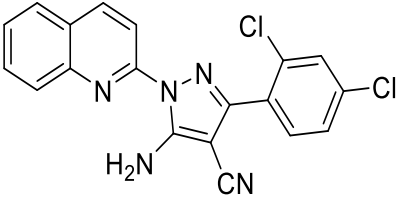
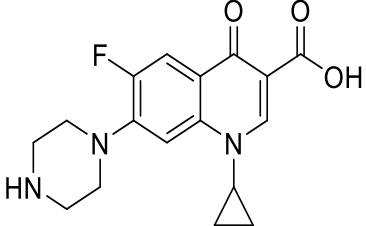
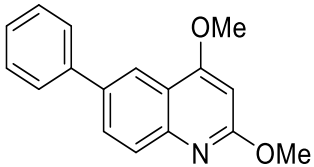
2.1.3. Kinolin türevlerinin biyolojik özellikleri

Kinolin türevleri; antikanser, antimalarial, antitüberküler, antibakteriyel, antiprotozoal, antiproliferatif, antitümör, antiinflamatuvar, antifungal, antioksidan gibi çeşitli farmakolojik aktivitelere sahip olduğu rapor edilmiştir (Nainwal ve ark, 2019).

Tablo 2.1. Biyolojik olarak aktif bazı kinolin türevleri

Molekül	Biyolojik Özellik	Kaynak
	Antibakteriyel	(Desai, 2017).
	Antioksidan	(Bazine, 2020).
	Antikanser	(Othman, 2019).

Tablo 2.1. (Devamı) Biyolojik olarak aktif bazı kinolin türevleri

Molekül	Biyolojik Özellik	Kaynak
	Antiinflammatuaer	(Tseng, 2017).
	Antimalaryal	(Fang, 2017).
	Antifungal	(El Shehry, 2018).
	Antibiyotik	(Dincel, 2019).
	Antihelmintik	(Marella, 2013).

2.2. Metal Katalizli Kenetlenme Reaksiyonları

Kimya alanında son yıllarda gerçekleştirilen araştırmalar gözönüne alındığında, organometalik kimya çalışmalarının çok fazla önem kazandığı görülmektedir. Söz konusu çalışmaların büyük bir kısmını metal katalizörlerinin kullanıldığı ve yeni bir karbon-karbon ya da karbon-heteroatom bağının meydana geldiği kenetlenme reaksiyonlarının oluşturduğu görülmektedir (De Meijere ve ark, 2014).

Metal katalizörlerinin aracılık yaptığı kenetlenme reaksiyonlarında, iki molekül parçası yeni bir bağ oluşturmak suretiyle bir araya getirilir. Kenetlenme reaksiyonları genellikle, elektrofilik bir bileşen ile nükleofilik bir bileşenin birleşmesiyle sonuçlanır (Arslan, 2016). Kimya alanında 2010 yılındaki Nobel ödülü, paladyum katalizörlü karbon-karbon çapraz kenetlenme reaksiyonlarını keşfeden; Heck, Negishi ve Suzuki'ye verildi. Bu reaksiyonların keşfi ile birlikte çapraz kenetlenme reaksiyonları modern organik kimyanın önemli bir parçası haline geldi. Sözkonusu metal katalizli kenetlenme tepkimeleri (Tablo 2.2.), hemen hemen periyodik tablonun d-blokunun birinci ve ikinci sırasında bulunan bütün elementler için uygulanmıştır. Fakat, en çok tercih edilen metal katalizörleri paladyum, bakır, nikel ve demir elementini içerirler (Jaseer, E. A.,2011). Özellikle paladyumun organik sentezler için uygulanması 1960 yıllarının sonunda, aril bileşiklerinin kenetlenme reaksiyonunu geliştiren Richard Heck tarafından gerçekleştirildi. Takip eden yıllarda, paladyumun katalizörlerinin kullanıldığı çok sayıda karbon-karbon ve karbon-heteroatom kenetlenme reaksiyonları yayımlandı (Arslan, 2016; Kaya, 2019)

Tablo 2.2. Metal katalizli bazı çapraz kenetlenme reaksiyonları

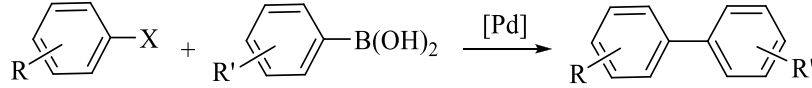
Reaksiyon Adı	Bağ Türü	Reaktant A	Reaktant B	Katalizör
Cadiot–Chodkiewicz Kenetlenmesi	C-C	R-C≡CH (sp)	RC≡CX (sp)	Cu
Castro–Stephens Kenetlenmesi	C-C	RC≡CH (sp)	Ar-X (sp ²)	Cu
Corey–House Sentezi	C-C	R ₂ CuLi veya RMgX (sp ³)	R-X (sp ²) (sp ³)	Cu
Kumada Kenetlenmesi	C-C	Ar-MgBr (sp ²) (sp ³)	Ar-X (sp ²)	Pd Ni Fe
Heck reaksiyonu	C-C	Alken (sp ²)	Ar-X (sp ²)	Pd Ni
Sonogashira Kenetlenmesi	C-C	RC≡CH (sp)	R-X (sp ³) (sp)	Pd Cu

Tablo 2.2. (Devamı) Metal katalizli bazı çapraz kenetlenme reaksiyonları

Reaksiyon Adı	Bağ Türü	Reaktant A	Reaktant B	Katalizör
Negishi Kenetlenmesi	C-C	R-Zn-X (sp ³) (sp ²) (sp)	R-X (sp ³) (sp ²)	Pd Ni
Stille çapraz kenetlenmesi	C-C	R-SnR ₃ (sp ³) (sp ²) (sp)	R-X (sp ³) (sp ²)	Pd Ni
Suzuki reaksiyonu	C-C	R-B(OR) ₂ (sp ²)	R-X (sp ³) (sp ²)	Pd Ni
Murahashi kenetlenmesi	C-C	R-Li (sp ²) (sp ³)	R-X (sp ²)	Pd Ru
Hiyama Kenetlenmesi	C-C	R-SiR ₃ (sp ²)	R-X (sp ³) (sp ²)	Pd
Fukuyama Kenetlenmesi	C-C	R-Zn-I (sp ³)	RCO(SEt) (sp ²)	Pd Ni
Liebeskind–Srogl Kenetlenmesi	C-C	R-B(OR) ₂ (sp ³) (sp ²)	RCO(SEt) Ar-SMe (sp ²)	Pd
(Li) Çapraz dehidrojenatif kenetlenme (CDC)	C-C	R-H (sp) (sp ²) (sp ³)	R'-H (sp) (sp ²) (sp ³)	Cu Fe Pd
Hirao kenetlenme reaksiyonu	C-P	R'-X (sp ²)	H- PO(OR'') ₂	Pd
Ullmann tipi reaksiyon	C-O C-N C-S	ArO-MM ArNH ₂ RS-M NC-M (sp ³)	Ar-X (X = OAr, N(H)Ar, SR, CN)	Cu
Chan–Lam kenetlenmesi	C-N	Ar-B(OR) ₂ (Sp ²)	Ar-NH ₂ (sp ²)	Cu
Buchwald–Hartwig reaksiyonu	C-N	R ₂ N-H (sp ³)	R-X (sp ²)	Pd

2.2.1. Suzuki-miyaura kenetlenme tepkimesi

Organobor bileşikleri (boronik asit türevleri) ile organik halojenürler veya pseudohalojenürler arasında gerçekleşen paladyum katalizli Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu (Şekil 2.19), yeni bir karbon(sp²)-karbon(sp²) bağının meydana getirilmesinde tercih edilen en etkili yöntemlerden birisidir (Korolev, 2006; Soomro, 2009).



Şekil 2.19. Suzuki-Miyaura reaksiyonu

Çeşitli katalizörlerin ve yeni yöntemlerin geliştirilmesiyle, Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonları için çok geniş uygulamalar yapılabilir. Reaksiyon, sadece aril bileşiklerinin kenetlenmesi ile sınırlı değildir. Bununla birlikte alkenler, alkeniller ve alkinil bileşenleri de kullanılabilir. Ayrıca, boronik asit türevlerinin yerine; organoboranlar veya boronat esterleri ve potasyum trifloroborat bileşikleri de kullanılabilir (Soloduchko ve ark, 2013).

Yeni bir karbon-karbon bağı meydana getirmek için oldukça yararlı bir yöntem olan paladyum katalizli Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesinin;

- Reaksiyonda kullanılan organoboron bileşiklerinin basitçe elde edilebilmeleri,
- Reaktiflerin ve reaksiyonun hava ve neme karşı dayanıklı olmaları,
- Reaksiyona ait koşulların nispeten ılımlı olması,
- reaksiyon neticesinde meydana gelen ve fazla toksik olmayan yan ürünlerin kolayca uzaklaştırılabilmesi,

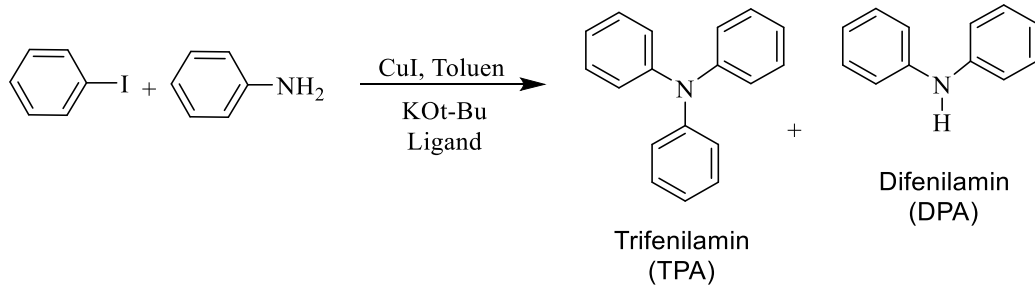
gibi çeşitli avantajlarının olması, söz konusu reaksiyonları endüstriyel uygulamalar için de elverişli hale getirmektedir (Johansson ve ark, 2012).

2.2.2. Ullmann kenetlenme tepkimesi

Karbon-azot bağı oluşturmak için, aril halojenür ve aminler arasında gerçekleştirilen paladyum katalizli Buchwald ve Hartwig reaksiyonu, laboratuvarında süstitüe aril amin elde edebilmek için son zamanlarda kullanılan en etkili metotlardan biridir. Bunun yanı sıra, bakır metali kullanılarak gerçekleştirilen kenetleme reaksiyonu ise, arilaminlerin endüstriyel olarak eldesi için hala tercih edilen bir yöntemdir. Triarilaminler geleneksel olarak; katalizör olarak metal, alaşım, Cu (I) veya Cu (II)

tuzlarının kullanılmasıyla, aril iyodürler ve diaril aminlerin Ullmann reaksiyonu ile üretilir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı, yüksek sıcaklık, katalizör çeşidine duyarlılık ve düşük yada orta düzeydeki reaksiyon verimidir (Patil ve ark, 2004; Yashwantrao and Saha, 2021).

Son zamanlarda, anilin, imidazoller, amidler ve azot içeren heterosikliklerin N-arilasyonu için daha ılımlı Ullmann tipi yöntem (Şekil 2.20.) keşfedilmiştir. Ligand kullanılmadan bakır(I) iyodür varlığında, baz olarak potasyum tersiyer bütoksit kullanılması, 135 °C'de aminasyon tepkimesi için etkili bir ortam oluşturur. Yüksek katalitik aktiviteye sahip olan şelatlayıcı ligandların kullanılması durumunda, seçici olarak triarilamin türevlerinin oluşum (% 95) verimi ise çok daha yüksektir (Patil ve ark, 2004).



Şekil 2.20. Ullmann kenetlenme reaksiyonu

2.3. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (BDGH)

Artan fosil yakıt tüketimi ile paralel olarak, küresel ısınmaya neden olan çevre kirliliğinin artması nedeniyle, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının bulunmasına ve geliştirilmesine her zamankinden daha fazla gereksinim duyulmaktadır. Enerji kaynağı olarak güneş ışınlarının kullanıldığı güneş hücreleri en umut verici teknolojilerin arasında yer almaktadır (Ooyama and Harima, 2009).

Endüstri uzun zamandır yüksek dönüşüm verimlerine sahip silisyum içerikli güneş pillerinin geliştirilmesine odaklandı. Fakat, silisyum esaslı güneş pilleri ile ilgili birçok problem olduğu da bir gerçektir (Dardeera and Ebnalwaled, 2018).

Çünkü bu pillerin eldesi yüksek saflıkta silikon ve özel üretim teknikleri gerektirir ki, bütün bunlar yüksek maliyete sebep olur, bu nedenle günümüzde yaygın kullanımları kısıtlıdır (Ooyama and Harima, 2009). Bu sebeplerden dolayı, araştırmacılar silisyum esaslı güneş pillerine alternatif teknolojiler geliştirmeye çalışmaktadır. Düşük maliyetleri ve yüksek performansları nedeniyle (maliyet-etkin), boyaya duyarlı güneş

hücreleri (BDGH'lar) araştırmacıların oldukça ilgisini çekmektedir (Dardeera and Ebnalwaled, 2018).

BDGH'ların performansını etkileyen temel bileşenlerden biri, duyarlılaştırıcı olarak kullanılan boyadır. % 11'in üzerinde güç dönüşüm verimine sahip rutenyum matali içeren boyalar yıllarca duyarlılaştırıcı olarak kullanılmıştır. Fakat, yüksek maliyetli olması ve çevresel zararları nedeniyle rutenyumun uygulanması sınırlıdır. Pratik uygulamalar için metal içermeyen organik boyalara ihtiyaç duyulmaktadır ve bu boyaların eldesi için araştırmalar devam etmektedir (Dardeera and Ebnalwaled, 2018; Iqbal ve ark, 2016).

2.3.1. Güneş hücrelerinin tarihsel gelişimi

Güneş ışınlarını doğrudan elektriğe dönüştürme işlemine fotovoltaik etki adı verilir. Fotovoltaik etki, ilk olarak 1839 yılında Becquerel tarafından gözlemlenmiştir. Fotovoltaik malzemeler ışık ile etkileşime girdiğinde, ışıklarda bulunan fotonlar, malzemedeki elektronları daha yüksek enerji seviyelerine uyarır. Becquerel, deneyinde ince bir gümüş klorür tabakasıyla kaplı, platin levhadan meydana gelen elektrot kullandı (Abid ve ark, 2017; Candan, 2016; Williams, 1960). Selenyum içerikli elektrottaki fotoiletkenlik ise, 1873 yılında Smith tarafından rapor edildi. Antrasen türevi ile çalışma gerçekleştiren Pochettino 1906 yılında, organik bileşiklerdeki foto iletkenliği ilk kez tespit etti (Bernede, 2008). Russel Ohl ise, 1946 yılında silikon içeren ilk modern güneş pilini keşfetti (Sharma ve ark,2015). 1954 yılına gelindiğinde Chapin tarafından % 6 dönüşüm verimliliğine sahip olan silikon güneş pili üretildi. Alman bilim adamları Gerischer ve Tributsch, 60'larda ve 70'lerde boya duyarlı güneş pilleri ile elektrik üretimi prensibi üzerine çalışmalar gerçekleştirdi (Abid ve ark, 2017).

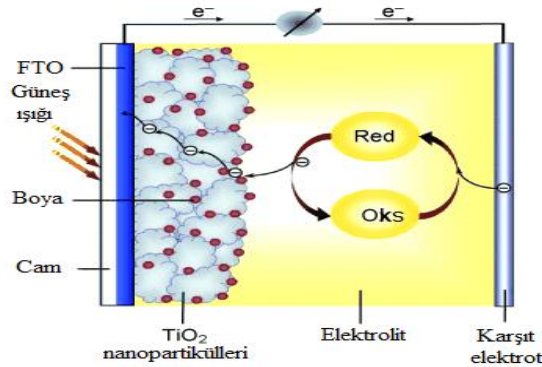
1991 yılında, O'Regan ve Graetzel, düşük maliyetli güneş hücrelerinin yeni bir çeşidi olan boya duyarlı güneş pillerini geliştirerek, enerjisi dönüşüm verimliliğinin, simüle edilmiş güneş ışığında % 7.1, dağınık gün ışığında ise % 12 kadar yükseldiğini bildirdiler. Nispeten üretim sürecinin basit olmasına rağmen BDGH'ların performansı, neredeyse silisyum esaslı güneş pillerinin performansı kadar iyiydi. Ayrıca, kullanılan hammaddelerin, doğal kaynaklarda çok miktarda bulunması, zararsız ve düşük maliyetli olmaları, üretim esnasında yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlemlerin ve üretim hattında vakum şartları tercih edilmemesi geleneksel güneş pilleriyle kıyaslandığında maliyetin ciddi şekilde düşmesini sağlamaktadır (Toyoda, 2004). Bu teknolojinin basit

üretimi ve düşük maliyetli olması, ticari kullanım için yeterli olabilecek bir seviye olan % 10'a ulaşan boya duyarlı güneş pillerinin dönüşüm verimliliğini yükseltmek için yapılan çalışmalara olan ilgiyi bir hayli artırdı (Gong ve ark, 2012).

2.3.2. Çalışma prensibi

Geleneksel bir BDGH temel olarak; fotoanot (cam/FTO), mezoporöz yarıiletken metal oksit film (TiO_2 gibi), duyarlaştırıcı olarak kullanılan boya (N719 gibi), redoks çifti içeren bir elektrolit (I^-/I_3^- gibi) ve katot adı verilen platinize edilmiş iletken bir cam olmak üzere beş parçadan oluşmaktadır (Şekil 2.22) (Mishra ve ark, 2009).

BDGH güneş ışımına maruz bırakıldığında, gelen ışık boya tarafından absorplanarak elektronun uyarılması gerçekleşir. Daha sonra uyarılan bu elektron metal oksitin iletim bandına aktarılır. Yarı iletken üzerinden iletken cama aktarılan elektron bir dış devre yardımıyla katota iletilir. Elektrolitte elektronun geri kazanılmasıyla boya başlangıçtaki haline döner ve bu şekilde döngü devam eder. Bir BDGH'da elektrik enerjisi üretmek için duyarlaştırıcı boyanın ne derece önemli olduğu açıktır (Boschloo and Hagfeldt, 2009; Pelet ve ark, 2000).



Şekil 2.21. Tipik bir DSSC nin genel gösterimi

2.3.3. Duyarlaştırıcı/boya dizaynı

Şimdiye kadar, yüksek BDGH performansları gösterebilen; kumarin, polien, hemisiyanin, tiyofen, indolin, heteropolisiklik, ksanten, perilen, porfirin, merosiyanin, triifenilamin, katekol, polimerik, skuarını, siyanin ve ftalosiyenin boya tasarımları çok çeşitli duyarlaştırıcı boya tasarlanmış ve geliştirilmiştir (Fan ve ark, 2018; Ooyama and Harima, 2009).

BDGH'lar için duyarlaştırıcı olarak kullanılan organik boyaların molekül dizaynında hayati öneme sahip bazı durumlar şunlardır: (1) Boya, yarıiletken (TiO_2) yüzeyine

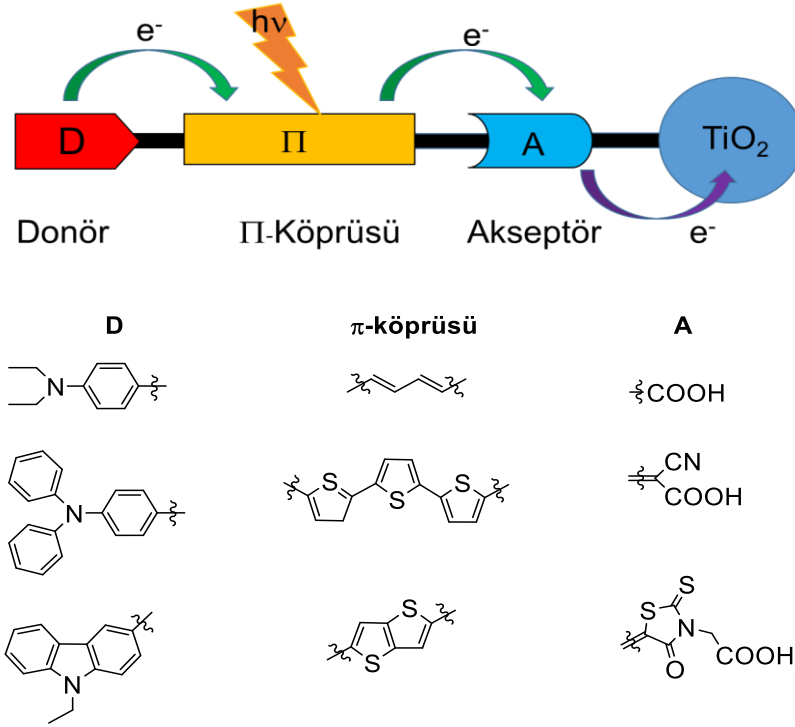
tutunabilmek için en az bir bağlayıcı grup ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{OH}$ vb.) içermelidir. Özellikle, bir karboksil grubu içeren bağlayıcı gruplar yarıiletken yüzeyi ile kuvvetli ester bağı oluşturarak elektron iletiminin iyi olmasını sağlar. (2) Uyarılan boyadaki elektronun, yarıiletkenin iletim bandına etkili bir şekilde aktarılabilmesi için boyanın en düşük enerji seviyesindeki boş molekül orbitalinin (LUMO) yarı iletkenin iletim bandından daha negatif olması gerekmektedir. Dahası, elektrolitteki redoks çiftinin iyi bir şekilde yenilenmesinin sağlanması için ise boyanın en yüksek enerji seviyesindeki dolu molekül orbitalinin (HOMO) elektrolitteki redoks potansiyelinden daha pozitif olması gerekmektedir. (3) Işık toplama veriminin yüksek olmasını sağlamak için, boyanın molar soğurma katsayısının yüksek olması gerekmektedir. (4) Dayanıklı bir BDGH elde edebilmek için; boyanın foto-uyarılmış halinin reaksiyon döngüsü boyunca kimyasal stabiliteye sahip olması gerekmektedir. (5) Boyanın yarıiletken yüzeyindeki agregasyonu (topaklanma) BDGH'nin enerji dönüşüm verimliliğinin azalmasına sebep olduğundan dolayı, bu durumdan kaçınılmalıdır. (6) Enjekte edilen elektronların boya ve elektrolite geri kaçıışı (rekombinasyon) engellenmelidir.

BDGH ile ilgili çalışmalar incelendiğinde ilk üç maddedeki gereksinimler, kromofor yapısı üzerine elektron verici (donör) ve elektron alıcı (akseptör) kısımlar ilave edilerek ve konjugasyon arttırılarak sağlanabilir. Son üç maddedeki gereksinimler ise kromofor yapıya uzun alkil zincirleri ve aromatik gruplar gibi sterik olarak engelli hacimli gruplar eklenerek sağlanabilir.

Sonuç olarak, BDGH'larda yeni ve verimli duyarlaştırıcı/boya elde edebilmek için, boyaların sadece fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin değil, bunun yanında boyaların yarıiletken yüzeyindeki yönelimi ve düzenlenmesinin de kontrol edilebildiği yeni moleküler tasarımlara ihtiyaç bulunmaktadır (Ooyama and Harima, 2009).

Şimdiye kadar sayısız organik duyarlaştırıcı geliştirilerek, kimyasal yapıları ile bu boyalardan imal edilen BDGH'ların fotovoltaiik performansları arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. Donör- π köprüsü-akseptör (D- π -A) sistemi içeren boyalar; elektronca zengin olan verici grupların (D), elektron kabul eden alıcı (A) gruplara elektronun taşınmasını kolaylaştıran konjuge π köprüleriyle bağlandığı yapılardır (Şekil 2.22.) (Ooyama and Harima, 2009). D- π -A boyalarında genellikle D olarak dialkil amin, trifenilamin veya difenil amin kısımları, A olarak ise karboksilik asit, siyano akrilik asit ya da rodanin-3-asetik asit gibi kısımlar bulunur. Karboksil grupları, yarıiletken

yüzeyine sıkı bir şekilde bağlanarak ester yapısını oluşturularak, etkili bir şekilde elektron iletişimi sağlarlar (Ooyama and Harima, 2011).



Şekil 2.22. D- π -A organik boya duyarlaştırıcılarının sistematik gösterimi

D- π -A yapısındaki boyaların foto-absorpsiyon özellikleri, donörden akseptöre doğru olan moleküli yük transferi (ICT) ile ilgilidir. Uyarılmış boyadan, akseptör vasıtasıyla, yarıiletkenin iletim bandına verimli bir şekilde elektron transferi gerçekleştirilir. Sonuç olarak, D- π -A yapısındaki boyaların fizyolojik, elektrokimyasal ve molekül içi yük transfer özellikleri, donörün kısmının elektron verebilme, akseptör kısmının elektron kabul edebilme kapasitesine ve π köprüsünün elektronik özelliklerine bağlıdır (Ooyama and Harima, 2009).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalar süresince gerçekleştirilen ısıtma ve karıştırma işlemleri Heidolph ve VWR marka ısıtıcı karıştırıcılarla reaksiyon sonundaki çözücü uzaklaştırma işlemleri IKA marka döner buharlaştırıcı cihazıyla ve reaksiyonlarda kullanılan kimyasalların tartımları ise KERN marka hassas terazi ile gerçekleştirildi.

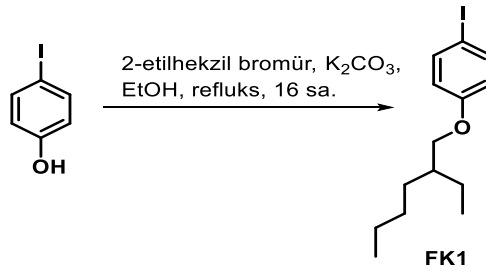
Sentezi gerçekleştirilen ara bileşikler ve nihai ürünlerin erime noktaları Schorpp MPM-H1 marka cihaz ile tayin edildi. ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları VARIAN Infinity Plus model 300 cihazı ve Agilent 600 MHz NMR ile elde edildi. Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum Two cihazı ile ve HRMS spektrumları da Waters SYNAPT MS cihazı ile alındı.

Sentez aşamasında kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler; Alfa Aesar ve Sigma firmalarından temin edildi. Sentez ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan çözücüler literatürlerde verilen yöntemlere saflaştırıldı (Furniss ve ark, 1989; Perrin, 1982).

3.2. Deneysel Çalışmalar

Sentezi hedeflenen bileşiklerin eldesi için detaylı bir şekilde literatür araştırması yapılarak, çeşitli yöntemler uygulandı. Yüksek verimli olan metotlar tercih edilerek, reaksiyonda kullanılacak bileşiklerin yapısına ve çözünürlüğüne bağlı olarak birtakım değişiklikler yapıldı.

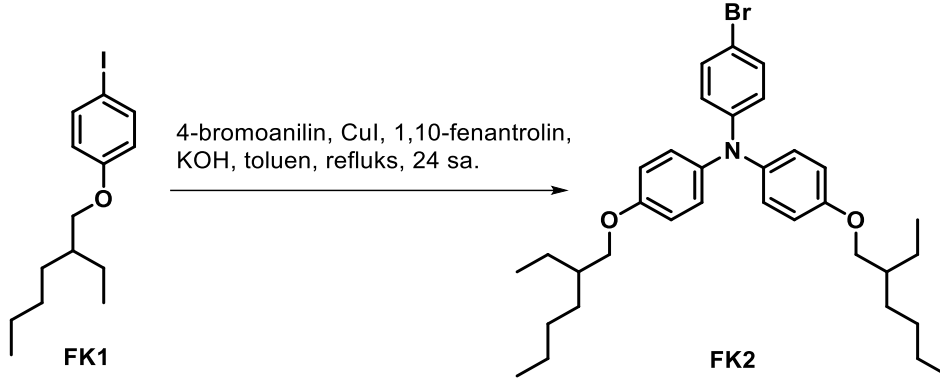
3.2.1. 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (FK1) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.1. 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (FK1) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik bir balon içerisindeki 2-etilhekzilbromür (2,03 g, 10,0 mmol), 4-iyodofenol (2,31 g, 10,50 mmol), potasyum karbonat (K_2CO_3) (2,07 g, 15 mmol) ve 25 mL susuz etil alkolden oluşan karışım 16 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerine etil asetat-su karışımı ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Organik kısım ayrıldı, susuz sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı (Liu ve ark, 2017).

3.2.2. 4-bromo-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK2) bileşiğinin sentezi



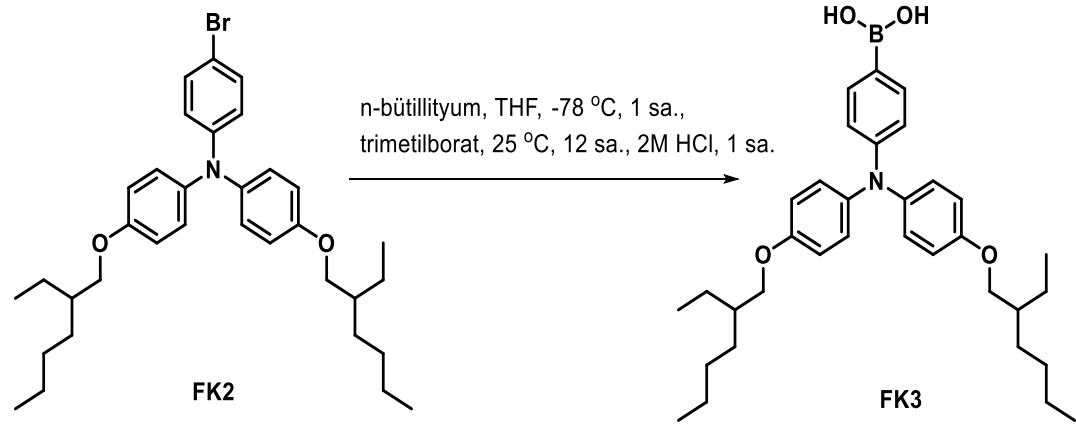
Şekil 3.2. 4-bromo-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin(FK2) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisindeki, 1-(2-etilhekzil)oksi-4-iyodobenzen (FK1) (8,30 g, 25,0 mmol), 4-bromoanilin (1,72 g, 10,0 mmol), bakır(I) iyodür (0,19 g, 1,0 mmol), 1,10-fenantrolin (0,18 g, 1,0 mmol), potasyum hidroksit (8,98 g, 160,0 mmol) ve 50 mL toluenden oluşan reaksiyon karışımı Dean-Stark aparatı kullanılarak 24 saat süreyle refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerine diklormetan-1N HCl çözeltisi ile ekstraksiyon işlemi yapıldı Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı (Qian ve ark, 2008).

3.2.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (FK3) bileşiğinin sentezi

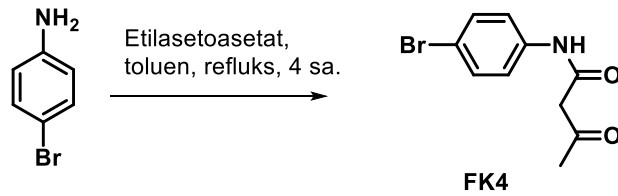
100 mL'lik bir balon içerisindeki 4-bromo-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK2) (1,742 g, 3,0 mmol) bileşiği 15 mL kuru THF içerisinde çözüldürüldü. Karışım içerisindeki çözünmüş gazlar vakum ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon balonu $-78\text{ }^{\circ}C$ içerisinde alınarak azot atmosferi altında 15 dakika karıştırıldı. Karışım üzerine 2,5 M n-bütilliyum (1,50 mL, 3,75 mmol) damla damla ilave edildikten sonra $-78\text{ }^{\circ}C$ 'de 1

saat süreyle reaksiyona devam edildi. Süre sonunda damla damla trimetilborat (0,68 mL, 6,0 mmol) ilave edilerek aynı sıcaklıkta 15 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına alınarak gece boyunca reaksiyon sürdürüldü. Son olarak karışım üzerine 50 mL 2M HCl çözeltisi ilave edilerek 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı (Wang ve ark, 2015)



Şekil 3.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (FK3) bileşiğinin sentezi

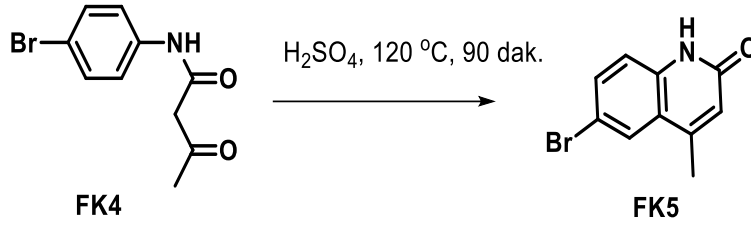
3.2.4. N-(4-bromofenil)-3-oksobütanamit (FK4) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.4. N-(4-bromofenil)-3-oksobütanamit (FK4) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisinde 4-bromoanilin (1,72 g, 10,0 mmol), etilasetoasetat (1,56 mL, 12,0 mmol) ve 50 mL toluenden oluşan karışım Dean-Stark aparatı varlığında 4 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra yaklaşık 20 mL toluen kalacak şekilde çözücünün fazlası evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerine hekzan eklenerek ürün çöktürüldü. Daha sonra krozeden süzülerek hekzan ile yıkandı ve kurutuldu (Chakraborty and Devakumar, 2006).

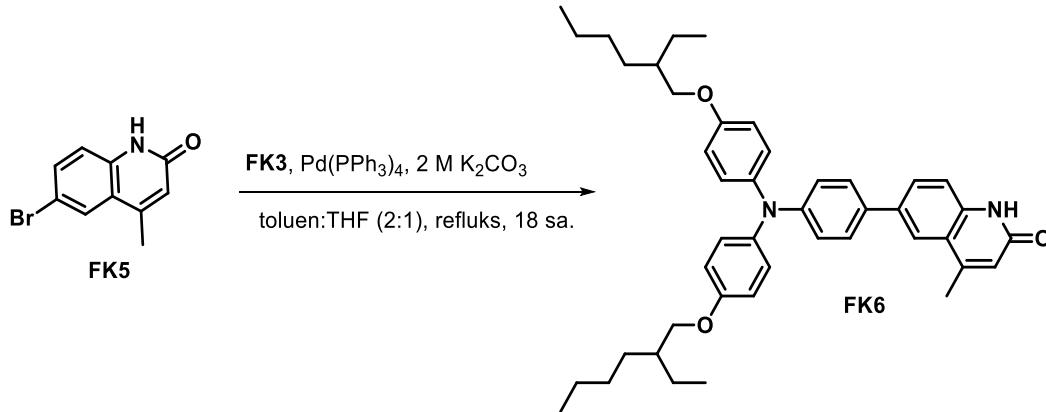
3.2.5. 6-bromo-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK5) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.5. 6-bromo-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK5) bileşiğinin sentezi

25 mL'lik tek boyunlu bir balon içerisindeki N-(4-bromofenil)-3-oksobütanamit (FK4) (2,56 g, 10,0 mmol) üzerine 10 mL H₂SO₄ eklendi. 120 °C'de 90 dakika boyunca karıştırılarak reaksiyona devam edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım 200 mL buzlu su içerisine dökülerek 30 dakika boyunca şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Çöken kısım krozeden süzüldü, bol su ile yıkandı. Etüvde kurutularak istenen ürün (FK5) elde edildi (Piala ve ark, 2011)

3.2.6. 6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK6) bileşiğinin sentezi

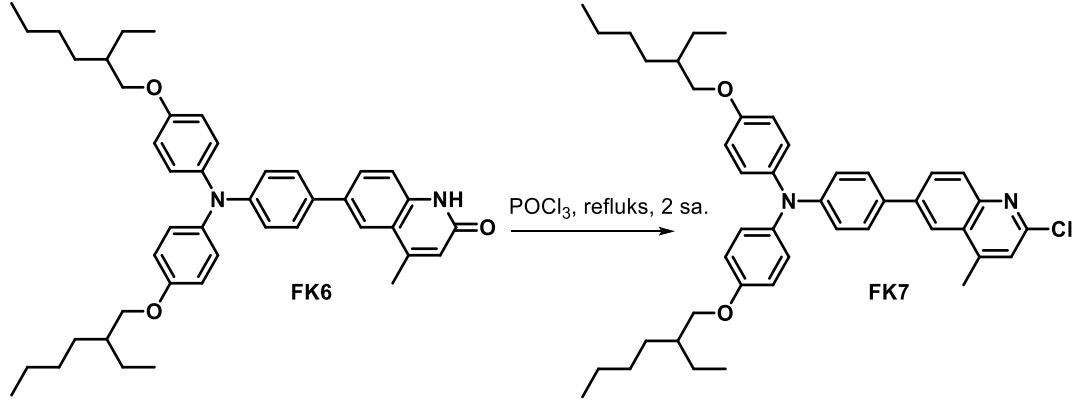


Şekil 3.6. 6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK6) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik bir balon içerisindeki, 6-bromo-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK5) (0,48 g, 2,0 mmol), (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (FK3) (1,38 g, 2,10 mmol), K₂CO₃ (2,76 g, 20,0 mmol), % 5 mol Pd(PPh₃)₄ (0,116 g, 0,1 mmol), 20 mL toluen, 10 mL THF ve 10 mL sudan oluşan karışımdaki çözülmüş gazlar vakum ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı 18 saat süresince azot gazı (N₂) atmosferi altında reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerine etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı Birkaç kez su ile

yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı (Tsai ve ark, 2018).

3.2.7. 4-(2-kloro-4-metilkinolin-6-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK7) bileşiğinin sentezi

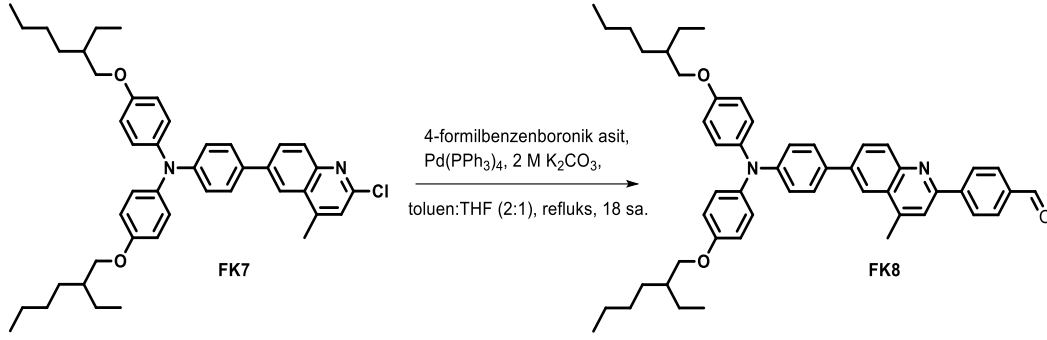


Şekil 3.7. 4-(2-kloro-4-metilkinolin-6-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK7) bileşiğinin sentezi

25 mL'lik tek boyunlu bir balon içerisine alınan 6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK6) (1,32 g, 2,0 mmol) bileşiğinin üzerine 5 mL POCl₃ eklendi. Karışım 2 saat karıştırılarak reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım 200 mL buzlu su içerisine döküldü ve % 26'lık amonyum hidroksit çözeltisi ile nötrleştirildi. Karışım üzerine etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı (Davis ve ark, 1989).

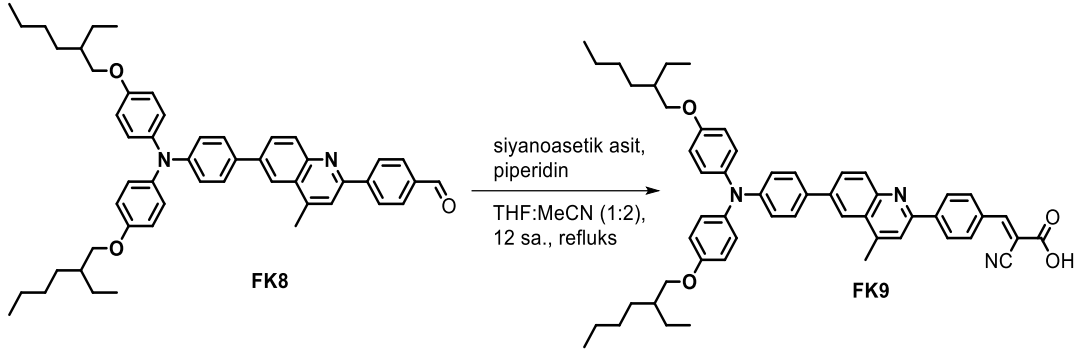
3.2.8. 4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzaldehit (FK8) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik bir balon içerisindeki, 4-(2-kloro-4-metilkinolin-6-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK7) (1,35 g, 2,0 mmol), 4-formilbenzenboronik asit (0,315 g, 2,10 mmol), K₂CO₃ (2,76 g, 20,0 mmol), % 5 mol Pd(PPh₃)₄ (0,116 g, 0,1 mmol), 20 mL toluen, 10 mL THF ve 10 mL sudan oluşan karışımdaki çözülmüş gazlar vakum ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı 18 saat süresince azot gazı (N₂) atmosferi altında reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerine etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı (Tsai ve ark, 2018).



Şekil 3.8. 4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzaldehit (FK8) bileşiminin sentezi

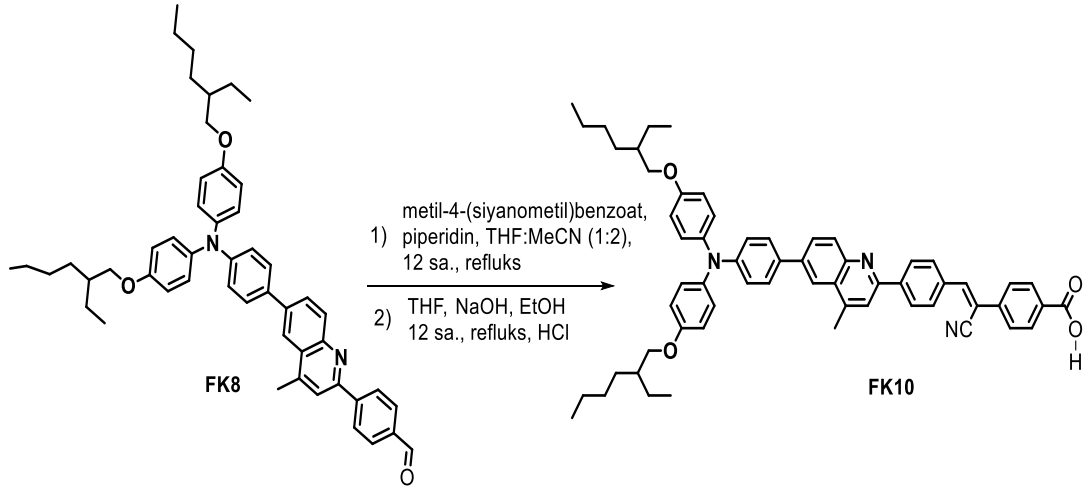
3.2.9. 3-(4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (FK9) bileşiminin sentezi



Şekil 3.9. 3-(4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (FK9) bileşiminin sentezi

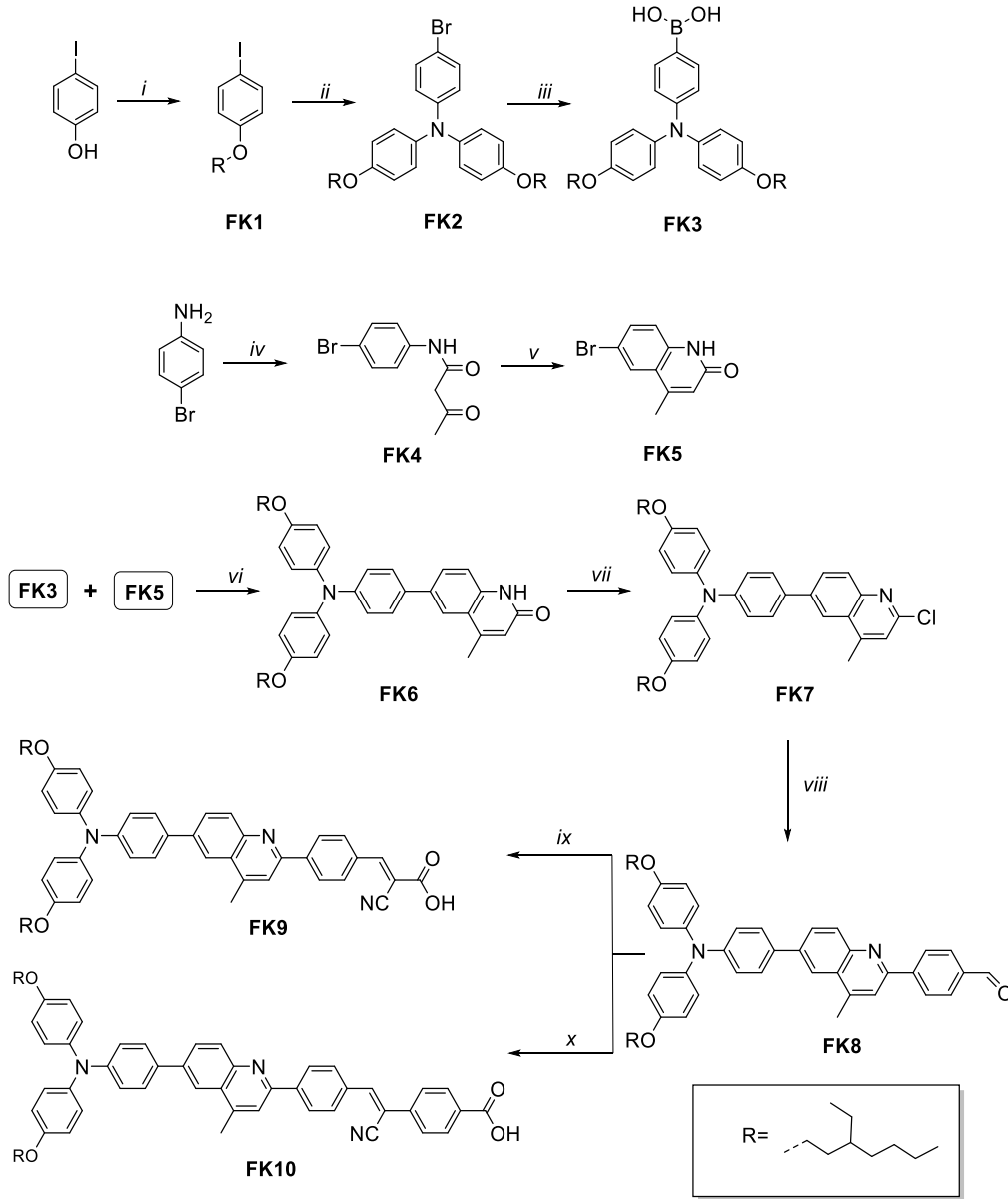
4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzaldehit (FK8) (0,747 g, 1,0 mmol), siyanoasetik asit (0,255 g, 3,0 mmol) ve piperidin (2-3 damla) THF (5 mL)-asetonitril (10 mL) içerisindeki çözeltisi azot atmosferi altında 12 saat süreyle refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışım 20 mL 1,0 M HCl çözeltisi içerisine döküldü ve 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı (Li ve ark, 2016).

3.2.10. 4-(2-(4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)fenil)-1-siyanovinil)benzoik asit (FK10) bileşiminin sentezi



Şekil 3.10. 4-(2-(4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)fenil)-1-siyanovinil)benzoik asit (FK10) bileşiminin sentezi

4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzaldehit (FK8) (0,747 g, 1,0 mmol), metil-4-(siyanometil)benzoat (0,526 g, 3,0 mmol) ve piperidin (2-3 damla) THF (5 mL)-asetonitril (10 mL) içerisindeki çözeltisi azot atmosferi altında 12 saat süreyle refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (1:1)) ile saflaştırılarak turuncu renkte ester türevi elde edildi. Daha sonra ester türevi (0,135 g, 0,15 mmol) 15 mL THF içerisinde çözdürülerek, karışım üzerine sodyum hidroksit (60 mg, 1,5 mmol) etanol (3 mL) içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon azot atmosferi altında 12 saat sürdürüldü. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışım 20 mL 1,0 M HCl çözeltisi içerisine döküldü ve 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı (Li ve ark, 2016).

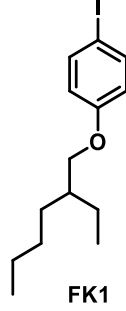


(i): 2-etilheksilbromür, K_2CO_3 , EtOH, reflüks, 16 sa; (ii): 4-bromoanilin, CuI, 1,10-fenantrolin, KOH, toluen, reflüks, 24 sa; (iii): *n*-bütililyum, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 sa, trimetilborat, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 12 sa, 2M HCl, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 sa; (iv): Etilasetoasetat, toluen, reflüks, 4 sa; (v): H_2SO_4 , $120\text{ }^\circ\text{C}$, 2 sa; (vi): $Pd(PPh_3)_4$, 2 M K_2CO_3 , toluen:THF (4:1), reflüks, 18 sa; (vii): $POCl_3$, reflüks, 2 sa; (viii) 4-Formilbenzenboronik asit, $Pd(PPh_3)_4$, 2 M K_2CO_3 , toluen:THF (4:1), reflüks, 18 sa (ix): THF:MeCN (1:2), siyanoasetik asit, piperidin, 12 sa., reflüks; (x): THF:MeCN (1:2), metil-4-(siyanometil)benzoat, piperidin, 12 sa., reflüks, THF, NaOH, EtOH, 12 sa., reflüks, HCl.

Şekil 3.11. Elde edilen bileşiklerin toplam sentez şeması

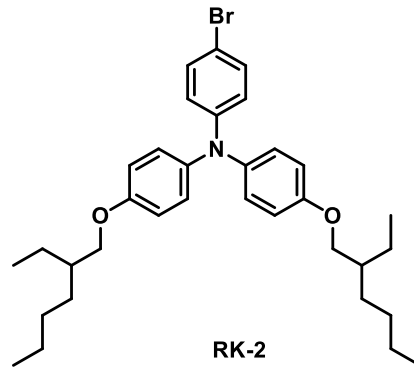
4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (FK1)



3.2.1. de verilen yönteme göre 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (FK1) bileŖiŖi sentezlendi. Ham rn kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan) ile saflaŖtırılarak istenen rn (FK1) elde edildi. Renksiz sıvı madde (2,95 g, % 89). FT-IR (cm⁻¹): 2957, 2926, 2864, 1587, 1571, 1483, 1462, 1281, 1240, 1171, 815. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.54 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.68 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 3.80 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 1.79–1.64 (m, 1H), 1.55–1.25 (m, 8H), 0.98–0.82 (m, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 159.46, 138.32, 117.16, 82.54, 70.76, 39.49, 30.69, 29.29, 24.03, 23.30, 14.38, 11.35. BileŖiŖin; FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları sırasıyla; EK 1, EK 2 ve EK 3'te verilmiŖtir.

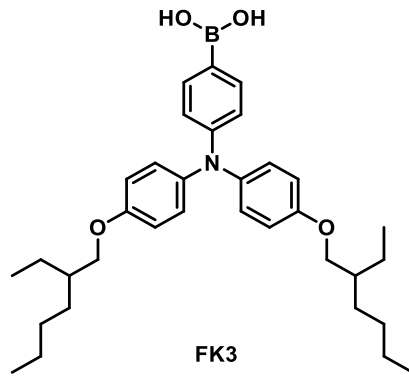
4.2. 4-bromo-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK2)



3.2.2. de verilen yönteme göre 4-bromo-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK2) bileŖiŖi sentezlendi. Ham rn kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (100:1)) ile saflaŖtırılarak istenen rn (FK2) elde edildi. Açık sarı yaŖımsı madde

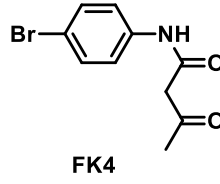
(3,77 g, % 65). FT-IR (cm^{-1}): 2957, 2926, 2864, 1583, 1502, 1483, 1465, 1238, 818. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.22 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.01 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.86–6.73 (m, 6H), 3.80 (d, $J = 5.7$ Hz, 4H), 1.82–1.60 (m, 2H), 1.54–1.21 (m, 16H), 1.00–0.80 (m, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 156.11, 148.25, 140.48, 131.91, 126.80, 121.98, 115.53, 112.29, 70.89, 39.68, 30.77, 29.34, 24.09, 23.31, 14.36, 11.39.

4.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (FK3)



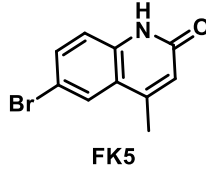
3.2.3. te verilen yöntemle göre (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (FK3) bileşiği sentezlendi. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO_2 ; hekzan:etil asetat (5:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (FK3) elde edildi. Renksiz yağimsı madde (1,03 g, % 63). FT-IR (cm^{-1}): 3204, 2960, 2926, 2860, 1596, 1502, 1458, 1268, 1234, 1171, 825. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.94 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 6.94 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 3.84 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 1.81–1.64 (m, 2H), 1.57–1.22 (m, 16H), 0.99–0.84 (m, 12H). Bileşiğin; FT-IR ve ^1H NMR spektrumları sırasıyla; EK 7 ve EK 8’de verilmiştir.

4.4. N-(4-bromofenil)-3-oksobütanamit (FK4)



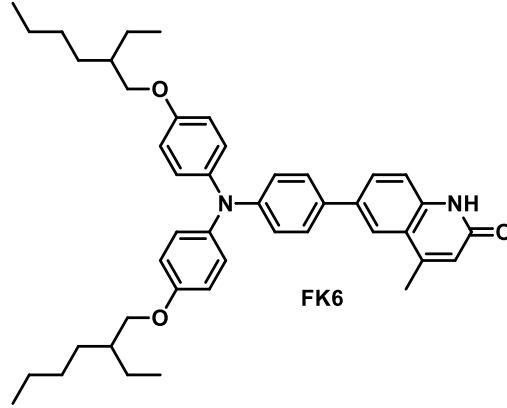
3.2.4. te verilen yönteme göre N-(4-bromofenil)-3-oksobütanamit (FK4) bileŖiŖi sentezlendi. Ham rn heptan-etanol ile kristallendirilerek istenen rn (FK4) elde edildi. Beyaz katı (1,82 g, % 71). E.N.: 139-140 °C. FT-IR (cm⁻¹): 3288, 3248, 3185, 3123, 3070, 1708, 1655, 1602, 1537, 1483, 1415, 1393, 1337, 1156, 1071, 831. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.25 (s, 1H), 7.48–7.40 (m, 4H), 3.59 (s, 2H), 2.33 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 205.58, 163.75, 136.78, 132.29, 121.92, 117.37, 49.62, 31.57. BileŖiŖin; FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları sırasıyla; EK 9, EK 10 ve EK 11’de verilmiŖtir.

4.5. 6-bromo-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK5)



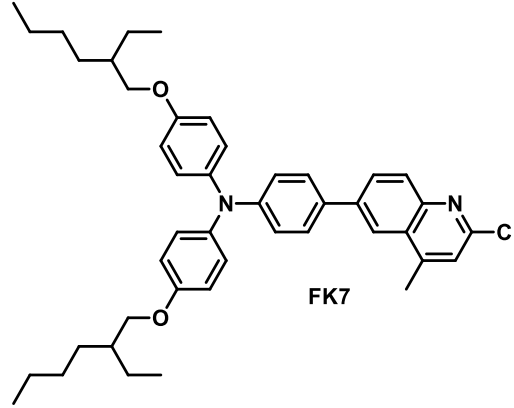
3.2.5. te verilen yönteme göre 6-bromo-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK5) bileŖiŖi sentezlendi. Kirli beyaz katı (1,55 g, % 65). E.N.: 204-205 °C. FT-IR (cm⁻¹): 3154, 3095, 2992, 2854, 2820, 1652, 1605, 1555, 1490, 1418, 1374, 1262, 1209, 1078, 818. ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 11.71 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.63 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.42 (s, 1H), 2.38 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO) δ 162.05, 147.84, 138.28, 133.55, 127.67, 122.56, 122.06, 118.21, 114.21, 19.06. BileŖiŖin; FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları sırasıyla; EK 12, EK 13 ve EK 14’te verilmiŖtir.

4.6. 6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK6)



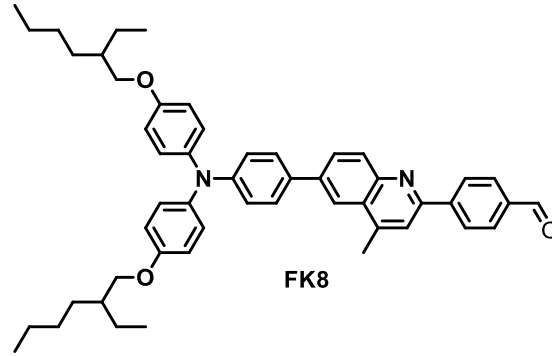
3.2.6. da verilen yönteme göre 6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2(1H)-on (FK6) bileŖiŖi sentezlendi. Ham rn kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (2:1)) ile saflaŖtırılarak istenen rn (FK6) elde edildi. Açık sarı yaŖımsı madde (0,975 g, % 74). FT-IR (cm⁻¹): 2960, 2923, 2870, 2857, 1658, 1602, 1562, 1502, 1465, 1430, 1380, 1234, 1165, 1031, 825. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 11.87 (s, 1H), 7.80 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.71 (dd, *J* = 8.5, 1.9 Hz, 1H), 7.48–7.36 (m, 3H), 7.08 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 7.01 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.84 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 6.61 (s, 1H), 3.82 (d, *J* = 5.7 Hz, 4H), 2.55 (s, 3H), 1.80–1.66 (m, 2H), 1.55–1.28 (m, 16H), 1.04–0.74 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 164.54, 156.01, 149.55, 148.56, 140.74, 137.28, 135.78, 132.29, 129.55, 127.71, 126.85, 121.94, 121.07, 120.86, 117.31, 115.52, 70.91, 39.69, 30.78, 29.36, 24.11, 23.33, 19.51, 14.38, 11.41. HRMS-ESI(+); *m/z*: C₄₄H₅₅N₂O₃⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 659,4213; bulunan: 659,4214. BileŖiŖin; FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve HRMS-ESI(+) spektrumları sırasıyla; EK 15, EK 16, EK 17 ve EK 18’de verilmiŖtir.

4.7. 4-(2-kloro-4-metilkinolin-6-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK7)



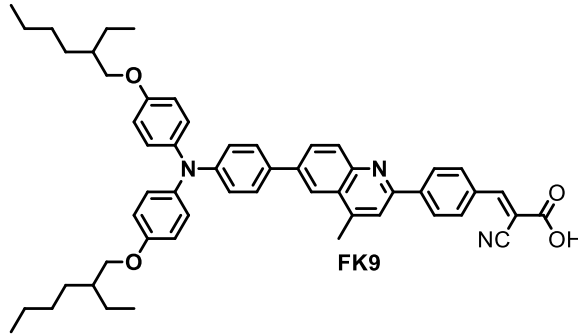
3.2.7. de verilen yönteme göre 4-(2-kloro-4-metilkinolin-6-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (FK7) bileŖiŖi sentezlendi. Ham rn kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (8:1)) ile saflaŖtırılarak istenen rn (FK7) elde edildi. YaŖımsı koyu sarı (1,26 g, % 93). FT-IR (cm⁻¹): 3039, 2957, 2926, 2867, 1599, 1580, 1499, 1462, 1302, 1281, 1234, 1103, 822. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.00–7.91 (m, 2H), 7.86 (dd, *J* = 8.8, 1.8 Hz, 1H), 7.43 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.18 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 6.96 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.78 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 3.75 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H), 2.64 (s, 3H), 1.72–1.56 (m, 2H), 1.46–1.23 (m, 16H), 0.94–0.80 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 156.20, 150.05, 149.10, 147.86, 146.74, 140.51, 139.55, 131.69, 129.78, 129.52, 128.10, 127.45, 127.08, 122.95, 120.62, 120.47, 115.56, 70.91, 39.69, 30.78, 29.36, 24.11, 23.32, 18.99, 14.38, 11.41. HRMS-ESI(+); *m/z*: C₄₄H₅₄ClN₂O₂⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 677,3874; bulunan: 677,3882. BileŖiŖin; FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve HRMS-ESI(+) spektrumları sırasıyla; EK 19, EK 20, EK 21 ve EK 22’de verilmiŖtir.

4.8. 4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzaldehit (FK8)



3.2.8. de verilen yöntemle göre 4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)benzaldehit bileşiği sentezlendi. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (1:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (FK8) elde edildi. Yağimsı koyu sarı (1,06 g, % 71). FT-IR (cm⁻¹): 3035, 2957, 2926, 2873, 2860, 2729, 1696, 1602, 1499, 1465, 1321, 1234, 1165, 1034, 822. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.11 (s, 1H), 8.35 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.20 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.98 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.56 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.11 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 3.84 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H), 2.82 (s, 3H), 1.80–1.65 (m, 2H), 1.56–1.23 (m, 16H), 1.00–0.87 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 192.30, 156.18, 154.87, 149.02, 147.37, 145.56, 145.32, 140.58, 139.38, 136.64, 132.00, 130.97, 130.39, 129.28, 128.19, 128.11, 127.27, 127.06, 120.55, 120.45, 120.21, 115.57, 70.92, 39.70, 30.79, 29.37, 24.12, 23.34, 19.44, 14.40, 11.43. Bileşiğin; FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları sırasıyla; EK 23, EK 24 ve EK 25'te verilmiştir.

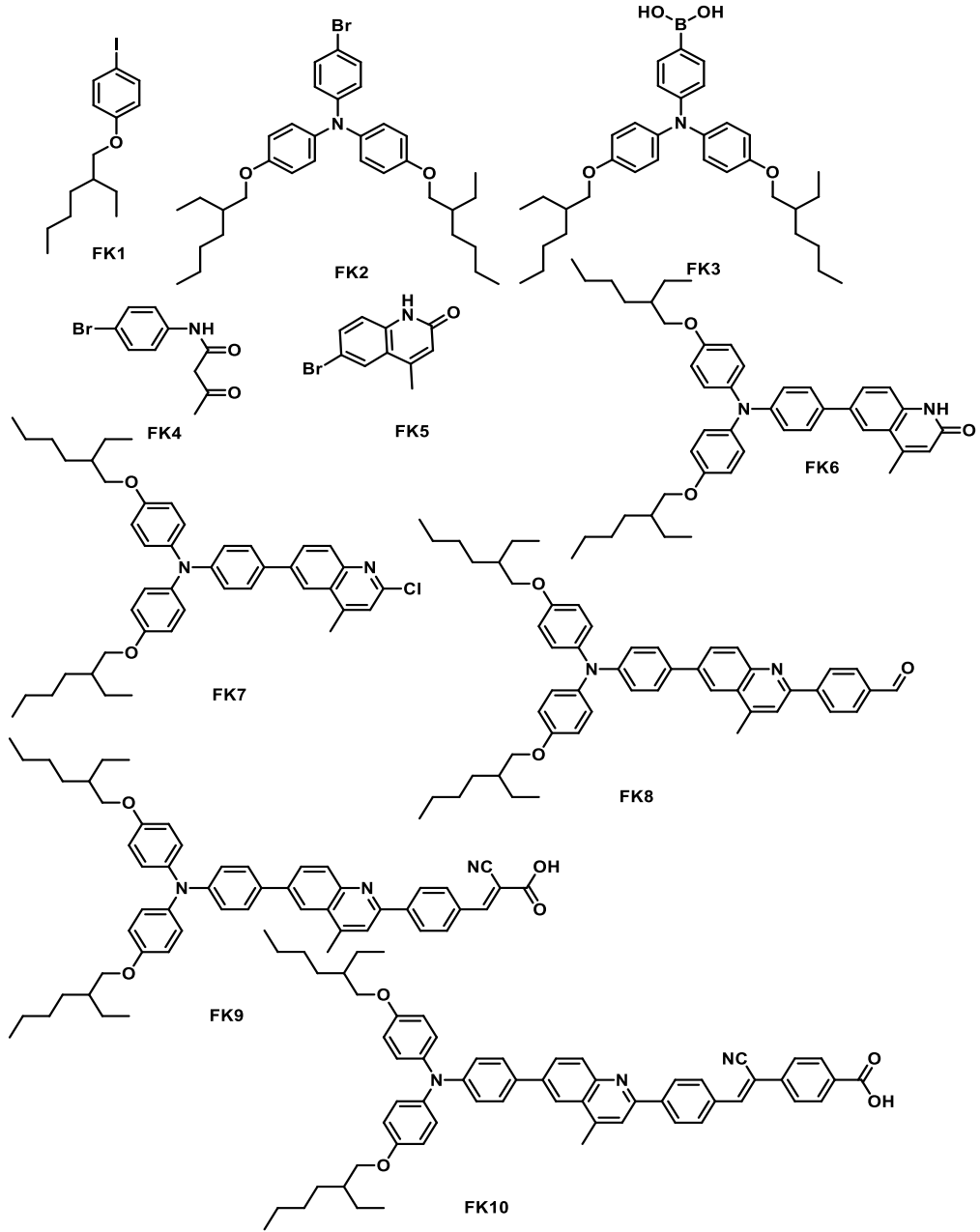
4.9. 3-(4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (FK9)



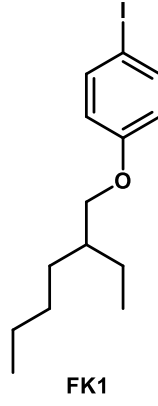
3.2.9. da verilen yönteme göre 3-(4-(6-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-4-metilkinolin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (FK9) bileşiği sentezlendi. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; etil asetat:metanol (10:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (FK9) elde edildi. Yağmsı turuncu (0,72 g, % 89). FT-IR (cm⁻¹): 3398, 3038, 2957, 2917, 2857, 2217, 1627, 1599, 1502, 1462, 1374, 1231, 1031, 818. ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.42 (s, 1H), 8.38 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.18 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 8.14–8.06 (m, 3H), 8.03 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.04 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 6.92 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 6.87 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 3.82 (d, *J* = 5.7 Hz, 4H), 2.80 (s, 3H), 1.70–1.58 (m, 2H), 1.48–1.24 (m, 16H), 0.92–0.83 (m, 12H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 164.65, 155.99, 154.45, 151.40, 145.95, 145.67, 145.64, 140.19, 137.49, 133.98, 131.87, 131.23, 130.93, 130.75, 128.97, 128.33, 128.27, 127.94, 127.25, 127.21, 120.59, 120.30, 120.10, 119.92, 115.98, 70.58, 30.39, 29.44, 28.90, 23.77, 22.96, 19.04, 14.39, 11.38. Bileşiğin; FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları sırasıyla; EK 26, EK 27 ve EK 28’de verilmiştir.

5. SONUÇLAR

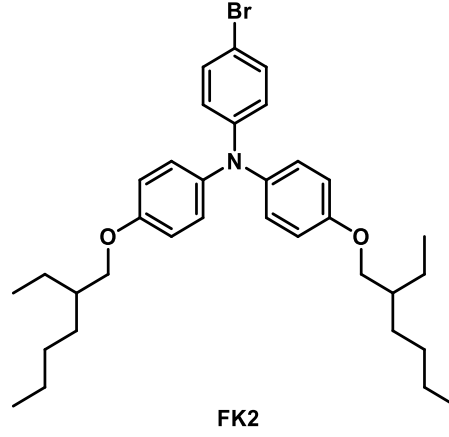
Tez çalışması sırasında sentezlenen bileşiklerin tamamının molekül yapıları Şekil 5.1.'de görülmektedir.



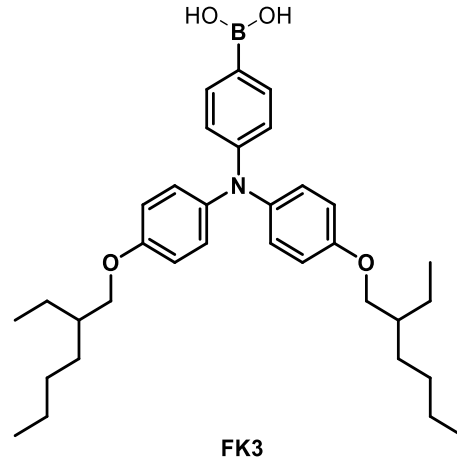
Şekil 5.1. Sentezlenen tüm bileşiklerin molekül yapıları



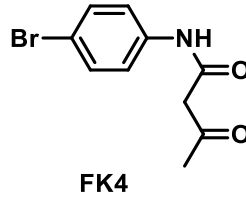
FK1 bileşiminin FT-IR spektrumunda (EK 1) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 2957 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2926-2864 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1571 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1462 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1240 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi) ve 815 cm^{-1} (*p*-disüstitüe benzen aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 2); 7.54 ppm'deki iki protonluk dublet sinyal iyot atomuna komşu karbondaki hidrojenlere, 6.68 ppm'deki iki protonluk dublet sinyal ise oksijen atomuna komşu karbondaki hidrojenlere aittir. 3.80 ppm'de iki protonluk dublet, 1.79–1.64 ppm arasındaki bir protonluk multipler, 1.55–1.25 ppm arasındaki sekiz protonluk multipler, 0.98–0.82 ppm arasındaki altı protonluk multipler sinyaller toplam onyeddi alifatik hidrojenin varlığını gösterir. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 3); 159.46 ppm'de oksijen atomunun bağlı olduğu karbonların, 82.54 ppm'de ise iyot atomunun bağlı olduğu aromatik karbonların sinyalleri görülmektedir. 138.32 ppm ve 117.16 ppm'deki iki sinyal ise aromatik bölgedeki diğer dört karbonun varlığını göstermektedir. 70.76 ppm ve 11.35 arasındaki toplam sekiz sinyal ise alifatik karbonların sinyallerine aittir. Spektrumlardan elde edilen verilerin, önerilen molekül yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir.



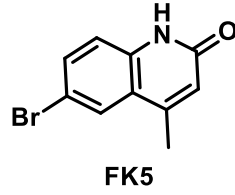
FK2 bileşiminin FT-IR spektrumunda (EK 4) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 2957 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2926-2864 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1583 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1465 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1238 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi) ve 818 cm^{-1} (*p*-disüstitüe benzen aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 5); 7.22 ppm'deki iki protonluk dublet sinyal bromun bağlı olduğu karbon atomunun komşusunda bulunan hidrojenlere, 7.01 ppm'deki dört protonluk dublet sinyal azot atomunun bağlı olduğu karbona komşu karbonlardaki simetrik hidrojenlere, 6.86–6.73 ppm arasındaki altı protonluk multipllet sinyaller ise diğer aromatik hidrojenlere aittir. 3.80 ppm'de dört protonluk dublet, 1.82–1.60 ppm arasındaki iki protonluk multipllet, 1.54–1.21 ppm arasındaki onaltı protonluk multipllet, 1.00–0.80 ppm arasındaki oniki protonluk multipllet sinyaller toplam otuzdört alifatik hidrojenin varlığını gösterir. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 6); 156.11 ppm'de oksijen atomunun bağlı olduğu aromatik karbonun sinyali görülmektedir. 148.25, 140.48, 131.91, 126.80, 121.98, 115.53, 112.29 ppm'deki yedi sinyal ise aromatik bölgedeki diğer karbonların varlığını göstermektedir. 70.89, 39.68, 30.77, 29.34, 24.09, 23.31, 14.36, 11.39 ppm'deki toplam sekiz sinyal ise alifatik karbonlara aittir. Spektrumlardan elde edilen verilerin, önerilen molekül yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir.



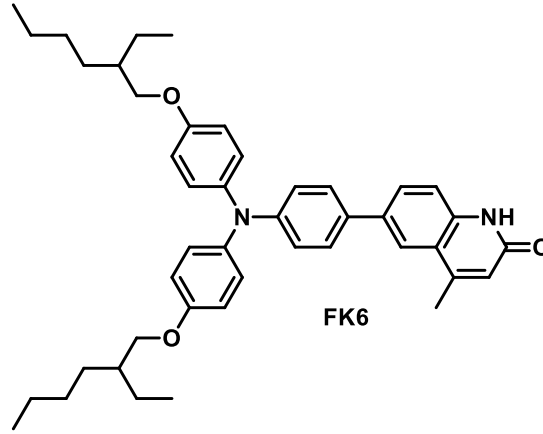
FK3 bileşğinin FT-IR spektrumunda (EK 7) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 3204 cm^{-1} (O-H gerilmesi), 2960 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2926-2860 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1596 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1458 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1268 cm^{-1} (aromatik C-N gerilmesi), 1234 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi) ve 825 cm^{-1} (*p*-disüstitüe benzen aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 8); 7.94 ppm'deki iki protonluk dublet sinyal borun bağılı olduğu karbon atomuna komşu karbonun hidrojenlerine, 7.01 ppm'deki dört protonluk dublet sinyal azot atomunun bağılı olduğu karbona komşu karbonlardaki simetrik hidrojenlere, 6.94 ppm'deki iki protonluk dublet sinyal ve 6.86 ppm'deki dört protonluk dublet sinyal ise diğere aromatik hidrojenlere aittir. 3.84 ppm'de dört protonluk dublet, 1.81–1.64 ppm arasındaki iki protonluk multipllet, 1.57–1.22 ppm arasındaki onaltı protonluk multipllet, 0.99–0.84 ppm arasındaki oniki protonluk multipllet sinyaller toplam otuzdört alifatik hidrojenin varlığını gösterir. Spektrumlardan elde edilen verilerin, önerilen molekül yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir.



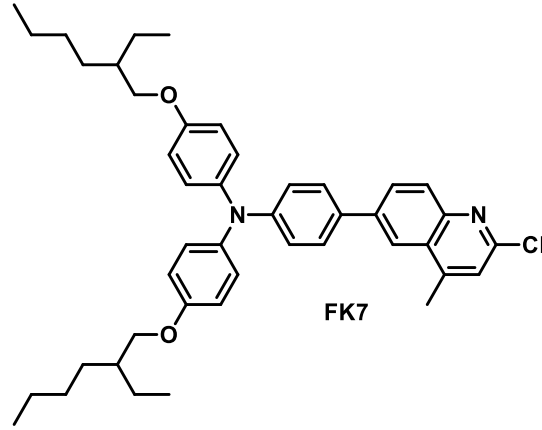
FK4 bileşiminin FT-IR spektrumunda (EK 9) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 3288 cm^{-1} (N-H gerilmesi), 3123 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 3070 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1708 cm^{-1} (keton C=O gerilmesi) , 1655 cm^{-1} (amit C=O gerilmesi), 1602 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1483 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1337 cm^{-1} (C-N gerilmesi) ve 821 cm^{-1} (*p*-disüstitüe benzen aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 10); 9.25 ppm'deki bir protonluk singlet sinyal azot atomuna bağlı hidrojene, 7.48–7.40 ppm arasındaki dört protonluk multipler sinyaller aromatik halkadaki hidrojen atomlarına, 3.59 ppm'deki iki protonluk singlet sinyal karbonil gruplarının arasında kalan karbon atomunun hidrojen atomlarına, 2.33 ppm'deki üç protonluk singlet sinyal ise metil grubunun hidrojen atomlarına aittir. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 11); 205.58 ppm ve 163.75 ppm'de sırasıyla keton grubunun karbonil karbonu ve amit grubunun karbonil karbonuna ait sinyaller görülmektedir. 136.78, 132.29, 121.92 ve 117.37 ppm'deki dört sinyal aromatik karbon atomlarının varlığını göstermektedir. 49.62 ppm'deki sinyal iki karbonil grubu arasında kalan karbon atomuna, 31.57 ppm'deki sinyal ise metil grubunun karbon atomuna aittir. Spektrumlardan elde edilen verilerin, önerilen molekül yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir.



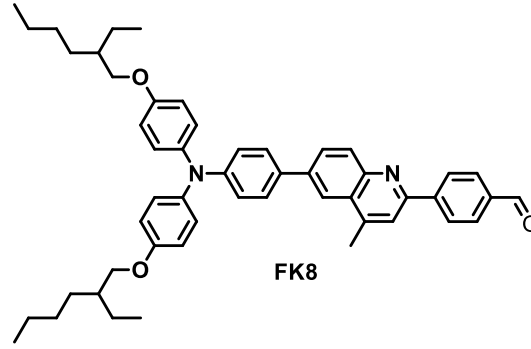
FK5 bileşiminin FT-IR spektrumunda (EK 12) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 3154 cm^{-1} (N-H gerilmesi), 3095 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), $2992\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$ (alifatik C-H gerilmesi), 1652 cm^{-1} (amit C=O gerilmesi), 1605 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1490 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi) ve 1374 cm^{-1} (C-N gerilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 13); 11.71 ppm 'deki bir protonluk singlet sinyal azot atomuna bağlı hidrojene, 7.82 ppm 'deki singlet sinyal ve 7.63 ve 7.23 ppm 'deki dublet sinyaller üç aromatik hidrojen atomuna, 6.42 ppm 'deki bir protonluk singlet sinyal ise karbonil karbonuna komşu çift bağ karbonuna bağlı hidrojen atomuna aittir. 2.38 ppm 'deki üç protonluk singlet sinyal ise metil grubuna ait hidrojen atomlarının varlığını göstermektedir. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 14); 162.05 ppm 'de amit grubunun karbonil karbonuna ait sinyal görülmektedir. 147.84 , 138.28 , 133.55 , 127.67 , 122.56 , 122.06 , 118.21 ve 114.21 ppm 'deki toplam sekiz sinyal aromatik karbonların varlığını göstermektedir 136.78 , 132.29 , 121.92 ve 117.37 ppm 'deki dört sinyal aromatik karbon atomlarının varlığını göstermektedir. 19.06 ppm 'deki sinyal ise metil grubunun karbonuna aittir. Spektrumlardan elde edilen verilerin, önerilen molekül yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir.



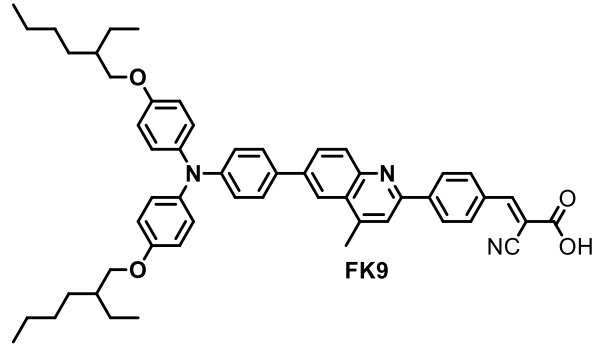
FK6 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (EK 15) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 3150 cm^{-1} (N-H gerilmesi), 2960 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), $2923\text{--}2857\text{ cm}^{-1}$ (alifatik C-H gerilmesi), 1658 cm^{-1} (amit C=O gerilmesi), 1602 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1465 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1380 cm^{-1} (C-N gerilmesi), 1234 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi) ve 825 cm^{-1} (*p*-disüstitüe benzen aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 16); 11.87 ppm 'deki bir protonluk singlet sinyal azot atomuna bağlı (amit grubu) hidrojene, 7.80 ppm 'deki bir protonluk dublet, 7.71 ppm 'deki bir protonluk dubletin dubleti, $7.48\text{--}7.36\text{ ppm}$ arasındaki üç protonluk multipler, 7.08 ppm 'deki dört protonluk dublet, 7.01 ppm 'deki iki protonluk dublet, 6.84 ppm 'deki dört protonluk dublet ve 6.61 ppm 'deki bir protonluk singlet sinyaller aromatik ve halkalı amit yapısı olmak üzere onaltı hidrojene aittir. 3.82 ppm 'de dört protonluk dublet, 2.55 ppm 'deki halkalı amit yapısındaki metil grubuna ait üç protonluk singlet, $1.80\text{--}1.66\text{ ppm}$ arasındaki iki protonluk multipler, $1.55\text{--}1.28\text{ ppm}$ arasındaki onaltı protonluk multipler, $1.04\text{--}0.74\text{ ppm}$ arasındaki oniki protonluk multipler sinyaller toplam otuzyedii alifatik hidrojenin varlığını gösterir. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 17); 164.54 ppm 'de amit grubunun karbonil karbonuna ait sinyal görülmektedir. 156.01 , 149.55 , 148.56 , 140.74 , 137.28 , 135.78 , 132.29 , 129.55 , 127.71 , 126.85 , 121.94 , 121.07 , 120.86 , 117.31 ve 115.52 ppm 'deki toplam onbeş sinyal aromatik karbonların varlığını göstermektedir. 70.91 , 39.69 , 30.78 , 29.36 , 24.11 , 23.33 , 19.51 , 14.38 ve 11.41 ppm 'deki sinyaller ise toplam dokuz alifatik karbona aittir. Bileşiğe ait HRMS-ESI(+) analizinde (EK 18); m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ şeklindeki $\text{C}_{44}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{O}_3^+$ yapısı için hesaplanan ağırlık $659,4213$ iken ölçülen ağırlık $659,4214$ şeklinde bulunmuştur. Spektrumlardan elde edilen verilerin, önerilen molekül yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir.



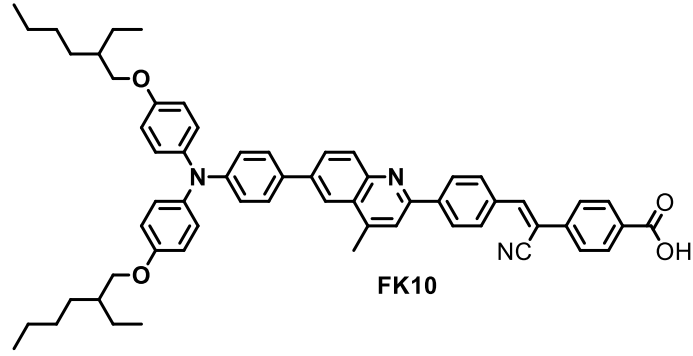
FK7 bileşiminin FT-IR spektrumunda (EK 19) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 3039 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2957-2867 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1658 cm^{-1} (amit C=O gerilmesi), 1599 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1499 cm^{-1} (aromatik C-N gerilmesi), 1462 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1302 cm^{-1} (C-N gerilmesi), 1234 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi) ve 822 cm^{-1} (*p*-disüstitüe benzen aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 20); 8.00 ve 7.80 ppm arasındaki iki protonluk multipllet, 7.86 ppm'deki bir protonluk dubletin dubleti, 7.43 ve 7.18 ppm'deki ikişer protonluk iki dublet, 7.03 ppm'deki dört protonluk dublet, 6.96 ppm'deki iki protonluk dublet ve 6.78 ppm'deki dört protonluk dublet sinyaller aromatik halkalardaki onaltı hidrojene aittir. 3.75 ppm'de dört protonluk dublet, 2.64 ppm'deki kinolin yapısındaki metil grubuna ait üç protonluk singlet, 1.72–1.56 ppm arasındaki iki protonluk multipllet, 1.46–1.23 ppm arasındaki onaltı protonluk multipllet, 0.94–0.80 ppm arasındaki oniki protonluk multipllet sinyaller toplam otuzyedı alifatik hidrojenin varlığını gösterir. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 21); 156.20, 150.05, 149.10, 147.86, 146.74, 140.51, 139.55, 131.69, 129.78, 129.52, 128.10, 127.45, 127.08, 122.95, 120.62, 120.47 ve 115.56 ppm'deki toplam onyedı sinyal aromatik karbonların varlığını göstermektedir. 70.91, 39.69, 30.78, 29.36, 24.11, 23.32, 18.99, 14.38 ve 11.41 ppm'deki sinyaller ise toplam dokuz alifatik karbona aittir. Bileşiğe ait HRMS-ESI(+) analizinde (EK 22); m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ şeklindeki $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{ClN}_2\text{O}_2^+$ yapısı için hesaplanan ağırlık 677,3874 iken ölçülen ağırlık 677,3882 şeklinde bulunmuştur. Spektrumlardan elde edilen verilerin, önerilen molekül yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir.



FK8 bileşiminin FT-IR spektrumunda (EK 23) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 3035 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2957-2873 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 2860- 2729 cm^{-1} (aldehit C-H gerilmesi), 1696 cm^{-1} (aldehit C=O gerilmesi), 1602 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1499 cm^{-1} (aromatik C-N gerilmesi), 1465 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1321 cm^{-1} (C-N gerilmesi), 1234 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi) ve 822 cm^{-1} (*p*-disüstitüe benzen aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 24); 10.11 ppm'deki bir protonluk singlet sinyal aldehit grubuna ait hidrojen atomunun varlığını göstermektedir. 8.35 ppm'deki iki protonluk dublet, 8.20 ve 8.10 ppm'deki birer protonluk iki singlet, 8.03 ppm'deki iki protonluk dublet, 7.98 ppm'deki bir protonluk dublet, 7.77 ppm'deki bir protonluk singlet, 7.56, 7.11, 7.05 ve 6.86 ppm'deki sırasıyla iki-dört-iki-dört protonluk dublet olmak üzere toplam yirmi sinyal aromatik halkalardaki onaltı hidrojene aittir. 3.84 ppm'de dört protonluk dublet, 2.82 ppm'deki kinolin yapısındaki metil grubuna ait üç protonluk singlet, 1.80–1.65 ppm arasındaki iki protonluk multipler, 1.56–1.23 ppm arasındaki onaltı protonluk multipler, 1.00–0.87 ppm arasındaki oniki protonluk multipler sinyaller toplam otuzyedii alifatik hidrojenin varlığını gösterir. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 25); 192.30 ppm'deki sinyal aldehit grubunun karbonil karbonuna aittir. 156.18, 154.87, 149.02, 147.37, 145.56, 145.32, 140.58, 139.38, 136.64, 132.00, 130.97, 130.39, 129.28, 128.19, 128.11, 127.27, 127.06, 120.55, 120.45, 120.21 ve 115.57 ppm'deki toplam yirmibir sinyal aromatik karbonların varlığını göstermektedir. 70.92, 39.70, 30.79, 29.37, 24.12, 23.34, 19.44, 14.40 ve 11.43 ppm'deki sinyaller ise toplam dokuz alifatik karbona aittir. Spektrumlardan elde edilen verilerin, önerilen molekül yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir.



FK9 bileşiminin FT-IR spektrumunda (EK 26) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 3398 cm^{-1} (karboksilli asit O-H gerilmesi), 3038 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2957-2857 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 2217 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1627 cm^{-1} (karboksilli asit C=O gerilmesi), 1599 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1502 cm^{-1} (aromatik C-N gerilmesi), 1462 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1374 cm^{-1} (C-N gerilmesi), 1231 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi) ve 818 cm^{-1} (*p*-disüstitüe benzen aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 27); 8.42 ppm'deki bir protonluk singlet alkenil hidrojen atomuna aittir. 8.38 ppm'deki bir protonluk dublet, 8.18 ppm'deki bir protonluk dublet, 8.14–8.06 ppm arasındaki üç protonluk multipllet, 8.03 ppm'deki bir protonluk dublet, 7.70 ppm'deki iki protonluk dublet, 7.58 ppm'deki bir protonluk dublet, 7.04 ppm'deki dört protonluk dublet, 6.92 ppm'deki dört protonluk dublet ve 6.87 ppm'deki iki protonluk dublet olmak üzere toplam ondokuz sinyal aromatik halkalardaki hidrojen atomlarına aittir. 3.82 ppm'de dört protonluk dublet, 2.80 ppm'deki kinolin yapısındaki metil grubuna ait üç protonluk singlet, 1.70–1.58 ppm arasındaki iki protonluk multipllet, 1.48–1.24 ppm arasındaki onaltı protonluk multipllet, 0.92–0.83 ppm arasındaki oniki protonluk multipllet sinyaller toplam otuzyedi alifatik hidrojenin varlığını gösterir. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 31); 164.65 ppm'deki sinyal karboksilli asit grubunun karbonil karbonunun varlığını göstermektedir. 155.99, 154.45, 151.40, 145.95, 145.67, 145.64, 140.19, 137.49, 133.98, 131.87, 131.23, 130.93, 130.75, 128.97, 128.33, 128.27, 127.94, 127.25, 127.21, 120.59, 120.30, 120.10, 119.92, 115.98 ppm'deki toplam yirmidört sinyal aromatik karbonlara, çift bağ karbonlarına ve siyano grubunun karbonuna aittir. 70.58, 30.39, 29.44, 28.90, 23.77, 22.96, 19.04, 14.39 ve 11.38 ppm'deki sinyaller ise toplam dokuz alifatik karbona aittir. Spektrumlardan elde edilen verilerin, önerilen molekül yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir.



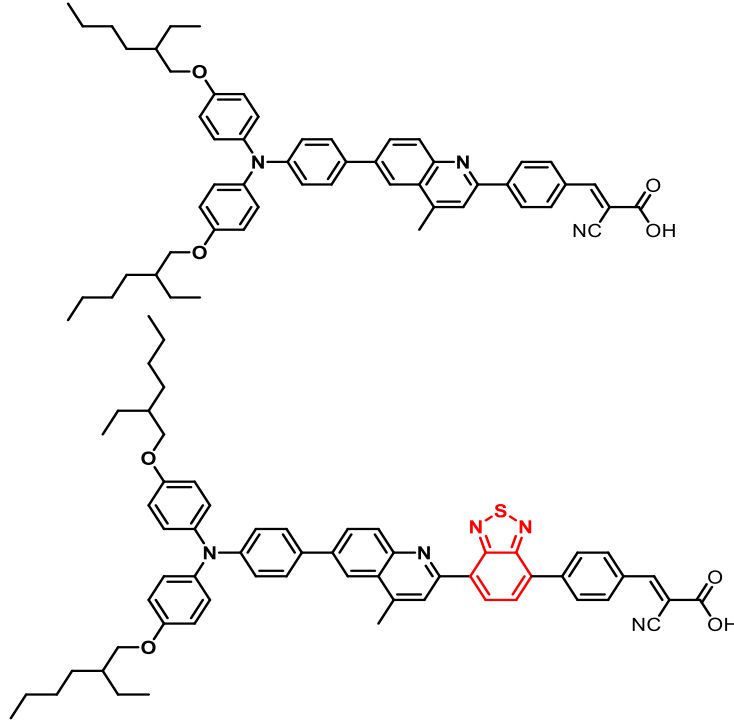
FK10 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (EK 29) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 3038 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2957-2867 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 2217 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1724 cm^{-1} (karboksilli asit $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi), 1596 cm^{-1} (aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi), 1502 cm^{-1} (aromatik C-N gerilmesi), 1462 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1277 cm^{-1} (C-N gerilmesi), 1234 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi) ve 818 cm^{-1} (*p*-disüstitüe benzen aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 30); 8.24 ppm'deki bir protonluk singlet alkenil hidrojen atomuna aittir. 8.22–8.13 ppm arasındaki üç protonluk multiplet, 8.09 ppm'deki iki protonluk singlet, 8.02–7.90 ppm arasındaki üç protonluk multiplet, 7.73 ppm'deki iki protonluk dublet, 7.64–7.46 ppm arasındaki dört protonluk multiplet, 7.11, 7.05 ve 6.86 ppm'deki sırasıyla dört-iki-dört protonluk dublet olmak üzere toplam yirmioç sinyal aromatik halkalardaki hidrojen atomlarına aittir. 3.83 ppm'de dört protonluk dublet, 2.80 ppm'deki kinolin yapısındaki metil grubuna ait üç protonluk singlet, 1.81–1.65 ppm arasındaki iki protonluk multiplet, 1.59–1.21 ppm arasındaki onaltı protonluk multiplet, 1.02–0.82 ppm arasındaki oniki protonluk multiplet sinyaller toplam otuzyedii alifatik hidrojenin varlığını gösterir. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 31); 170.42 ppm'deki sinyal karboksilli asit grubunun karbonil karbonunun varlığını göstermektedir. 156.38, 148.98, 148.93, 148.87, 147.29, 145.34, 145.29, 140.67, 140.64, 139.01, 132.32, 130.78, 130.68, 130.48, 129.27, 129.15, 128.09, 127.92, 127.81, 127.68, 127.57, 127.47, 127.00, 120.67, 120.63, 120.47, 120.25 ve 115.57 ppm'deki toplam yirmisekiz sinyal aromatik karbonlara, çift bağ karbonlarına ve siyano grubunun karbonuna aittir. 70.97, 39.70, 30.78, 29.35, 24.11, 23.30, 19.39, 14.35 ve 11.39 ppm'deki sinyaller ise toplam dokuz alifatik karbona aittir. Spektrumlardan elde edilen verilerin, önerilen molekül yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir.

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Sonuç olarak, çalışma da planlandığı gibi; donör olarak alkoksi grupları içeren trifenilamin, π - köprüsü olarak kinolin ve akseptör olarak ise siyanoakrilik asit ya da siyanovinilbenzoik asit grubu içeren D- π -A yapısı sahip boyalar (FK9 ve FK10) elde edilmiştir. Bu boyalar, boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılabilecek özelliklere sahiptir.

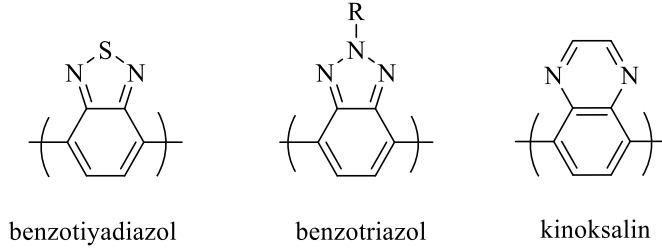
Elde edilen boyalara bazı yardımcı bileşenler katılarak veya değiştirilerek fotovoltaiik özellikleri daha iyi olabilecek yeni bileşikler dizayn edilebilir. Bu şekilde boyalardan imal edilecek güneş hücrelerinin enerji dönüşüm verimlilikleri geliştirilebilir. D- π -A yapısı içeren moleküllere, benzotiyadiazol, benzotriazol ya da kinoksalin vb. gibi yardımcı akseptör grupları katılması halinde, D-A- π -A ya da D- π -A- π -A şekline dönüşebilecek moleküllerin BDGH'larda absorpsiyonun yakın infrared bölgesine kaymasıyla paralel olarak daha yüksek fotovoltaiik performans verdikleri ve oldukça kararlı oldukları belirlenmiştir (Chou ve ark, 2012; Wu ve ark, 2013). Çalışmamızda sentezlediğimiz D- π -A yapısındaki boyaları yardımcı akseptör grupları ilave ederek D-A- π -A ya da D- π -A- π -A yapılarına (Şekil 6.1.) dönüştürebiliriz.

Ayrıca bileşikler donör gruplarında hacimli alkoksi grupları içerecek şekilde dizayn edilmiştir. Fazla sayıda aromatik grup içeren bileşiklerde moleküllerin birbirlerine yaklaşarak istiflendiği ve bu durumun agregasyona yol açtığı bilinmektedir. Her ne kadar bu gruplar çözünürlüğü arttırsa da, elde edilen bileşiklerin katı formdan ziyade yağimsı oldukları gözlenmiştir. Yağimsı olan bu bileşiklerin kolondan saflaştırma işlemleri daha da zorlaşmaktadır. Ayrıca bileşiklerin molekül ağırlıklarının büyümesiyle ve nihai ürünlerdeki uç grupların apolar ve polar olarak yer alması (donörde alkil grupları, akseptörde ise asit grubu) NMR analizlerinde oldukça sıkıntı çıkarmıştır. Özellikle FK9 bileşiğinin analizi daha yüksek duyarlılıkta olan bir cihazdan sağlanmıştır. Özetle, boya dizayn ederken bu durumlar göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 6.1. D- π -A ve D- π -A- π -A boyalarının yapısı

Daha önceden yapılan çalışmalar gözönüne alındığında metal içermeyen boyalarda en çok kullanılan yardımcı akseptör gruplarının benzotiyadiazol, benzotriazol ve kinoksalin (Şekil 6.2.) olduğu görülmektedir (Velusamy ve ark, 2005; Liu ve ark, 2018; Tingare ve ark, 2017; Lan ve ark, 2015).



Şekil 6.2. Duyulaştırıcıların dizaynında kullanılan yardımcı akseptörler

Bu çalışmada, ara bileşikler ile beraber toplam on bileşik sentezlenmiştir. Literatür taraması yapıldığında, bu bileşiklerin beş tanesinin (FK6, FK7, FK8, FK9 ve FK10) ilk kez elde edilerek karakterizasyonunun yapıldığı görülmektedir. Çeşitli başlangıç bileşikleri ya da reaktifler kullanılarak kapsam genişletilebilir. Hem maliyet-etkin hem de çevreye dost olan boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmak üzere kinolin π -köprüsü içeren çeşitli özelliklere sahip bileşikler elde edilebilir. Bu şekilde boya duyarlı güneş hücrelerinde duyarlaştırıcı olarak kullanılacak çok sayıda bileşik literatüre kazandırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abid, S., El Baraka, A., Ennaceri, H. ve Khaldoun, A. (2017). Properties of TiO₂ and dye in enhancement of dye-sensitized solar cells' efficiency. IEEE Xplore. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8477272>
- Alaylar, B., Aygün, B., Turhan, K., Karadayi, G., Şakar, E., Sayyed, M.I., Pelit E., Karabulut, A., Güllüce, M., Turgut, Z. ve İsaoglu, M. (2021). Characterization of gamma-ray and neutron radiation absorption properties of synthesized quinoline derivatives and their genotoxic potential. Radiation physics and chemistry. ScienceDirect. 184. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109471>
- Ajani, O.O., Iyaye, K.T., Audu, O.Y., Olorunshola, S.J., Kuye, A.O., Olanrewaju, I.O., (2017). "Microwave assisted synthesis and antimicrobial potential of quinoline based 4- hydrazide-hydrazone derivatives", J. Heterocycl. Chem. 55, (302–312). <https://doi.org/10.1002/jhet.3050>
- Arslan, B.S., Arkan, B., Gezgin, M., Derin, Y., Avcı, D., Tutar, A., Nebioğlu, M., Şişman, İ., (2021). "The improvement of photovoltaic performance of quinoline-based dye-sensitized solar cells by modification of the auxiliary acceptors", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 404, 112936. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112936>
- Arslan, B.S., Ulus, S.N., Gezgin, M., Arkan, B., Güzel, E., Avcı, D., Nebioğlu, M., Şişman, İ., (2020). "Insight into the effects of the donors and pi-spacers on the photovoltaic performance of quinoline and pyridocarbazole based DSSCs", Opt. Mater. 106, 109974. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109974>
- Arslan, B. S. (2016). Fosfonat grubu içeren bazı aminopirazol bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya Üniversitesi Açık Akademik Arşiv Sistemi*. <https://hdl.handle.net/20.500.12619/76377>
- Bazine, I. Cheraïet, Z. Bensegueni, R. Bensouici C. And Boukhari, A. (2020). Synthesis, antioxidant and anticholinesterase activities of novel quinoline-aminophosphonate derivatives. *Wiley Online Library*. (1–11). <https://doi.org/10.1002/jhet.3933>
- Bergstrom, F. W. (1944). "Heterocyclic Nitrogen Compounds. Part IIA. Hexacyclic Compounds: Pyridine, Quinoline, and Isoquinoline". *ACS Publications*. Chem. Rev. 35 (2): 156 <https://doi.org/10.1021/cr60111a001>
- Bernede, J. C., (2008). Organic Photovoltaic Cells: History, Principle and Techniques. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 53, (1549-1564). <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072008000300001>.
- Boschloo, G. ve Hagfeldt, A. (2009). Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*. ACS Publications. 42(11), (1819-1826). <https://doi.org/10.1021/ar900138m>

- Brouet, J. C., Gu, S., Peet, N. P. and Williams, J. D., (2009). A survey of solvents for the conrad–limpach synthesis of 4-Hydroxyquinolones. *National Library of Medicine*. <https://doi.org/10.1080/00397910802542044>
- Candan, İ., (2016). Investigation on the incorporation of quantum dot thin film layers in the organic and inorganic solar cell structures. [Doktora Tezi]. Middle East Technical University, Ankara
- Chakraborty, K. and Devakumar, C. (2006). Synthesis and characterization of N-acylaniline derivatives as potential chemical hybridizing agents (CHAs) for wheat (*Triticum aestivum* L.). *Journal of Agricultural Food*. 54, 18, (6800–6808). <https://doi.org/10.1021/jf061390x>
- Chou, H.-H., Tsai, C., Lin, J.T., Chen, K., Chen, Y.-C., Lee, T.-H., Huang, H.-J., High-performance dye-sensitized solar cells based on 5,6-bis-hexyloxybenzo[2,1,3]thiadiazole. *J. Mater. Chem.* 22, 10929, 2012
- Conrad M.; Limpach L. (1887). " Synthesis of quinoline derivatives using acetoacetic ester ". *Reports of the German Chemical Society*. 20 (1): 944–948
- Çiçek, M. (2019). Kinolin-triazol gruplari içeren heterohalkali hibrit bileşiklerin sentezi. [Yüksek lisans tezi]. Gebze Teknik Üniversitesi.
- Dardeera, H. and M., Ebnalwaled, A. A., (2018). On improving the spectral response of organic dyes sensitizer based on β -cyclodextrin inclusion complex. *International Journal for Light and Electron Optics*. 178, (197–209). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.10.012>
- Davis, S.E., Rauckman, B.S., Chan, J.H. and Roth B. (1989). 2,4-Diamino-5-benzylpyrimidines and analogues as antibacterial agents 11. Quinolymethyl analogues with basic substituents conveying specificity. *Journal of Medicinal Chemistry*. 32, (1936–1942). <https://doi.org/10.1021/jm00128a041>
- De Meijere, A., Bräse, S., & Oestreich, M. (Eds.). (2014). Metal-catalyzed cross-coupling reactions and more 1, (3). <https://doi.org/10.1002/anie.201408267>
- Desai, N. C., Patel, B. Y. and Dave, B. P. (2017). Synthesis and antimicrobial activity of novel quinoline derivatives bearing pyrazoline and pyridine analogues. *Medicinal Chemistry Research*. 26, (109–119). <https://doi.org/10.1007/s00044-016-1732-6>
- Dincel, E.F. and Güzeldemirci, N. U., (2019). Discovery, synthesis and activity evaluation of novel compounds bearing 1,2,4-triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazine moiety. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2, (2), (60-70). <https://doi.org/10.26650/JARHS2019-616357>
- Doebner, O., & Miller, W.V., (1881). About a base homologous to quinoline. *Reports of the German Chemical Society*. 14(2), (2812-2817). <https://doi.org/10.1002/cber.188101402258>
- Dos Santos, G.C., Oliveira, E.F., Lavarda, F.C., da Silva-Filho, L.C., 2019, “Designing new quinoline-based organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): a theoretical investigation”, *Journal of Molecular Modeling*. 25(3), 75(1)-75(13). <https://link.springer.com/article/10.1007/s00894-019-3958-y>

- El Shehry, M. F. Ghorab, M. M., Abbas, S. Y., Fayed, E. A, Shedid. S. A. and Ammar, Y. A. (2018). Quinoline derivatives bearing pyrazole moiety: Synthesis and biological evaluation as possible antibacterial and antifungal agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 143, (1463–1473). <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.10.046>
- Fang, Y.M., Zhang, R.R., Shen, Z.H., Wu, H.K., Tan, C.X., Weng, J.Q., Xu T.M. and Liu, X. H. (2017). Synthesis, antifungal activity, and sar study of some new 6-perfluoropropanyl quinoline derivatives. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 55, (240–245). <https://doi.org/10.1002/jhet.3031>
- Fan, W. J., Chang, Y. Z., Zhao, J. L., Xu, Z. N., Tan, D. Z. and Chen, Y. G., (2018). A theoretical study of fused thiophene modified anthracene-based organic dyes for dye-sensitized solar cell applications. *New Journal of Chemistry*. 42, (20163-20170). <https://doi.org/10.1039/C8NJ03592J>
- Friedländer, P. (1882). "On o-amidobenzaldehyde". *Chemical Reports. Reports of the German Chemical Society*. 15 (2), (2572–2575). <https://doi.org/10.1002/cber.188201502219>
- Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W. G. and Tatchell, A. R. (1989). *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Longman Scientific and technical. 5th Edn., Longman, Harlow, England,
- Gong, J., Liang, J. and Sumathy, K., (2012). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier*. 16, (5848-5860). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.044>
- Iqbal, Z., Wu, W. Q., Huang, Z. S., Wang, L., Kuang, D. B., Meier, H., Cao, D., (2016). Trilateral p-conjugation extensions of phenothiazine-based dyes enhance the photovoltaic performance of the dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments. Elsevier*. 124, (63–71). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.09.001>
- Jaseer, E. A., Prasad, D. J. C., Dandapat, A., & Sekar, G. (2011, November). Metal catalyzed cross coupling reaction in organic synthesis. In 21st Annual Saudi-Japan Symposium, Catalysts in Petroleum Refining & Petrochemicals, Dhahran, Saudi Arabia
- Johansson Seechurn, C.C.C., Kitching, M. O., Colacot, T. J., & Snieckus, V. (2012). Palladium-catalyzed cross-coupling: a historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angewandte Chemie International Edition*. 51(21), (5062-5085). <https://doi.org/10.1002/anie.201107017>
- Kaya, T. (2019). Siyano akrilik asit içeren dibenzonaftiridin türevlerinin sentezi. [Yüksek lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Korolev, D. N., & Bumagin, N. A. (2006). An improved protocol for ligandless Suzuki–Miyaura coupling in water. *Tetrahedron letters*. 47(25), (4225-4229). <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.04.039>
- Kotan, H. (2022). Yeni fenil kinolinonların sentezi saflaştırılması, karakterize edilmesi ve sitotoksik özelliklerinin incelenmesi. [Yüksek lisans tezi]. Yıldız teknik üniversitesi.

- Lan, T., Lu, X., Zhang, L., Chen, Y., Zhou, G., Wang, Z.S., Enhanced performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells by tuning the building blocks in D-(π)-A'- π -A featured organic dyes. *J. Mater. Chem. A* 3, 9869–9881, 2015.
- Lee, C.P., Lin, R.Y.Y., Lu, L.Y., Li, C.T., Chu, T.C., Sun, S.S., Lin, J.T. and Ho, K.C., (2015). Recent progress in organic sensitizers for dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*. 5, (23810–23825). <https://doi.org/10.1039/C4RA16493H>
- Li, H., Fang, M., Tang, R., Hou, Y., Liao, Q., Mei, A., Han, H., Li, Q. and Li, Z., (2016). The introduction of conjugated isolation groups into the common acceptor cyanoacrylic acid: an efficient strategy to suppress the charge recombination in dye sensitized solar cells and the dramatically improved efficiency from 5.89% to 9.44%. *Journal of Materials Chemistry A*. 4, (16403–16409). <https://doi.org/10.1039/C6TA07655F>
- Liu, B., Dang, F., Tian, Z., Feng, Z., Jin, D., Dang, W., Yang, X., Zhou, G. & Wu, Z. (2017). High triplet energy level achieved by tuning the arrangement of building blocks in phosphorescent polymer backbones for furnishing high electroluminescent performances in both blue and white organic light-emitting devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 9(19), (16360-16374). <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04509>
- Liu, Y., Cao, Y., Zhang, W., Stojanovic, M., Dar, M.I., Péchy, P., Saygili, Y., Hagfeldt, A., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M., Electron-Affinity-Triggered Variations on the Optical and Electrical Properties of Dye Molecules Enabling Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 57, 14125–14128, 2018.
- Mao, M., Wang, J.B., Liu, X.L., Wu, G.H., Fang, X.Q. and Song, Q.H., (2018). Insight into the effects of modifying chromophores on the performance of quinoline-based dye-sensitized solar cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Elsevier. 190, (23–32). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.09.002>
- Mao, M., Zhang, X., Zhu, B., Wang, J., Wu, G., Yin, Y. and Song, Q., (2016). Comparative studies of organic dyes with a quinazoline or quinoline chromophore as π -conjugated bridges for dye-sensitized solar cells. *Dye and Pigment*. Elsevier. 124, (72–81). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.09.002>
- Marella, A., Tanwar, O. P., Saha, R., Ali, M. R., Srivastava, S., Akhter, M., Shaquiquzzaman, M. and Alam, M. M. (2013). et al. Quinoline: A versatile heterocyclic. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 21, (1–12). <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2012.03.002>
- Mishra, A., Fischer, M.K.R. and Büuerle, P. (2009). Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: from structure: property relationships to design rules. *Angewandte Chemie International Edition*. 48, (2474–2499). <https://doi.org/10.1002/anie.200804709>
- Nainwal, L.M., Tasneem, S., Akhtar, W., Verma, G., Khan, M. F., Parvez, S., Shaquiquzzaman, M., Akhter, M. and Alam, M. M. (2019). Green recipes to quinoline: A review. *European Journal of Medicinal Chemistry*. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 164 (121-170). <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.11.026>

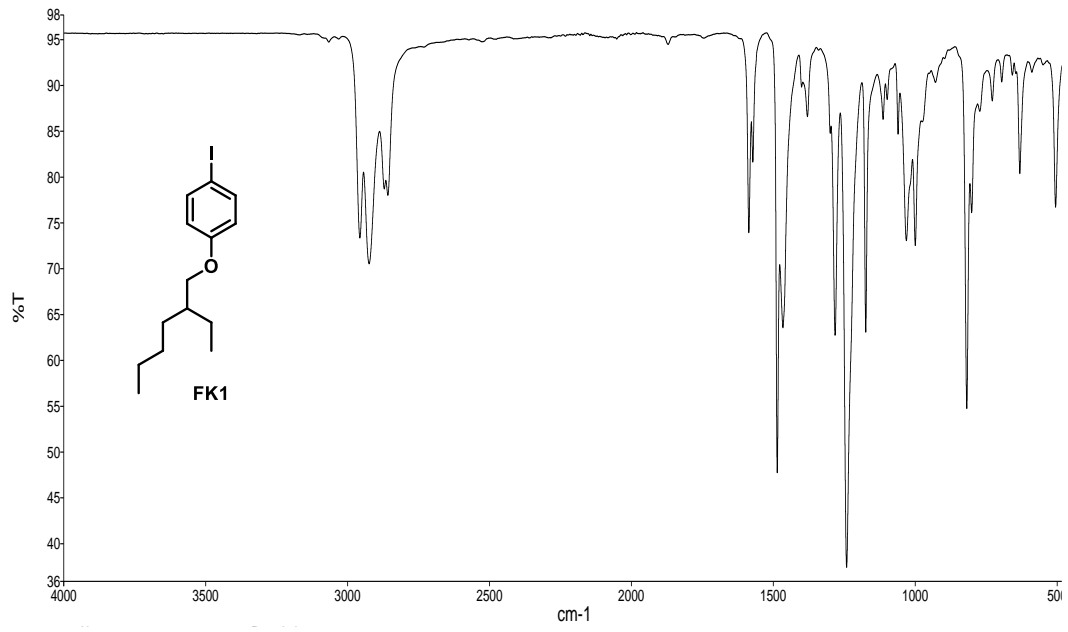
- Ooyama, Y. and Harima, Y., (2009). Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *European Journal of Organic Chemistry*. (2903–2934). <https://doi.org/10.1002/ejoc.200900236>
- Ooyama, Y., Inoue, S., Nagano, T., Kushimoto, K., Ohshita, J., Imae, I., Komaguchi, K. and Harima, Y. (2011). Dye-Sensitized Solar Cells Based On Donor-Acceptor p-Conjugated Fluorescent Dyes with a Pyridine Ring as an Electron-Withdrawing Anchoring Group. *Angewandte Chemie International Edition*. 50, (7429-7433). <https://doi.org/10.1002/anie.201102552>
- O'Regan, B. and Gratzel, M., (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 353, (737–740). <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- Othman, D. I. A., Selim, K. B., El-Sayed, M. A., Tantawy, A. S., Amen, Y., Okauchi, T. and Kitamura, M. (2019). Design, synthesis and anticancer evaluation of new substituted thiophene-quinoline derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 27, (115026–115038). <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2019.07.042>
- Ökten, S. (2009). Yeni bir yaklaşımla bromokinolinlerin seçici sentezi ve yeni kinolin türevlerinin eldesi. [Doktora tezi]. Gaziosmanpaşa Üniversitesi.
- Patil, N. M., Kelkar, A. A., & Chaudhari, R. V. (2004). Synthesis of triaryl amines by copper-catalyzed amination of aryl halides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 223(1-2), (45-50). <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.09.038>
- Pelet, S., Moser, J. E. and Gratzel, M., (2000). Cooperative Effect of Adsorbed Cations and Iodide on the Interception of Back Electron Transfer in the Dye Sensitization of Nanocrystalline TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*. 104, (1791-1795). <https://doi.org/10.1021/jp9934477>
- Perrin, D. D., (1980). Purification of laboratory chemicals. (2nd Edn.). Pergamon Pres. Oxford, England,
- Pfizinger, W. (1885). Quinoline derivatives from isatinic acid. *Journal of practical chemistry*. 38(1), (582–584) <https://doi.org/10.1002/prac.18850330110>
- Piala, A., Mayi D. and Handy, S.T. (2011). Studies of one-pot double couplings on dibromoquinolines. *Tetrahedron*. 67, (4147–4154). <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.04.052>
- Pounraj, P., Mohankumar, V., Pandian, M.S., Ramasamy, P., 2018, Donor functionalized quinoline based organic sensitizers for dye sensitized solar cell (DSSC) applications: DFT and TD-DFT investigations, *National Library of Medicine*. 24, (343). <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3872-8>
- Qian, G., Dai, B., Luo, M., Yu, D., Zhan, J., Zhang, Z., Ma, D. & Wang, Z. Y. (2008). Band gap tunable, donor– acceptor– donor charge-transfer heteroquinoid-based chromophores: near infrared photoluminescence and electroluminescence. *Chemistry of Materials*. 20(19), (6208-6216). <https://doi.org/10.1021/cm801911n>
- Sadat, S. (2021). Bazı süstitüe kinolinlerin yeni bir yöntem ile sentezi. [Yüksek lisans tezi]. Eskişehir Teknik Üniversitesi.
- Sharma, S., Jain, K. K. and Sharma, A. (2015). Solar Cells: In Research and Applications-A Review. *Materials Sciences and Applications*. 6, (1145-1155). <https://doi.org/10.4236/msa.2015.612113>

- Pandeya, S. N. and Tyagi, A. (2011). Synthetic approaches for quinoline and isoquinoline. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 3,(3), (5361).
- Prajapati, S. M., Patel, K. D., Vekariya, R. H., Shyamali N. P. and Patel, H. D. (2014). Recent advances in the synthesis of quinolines: a review. *RSC Advances*. 4, (24463–24476). <https://doi.org/10.1039/C4RA01814A>
- Ramann, G. A. and Cowen, B. J. (2016). Recent advances in metal-free quinoline synthesis. *Molecules*. 21(8), (986). <https://doi.org/10.3390/molecules21080986>
- Shvehkheimer, M.G.A. (2004). The Pfitzinger Reaction. (Review). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 40, (257–294). <https://doi.org/10.1023/B:COHC.0000028623.41308.e5>
- Skraup, Z. H. (1880) quinoline synthesis Monthly journals for relevant departments of chemistry and other sciences, 1(1), 316-318.
- Slodek, A., Matussek, M., Filapek, M., Szafraniec-Gorol, G., Szlapa, A., Grudzka-Flak, I., Szczurek, M., Malecki, J.G., Maron, A., Schab-Balcerzak, E., Nowak, E.M., Sanetra, J., Olejnik, M., Danikiewicz, W. and Krompiec, S., (2016) Small donor–acceptor molecules based on a quinoline–fluorene system with promising photovoltaic properties. *European Journal of Organic Chemistry*. (2500–2508). <https://doi.org/10.1002/ejoc.201600318>
- Soloduchko, J., Olech, K., Swist, A., Zajac, D., & Cabaj, J. (2013). Recent advances of modern protocol for cc bonds—the suzuki cross-coupling. 3, (3A). <https://doi.org/10.4236/aces.2013.33A1003>
- Soomro, S. (2009). C-C coupling reactions catalyzed by supported palladium in liquid phase. Verlag Dr. Hut.
- Şahin, A. (2005). Kinolin grubu bileşiklerin n-bromsüksinimid(NBS) ile fotobromlanması, yeni kinolin türevlerinin sentezi. [Yüksek lisans tezi]. Gaziosmanpaşa Üniversitesi.
- Teja, C. and Khan, F. R. N. (2020). Radical transformations towards the synthesis of quinoline: A review. *Chem Asian Journal*. 15, (4153–4167). <https://doi.org/10.1002/asia.202001156>
- Tingare, Y.S., Vinh, N.S. n., Chou, H.H., Liu, Y.C., Long, Y.S., Wu, T.C., Wei, T.C., Yeh, C.Y., New Acetylene-Bridged 9,10-Conjugated Anthracene Sensitizers: Application in Outdoor and Indoor Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Energy Mater*. 7, 30–36, 2017.
- Toyoda, T., Sano, T., Nakajima, J., Doi, S., Fukumoto, S., Ito, A., Tohyama, T., Yoshida, M., Kanagawa, T., Motohiro, T., Shiga, T., Higuchi, K., Tanaka, H., Takeda, Y., Fukano, T., Katoh, N., Takeichi, A., Takechi, K. and Shiozawa, M., (2004). Outdoor performance of large scale DSC modules. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Elsevier. 164, (203-207). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.11.022>

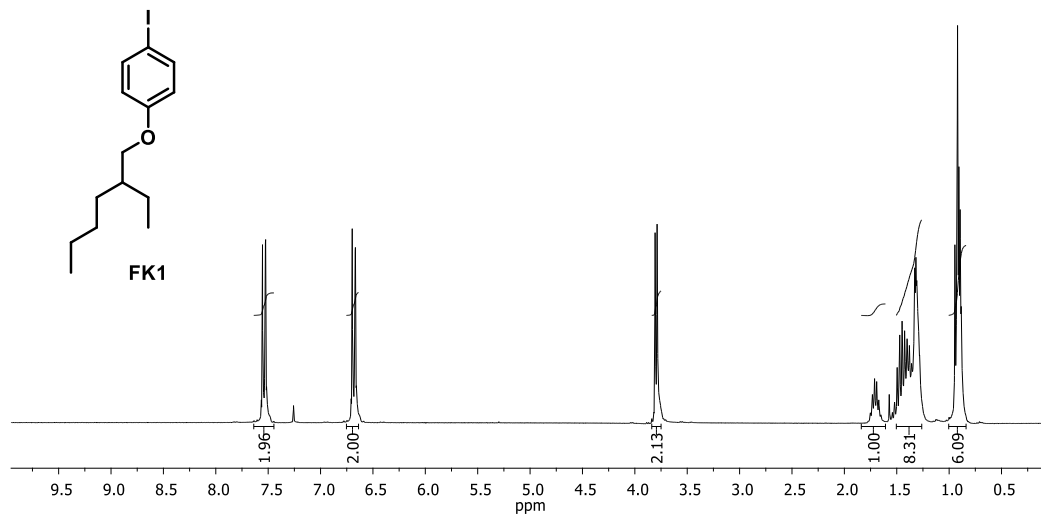
- Tsai, M.C., Wang, C.L., Chang, C.W., Hsu, C.W., Hsiao, Y.H., Liu, C.L., Wang, C.C., Lin, S.Y. and Lin, C.Y. (2018). A large, ultra-black, efficient and cost-effective dye-sensitized solar module approaching 12% overall efficiency under 1000 lux indoor light. *Journal of Materials Chemistry A*. 6, (1995–2003). <https://doi.org/10.1039/C7TA09322E>
- Tseng, C.H., Tung, C.W., Wu, C.H., Tzeng, C.C., Chen, Y.H., Hwang, T.L. and Chen, Y.L. (2017). Discovery of indeno[1,2-c]quinoline derivatives as potent dual antituberculosis and anti-inflammatory agents. *Molecules*. 22, (1001–1016). <https://doi.org/10.3390/molecules22061001>
- Velusamy, M., Thomas, K.R.J., Lin, J.T., Hsu, Y.C., Ho, K.C., Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells. *Org. Lett.* 7, 1899–1902, 2005.
- Verma, C., Quraishi, M.A. and Ebenso, E. E. (2020). Quinoline and its derivatives as corrosion inhibitors: A review. *Surfaces and Interfaces*. *Elsevier*. 21, (100634). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100634>
- Wang, L., Yang, X., Wang, X., & Sun, L. (2015). Novel organic dyes with anchoring group of quinoxaline-2, 3-diol and the application in dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*. *Elsevier*. 113, (581–587). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.09.019>
- Williams, R. (1960). Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds. *The Journal of Chemical Physics*. 32(5), (1505–1514). <https://doi.org/10.1063/1.1730950>
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L. and Luo, G., (2015). Electrolytes in dyesensitized solar cells. *Chemical Reviews*. 115, (2136–2173). <https://doi.org/10.1021/cr400675m>
- Wu, Y., Zhu, W., Organic sensitizers from D- π -A to D-A- π -A: Effect of the internal electron-withdrawing units on molecular absorption, energy levels and photovoltaic performances. *Chem. Soc. Rev.* 42, 2039–2058, 2013.
- Yao, Z., Zhang, M., Li, R., Yang, L., Qiao, Y. and Wang, P. (2015). A metal-free N-annulated thienocyclopentaperylene dye: power conversion efficiency of 12% for dyesensitized solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*. 54, (5994–5998). <https://doi.org/10.1002/anie.201501195>
- Yashwantrao, G., & Saha, S. (2021). Sustainable strategies of C–N bond formation via Ullmann coupling employing earth abundant copper catalyst. *Tetrahedron*. 97, (132406). <https://doi.org/10.1016/j.tet.2021.132406>
- Yıldız, E.A., Sevinc, G., Yaglioglu, H.G., Hayvali, M., (2019). The effect of molecular structure and ultrafast electron injection dynamics on the efficiency of BODIPY sensitized solar cells. *DSpace@Bilecik Kurumsal Akademik Arşiv*. 91, (50–57). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.02.025>
- Yu, Z., Li, F. and Sun, L. (2015). Recent advances in dye-sensitized photoelectrochemical cells for solar hydrogen production based on molecular components. *Energy & Environmental Science*. *Energy & Environmental Science journal*. 8, (760–775). <https://doi.org/10.1039/C4EE03565H>

- Zheng, L., Cao, Q., Wang, J., Chai, Z., Chai, G., Ma, Z., Han, H., Li, Q., Li, Z. and Chen, H. (2017). Novel D-A-p-A organic dyes based on 3-dimensional triarylamine and benzothiadiazole derivatives for high-performance dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*. 326, (438–446). <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01387>
- Zhou, N., Prabakarn, K., Lee, B., Chang, S.H., Harutyunyan, B., Guo, P., Butler, M.R., Timalina, A., Bedzyk, M.J., Ratner, M.A., Vegiraju, S., Yau, S., Wu, C.G., Chang, R.P.H., Facchetti, A., Chen, M.C. and Marks, T.J., (2015). Metal-free tetrathienoacene sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*. 137, (4414–4423). <https://doi.org/10.1021/ja513254z>

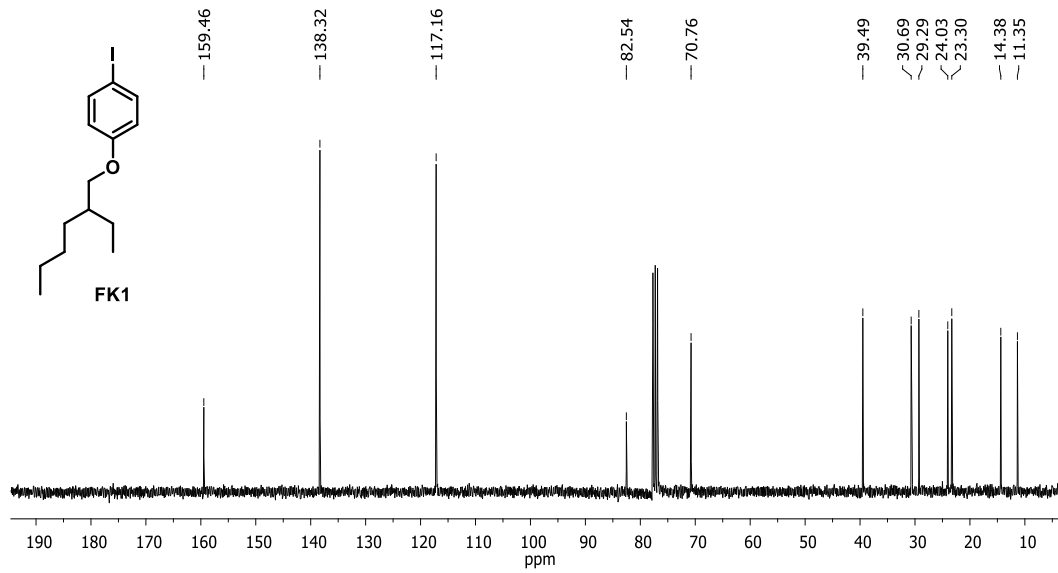
EKLER



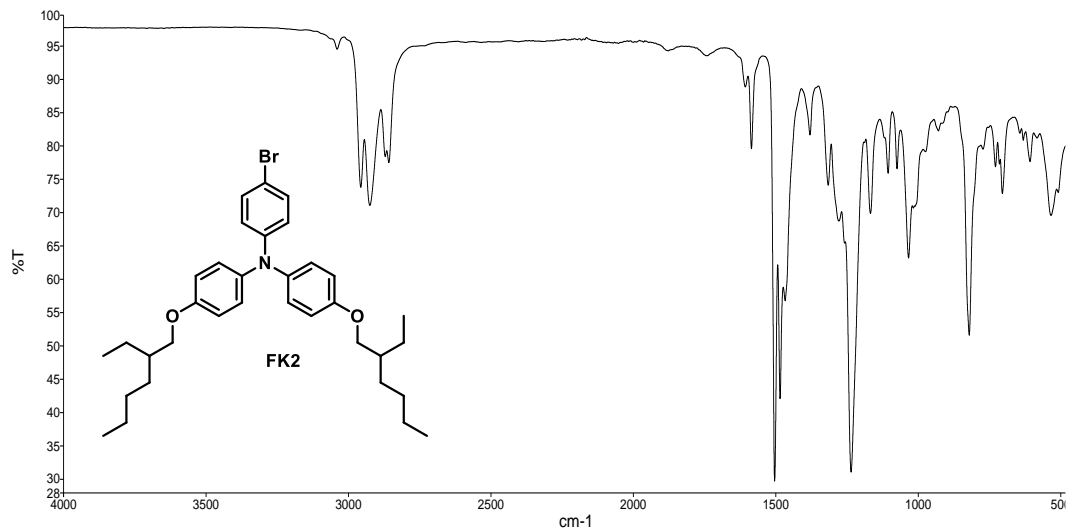
EK 1: FK1 bileşiminin FT-IR spektrumu (cm⁻¹)



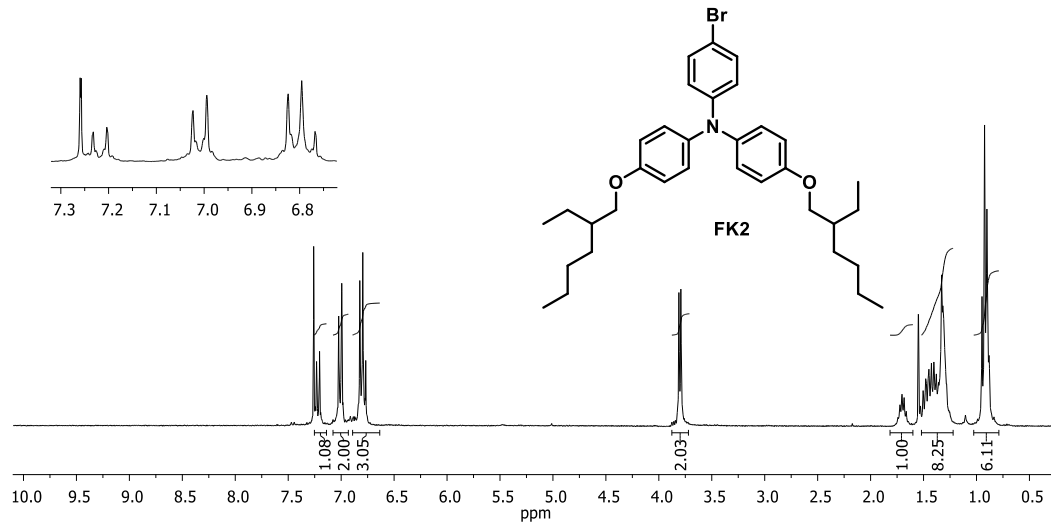
EK 2: FK1 bileşiminin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



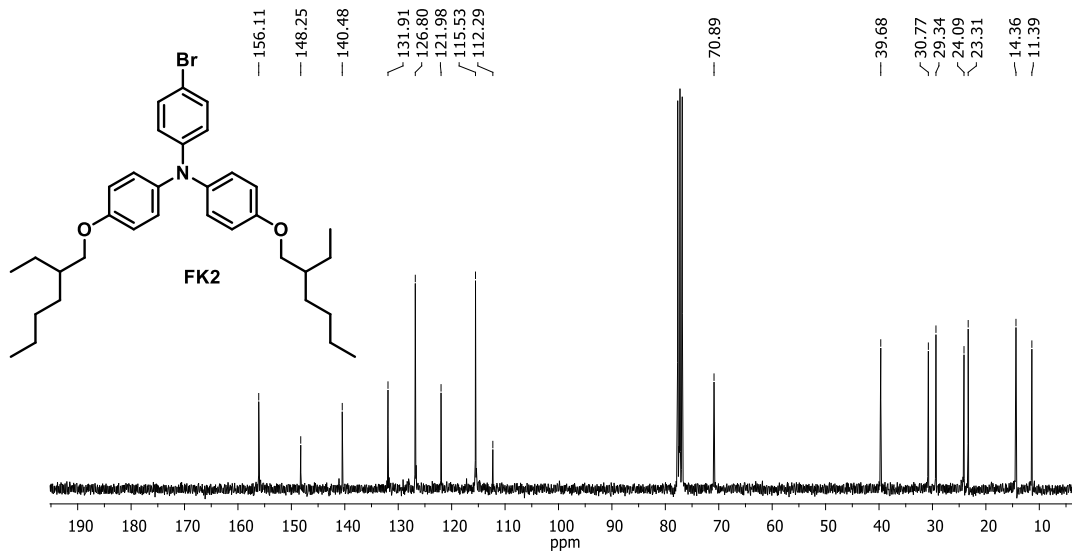
EK 3: FK1 bileşğinin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)



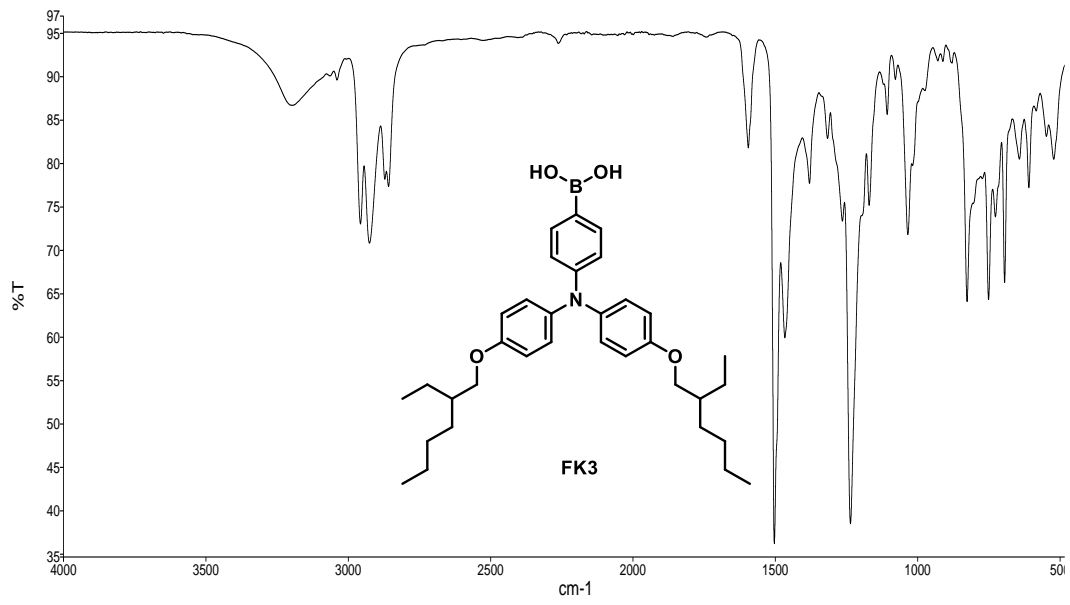
EK 4: FK2 bileşğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1})



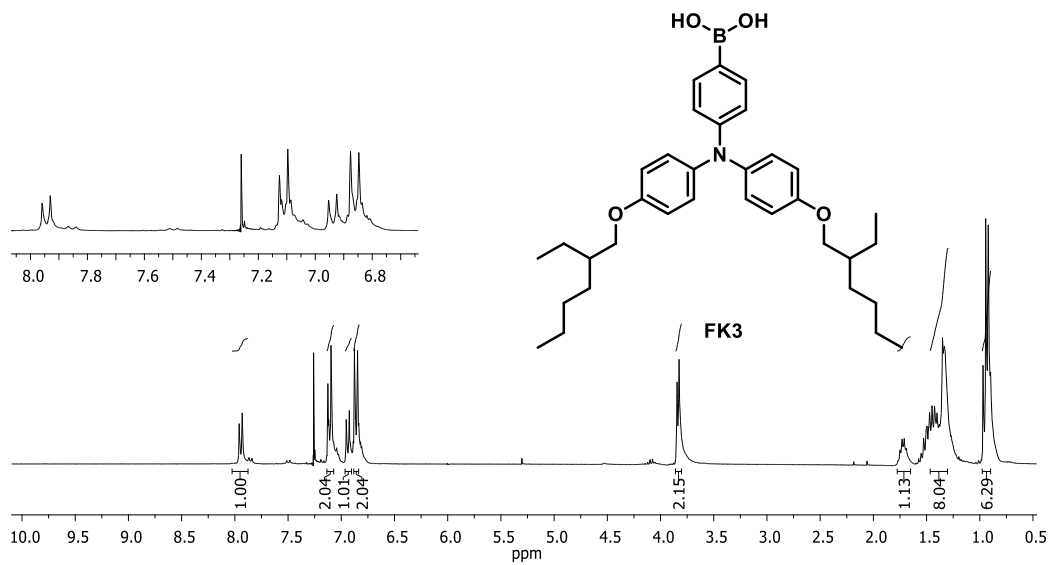
EK 5: FK2 bileşığının $^1\text{H NMR}$ spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



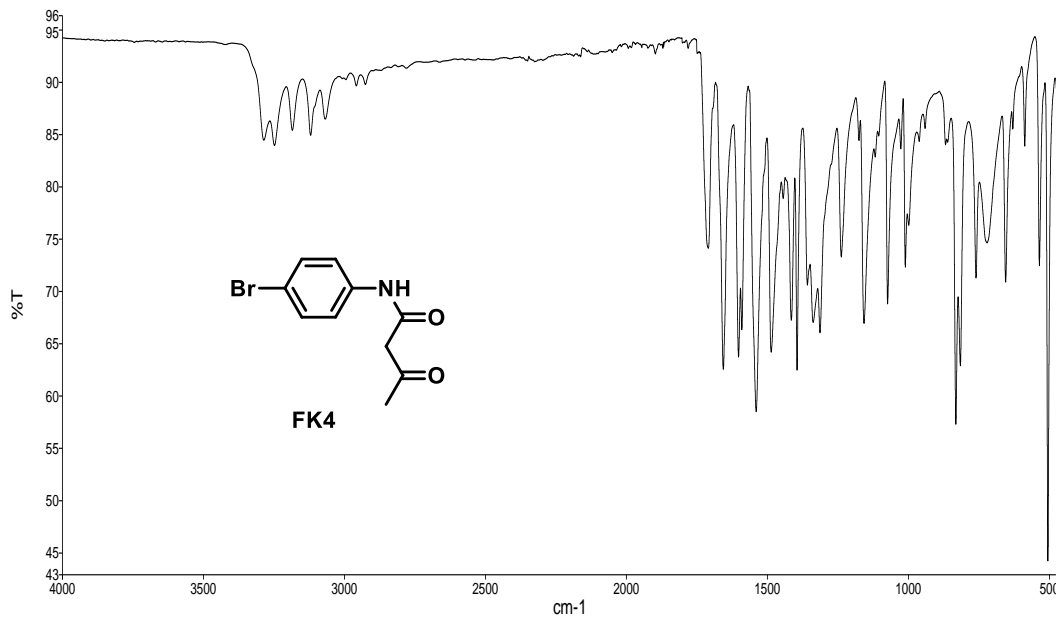
EK 6: FK2 bileşığının $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) spektrumu



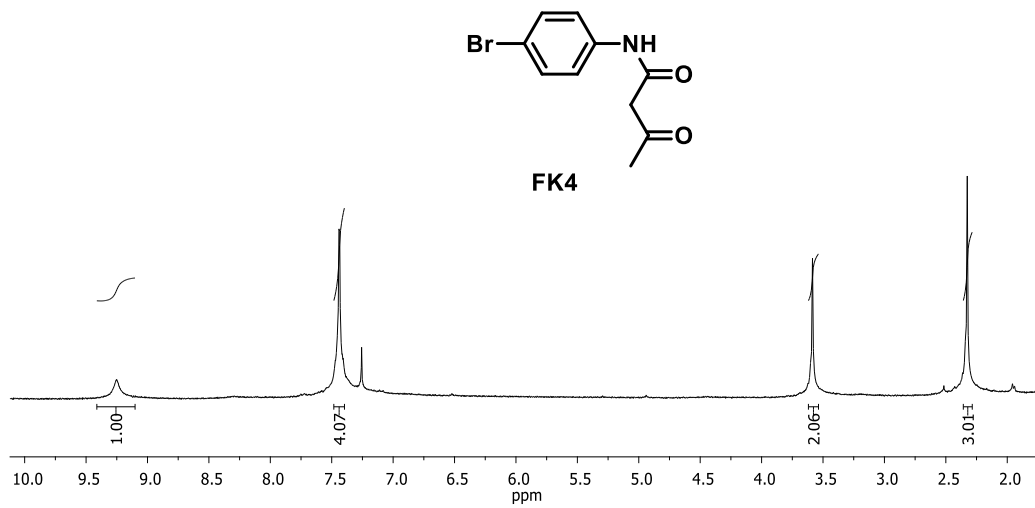
EK 7: FK3 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1})



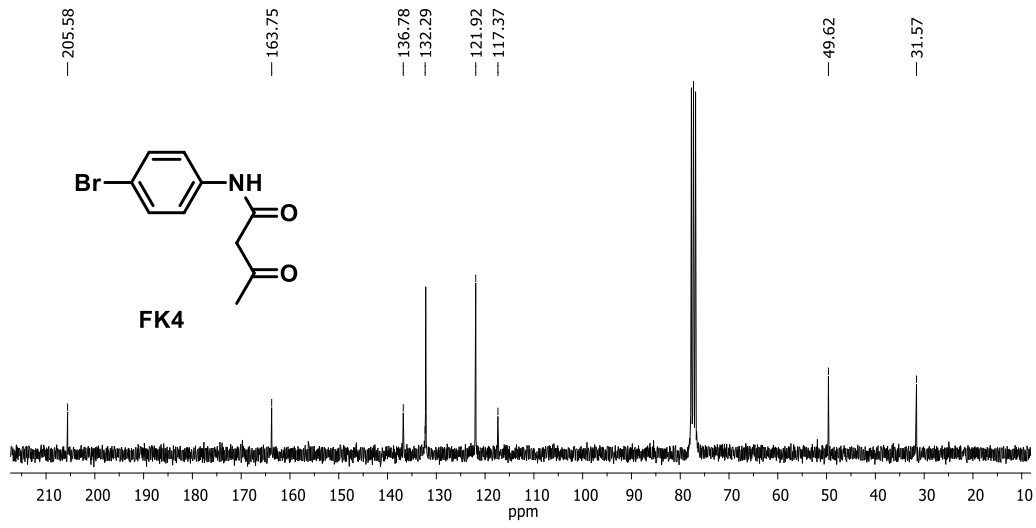
EK 8: FK3 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



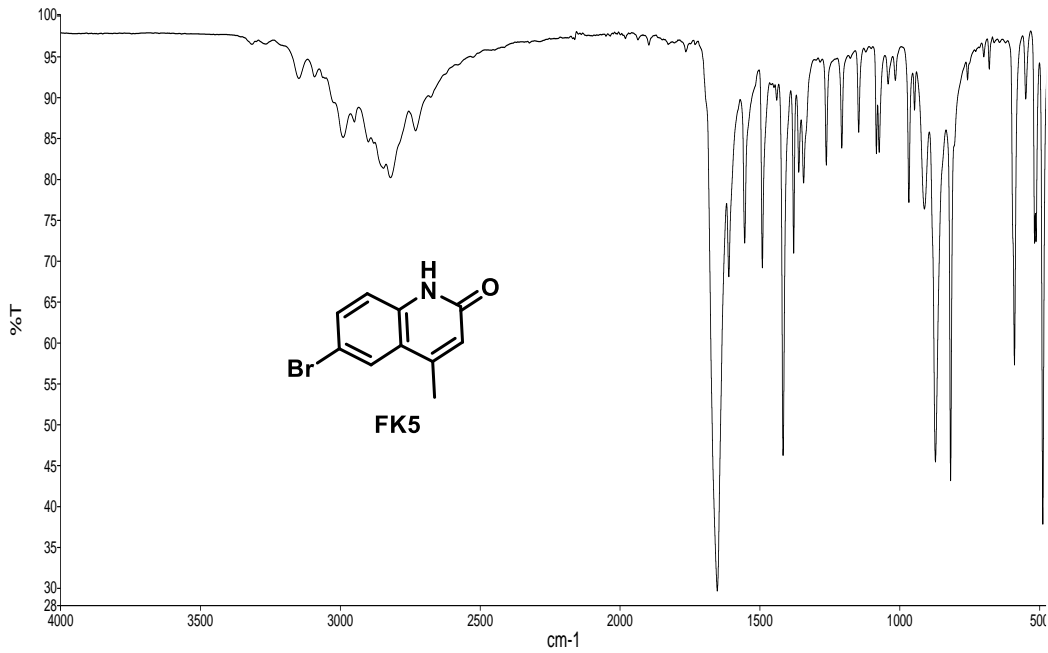
EK 9: FK4 bileşğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1})



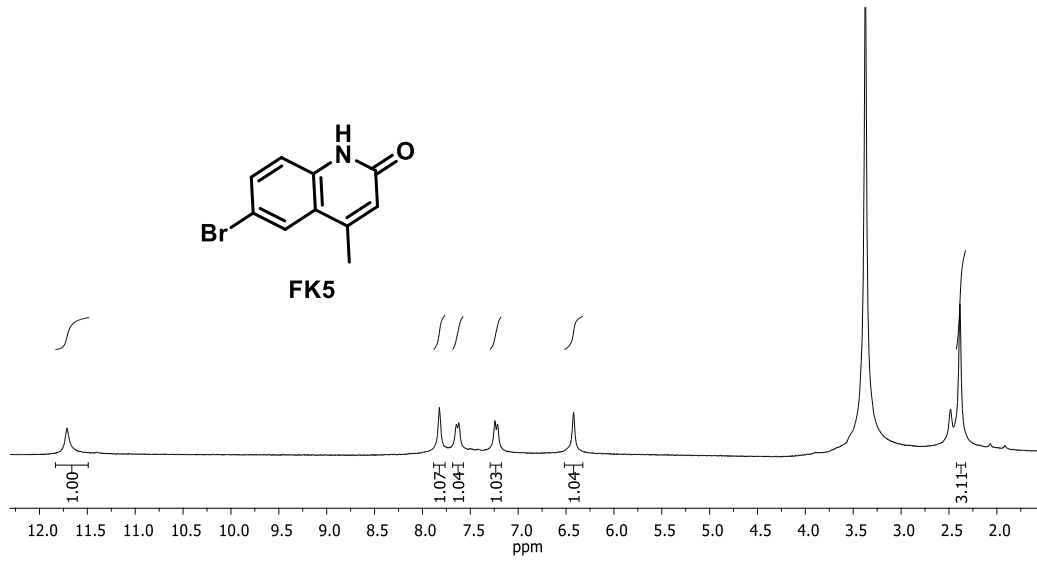
EK 10: FK4 bileşğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



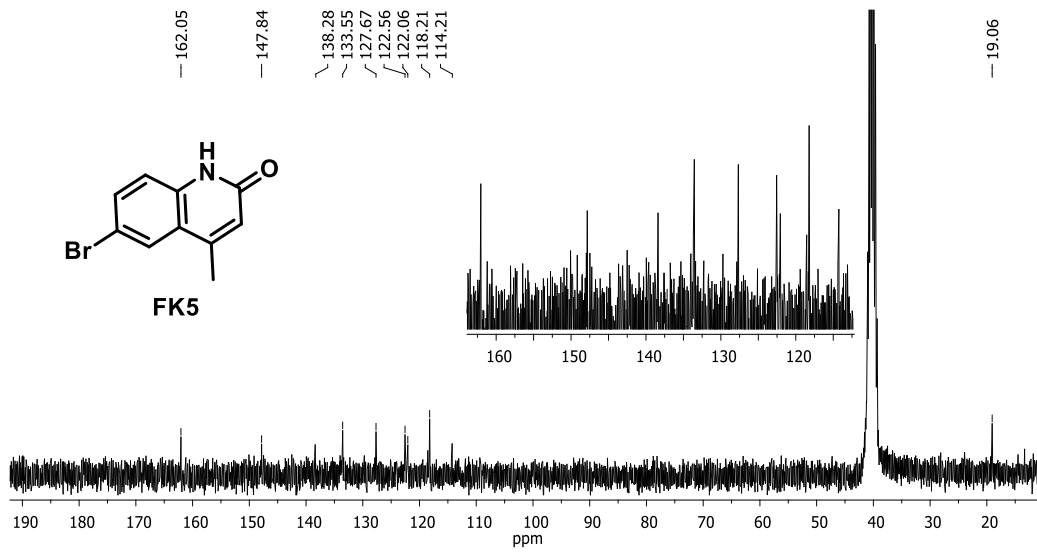
EK 11: FK4 bileşiğinin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu



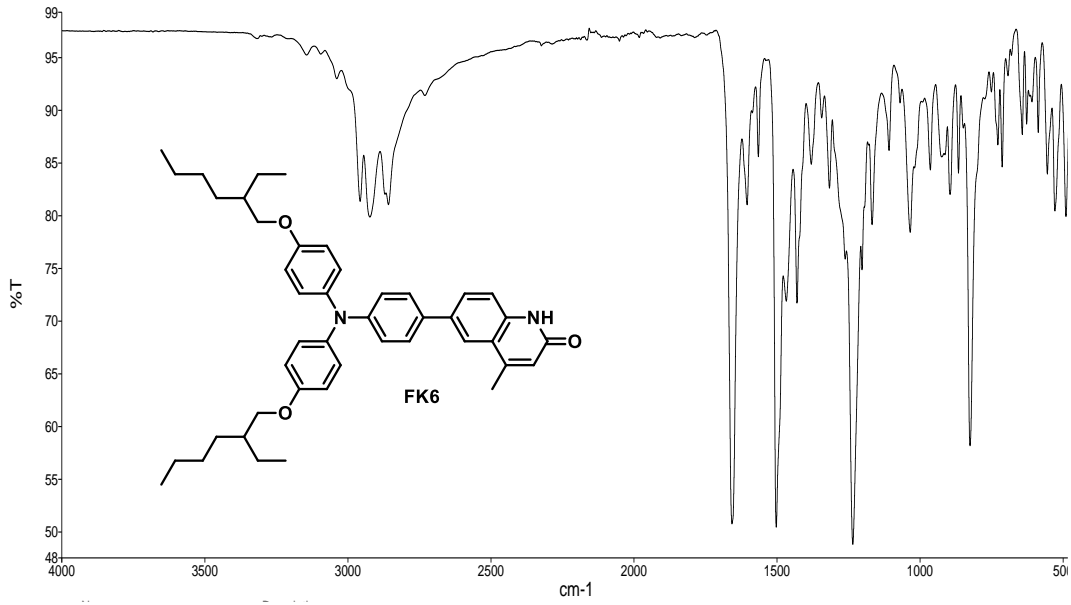
EK 12: FK5 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1})



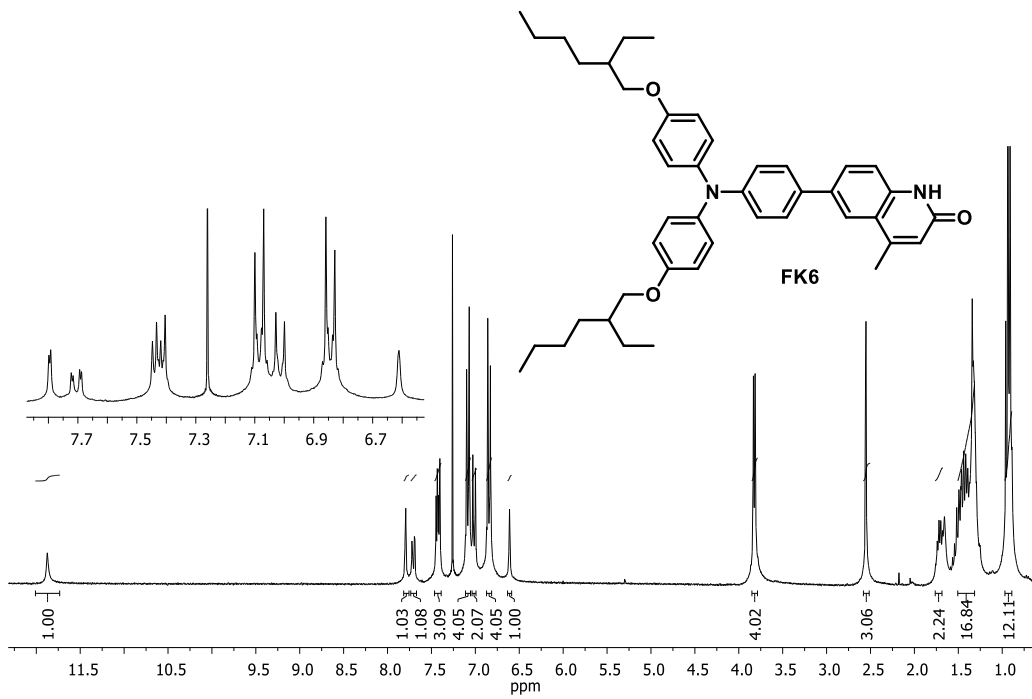
EK 13: FK5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, DMSO)



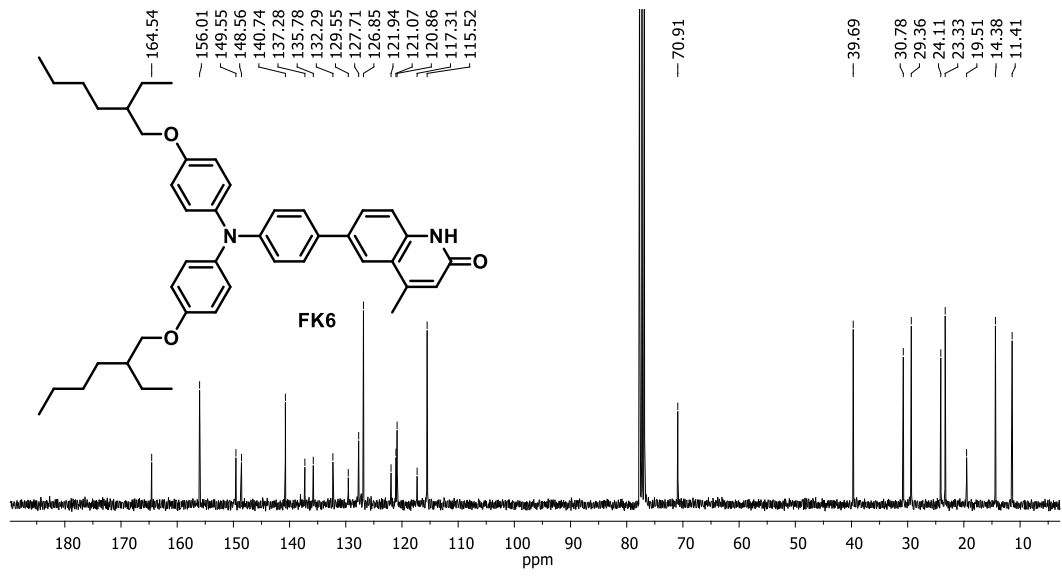
EK 14: FK5 bileşiğinin ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) spektrumu



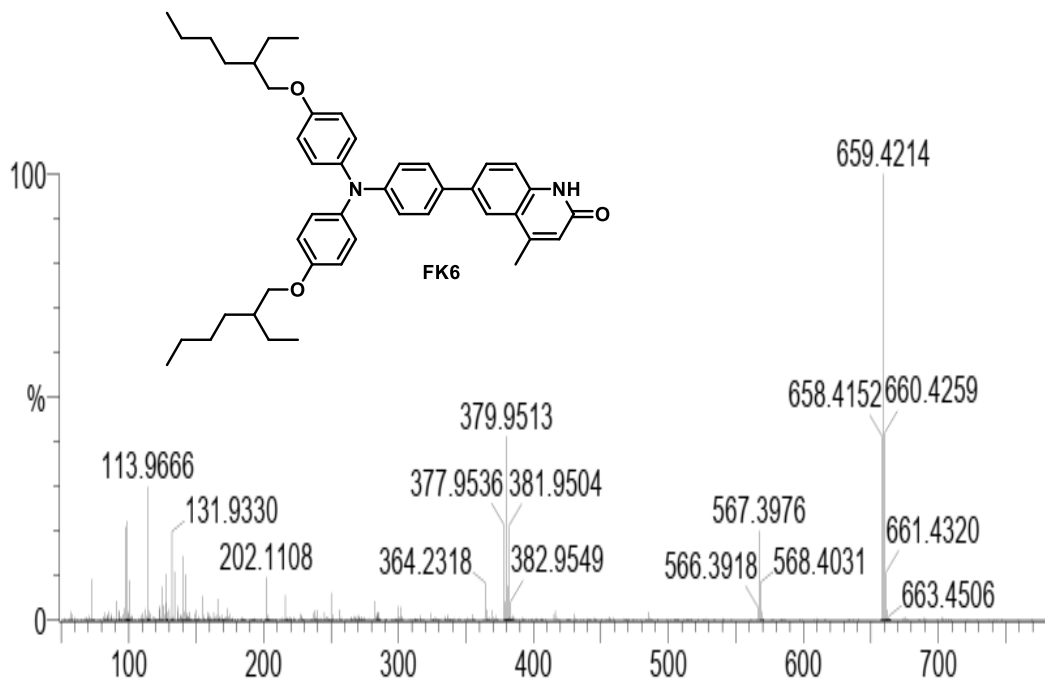
EK 15: FK6 bileşğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1})



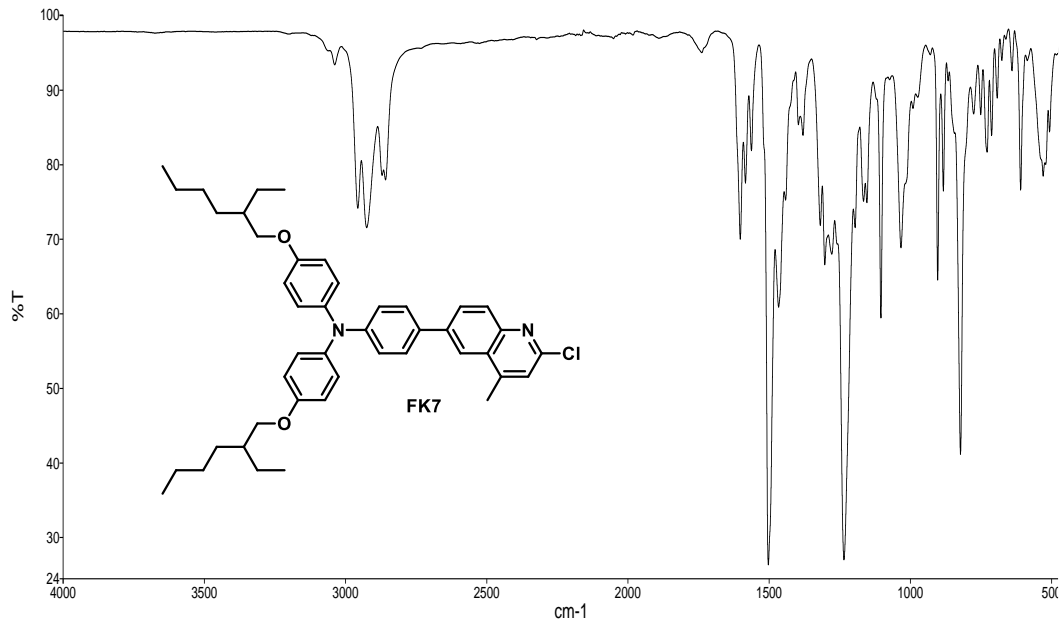
EK 16: FK6 bileşğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



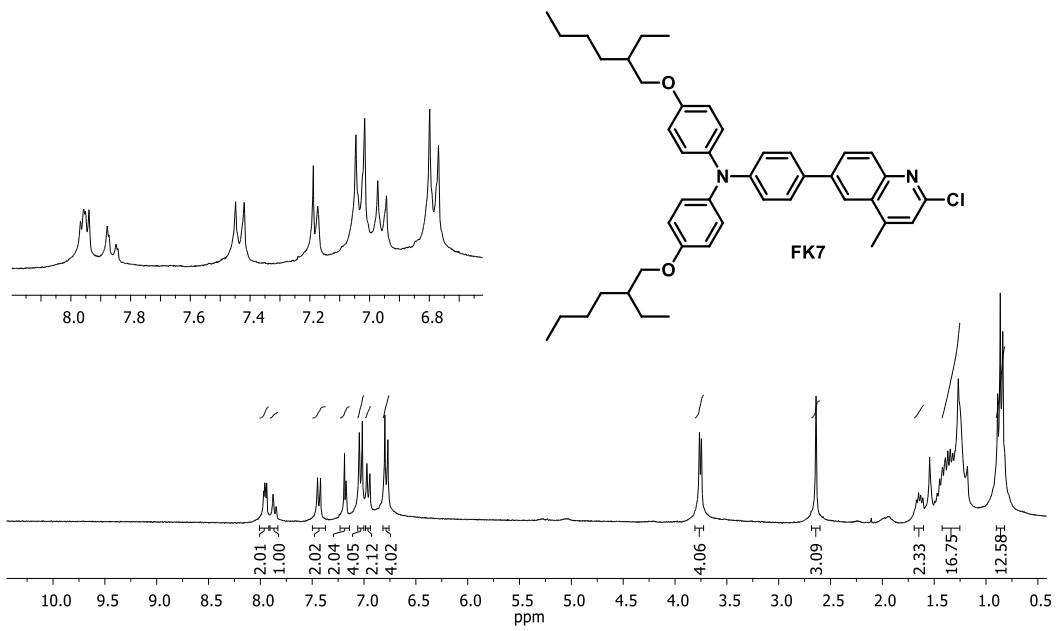
EK 17: FK6 bileşğinin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu



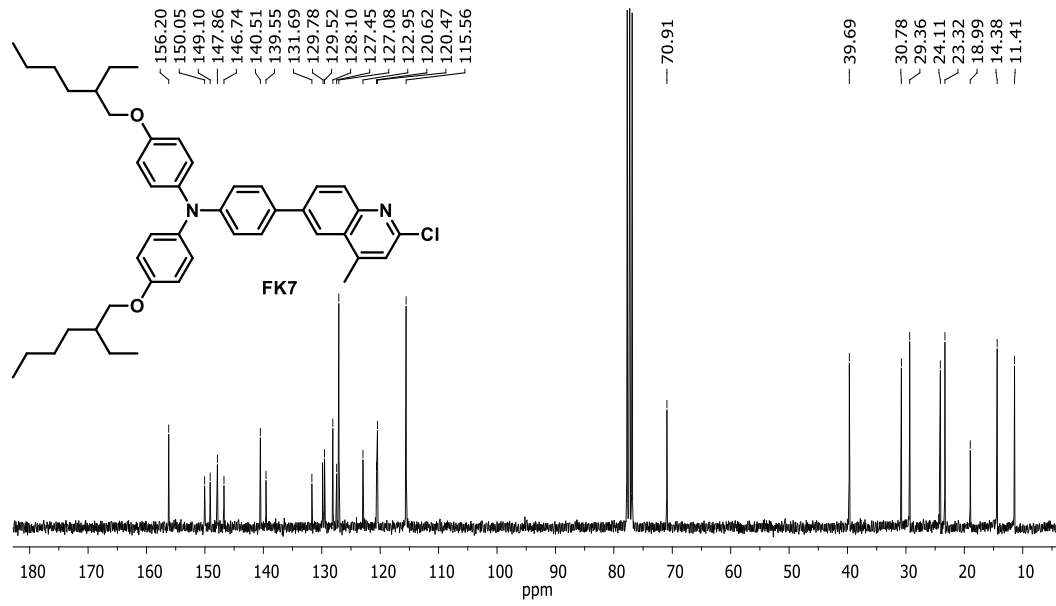
EK 18: FK6 bileşğinin HRMS-ESI(+) spektrumu



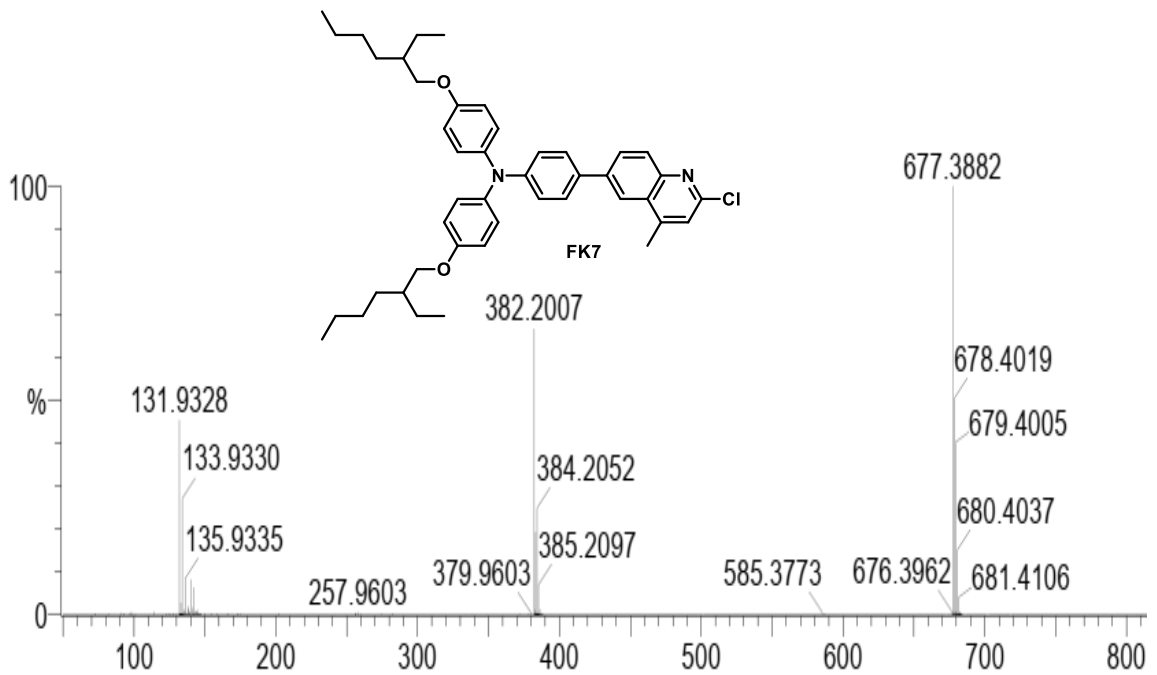
EK 19: FK7 bileşğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1})



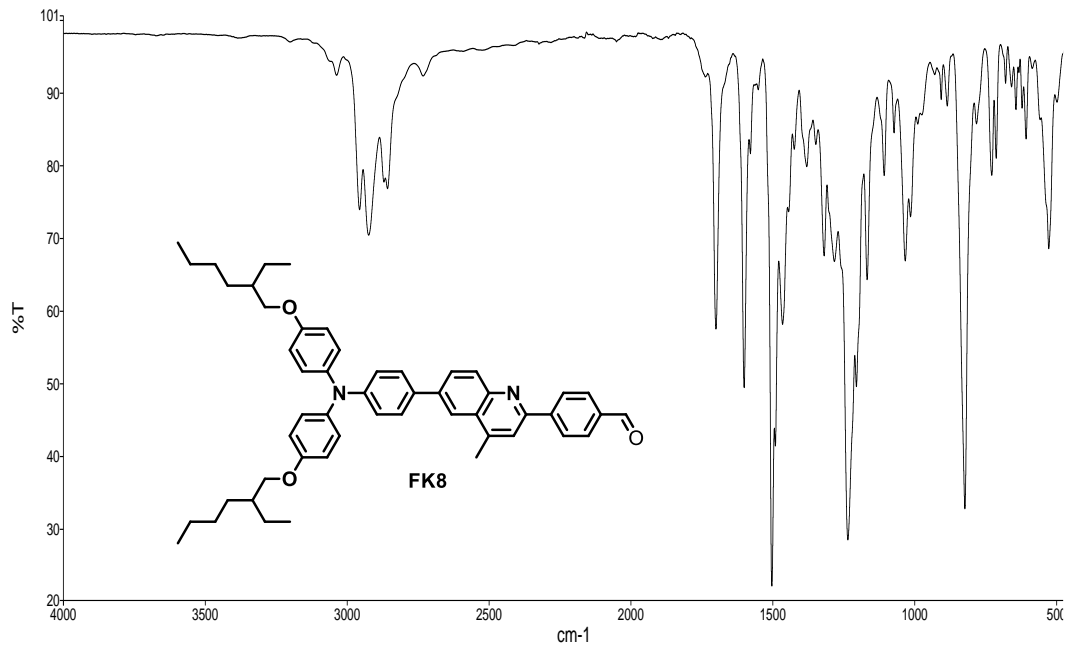
EK 20: FK7 bileşğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



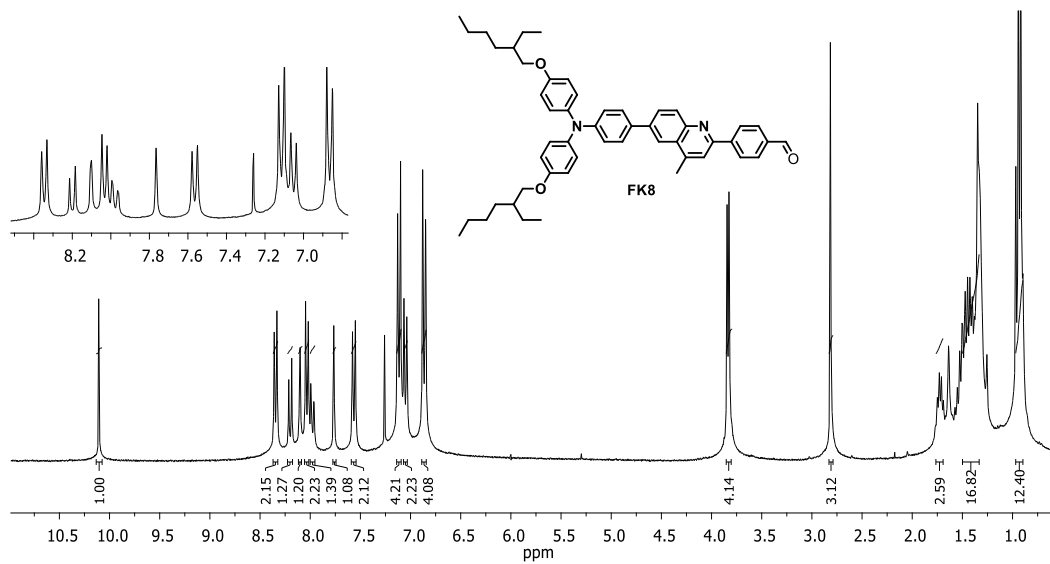
EK 21: FK7 bileşğinin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu



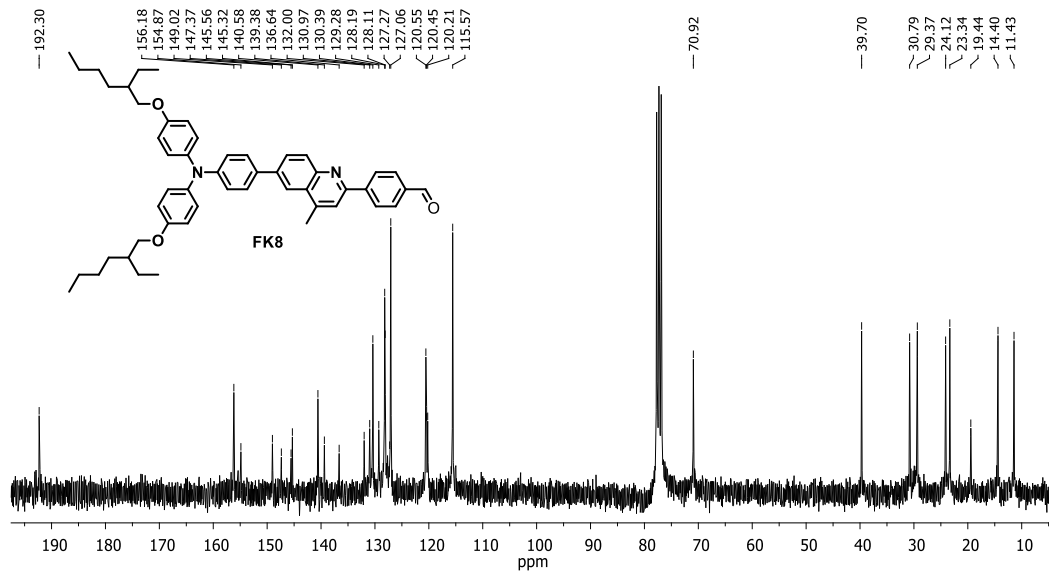
EK 22: FK7 bileşğinin HRMS-ESI(+) spektrumu



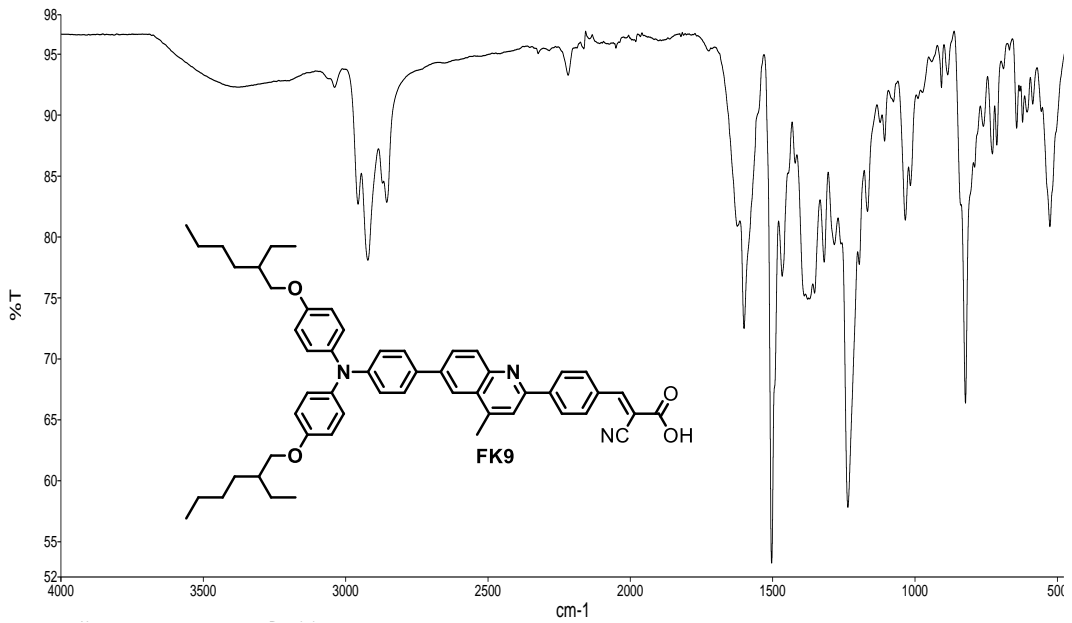
EK 23: FK8 bileşığının FT-IR spektrumu (cm^{-1})



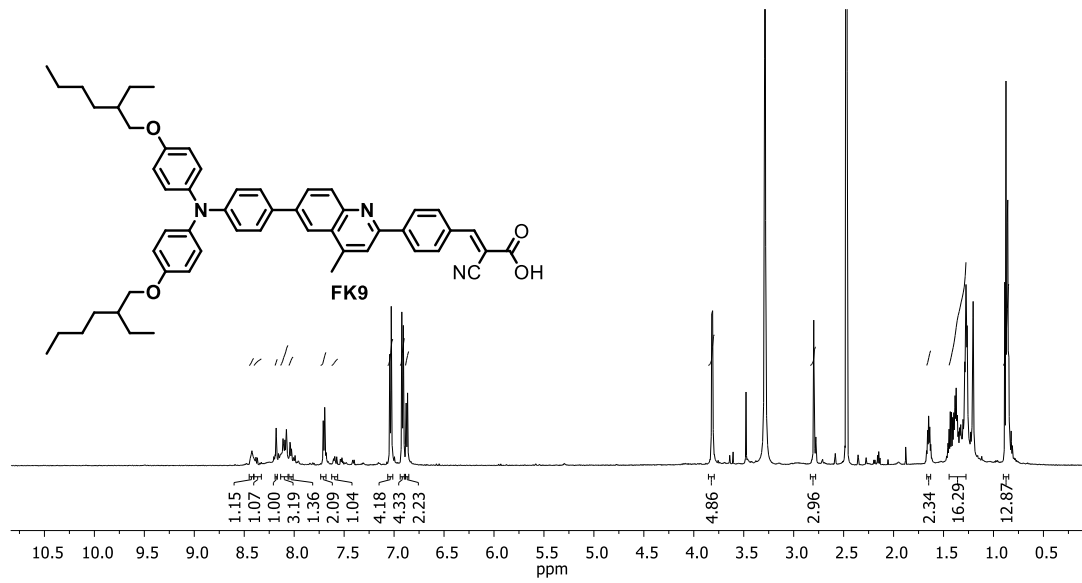
EK 24: FK8 bileşığının ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



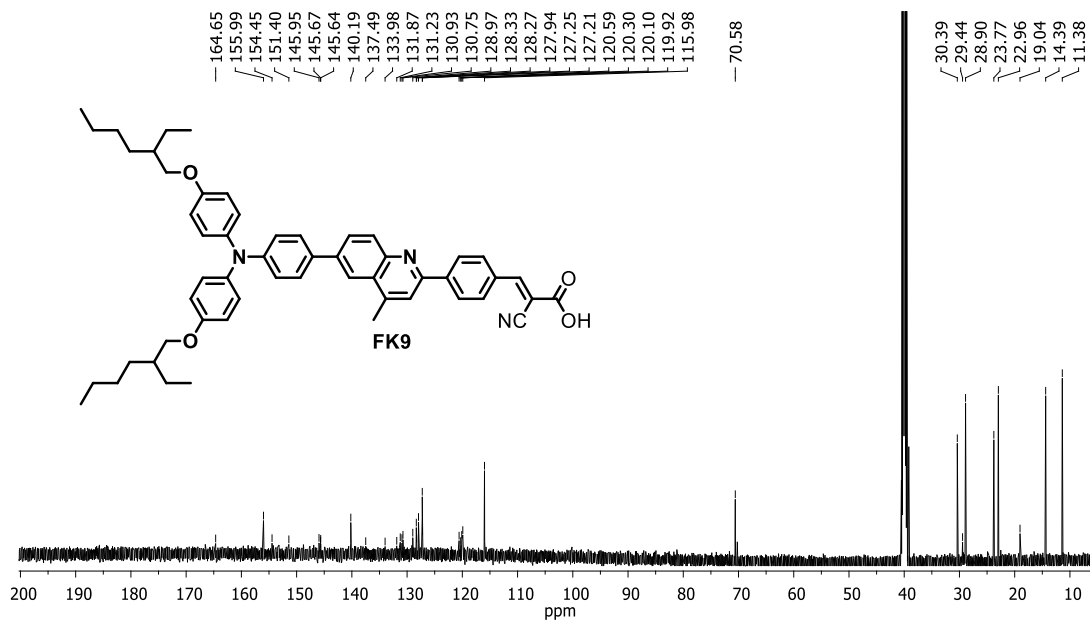
EK 25: FK8 bileşiğinin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu



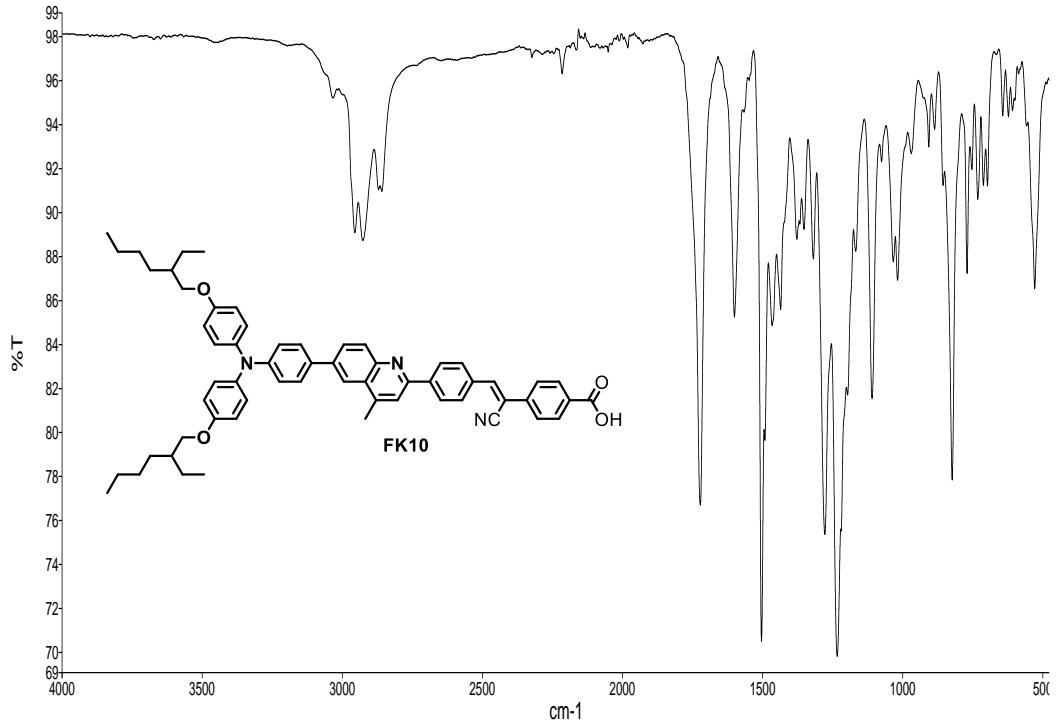
EK 26: FK9 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1})



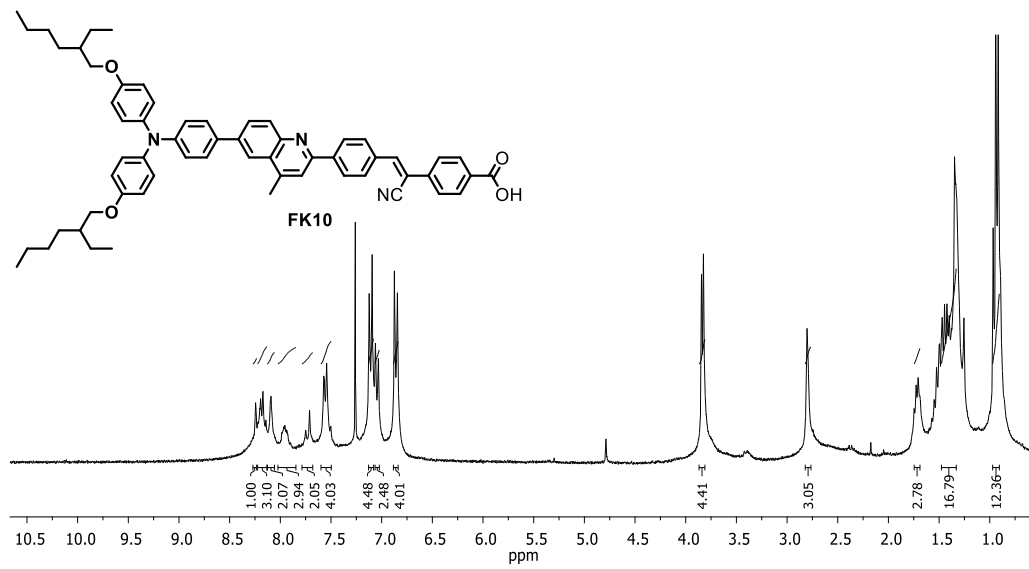
EK 27: FK9 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (600 MHz, DMSO)



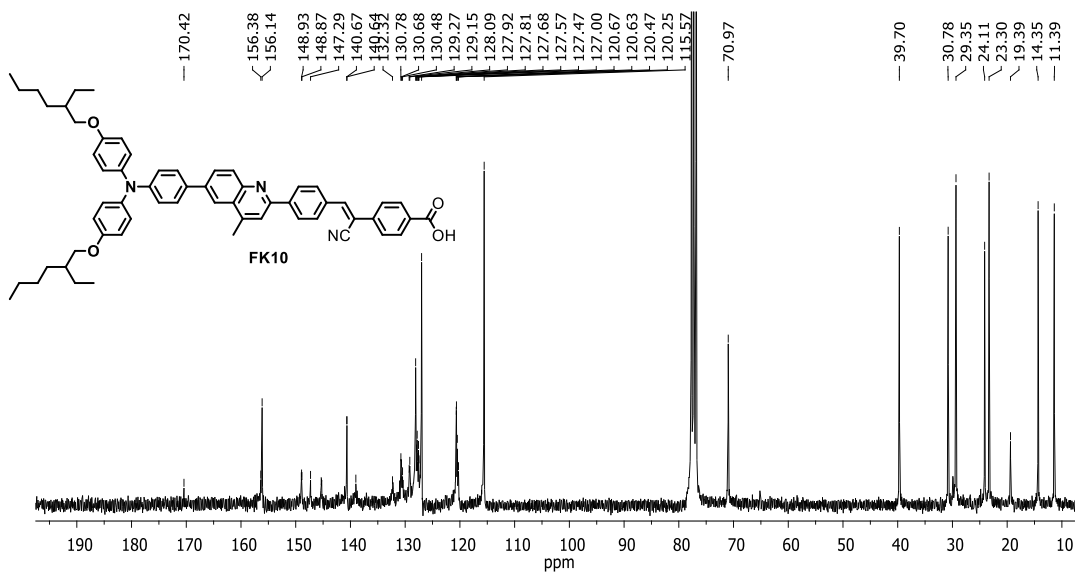
EK 28: FK9 bileşiğinin ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO) spektrumu



EK 29: FK10 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm⁻¹)



EK 30: FK10 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



EK 31: FK10 bileşiğinin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Fatih KAPLAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009, Atatürk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi,
Kimya Öğretmenliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER

- 2012-2014 yılları arasında İstanbul İl Özel İdaresi'nde memur olarak çalıştı.
- 2014 yılında nakil olduğu Beykoz Belediyesi'nde halen memur olarak çalışmaktadır.