

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BAZI 2,4,6-
TRİARİLPRİADİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilek ARSLAN

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

NİSAN 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BAZI 2,4,6-
TRİARİLPİRİADİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilek ARSLAN

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU

NİSAN 2024

Dilek ARSLAN tarafından hazırlanan “Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Bazı 2,4,6-Triarilpriadin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 01.04.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği 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 (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ**
Sakarya Uygulamalı Bilimler 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 DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BAZI 2,4,6-TRİARİLPRİADİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU” 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 alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(01/04/2024).

Dilek Arslan



Eşime ve Oğlum Can'a;



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarıma katkılarından dolayı hocalarım Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN'a ve Dr. Öğretim Üyesi Barış Seçkin ARSLAN'a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatımın her aşamasında desteklerini esirgemeyen anne ve babama teşekkür ederim.

Son olarak, gösterdikleri sabır ve verdikleri katkılardan dolayı eşime ve oğlum Can'a çok teşekkür ederim.

Dilek ARSLAN



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. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Piridinler	6
2.1.1. 2,4,6-Triarilpiridinler	6
2.1.1.1. 2,4,6-Triarilpiridinlerin sentezi	6
2.1.2. Piridinlerin biyolojik önemi	7
2.2. Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesi	8
2.3. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (BDGH)	9
2.3.1. BDGH'lerin çalışma prensibi	9
2.3.2. Boya/Duyarlaştırıcı dizaynı	9
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	19
3.2. Deneysel Çalışmalar	20
3.2.1. 3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-etoksifenil)prop-2-en-1-on (DC1) bileşiğinin sentezi	20
3.2.2. 1-(5-bromotiyofen-2-il)etan-1-on (DC2) bileşiğinin sentezi	21
3.2.3. 1-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-2-oksoetil)piridin-1-yum iyodit (D3) bileşiğinin sentezi	21
3.2.4. 4-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-6-(4-etoksifenil)piridin-4-il)-N,N-dimetilanilin (DC4) bileşiğinin sentezi	22
3.2.5. 4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benzaldehit (DC5) bileşiğinin sentezi	22
3.2.6. 2-siyano-3-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)fenil)akrilik asit (DC6) bileşiğinin sentezi	23
3.2.7. 2-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benziliden)malononitril (DC7) bileşiğinin sentezi	24
4. DENEYSEL BULGULAR	27
4.1. 3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-etoksifenil)prop-2-en-1-on (DC1) bileşiği	27
4.2. 1-(5-bromotiyofen-2-il)etan-1-on (DC2) bileşiği	27
4.3. 1-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-2-oksoetil)piridin-1-yum iyodit (D3) bileşiği	28
4.4. 4-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-6-(4-etoksifenil)piridin-4-il)-N,N-dimetilanilin (DC4) bileşiği	28

4.5.	4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benzaldehit (DC5) bileşigi	29
4.6.	2-siyano-3-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)fenil)akrilik asit (DC6) bileşigi	30
4.7.	2-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benziliden)malononitril (DC7) bileşigi.....	30
5. SONUÇLAR		33
6. TARTIŞMA ve ÖNERİLER		41
KAYNAKLAR.....		45
EKLER		53
ÖZGEÇMİŞ.....		65



KISALTMALAR

A	: Akseptör
B	: Boya
BDGH	: Boya Duyarlı Güneş Hücresi
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetil sülfoksit
d	: Dublet
D	: Donör
dd	: Dubletin dubleti
EDV	: Enerji dönüşüm verimliliği
ek.	: Eşdeğer
E.N.	: Erime noktası
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FTO	: Flor katkılanmış kalay oksit
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
LC-MS	: Sıvı kromatografisi-Kütle spektrometresi
LED	: Işık yayan diyet
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbitali
m	: Multiplet
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
OLED	: Organik ışık yayan diyet
q	: Kuartet
s	: Singlet
TiO₂	: Titanyum dioksit
t	: Triplet
UV	: Ultraviyole



SİMGELER

cm	: Santimetre
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı
FF	: Doluluk faktörü
Hz	: Hertz
η	: Enerji dönüşüm verimi
<i>J</i>	: Etkileşme sabiti
MHz	: Megahertz
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
pKa	: Asitlik derecesi
ppm	: Milyonda bir
PV	: Fotovoltaik
sa.	: Saat
°C	: Santigrat derece
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama
λ	: Işın dalga boyu



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Biyolojik olarak aktif bazı piridin bileşikleri. 11

Tablo 2.2. BDGH'ler için son yıllarda sentezlenen bazı duyarlaştırıcılar ve onlardan elde edilen BDGH'leri enerji dönüşüm verimleri (EDV%)..... 18





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Piridin yapısı.....	5
Şekil 2.2. Chichibabin reaksiyonunun mekanizması.	7
Şekil 2.3. Aldehit ve ketondan doğrudan 2,4,6-triarilpiridin eldesi.....	7
Şekil 2.4. Benzilamin türevleri kullanılarak 2,4,6-triarilpiridin sentezi	8
Şekil 2.5. Aldehit ve asetofenon oksimlerle 2,4,6-triarilpiridin sentezi.	8
Şekil 2.6. Epoksi stirenler ve asetofenon oksimlerle 2,4,6-triarilpiridin sentezi.	8
Şekil 2.7. Asetiloksimler ve aldehitlerle 2,4,6-triarilpiridin sentezi.	9
Şekil 2.8. Şalkon türevleri ve amonyum asetat ile 2,4,6-triarilpiridin sentezi.....	9
Şekil 2.9. Kröhnke piridin sentezi.	9
Şekil 2.10. Suzuki-Miyaura reaksiyonu.....	12
Şekil 2.11. Suzuki-Miyaura reaksiyonunun genel mekanizması	13
Şekil 2.12. Tipik bir BDGH'nin genel gösterimi.....	15
Şekil 2.13. Metal içermeyen bir organik boyanın genel yapısı.....	16
Şekil 3.1. 3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-etoksifenil)prop-2-en-1-on (DC1) bileşiğinin sentezi.....	20
Şekil 3.2. 1-(5-bromotiyofen-2-il)etan-1-on (DC2) bileşiğinin sentezi.....	20
Şekil 3.3. 1-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-2-oksoetil)piridin-1-yum iyodit (D3) bileşiğinin sentezi.....	21
Şekil 3.4. 4-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-6-(4-etoksifenil)piridin-4-il)-N,N-dimetilanilin (DC4) bileşiğinin sentezi.....	21
Şekil 3.5. 4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benzaldehit (DC5) bileşiğinin sentezi.....	22
Şekil 3.6. 2-siyano-3-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)fenil)akrilik asit (DC6) bileşiğinin sentezi.....	23
Şekil 3.7. 2-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benziliden)malononitril (DC7) bileşiğinin sentezi.	24
Şekil 3.8. Sentezlenen bileşiklerin reaksiyon basamakları.	25
Şekil 5.1. Sentezlenen bileşiklerin molekül yapılarının toplu gösterimi.	33
Şekil 6.1. Bazı yardımcı akseptörlerin molekül yapıları.....	41
Şekil 6.2. Bazı donörlerin molekül yapıları.	42
Şekil 6.3. Bazı akseptörlerin molekül yapıları.....	43
Şekil 6.4. Kröhnke piridin sentezinin mekanizması.	43



BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BAZI 2,4,6-TRİARİLPİRİDİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Son zamanlarda küresel nüfus büyük bir hızla artarken, ihtiyaç duyulan enerjinin üretimi büyük bir sorun haline gelmiştir. Kırsal alanlardan teknolojik olarak gelişmiş yerlere göçün çoğalmasa enerji talebini ve elektrik enerjisi yükünü artırmıştır. Bu sorunlar göz önüne alındığında, sürdürülebilir ve sağlıklı bir toplum için güvenli, çevreye dost ve verimli enerji kaynaklarına her zaman olduğundan daha çok gereksinim vardır. Dünya genelinde kullanılan enerjinin çok büyük bir kısmı kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil kaynaklı yakıtlardan sağlanmaktadır. Ancak, söz konusu yakıtların rezervlerinin kısıtlı olduğu, kullanıldıklarında sera gazları oluşturarak küresel ısınma ve iklim değışikliklerine sebep oldukları bilinmektedir. Dünya genelindeki enerji kıtlığı, çevresel endişeler ve kaynakların giderek tükenmesi güvenli ve sağlıklı bir gelecek için yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji çözümleri aramayı çok acil hale getirmiştir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan güneş enerjisi bolluk olarak en fazla bulunan doğal kaynaktır. Güneş ışınları fotovoltaiik (PV) aygıtların kullanılmasıyla direkt olarak elektriğe dönüştürülebilir. Günümüzde fotovoltaiik pazarına silisyum esaslı güneş panelleri hakimdir. Yaklaşık % 26 enerji dönüşüm verimliliğine sahip olan bu panellerin sahip oldukları zorlu üretim prosesleri, üretim aşamasında toksik kimyasalların kullanımı ve oldukça pahalı bakım süreçleri ticari olarak daha da yaygınlaşmasını kısıtlamaktadır 1991 yılında Gratzel ve grubu tarafından keşfedilen boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH'lar), düşük üretim maliyetlerine, çevresel duyarlılığa ve sayılamayacak kadar çok boya çeşitliliğine sahiptir. Çeşitli avantajlar içeren bu hücreler silikon esaslı güneş hücrelerine umut verici alternatif olarak bilim adamlarının dikkatini çekmiştir. Beş temel kısımdan oluşan BDGH'lerin en önemli bileşenlerinden biri duyarlaştırıcı olarak kullanılan boya molekülüdür. Bu cihazlarda yarı iletken metal oksit (TiO_2 vb.) yüzeyine kaplanan boya, fotonları uyarılmış elektronlara dönüştürür ve akım oluşmasına yol açar. Boya molekülünün ışık toplama kapasitesi, BDGH'nin elektrik dönüşüm verimliliğinin üst sınırını belirler. Yani, boya ışık absorplayarak, elektronların üretimi ve transferinde direkt rol oynar. Bu sebepler, BDGH'lerde kullanılacak boya moleküllerinin yapısal dizaynını çok önemli hale getirmiştir.

BDGH'lerde duyarlaştırıcı olarak genellikle metal-kompleks boyalar, doğal boyalar ve metal içermeyen organik boyalar kullanılır. Molekül yapıları kolayca ayarlanabilir olan ve yüksek molar absorpsiyon katsayılarına (ϵ) sahip olan metal içermeyen organik boyalar, düşük toksisiteleri ve sentezlerinin nispeten kolay olması dolayısıyla oldukça dikkat çekmektedir. Söz konusu boyalar genellikle, elektronca zengin olan elektron verici donör (D), elektronun rahatça taşınmasını sağlayan konjuge aromatik ya da heteroaromatik bir π -köprüsü, akseptör (A) adı verilen elektron alıcı bir gruptan oluşan donör- π -akseptör (D- π -A) yapısındadır. Donör olarak sıklıkla trifenilamin, difenilamin, dialkilamin, fenotiyazin ya da karbazol vb.

gruplar tercih edilir. Akseptör olarak ise genellikle elektron iletimini artırmak için yarı iletken yüzeyi ile ester bağı yapabilen karboksilli asitler ya da siyanoakrilik asit kullanılır. Molekül içi yük transferinde etkili olan ve molekülün absorpsiyon kapasitesini belirleyen aromatik π -köprüsü metal içermeyen organik boyaların ana bileşimidir. Donör ve akseptör gruplarının nispeten sınırlı olması, boya çeşitliliğini çoğaltmak ve yeni boyalar elde etmek için π -köprüsünün önemini daha da artırmaktadır.

BDGH'lerden yüksek akım sağlayabilmek için kullanılan boyanın güneşten mümkün olduğunca fazla ışın alması oldukça önemlidir. Geniş bir bölgede soğurma yapmak ve görünür bölgede daha fazla alan kaplamak için duyarlaştırıcılar genellikle tiyofen üniteleri içerecek şekilde dizayn edilmektedir. İyi derecede yük taşıyıcı özellikleri nedeniyle en verimli BDGH'ler çoğunlukla tiyofen birimleri içermektedir. Çünkü, tiyofen kısımları yapıya eklendiğinde düzlemsellik artar, absorpsiyon spektrumu genişleyerek kırmızı bölgeye kayar ve hücre performansı daha da iyileşir.

Piridin, beş karbon atomu ve bir nitrojen atomundan oluşan altı üyeli bir heterosiklik bileşiktir. Atomların dizilişi benzen molekülüne benzer, tek fark karbon-hidrojen halka gruplarından birinin yerini bir azot atomunun almasıdır. Piridin halkaları, niasin ve B6 gibi vitaminler, nikotinamid adenin dinükleotid (NAD) gibi koenzimler ve trigonelin gibi alkaloidler dahil olmak üzere çok sayıda doğal ürünün yapısında bulunurlar. Birçok ilaç ve pestisit yapısı piridin kısmı içerir. Tıbbi kimyada kritik role sahip piridinlerin antimikrobiyal, antiviral, antioksidan, antidiyabetik, anti-sıtma, antiinflamatuvar, psikofarmakolojik antagonist ve antiamebik özelliklerin tespit edildiği çok sayıda çalışma mevcuttur.

Termal kararlılıkları ve genişletilmiş π -konjuge sistemleri sayesinde 2,4,6-triarilpiridinler, floresan küçük moleküllerin, polimerlerin, supramoleküllerin ve iyon tespiti için floresan sensörlerin hazırlanmasında çok yönlü başlangıç malzemeleri olarak büyük ilgi görmüştür. Bununla birlikte, 2,4,6-triarilpiridinlerin önemi, yeni katalizörlerin ve gelişmiş cihaz bileşenlerinin (OLED'ler ve LED'ler) tasarlanmasına olanak sağlayan çeşitli metal merkezlerine yönelik mükemmel koordinasyon yetenekleriyle daha da artmaktadır. 2,4,6-triarilpiridin bileşiklerinin sentezinde kullanılan Kröhnke piridin sentezi, iyi özelliklere sahip piridin türevleri elde etmek için piridinyum metil keton tuzları, şalkon bileşikler ve amonyum asetat arasında gerçekleşir. Literatür incelendiğinde, iyi derecede floresans özelliğe sahip 2,4,6-triarilpiridin bileşiklerinin BDGH'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılan boyalarda π köprüsü olarak yer aldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

Bir metalin katalizör olarak kullanıldığı metal katalizli kenetlenme tepkimelerinde nükleofil ve elektrofil olan iki kısım birleştirilir. 2010 Nobel Kimya ödülünü, paladyum metalini katalizör olarak kullanarak karbon-karbon kenetlenme reaksiyonları gerçekleştiren; Heck, Negishi ve Suzuki almıştır. Paladyum metalinin varlığında aril halojenürler ile alken bileşiklerinin kenetlenme tepkimelerini keşfeden Richard Heck paladyumun organik sentezlerde kullanılmasına öncülük etmiştir. Daha sonra paladyumun kullanıldığı çok sayıda yeni karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağlarının oluşturulduğu kenetlenme tepkimeleri rapor edilmiştir. Metal katalizli kenetlenme reaksiyonları kullanarak yeni karbon-karbon bağı oluşturma en etkili yollarından birisi paladyum katalizli Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesidir.

Bu çalışmada, boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmak üzere donör olarak etoksi ve dimetilamino grupları, π -köprüsü olarak tiyofen kısmına sahip 2,4,6-

triarilpiridin grubu ve akseptör olarak siyanoakrilik asit ve metilenmalononitril grubu bulunduran D- π -A yapısına sahip iki adet yeni boya (**DC6** ve **DC7**) sentezlenmiş ve yapısal olarak karakterize edilmiştir.

Ticari olarak temin edilen 4-(dimetilamino)benzaldehit, 4-etoksiasetofenon ve 2-asetiltiyofen bileşiklerinden yola çıkılarak, (3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-etoksifenil)prop-2-en-1-on (**DC1**), 1-(5-bromotiyofen-2-il)etan-1-on (**DC2**), 1-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-2-oksoetil)piridin-1-yum iyodit (**DC3**), 4-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-6-(4-etoksifenil)piridin-4-il)-*N,N*-dimetilanilin (**DC4**), 4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benzaldehit (**DC5**), 2-siyano-3-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)fenil)akrilik asit (**DC6**) ve 2-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benziliden)malononitril (**DC7**) bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşikleri elde ederken sırasıyla; şalkon eldesi, bromlama, piridinyum metil keton iyodür tuzu hazırlama, Kröhnke piridin sentezi, Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu ve Knoevenagel reaksiyonları kullanılmıştır. 2,4,6-triarilpiridin grubunun ilk kez duyarlaştırıcılarda π -köprüsü olarak kullanılması çalışmanın orijinalliği açısından önemlidir. Sentezlenen ara ürünler dahil tüm bileşiklerin karakterizasyonu FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve LC-MS spektrumlarının alınarak değerlendirilmesiyle doğrulanmıştır.



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME 2,4,6- TRIARYLPYRIDINE DERIVATIVES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

SUMMARY

While the global population has been increasing rapidly recently, the production of the needed energy has become a big problem. The increase in migration from rural areas to technologically developed places has increased the energy demand and electrical energy load. Considering these problems, safe, environmentally friendly, and efficient energy sources are needed more than ever for a sustainable and healthy society. A large portion of the energy used worldwide is provided by fossil fuels such as coal, oil, and natural gas. However, it is known that the reserves of these fuels are limited and cause global warming and climate change by creating greenhouse gases when used. Worldwide energy scarcity, environmental concerns, and the increasing depletion of resources have made it very urgent to seek renewable and sustainable energy solutions for a safe and healthy future.

Solar energy, one of the renewable energy sources, is the most abundant natural resource. Sunlight can be directly converted into electricity using photovoltaic (PV) devices. Today, the photovoltaics market is dominated by silicon-based solar panels. The difficult production processes of these panels, which have an energy conversion efficiency of approximately 26%, the use of toxic chemicals during the production phase, and quite expensive maintenance processes restrict their further commercial spread. Dye-sensitized solar cells (DSSCs), discovered by Gratzel and his group in 1991, have low production costs, environmental sensitivity, and an innumerable variety of dyes. These cells, which contain various advantages, have attracted the attention of scientists as a promising alternative to silicon-based solar cells.

One of the most important components of DSSCs, which consist of five main parts, is the dye molecule used as a sensitizer. In these devices, the dye coated on the surface of semiconductor metal oxide (TiO_2 , etc.) converts photons into excited electrons and causes current to occur. The light-harvesting capacity of the dye molecule determines the upper limit of the electrical conversion efficiency of DSSC. In other words, the dye absorbs light and plays a direct role in the production and transfer of electrons. These reasons have made the structural design of dye molecules to be used in DSSCs very important.

Metal-complex, natural, and metal-free organic dyes are generally used as sensitizers in DSSCs. Metal-free organic dyes, which have easily tunable molecular structures and high molar absorption coefficients (ϵ), attract much attention due to their low toxicity and relatively easy synthesis. These dyes generally have the donor- π -acceptor (D- π -A) structure. It is composed of an electron-rich electron-donating donor (D), a conjugated aromatic or heteroaromatic π -bridge that allows easy transport of electrons, and an electron-accepting group called the acceptor (A). Frequently used as donors are triphenylamine, diphenylamine, dialkylamine,

phenothiazine or carbazole, etc. groups are preferred. Carboxylic acids or cyanoacrylic acid, which can form ester bonds with the semiconductor surface to increase electron conduction, are generally used as acceptors. The aromatic π -bridge, which is effective in intramolecular charge transfer and determines the absorption capacity of the molecule, is the main compound of metal-free organic dyes. The fact that donor and acceptor groups are relatively limited further increases the importance of the π -bridge to increase dye diversity and obtain new dyes.

In order to provide high current from DSSCs, it is very important that the dye used receives as much sunlight as possible. Sensitizers are generally designed to contain thiophene units to absorb in a wide region and cover more area in the visible region. Due to their good charge carrier properties, the most efficient DSSCs mostly contain thiophene units. Because when thiophene moieties are incorporated into the structure, the planarity increases, the absorption spectrum expands and shifts to the red region, and cell performance improves even more.

Pyridine is a six-membered heterocyclic compound consisting of five carbon atoms and one nitrogen atom. The arrangement of atoms is similar to the benzene molecule; the only difference is that one of the carbon-hydrogen ring groups is replaced by a nitrogen atom. Pyridine rings are found in the structure of many natural products, including vitamins such as niacin and B6, coenzymes such as nicotinamide adenine dinucleotide (NAD), and alkaloids such as trigonelline. The structure of many drugs and pesticides contains a pyridine moiety. There are many studies on the antimicrobial, antiviral, antioxidant, antidiabetic, anti-malarial, anti-inflammatory, psychopharmacological antagonist, and antiamebic properties of pyridines, which have a critical role in medicinal chemistry.

Thanks to their thermal stability and extended π -conjugated systems, 2,4,6-triaryl pyridines have attracted great attention as versatile starting materials for the preparation of fluorescent small molecules, polymers, supramolecules, and fluorescent sensors for ion detection. However, the importance of 2,4,6-triaryl pyridines is further enhanced by their excellent coordination abilities towards various metal centers, which enable the design of new catalysts and advanced device components (OLEDs and LEDs). With Kröhnke pyridine synthesis, used in the synthesis of 2,4,6-triaryl pyridine compounds, takes place between pyridinium methyl ketone salts, chalcone compounds, and ammonium acetate to obtain pyridine derivatives with good properties. When the literature is examined, there is no study in which 2,4,6-triaryl pyridine compounds, which have good fluorescence properties, are included as π bridges in dyes used as sensitizers in DSSCs.

In metal-catalyzed coupling reactions in which a metal is used as a catalyst, two parts, the nucleophile and the electrophile, are combined. The 2010 Nobel Prize in Chemistry was awarded to Heck, Negishi, and Suzuki, who carried out carbon-carbon coupling reactions using palladium metal as a catalyst. Richard Heck, who discovered the coupling reactions of aryl halides and alkene compounds in the presence of palladium metal, pioneered the use of palladium in organic synthesis. Later, many coupling reactions using palladium were reported, in which new carbon-carbon and carbon-heteroatom bonds were formed. One of the most effective ways to create new carbon-carbon bonds using metal-catalyzed coupling reactions is the palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura coupling reaction.

In this study, used to be used in dye-sensitized solar cells two novel dyes with a D- π -A structure (**DC6** and **DC7**) were synthesized and structurally characterized. These

dyes contain ethoxy and dimethylamino groups as donors, a 2,4,6-triaryl pyridine group with a thiophene moiety as a π -bridge, and a cyanoacrylic acid or methylenemalononitrile group as acceptors.

Commercially available 4-(dimethylamino)benzaldehyde, 4-ethoxyacetophenone and 2-acetylthiophene compounds were used as starting compounds and 3-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-(4-ethoxyphenyl)prop-2-en-1-one (**DC1**), 1-(5-bromothiophen-2-yl)ethan-1-one (**DC2**), 1-(2-(5-bromothiophen-2-yl)-2-oxoethyl)pyridin-1-ium iodide (**DC3**), 4-(2-(5-bromothiophen-2-yl)-6-(4-ethoxyphenyl)pyridin-4-yl)-*N,N*-dimethylaniline (**DC4**), 4-(5-(4-(4-(dimethylamino)phenyl)-6-(4-ethoxyphenyl)pyridin-2-yl)thiophen-2-yl)benzaldehyde (**DC5**), 2-cyano-3-(4-(5-(4-(4-(dimethylamino)phenyl)-6-(4-ethoxyphenyl)pyridin-2-yl)thiophen-2-yl)phenyl)acrylic acid (**DC6**) and 2-(4-(5-(4-(4-(dimethylamino)phenyl)-6-(4-ethoxyphenyl)pyridin-2-yl)thiophen-2-yl)benzylidene) malononitrile (**DC7**) compounds were synthesized. While obtaining these compounds, chalcone preparation, bromination, pyridinium methyl ketone iodide salt preparation, Kröhnke pyridine synthesis, Suzuki-Miyaura coupling reaction, and Knoevenagel reactions were used. Using the 2,4,6-triaryl pyridine group as an π -bridge in sensitizers for the first time is important in terms of the study's originality. The characterization of all compounds, including the synthesized intermediates, was confirmed by taking and evaluating FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and LC-MS spectra.



1. GİRİŞ

“Dünyamızı Dönüştürmek: Sürdürülebilir Kalkınma için 2030 Gündemi” konulu 2030 Kalkınma Gündemi Birleşmiş Milletler (BM) Genel Kurulunda gerçekleştirilen toplantıda katılım sağlayan 193 ülkenin oybirliği ile kabul edildi. Bu gündemin konusu 2016 ve 2030 yılları arasında her ülkede uygulanarak başarılması gerekli olan sürdürülebilir on yedi kalkınma hedefidir. Buradaki yedinci ve enerji ile ilgili olan hedef herkesin uygun fiyatlı, güvenli ve sürdürülebilir enerjiye erişebilmesi ile ilgilidir (Wu ve ark., 2017). Dünya nüfusunun hızla büyümesi ve buna paralel olarak enerji ihtiyacının artması ile birlikte çok yakın bir zamanda enerji talebinin giderilmesinde büyük problemler meydana getirecektir (Mozaffari ve ark., 2017). Nobel ödülü alan bir bilim adamı olan Richard Smalley, gelecek 50 yıl içerisinde insanoğlunun karşılaşacağı problemlerin başında enerji ve çevresel sıkıntıları sıralamıştır. Enerji tüketimi ve talebindeki artış, petrol rezervlerinin hızla tükenmesine yol açmıştır. Bununla birlikte, günümüzde enerji kaynağı olarak başlıca kullanılan fosil yakıtların yanmasıyla çevresel kirlilikler ortaya çıkmıştır. Tüm bu problemler göz önüne alındığında yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynakları her zamankinde daha önemli hale gelmiştir. Güneş enerjisi tükenmeyen, bol ve temiz bir yenilenebilir enerji kaynağı olarak bilinmektedir. Güneşin yeryüzüne 3,8 milyon EJ enerji üretecek ışın göndermektedir (Gong ve ark., 2012). Güneş ışınlarını doğrudan elektrik enerjisine çeviren aygıtlara fotovoltaiikler adı verilir (Mozaffari ve ark., 2017). Günümüzde ticari olarak yaklaşık % 26 enerji dönüşüm verimine sahip olan silisyum esaslı güneş panelleri kullanılmasına rağmen, bu panellerin üretim süreçlerinde yaşanan zorluklar, zararlı kimyasallar ve yüksek maliyetli bakım süreçleri karşılaşılan problemlerdir (Prajapat ve ark., 2023; Sharma ve ark., 2023). 1991 yılında Gratzel ve grubu tarafından keşfedilen boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH’ler) silisyum esaslı panellere alternatif olmuşlardır (O’reagan ve Gratzel, 1991). Beş ana kısımdan oluşan Bir BDGH’nin ana bileşenlerinden birisi duyarlaştırıcı olarak kullanılan boya molekülüdür (Nazeeruddin ve ark., 2011).

BDGH'lerde duyarlaştırıcı olarak genellikle metal-kompleks boyalar, doğal boyalar ve metal içermeyen organik boyalar kullanılır (Arslan, 2023). Molekül yapıları kolayca ayarlanabilir olan ve yüksek molar absorpsiyon katsayılarına sahip olan metal içermeyen organik boyalar, düşük toksisiteleri ve sentezlerinin nispeten kolay olması dolayısıyla oldukça dikkat çekmektedir (Sevindik ve ark., 2023). Söz konusu boyalar genellikle, elektronca zengin olan elektron verici donör (D), elektronun rahatça taşınmasını sağlayan konjuge aromatik ya da heteroaromatik bir π -köprüsü, akseptör (A) adı verilen elekttron alıcı bir gruptan oluşan donör- π -akseptör (D- π -A) yapısındadır (Du ve ark., 2015). Donör olarak sıklıkla trifenilamin, difenilamin, dialkilamin, fenotiyazin ya da karbazol vb. grupları tercih edilir (Tian ve ark., 2008; Ooyama ve ark., 2011; Arslan, 2023). Akseptör olarak ise genellikle elektron iletimini artırmak için yarı iletken yüzeyi ile ester bağı yapabilen karboksilli asitler ya da siyanoakrilik asit kullanılır. Molekül içi yük transferinde etkili olan ve molekülün absorpsiyon kapasitesini belirleyen aromatik π -köprüsü metal içermeyen organik boyaların ana bileşiğidir (Arslan ve ark., 2021). Donör ve akseptör gruplarının nispeten sınırlı olması, boya çeşitliliğini çoğaltmak ve yeni boyalar elde etmek için π -köprüsünün önemini daha da artırmaktadır.

BDGH'lerden yüksek akım sağlayabilmek için kullanılan boyanın güneşten mümkün olduğunca fazla ışın alması oldukça önemlidir. Geniş bir bölgede soğurma yapmak ve görünür bölgede daha fazla alan kaplamak için duyarlaştırıcılar genellikle tiyofen üniteleri içerecek şekilde dizayn edilmektedir (Almenningen ve ark., 2022). İyi derecede yük taşıyıcı özellikleri nedeniyle en verimli BDGH'ler çoğunlukla tiyofen birimleri içermektedir (Fernandes ve ark., 2017). Çünkü, tiyofen kısımları yapıya eklendiğinde düzlemsellik aratar, absorpsiyon spektrumu genişleyerek kırmızı bölgeye kayar ve hücre performansı daha da iyileşir (Samae, ve ark., 2016; Jie ve ark., 2020).

Piridin, beş karbon atomu ve bir nitrojen atomundan oluşan altı üyeli bir heterosiklik bileşiktir. Atomların dizilişi benzen molekülüne benzer, tek fark karbon-hidrojen halka gruplarından birinin yerini bir azot atomunun almasıdır. Piridin halkaları, niasin ve B6 gibi vitaminler, nikotinamid adenin dinükleotid (NAD) gibi koenzimler ve trigonelin gibi alkaloidler dahil olmak üzere çok sayıda doğal ürünün yapısında bulunurlar. Birçok ilaç ve pestisit yapısı piridin kısmı içerir. Tıbbi kimyada kritik role sahip piridinlerin antimikrobiyal, antiviral, antioksidan, antidiyabetik, anti-sıtma,

antiinflamatuvar, psikofarmakolojik antagonist ve antiamebik özelliklerin tespit edildiği çok sayıda çalışma mevcuttur.

Termal kararlılıkları ve genişletilmiş π -konjuge sistemleri sayesinde 2,4,6-triarilpiridinler, floresan küçük moleküllerin, polimerlerin, supramoleküllerin ve iyon tespiti için floresan sensörlerin hazırlanmasında çok yönlü başlangıç malzemeleri olarak büyük ilgi görmüştür. Bununla birlikte, 2,4,6-triarilpiridinlerin önemi, yeni katalizörlerin ve gelişmiş cihaz bileşenlerinin (OLED'ler ve LED'ler) tasarlanmasına olanak sağlayan çeşitli metal merkezlerine yönelik mükemmel koordinasyon yetenekleriyle daha da artmaktadır. 2,4,6-triarilpiridin bileşiklerinin sentezinde kullanılan Kröhnke piridin sentezi, iyi özelliklere sahip piridin türevleri elde etmek için piridinyum metil keton tuzları, şalkon bileşikleri ve amonyum asetat arasında gerçekleşir. Literatür incelendiğinde, iyi derecede floresans özelliğe sahip 2,4,6-triarilpiridin bileşiklerinin BDGH'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılan boyalarda π köprüsü olarak yer aldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

Bir metalin katalizör olarak kullanıldığı metal katalizli kenetlenme tepkimelerinde nükleofil ve elektrofil olan iki kısım birleştirilir. 2010 Nobel Kimya ödülünü, paladyum metalini katalizör olarak kullanarak karbon-karbon kenetlenme reaksiyonları gerçekleştiren; Heck, Negishi ve Suzuki almıştır. Paladyum metalinin varlığında aril halojenürler ile alken bileşiklerinin kenetlenme tepkimelerini keşfeden Richard Heck paladyumun organik sentezlerde kullanılmasına öncülük etmiştir. Daha sonra paladyumun kullanıldığı çok sayıda yeni karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağlarının oluşturulduğu kenetlenme tepkimeleri rapor edilmiştir. Metal katalizli kenetlenme reaksiyonları kullanarak yeni karbon-karbon bağı oluşturma en etkili yollarından birisi paladyum katalizli Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesidir.

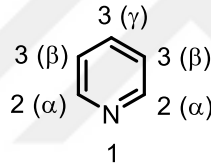
Bu çalışmada, boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmak üzere donör olarak etoksi ve dimetilamino grupları, π -köprüsü olarak tiyofen kısmına sahip 2,4,6-triarilpiridin grubu ve akseptör olarak siyanoakrilik asit ve metilenmalononitril grubu bulunduran D- π -A yapısına sahip iki adet yeni boya (**DC6** ve **DC7**) sentezlenmiş ve yapısal olarak karakterize edilmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Piridinler

Piridin, beş karbon atomu ve bir nitrojen atomundan oluşan altı üyeli bir heterosiklik halkaya sahiptir. Atomların dizilişi benzene benzer, tek fark karbon-hidrojen halka gruplarından birinin yerini bir nitrojen atomunun almasıdır. Piridin halkası ana bileşik olarak alınarak, sübstitüenler ya 1'den 6'ya kadar gösterilen numaralandırmayla ya da Yunan harfleri α , β ya da γ ile gösterilir (Şekil 2.1). Yunan sembolleri, sübstitüentin halkadaki azot atomuna göre konumunu belirtir ve genellikle monosübstitüe piridinlerin adlandırılması için kullanılır. İki sübstitüentli benzenler için yaygın olarak kullanılan orto, meta ve para terminolojisi, piridin bileşiklerinin isimlendirilmesinde kullanılmaz.



Şekil 2.1. Piridin yapısı

Piridinler ilk olarak 1840'lı yıllarda Anderson tarafından tanımlandı. Kemik yağının damıtılmasıyla önce 2-metilpiridin (betapikolin) elde edildi. Daha sonra ise piridin ve bazı dimetilpiridinler (lutidinler) elde edildi. Daha sonra 1877 yılına, Sir William Ramsey, asetilen ve hidrojen siyanür karışımının sıcak bir tüpten geçirilmesini içeren bir piridin sentezini rapor eden ilk kişi oldu. Artık tanınmış Hantzsch sentezi 1882'de ortaya çıktı ve 1906'da Chichibabin tarafından buhar fazı sentezi ortaya çıktı.

Piridin'in birçok fiziksel özelliği, homosiklik karşılığı olan benzenden farklıdır. Örneğin piridin'in kaynama noktası (115,3 °C), benzenden (80,1 °C) 35,2°C daha yüksektir ve piridin benzenden farklı olarak, ortam sıcaklıklarında suyla her oranda karışabilir. Piridin'in benzene göre çok daha yüksek dipol momenti, daha yüksek kaynama noktasına sahip olmasına ve suda çözünmesine yol açar. Benzen ve piridin, benzer büyüklükte rezonans enerjilerine sahip aromatik bileşiklerdir ve her ikisi de diğer organik çözücülerin çoğuyla karışabilir. Piridin, hem elektron çifti vericisi hem

de proton alıcısı olan zayıf bir organik bazdır ($pK_a=5.22$), oysa benzenin elektron çifti verme veya proton kabul etme eğilimi çok azdır.

2.1.1. 2,4,6-Triarilpiridinler

Termal kararlılıkları ve artan π -konjuge sistemi nedeniyle 2,4,6-triarilpiridinler, floresan küçük moleküllerin, polimerlerin, supramoleküllerin ve iyon tespiti için floresan sensörlerin hazırlanmasında çok yönlü başlangıç malzemeleri olarak büyük ilgi görmüştür. Dahası, 2,4,6-triarilpiridinler pratik önemi, yeni katalizörlerin ve gelişmiş cihaz bileşenlerinin (OLED'ler ve LED'ler) tasarlanmasına olanak tanıyan çeşitli metal merkezlerine yönelik mükemmel koordinasyon yetenekleriyle daha da artmaktadır. Ayrıca 2,4,6-triarilpiridinlerin sentetik organik kimyada reaktif ara maddeler olarak ve tıbbi kimyada esas olarak enzim inhibisyonu veya antikanser ajanları olarak kullanım alanları bulunmaktadır.

Asimetrik katalizde kemosenörler ve ışığa duyarlılaştırıcı olarak yaygın uygulamalar bulmuştur. İlaçların, herbisitlerin, böcek öldürücülerin, kurutucuların ve yüzey aktif maddelerin sentezinde yararlı ara maddelerdirler.

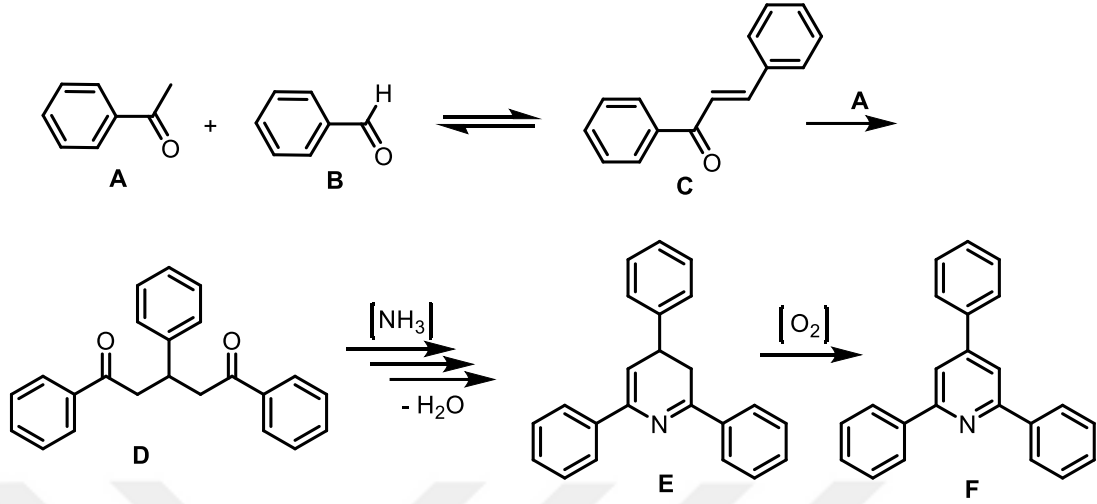
2.1.1.1. 2,4,6-Triarilpiridinlerin sentezi

2,4,6-triarilpiridin bileşiklerinin sentezi genel olarak simetrik ve simetrik olmayan sentez olarak ikiye ayrılır. Piridin halkasının 2 ve 6 pozisyonlarında aynı sübstitüentlere sahip olan diğer bir deyişle simetrik 2,4,6-triarilpiridin bileşiklerinin sentezi Chichibabin reaksiyonu, benzilaminlerden sentez ve oksim asetatlardan sentez gibi bazı yöntemlerle yapılabilir. Simetrik olmayan türevlerin sentezi için şu ana kadar daha az yöntem geliştirilmiştir.

1906 yılında Rus kimyager Aleksey Chichibabin, aldehitlerin amonyakla kondenzasyonu sonucu sübstitüe piridinler sentezledi. Bu dönüşümün 1949 yılında Frank ve Seven tarafından yenilenmesinden kısa bir süre sonra, aldehitlerin bir amonyak kaynağı varlığında enolize edilebilir ketonlarla kondenzasyonu, 2,4,6-triarilpiridinlerin sentezi için en popüler yöntemlerden biri haline geldi.

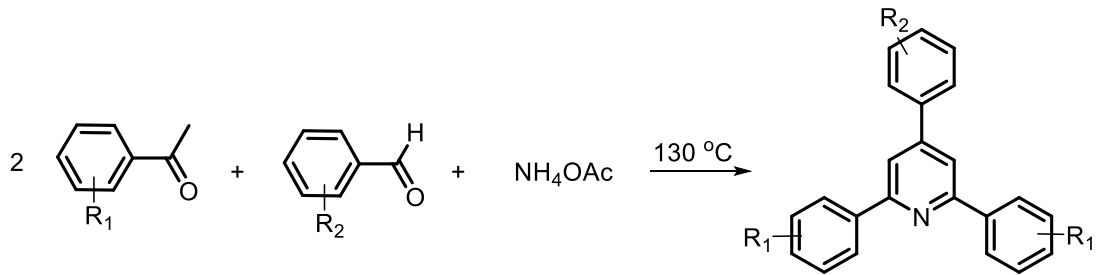
Chichibabin reaksiyonunun önerilen mekanizması, asetofenon (A) ve benzaldehit (B) bileşikleri Şekil 2.2'de özetlenmiştir. Benzaldehitin karbonil grubuna asetofenonun eklenmesi ve su çıkışı ile şalkon türevi (C) elde edilir. İkinci asetofenon molekülünün yapıya eklenmesiyle oluşan 1,5-dikarbonil bileşiğinin (D) amonyakla

muamele edilmesiyle dihidropiridin bileşi (E) elde edilir. Son olarak oluşan bileşiğin havada ya da bazı oksidanlarla oksidasyonu 2,4,6-trifenilpiridin (F) bileşiğini verir.



Şekil 2.2. Chichibabin reaksiyonunun mekanizması

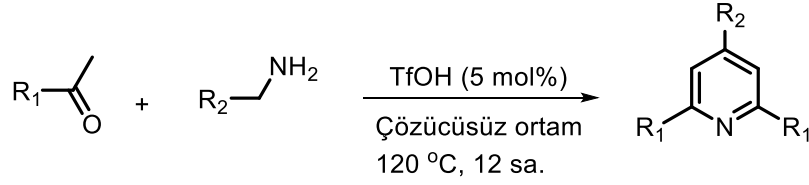
Son zamanlarda Wang ve grubu 130 °C'de amonyak kaynağı olarak amonyum asetat varlığında asetofenonlar ve aromatik aldehytlerin çözücüsüz ortamda ve katalizör gerektirmeden reaksiyonuyla 2,4,6-triarilpiridin türevleri elde ettiler (Şekil 2.3). Bu reaksiyon hem elektron açısından zengin hem de elektron eksikliği olan aromatik bileşikler içinde olumlu sonuçlar verdi ve daha da önemlisi daha kısa reaksiyon süreleri içerdi.



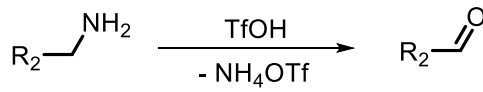
Şekil 2.3. Aldehit ve ketondan doğrudan 2,4,6-triarilpiridin eldesi

Chichibabin piridin sentezinde kullanılan aldehit türevleri yerine benzilaminler kullanılarak 2,4,6-triarilpiridin türevleri elde edilebilir (Şekil 2.4). Bu reaksiyonun avantajı benzilaminler azot içerdiğinden herhangi bir azot kaynağına ihtiyaç olmamasıdır. Örneğin triflik asidin, benzilaminlerin asetofenonlar ile kondenzasyon reaksiyonu için etkili bir katalizör olduğu gösterilmiştir .Reaksiyon dizisi, benzilaminin karşılık gelen aldehit ve amonyum triflatı verecek şekilde TfOH destekli oksidasyonu ile bölünmesiyle başladı. Reaksiyon sürecinde serbest olarak

amonyak ve triflik asit ayrıştır. Yeterince sert reaksiyon koşullarına rağmen (120 °C, 12 saat) çeşitli aril ve heteroaril ketonlar ve aminlerden yüksek verimle sentezi için uygun bir yöntem olduğu kanıtlandı.

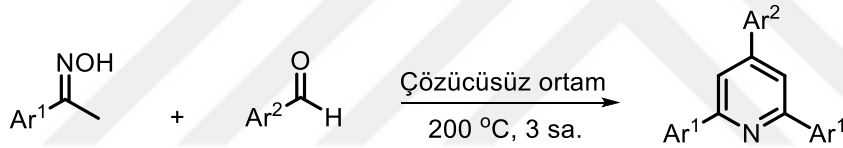


R₁ = Ph, 3-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2-Naftil, 2-Furil, 2-Benzofuril
R₂ = Ph, 3-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 3-FC₆H₄, 4-FC₆H₄, 2-tiyenil



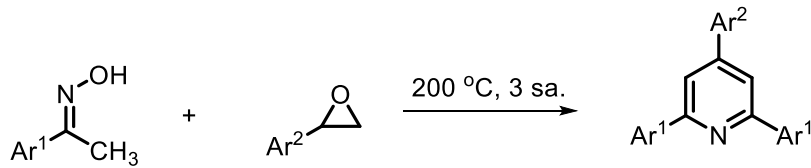
Şekil 2.4. Benzilamin türevleri kullanılarak 2,4,6-triarilpiridin sentezi

Asetofenon oksimler aldehitler ile çözücü içermeyen ortamda 200 °C'ye ısıtıldığında 2,4,6-triarilpiridin türevleri oluşur (Şekil 2.5).



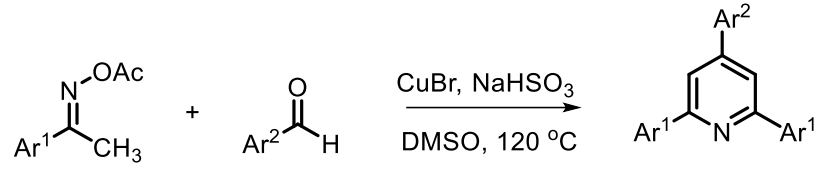
Şekil 2.5. Aldehit ve asetofenon oksimlerle 2,4,6-triarilpiridin sentezi

Benzer reaksiyon şartlarında epoksi sitiren türevleri asetofenon oksimlerle de 2,4,6-triarilpiridin türevleri oluşturmak üzere reaksiyon verirler (Şekil 2.6).



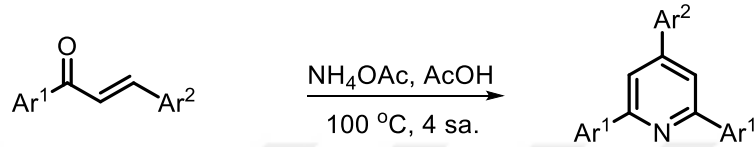
Şekil 2.6. Epoksi stirenler ve asetofenon oksimlerle 2,4,6-triarilpiridin sentezi

Asetofenon oksimlerin asetillenmesi sonucu oluşan asetil oksimlerle aldehitlerin reaksiyonu sonucu yüksek verimlerle 2,4,6-triarilpiridin türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.7).



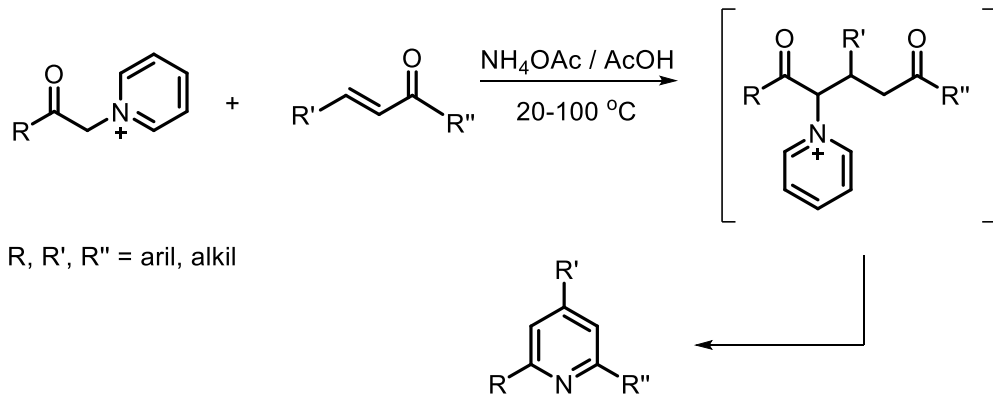
Şekil 2.7. Asetiloksimler ve aldehitlerle 2,4,6-triarilpiridin sentezi

Şalkon türevleri çözücüsüz ortamda katalitik miktarda asetik asit varlığında amonyum asetat ile ısıtıldığında 2,4,6-triarilpiridin türevleri elde edilebilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Şalkon türevleri ve amonyum asetat ile 2,4,6-triarilpiridin sentezi

Asimetrik 2,4,6-triarilpiridin türevleri elde etmek için kısıtlı yöntemler olmasına rağmen Kröhnke piridin sentezi kullanışlı bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Kröhnke piridin sentezi, yüksek düzeyde işlevselleştirilmiş piridinler üretmek için kullanılan piridinyum metil keton tuzları ile α,β -doymamış karbonil bileşikleri arasındaki reaksiyondur. Kröhnke, α -piridinyum metil keton tuzları ve α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin hafif reaksiyon koşulları altında amonyum asetat ile işlendiğinde Michael reaksiyonu yoluyla yüksek verimde 2,4,6-trisüstitüe piridinler verdiğini gözlemledi (Şekil 2.9).



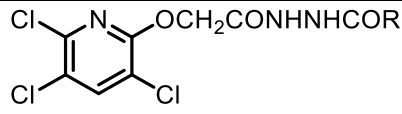
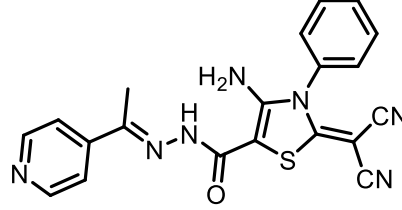
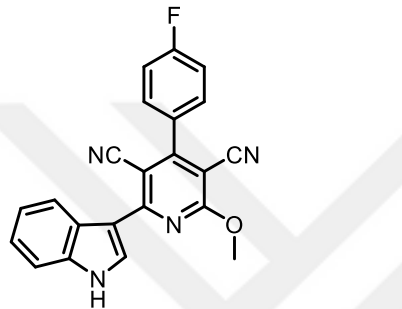
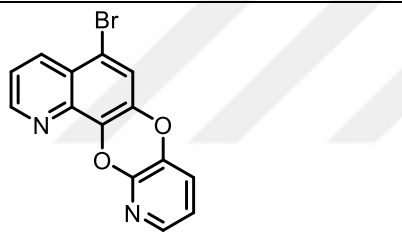
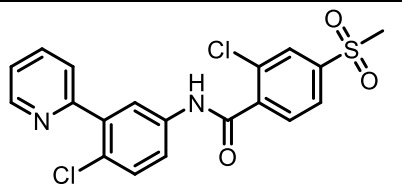
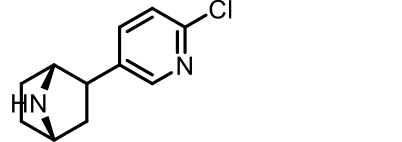
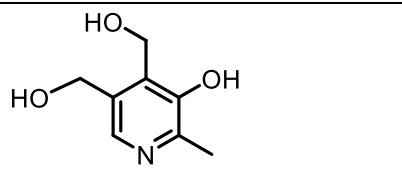
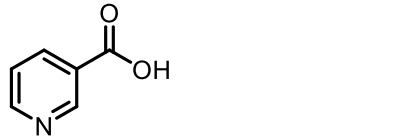
Şekil 2.9. Kröhnke piridin sentezi

2.1.2. Piridinlerin Biyolojik Önemi

Piridin türevleri, heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturur. B3 vitamini (niasin), B6 vitamini (piridoksin) ve doğal alkaloidler gibi biyolojik aktiviteye sahip birçok doğal bileşiğin yapısında bulunurlar (Calori ve ark., 2021; Hrubsa ve ark., 2022).

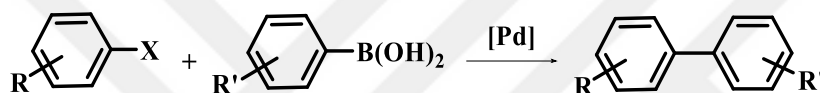
Çoklu süstitüent içeren piridinler, heterosiklik sentezlerde önemli bir yer tutar. Kalp yetmezliği tedavisinde kullanılan amrinone ve milrinone gibi 7.000'den fazla ilacın yapısında piridin türevi olan 2-piridon türevi bulunmaktadır. Piridin yapısı içeren bileşiklerin, antimikrobiyal (Marinescu ve ark., 2022), antiviral (Azzam ve ark., 2020), antioksidan (Kaddouri ve ark., 2020), antidiyabetik (Shafiq ve ark., 2023), antikanser (Morak-Młodawska ve ark., 2021) ve antiinflamatuvar (Bilavendran ve ark., 2020) ajanlar dahil olmak üzere çok çeşitli biyolojik özellikler gösterdiği rapor edilmiştir. Tablo 2.1 de biyolojik olarak aktif bazı piridin bileşikleri verilmektedir.

Tablo 2.1. Biyolojik olarak aktif bazı piridin bileşikleri

Molekül Yapısı	Biyolojik Etkisi	Kaynak
	Antimikrobiyal	(Chavan ve ark., 2006)
	Antiviral	(El-Hawash ve ark., 2006)
	Anti-inflammatuar	(Thirumurugan ve ark., 2010)
	Antimalaryal	(Narayan ve ark., 2008)
	Antikanser	(Albratty ve ark., 2022)
	Analjezik	(Nigade ve ark., 2012)
	B6 Vitamini	(Köse ve ark., 2014)
	B3 Vitamini	(Chand ve ark., 2016)

2.3. Suzuki-Miyaura Kenetlenme Tepkimesi

Genel olarak çapraz kenetlenme reaksiyonları elektrofil olarak çeşitli aril halojenürlerin (R-X) kullanılması ve reaksiyonların sonunda karbon-karbon bağı (C-C) oluşması nedeniyle birbirlerine benzer (Şekil 2.10). Ancak, çapraz kenetlenme reaksiyonları arasındaki fark, kullanılan nükleofillere ve metal katalizörlerine göre farklılık gösterir. Çapraz kenetlenme reaksiyonları arasında Suzuki kenetlenme reaksiyonu, nükleofilik kısımda boronik asitlerin bulunması, yumuşak reaksiyon koşulları, çevre dostu olması ve toksik olmayan veya daha güvenli reaktanların kullanılması nedeniyle diğer kenetlenme reaksiyonlarından daha önemlidir. (Boronik asit, organokalay (R-SnBu₃) ve organoçinko (R-ZnX)) reaktiflerine göre daha güvenlidir.) (Kitamura ve ark., 2010; Ben Halima ve ark., 2017; Farhang ve ark., 2022).



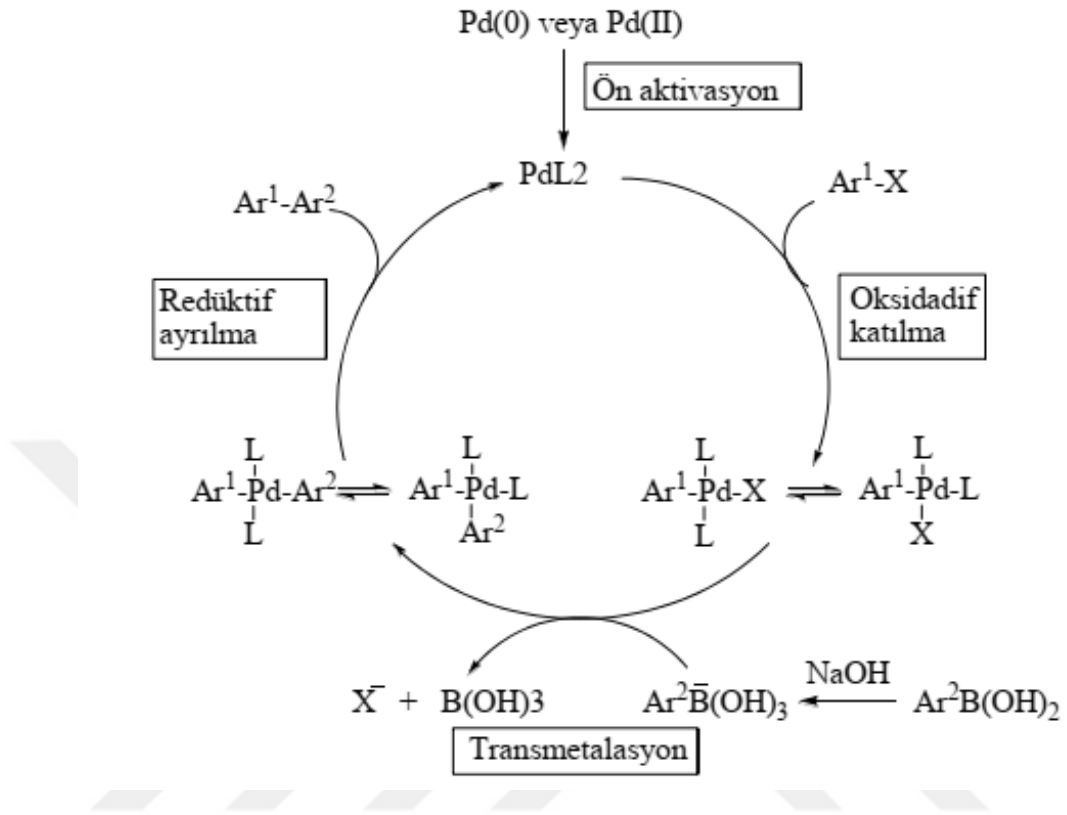
Şekil 2.10. Suzuki-Miyaura reaksiyonu

Ayrıca Suzuki kenetlenme reaksiyonunda az miktarda katalizör kullanılır ve kolaylıkla uzaklaştırılabilen bor bazlı bir yan ürün oluşturabilir. 2014 yılında yapılan çalışmalar, Suzuki kenetlenme reaksiyonunun tıbbi kimyada en çok kullanılan ikinci dönüşüm reaksiyonları olduğunu gösterdi. Bu nedenle Suzuki-Miyaura reaksiyonu akademik araştırmalar ve büyük ölçekli endüstriyel sentezler için uygundur. Sonuç olarak, Suzuki kenetlenme reaksiyonu, yan ürünleri azaltmak için uygun substratların ve büyük nanokatalizörlerin kullanılması nedeniyle ilaç endüstrisinde önemli bir rol oynar (Farhang ve ark., 2022).

Farklı katalizörler ve yöntemlerin geliştirilmesiyle, çok daha geniş uygulamalar gerçekleştirmek mümkündür. Kenetlenme tepkimesinde kullanılan reaktifler sadece aril bileşikleri ile sınırlı değildir, alkil, alkenil ve alkinil bileşikleri de kullanılabilir. Boronik asit reaktifleri yerine; organoboran türevleri, boronat esterleri ve potasyum trifloroborat bileşikleri kullanılabilir (Arslan, 2016).

Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesinin mekanizması Şekil 2.11 verilmektedir. Öncelikle, paladyum(0) aril halojenür bileşiğinin C-X bağı kırarak oksidatif olarak katılır. Daha sonra, paladyum(II) ligand değişimi ile (transmetalasyon) aril boronik asit bileşiğinin aril grubunu kendisine bağlar. Son olarak ise, redüktif ayrılma ile

biaril ürünü oluşur ve paladyum(0) katalitik olarak yenilenerek döngü devam eder (Arslan, 2016).



Şekil 2.11. Suzuki-Miyaura reaksiyonunun genel mekanizması

Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonunun aşağıdaki gösterildiği gibi bir dizi avantajı mevcuttur: (Farhang ve ark., 2022).

- Reaktantların bulunabilirliği
- Ilımlı reaksiyon koşulları
- Az miktarda katalizör kullanımı
- Zararsız reaksiyon koşulları
- Çevre dostu olması
- İlaç endüstrisinde kullanılabilirliği

Suzuki ve Miyaura, Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu hakkındaki ilk makaleyi 1995 yılında yazdılar. Sentezlenen ürünler daha işlevsel olduğundan ve endüstrilerde ve farmasötiklerde büyük bir uygulamaya sahip olduğundan, Suzuki reaksiyonu en önemli çapraz kenetlenme reaksiyonudur. Akira Suzuki'nin grubu, fenilboronik asit

ve haloarenler arasındaki bu ilk Suzuki tipi çapraz bağlanma reaksiyonunu 1981 yılında keşfetti. 2010 yılında Akira Suzuki, Richard F. Heck ve Ei-ichi Negishi, çapraz bağlanma reaksiyonları konusundaki ileri çalışmaları nedeniyle Kimyada Nobel Ödülü'ne layık görüldü (Astruc, 2011). Suzuki kenetlenme reaksiyonlarının farmasötik uygulamaları nedeniyle bilim adamları bu tür reaksiyonların geliştirilmesine daha fazla ilgi gösterdiler. Günümüzde Suzuki eşleşme reaksiyonunda alandaki çok sayıda patent, bilimsel araştırma ve inceleme bu gerçeği göstermektedir. Suzuki kenetlenme reaksiyonunun yüksek başarısı metal türleri, katalizörler, çeşitli substratlar, metaller ve çözücüler gibi bazı parametrelere bağlıdır (Farhang ve ark., 2022).

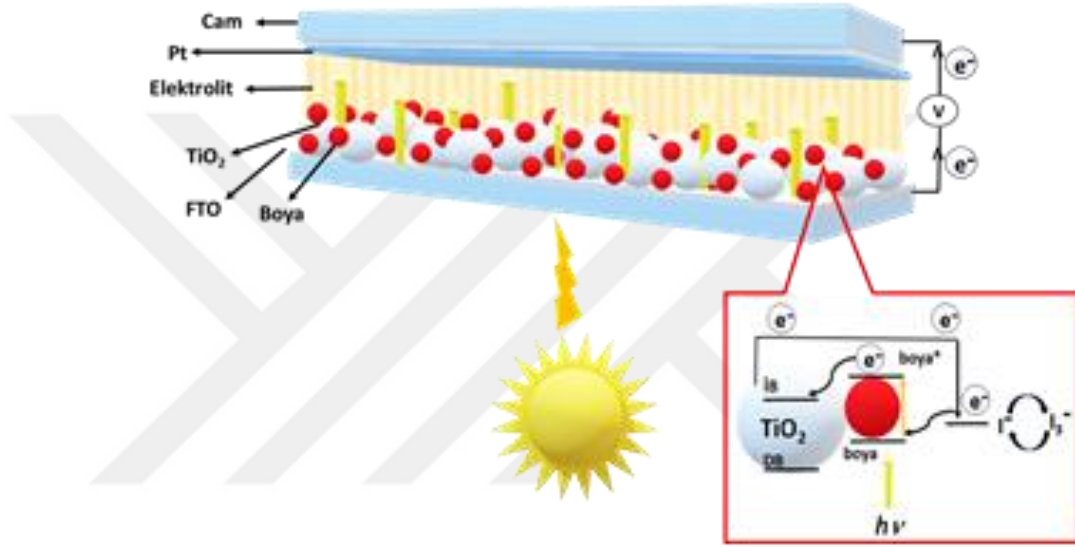
2.4. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (BDGH)

Günümüzde kullanılan enerjinin çok büyük bir bölümü petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan sağlanmaktadır (Gong ve ark., 2012). Fosil yakıt kaynaklarının yakın bir gelecekte tükeneceğinin öngörülmesi ve kullanıldıklarında çevreye verdikleri zararlar göz önüne alındığında yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına her zamankinden daha çok ihtiyaç olduğu görülmektedir (Hosseinnezhad ve ark., 2020). Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan güneş enerjisi bolluk olarak en fazla bulunan doğal kaynaktır (Arka ve ark., 2021). Güneş ışınları fotovoltaiik (PV) aygıtların kullanılmasıyla direkt olarak elektriğe dönüştürülebilir (Chung ve ark., 2020). Günümüzde fotovoltaiik pazarına silisyum esaslı güneş panelleri hakimdir. Yaklaşık %26 enerji dönüşüm verimliliğine sahip olan bu panellerin sahip oldukları zorlu üretim prosesleri, üretim aşamasında toksik kimyasalların kullanımı ve oldukça pahalı bakım süreçleri ticari olarak daha da yaygınlaşmasını kısıtlamaktadır (Mozaffari ve ark., 2017). 1991 yılında Gratzel ve grubu tarafından keşfedilen boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH'lar), düşük üretim maliyetlerine, çevresel duyarlılığa ve sayılamayacak kadar çok boya çeşitliliğine sahiptir. Çeşitli avantajlar içeren bu hücreler silikon esaslı güneş hücrelerine umut verici alternatif olarak bilim adamlarının dikkatini çekmiştir (O'regan ve Grätzel, 1991; Lee ve ark., 2011).

2.4.1. BDGH'lerin çalışma prensibi

Klasik bir BDGH (Şekil 2.12) genellikle beş temel bileşenden meydana gelir (Britel ve ark., 2022; Abdelwahab ve ark., 2023).

- i) İletken oksit kaplı cam levhadan (FTO) meydana gelen şeffaf bir anot;
- ii) Elektronların etkili bir şekilde iletilmesini sağlamak için iletken cam levha (anot) üzerine tatbik edilerek biriktirilen gözenekli bir yarı iletken metal oksit tabakası (TiO_2 vb.);
- iii) Gelen ışınların absorpsiyonunu arttırmak için yarı iletken metal oksit tabakasının yüzeyinde adsorbe olan bir duyarlaştırıcı/boya;
- iv) Oksitlenen boyanın tekrardan yenilenmesini (rejenerasyon) sağlayan redoks çiftine sahip bir elektrolit;
- v) Platin ile kaplanmış iletken cam levhadan meydana gelen bir karşıt elektrot.



Şekil 2.12. Tipik bir BDGH'nin genel gösterimi

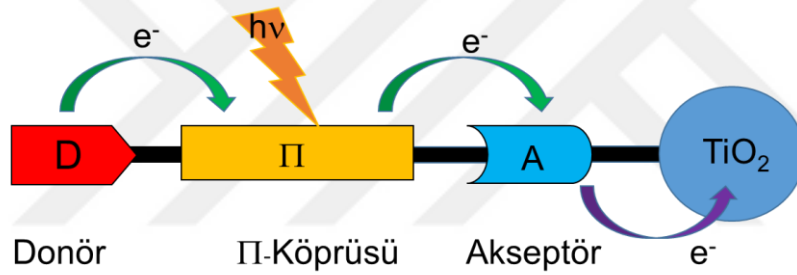
BDGH ışık ile etkileştirildiğinde; yarı iletken metal oksit yüzeyine adsorbe olan duyarlaştırıcı/boya ışığı absorplarak bir elektron uyarılır. Uyarılan bu elektron yarı iletkenin iletkenlik bandına enjekte edilir. Bu sırada elektron kaybeden boya oksitlenir. Enjekte olan elektron yarı iletken metal oksit tabakası boyunca hareket ederek ve bir dış devre üzerinden karşıt elektroda doğru hareket eder. Katoda gelen elektron elektrolitteki redoks çiftinden elektron olarak yenilenir ve bu şekilde döngü devam eder (Wu ve ark., 2015).

2.4.2. Boya/Duyarlaştırıcı dizaynı

BDGH'lerde kullanılan duyarlaştırıcı boyalar genellikle; metal-kompleks (rutenyum, porfirin, fitalosiyenin), doğal ve metal içermeyen organik boyalar olarak sınıflandırılmaktadır (Arslan, 2023). Oldukça yüksek dönüşüm verimliliklerine sahip olsalar da, rutenyum metalinin nadir bulunması ve pahalı olması, sentez aşamalarının

karmaşık olması ve çevresel zararları sebebiyle fotovoltaik sistemler için uygun değildirler (Kim ve ark., 2021; Teja ve ark., 2023). Porfirin esaslı boyalar, düşük sentez verimlerine sahiptir (Shen ve ark., 2016), ftalosiyeninlerden imal edilen hicrelerin ise fotokararlılığı yüksek olmasına rağmen (İnce ve ark., 2014), fotovoltaik performansları daha düşüktür (Ikeuchi ve ark., 2014).

Metal içermeyen organik boyalar yapısal esneklikleri, yüksek molar absorpsiyon katsayıları, düşük toksisite ve sentez basamaklarının daha kolay olması nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmişlerdir. (Sevindik ve ark., 2023). Bu boyalar genel olarak, elektron verici donör (D), konjugasyon içeren bir π -köprüsü, elektron alıcı akseptörden (A) meydana gelen donör- π -akseptör (D- π -A) şeklinde bir yapıya sahiptir (Şekil 2.13) (Du ve ark., 2015). Hücre ışığa maruz kaldığında, uyarılan elektronlar donörden akseptöre π köprüsü vasıtasıyla taşınarak, yarı iletken metal oksitin iletim bandına akatılır (Stalder ve ark., 2014; Chaurasia ve Lin, 2016).



Şekil 2.13. Metal içermeyen bir organik boyanın genel yapısı

Şu ana kadar BDGH'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılmak üzere sentezlenen organik boyalarla ilgili edinilmiş tecrübelerle dayanarak, boyaların moleküler tasarımında vazgeçilmez bazı gereksinim vardır (Ooyama ve Harima, 2009):

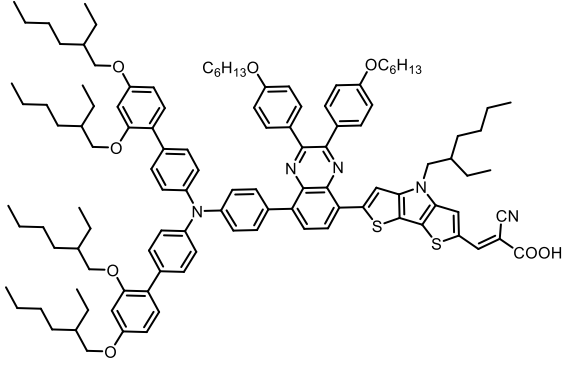
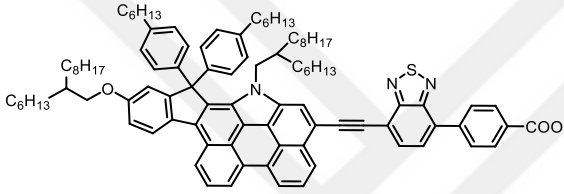
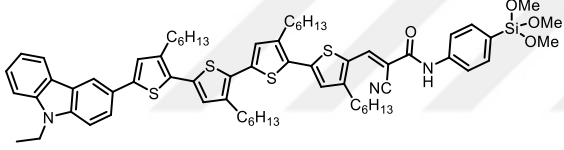
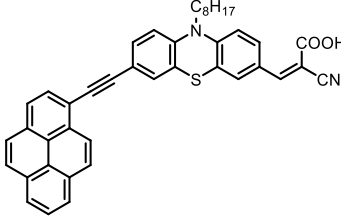
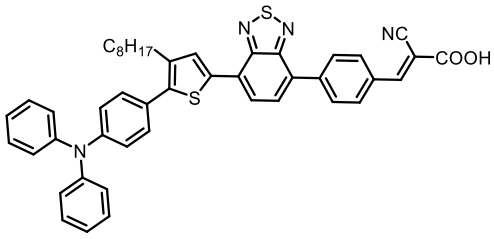
- Organik boyanın yarı iletken metal oksit (TiO_2 vb.) yüzeyine adsorpsiyonu için en az bir bağlayıcı gruba ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{OH}$ vb.) sahip olması gerekir. Özellikle karboksil grupları TiO_2 yüzeyi ile güçlü bir ester bağı oluşturarak etkili elektron aktarımı sağlayabilir.
- Işığa maruz bırakılan boyadan uyarılan elektronun TiO_2 'nin iletim bandına verimli bir şekilde aktarılması (elektron enjeksiyonu) için, boyanın en düşük boş molekül orbitali (LUMO) enerji seviyesi, yarı iletkenin iletim bandından daha yüksek (daha negatif) olmalıdır. Diğer taraftan, oksitlenmiş boyanın elektrolitteki redoks çiftinden (I_3^-/I^- vb.) elektron alarak verimli bir şekilde yenilenmesini

(boya rejenerasyonu) sağlamak için, boyanın en yüksek dolu moleköl orbitali (HOMO) enerji seviyesi, elektrolitin redoks potansiyelinden daha düşük (daha pozitif) olmalıdır.

- Daha yüksek ve verimli ışık hasadı dolayısıyla geniş bir fotoakım sağlamak için organik boyanın güneş ışığının geniş bölgesi üzerinde yüksek molar soğurma katsayılarına sahip olması gerekir.
- Dayanıklı bir BDGH elde etmek için, organik boyanın foto-uyarılmış halde ve döngü boyunca oluşan redoks reaksiyonlarında kimyasal stabiliteye sahip olması gerekir.
- BDGH'lerin dönüşüm verimliliğini düşüren yarı iletken yüzeyindeki boya toplanmasından (agregasyondan) kaçınılmalıdır. Özellikle, donör- π -akseptör şeklindeki konjuge boyalar, yarı iletken yüzeyinde π -yığılmasıyla topaklanmaya maruz kalma eğilimindedir. Moleküller arasında elektron transferi nedeniyle boyalardan yarı iletkenin iletkenlik bandına elektron enjeksiyon veriminde azalmaya yol açar.
- Enjekte edilen elektronların geri kaışı (rekombinasyon) engellenmelidir.

Yukarıda belirtilen gereksinimlere ve şimdiye kadar BDGH'lerde kullanılan organik boyalara ilişkin raporlara göre; ilk üç maddedeki gereksinimler elektron alıcı ve elektron verici grupların kromofor iskeletine eklenmesi ve pi-konjügasyonunun genişletilmesi yoluyla boya yapılarının fotofiziksel ve elektrokimyasal modifikasyonları ile yerine getirilebilir. Diğer taraftan son üç maddedeki gereksinimler ise, uzun alkil zincirleri ve aromatik birimler gibi hacimli grupların süstitüent olarak kromofor iskeletine eklenmesi yoluyla yerine getirilebilir. Özetle, BDHG'lerde kullanılacak daha fazla yeni ve etkili organik boya duyarlılaştırıcılar elde etmek için, yalnızca boyaların fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini değil aynı zamanda boyaların yarı iletken yüzeyindeki bağlanmasını ve düzenini de kontrol edebilen yeni moleküler tasarımlar gereklidir (Ooyama ve Harima, 2009). Tablo 2.2.'de son yıllarda yüksek verimliliğe sahip BDGH'lerde duyarlılaştırıcı olarak kullanılmak üzere sentezlenen bazı metal içermeyen organik boyalar ve bu boyalardan üretilen BDGH'lerin enerji dönüşüm verimlilikleri gösterilmektedir.

Tablo 2.2. BDGH'ler için son yıllarda sentezlenen bazı duyarlaştırıcılar ve onlardan elde edilen BDGH'leri enerji dönüşüm verimleri (EDV%)

Duyarlaştırıcının molekül yapısı	EDV (%)	Kaynak
	13.2	(Grobelny ve ark., 2023)
	12.5	(Yao ve ark., 2015)
	12.5	(Kakiage ve ark., 2014)
	12.1	(Nagarajan ve ark., 2017)
	10.2	(Joly ve ark., 2014)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

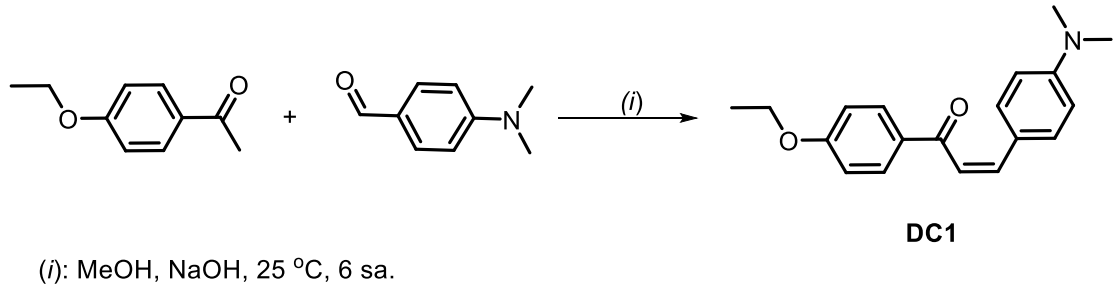
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Sentezlerde kullanılan: 4-etoksiasetofenon, 4-(dimetilamino)benzaldehit, 2-asetiltiyofen, sodyum asetat, brom (Br_2), sodyum tiyosülfat, piridin, iyot, amonyum asetat, asetik asit (AcOH), 4-formilbenzenboronik asit, piperidin, siyanoasetik asit, malonnitril, sodyum bikarbonat, sodyum sülfat, potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum hidroksit (NaOH), toluen, hidroklorik asit (HCl), tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), diklorometan (DCM), asetonitril (CH_3CN), toluen, hekzan, etil asetat, metanol (MeOH), etanol (EtOH) bileşikleri ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan silika jel 60 (SiO_2 0.063-0.200 mm (70-230 mesh)) Sigma-Aldrich firmasından satın alındı. Çözücüler literatürlerde verilen standart prosedürlere göre yeniden saflaştırıldı.

Reaksiyon takibinde ince tabaka kromatografisi (Silica gel 60 HF_{254}) ve UV lamba kullanıldı. Reaksiyonlar kurulurken kimyasal reaktiflerin tartımı KERN marka hassas terazi ile yapıldı. Reaksiyonları ısıtma ve karıştırma işlemleri için Heidolph ve VWR marka ısıtıcılı karıştırıcılar kullanıldı. Çözücüler vakum altında uzaklaştırma işlemleri IKA evaporatörle yapıldı. Sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu için NMR analizleri (^1H ve ^{13}C) VARIAN Infinity Plus 300 MHz'lik cihaz ile yapıldı. İnfrared spektrumları (FT-IR) Perkin Elmer Spectrum Two cihazı ile gerçekleştirildi. Molekül ağırlığı tayini (LC-MS) için ise Shimadzu LCMS 9030 cihazı kullanıldı. Son olarak bileşiklerin erime noktaları tayini Schorpp MPM-H1 cihazı gerçekleştirildi.

3.2. Deneysel Çalışmalar

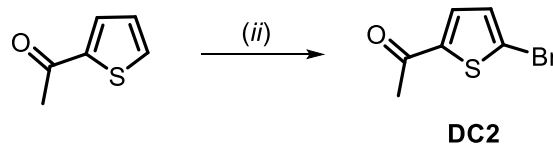
3.2.1. 3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-etoksifenil)prop-2-en-1-on (DC1) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.1. 3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-etoksifenil) prop-2-en-1-on (DC1) bileşiğinin sentezi

100 mL’lik reaksiyon balonu içerisindeki 4-(dimetilamino)benzaldehit (4,48 g, 30 mmol), 4-etoksiasetofenon (4,93 g, 30 mmol) ve metanolden (20 mL) oluşan karışım üzerine sodyum hidroksitin (1,56 g, 39 mmol) metanol (20 mL) içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı altı saat oda sıcaklığında şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, çöken katı krozeden süzülerek bol su ile yıkandı. Ham ürün metanolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve istenen ürün (DC1) elde edildi (Yu ve ark., 2011).

3.2.2. 1-(5-bromotiyofen-2-il)etan-1-on (DC2) bileşiğinin sentezi

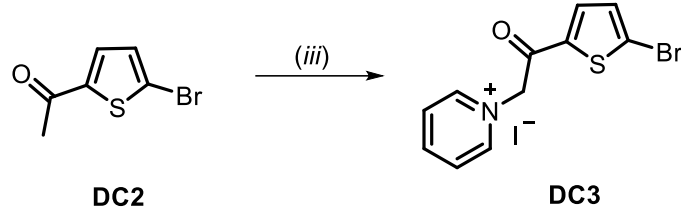


Şekil 3.2. 1-(5-bromotiyofen-2-il)etan-1-on (DC2) bileşiğinin sentezi

100 mL’lik reaksiyon balonu içerisindeki 2-asetiltiyofen (6,31 g, 50 mmol), sodyum asetat (4,50 g, 55 mmol, 1,1 ek.) ve sudan (25 mL) oluşan karışım oda sıcaklığında şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Bir damlatma hunisine alınan brom (8,00 g, 50 mmol) 30 dakika süresince damla damla karışıma eklendi. Brom ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığında iki saat daha karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra bromun fazlasını gidermek için karışım tiyosülfat çözeltisine döküldü ve oluşan katı krozeden süzülerek, bol su ile yıkandı ve ardından kurutuldu.

Katı madde hekzan ile kristallendirilerek saflaştırıldı ve istenen ürün (**DC2**) elde edildi (Karlsson, 1981).

3.2.3. 1-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-2-oksoetil)piridin-1-yum iyodit (**D3**) bileşiğinin sentezi

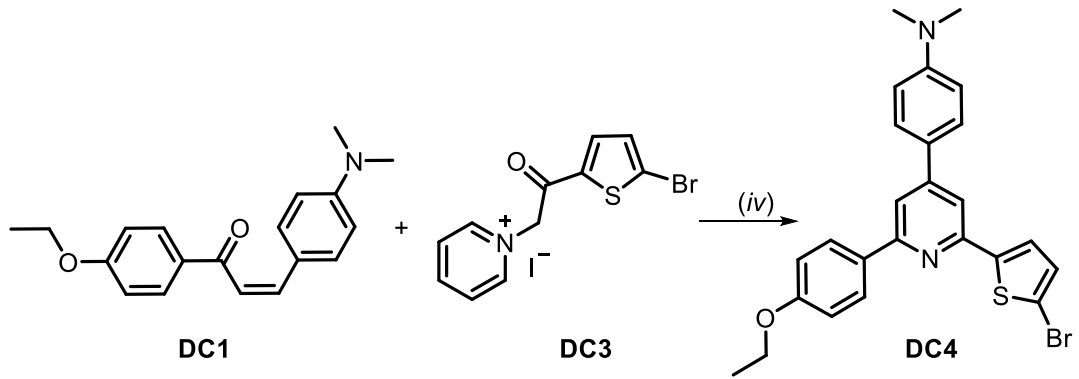


(iii): I₂, piridin, refluks, 3 sa.

Şekil 3.3. 1-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-2-oksoetil)piridin-1-yum iyodit (**D3**) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik reaksiyon balonundaki 1-(5-bromotiyofen-2-il)etan-1-on (**DC2**) (4,1 g, 20 mmol), iyot (5,08 g, 20 mmol) ve piridinden (25 mL) ibaret karışım üç saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına getirildi. Çöken katı krozeden süzöldü ve soğuk piridin ile yıkanarak istenen ürün elde (**DC3**) edildi (Kadayat ve ark., 2015).

3.2.4. 4-(2-(5-bromotiyofen-2-il) -6-(4-etoksifenil) piridin-4-il)-N,N-dimetilanilin (**DC4**) bileşiğinin sentezi



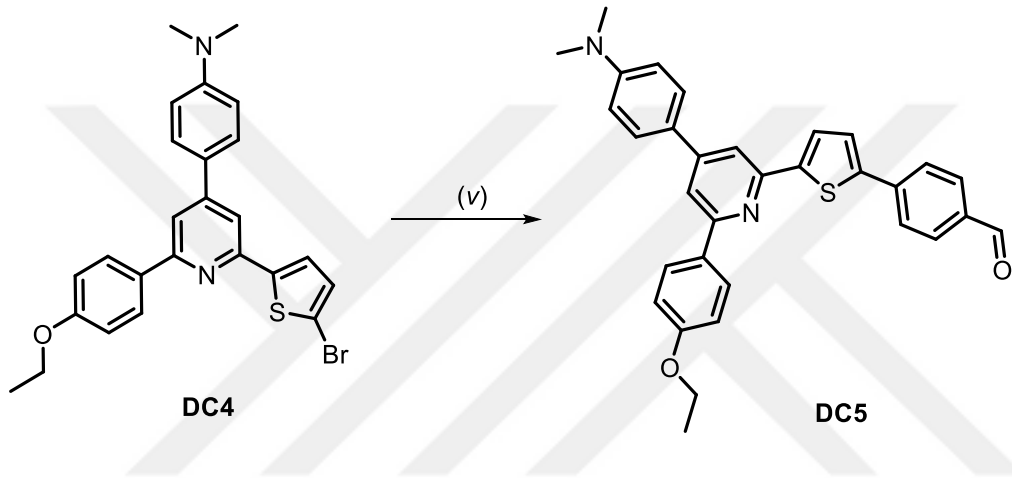
(iv): NH₄OAc, AcOH, refluks, 18 sa.

Şekil 3.4. 4-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-6-(4-etoksifenil)piridin-4-il)-N,N-dimetilanilin (**DC4**) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik reaksiyon balonundaki 1-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-2-oksoetil)piridin-1-yum iyodit (**DC3**) (2,87 g, 7 mmol), amonyum asetat (5,40 g, 70 mmol) ve asetik asitten (10 mL) oluşan karışım 130 °C'de 10 dakika karıştırıldı. Karışım üzerine 3-

(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-etoksifenil)prop-2-en-1-on (**DC1**) (2,07 g, 7 mmol) eklenerek 18 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücünün fazlası evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım sodyum bikarbonat çözeltisi ile muamele edildi. Etil asetat-su karışımı ile ekstraksiyon yapılarak organik kısım ayrıldı, susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Daha sonra süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün hekzan:etil asetat (20:1) ile kolondan (SiO_2) saflaştırıldı ve etil alkol ile kristallendirilerek istenen ürün (**DC4**) elde edildi (Krause ve ark., 2017).

3.2.5. 4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil) -6-(4-etoksifenil) piridin-2-il) tiyofen-2-il)benzaldehit (**DC5**) bileşiğinin sentezi

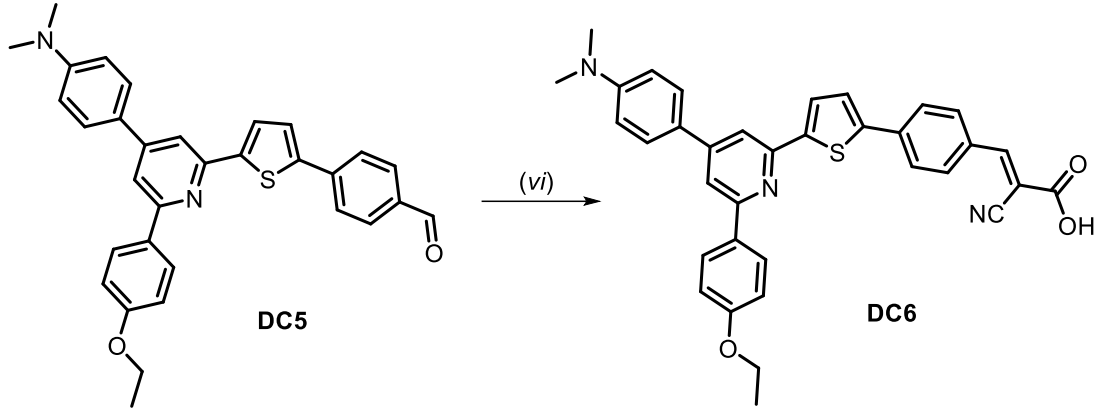


(v): 4-formilbenzenboronik asit, K_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, toluen, H_2O , refluks, 18 sa.

Şekil 3.5. 4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil) piridin-2-il)tiyofen-2-il)benzaldehit (**DC5**) bileşiğinin sentezi

100 mL'lik reaksiyon balonundaki 4-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-6-(4-etoksifenil)piridin-4-il)-N,N-dimetilanilin (**DC4**) (1,438 g, 3,0 mmol), 4-formilbenzen boronik asit (0,473 g, 3,15 mmol), potasyum karbonat (4,14 g, 30,0 mmol), % 5 mol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,174 g, 0,15 mmol), 30 mL toluen ve 15 mL sudan ibaret karışım içerisindeki çözünmüş gazlar bir süre vakum altında tutularak uzaklaştırıldı. Karışım azot atmosferinde 18 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra fazla çözücüler vakum altında uzaklaştırıldı. Kalan kısma etil asetat-su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik kısım ayrıldı, susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Daha sonra süzüldü ve fazla çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün hekzan:etil asetat (10:1) ile kolondan (SiO_2) saflaştırıldı ve istenen ürün (**DC5**) elde edildi (Tsai ve ark., 2018).

3.2.6. 2-siyano-3- (4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil) -6-(4-etoksifenil) piridin-2-il)tiyofen-2-il)fenil)akrilik asit (DC6) bileşığının sentezi

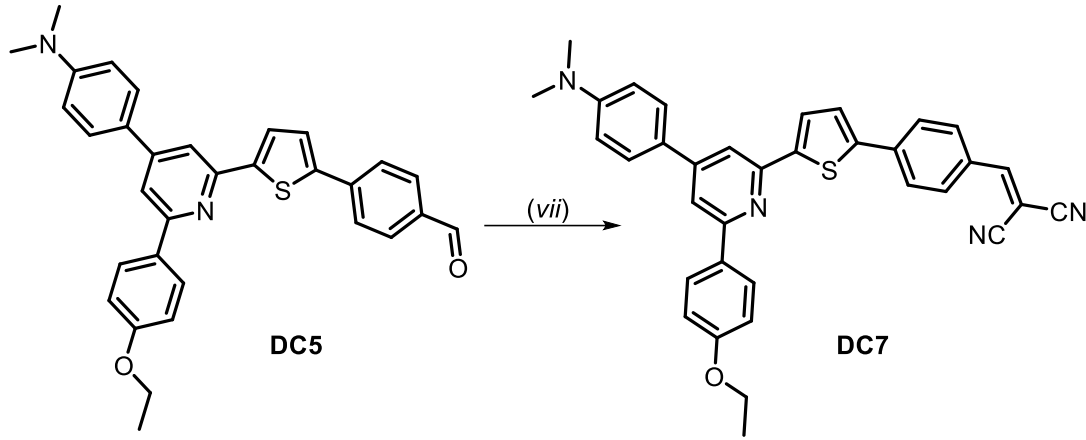


(vi): Siyanoasetik asit, piperidin, asetonitril, refluks, 12 sa.

Şekil 3.6. 2-siyano-3-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil) piridin-2-il)tiyofen-2-il)fenil)akrilik asit (DC6) bileşığının sentezi

50 mL'lik reaksiyon balonundaki 4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benzaldehit (**DC5**) (1,01 g, 2,0 mmol), siyanoasetikasit (0,51 g, 6,0 mmol), piperidin (0,2 mL) ve asetonitrilden (20 mL) ibaret karışım azot altında 12 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışım 50 mL 1,0 M HCl çözeltisine dökülerek 30 dakika şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon karışımına etil asetat-su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik kısım ayrılarak susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Daha sonra süzülerek ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün DCM:metanol (10:1) ile kolondan (SiO₂) saflaştırıldı ve istenen ürün (**DC6**) elde edildi (Li ve ark., 2016).

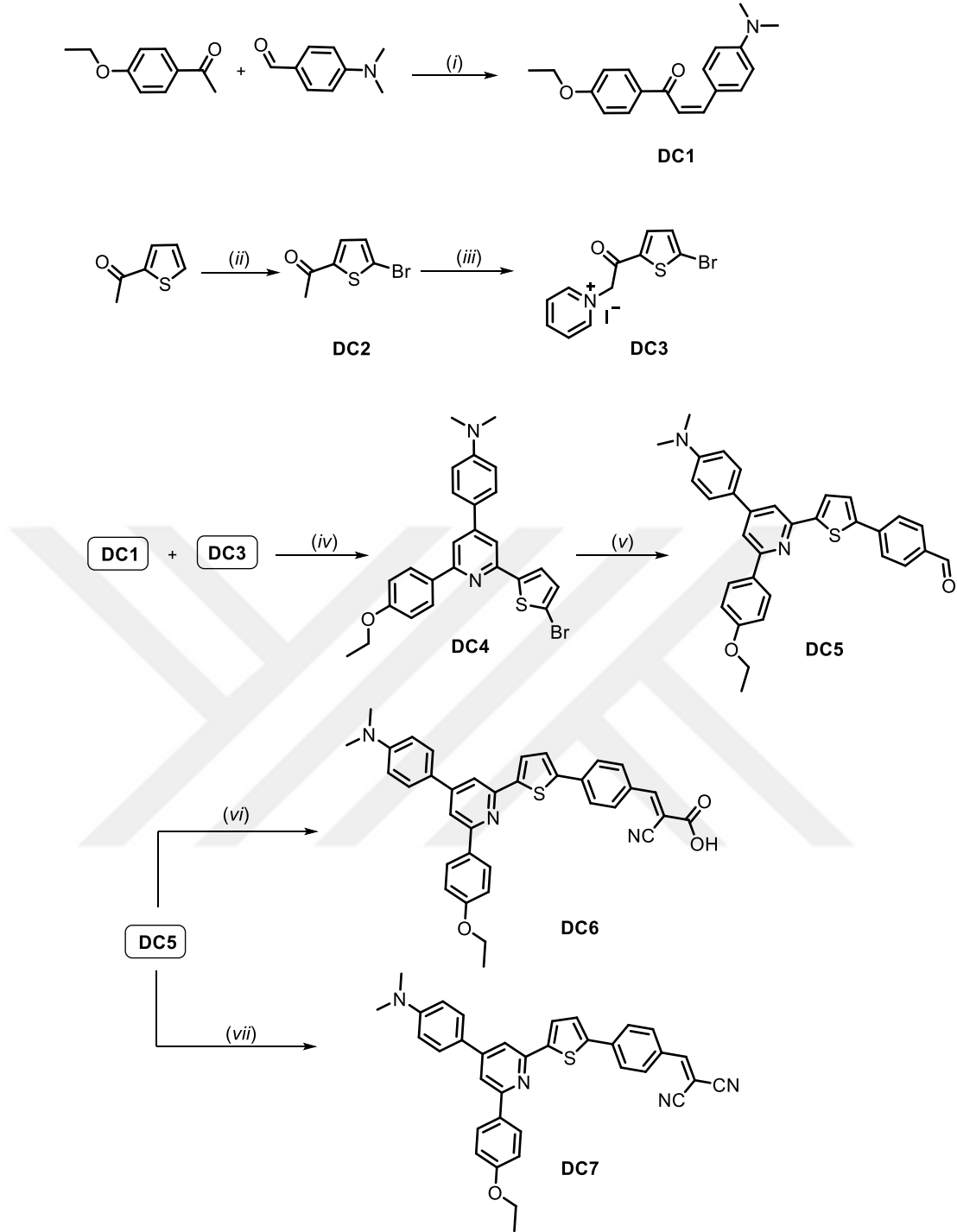
3.2.7. 2-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil) piridin-2-il) tiyofen-2-il) benziliden) malononitril (DC7) bileşiminin sentezi



(vii): Malonnitril, piperidin, asetonitril, reflux, 12 sa.

Şekil 3.7. benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (DC7) bileşiminin sentezi

50 mL'lik reaksiyon balonundaki 4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benzaldehit (**DC5**) (1,01 g, 2,0 mmol), malonnitril (0,396 g, 6,0 mmol), piperidin (0,2 mL) ve asetonitrilden (20 mL) ibaret karışım azot altında 12 saat reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışım 50 mL su içerisine dökülerek bir süre karıştırıldı. Reaksiyon karışımına etil asetat-su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik kısım ayrılarak susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Daha sonra süzülerek ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün hekzan:etil asetat (5:1) ile kolondan (SiO₂) saflaştırıldı ve istenen ürün (**DC7**) elde edildi (Li ve ark., 2016).



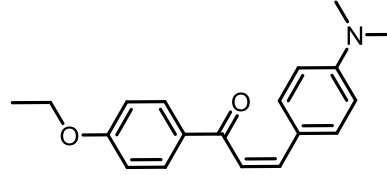
(i): MeOH, NaOH, 25 °C, 6 sa.; (ii): NaOAc, H₂O, Br₂, 25 °C, 2 sa.; (iii): I₂, piridin, refluks, 3 sa.; (iv): NH₄OAc, AcOH, refluks, 18 sa.; (v): 4-formilbenzenboronik asit, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, toluen, H₂O, refluks, 18 sa.; (vi): Siyanoasetik asit, piperidin, asetonitril, refluks, 12 sa.; (vii): Malonnitril, piperidin, asetonitril, refluks, 12 sa.

Şekil 3.8. Sentezlenen bileşiklerin reaksiyon basamakları



4. DENEYSEL BULGULAR

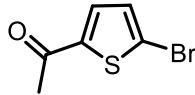
4.1. 3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-etoksifenil)prop-2-en-1-on (DC1) bileşigi



DC1

3.2.1.de verilen yöntemle göre 3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-etoksifenil)prop-2-en-1-on (DC1) bileşigi sentezlendi. Sarı-turuncu katı madde (7,50 g, % 85). E.N.: 127-129 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.02 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.69 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 4.11 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.04 (s, 6H), 1.45 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 189.08, 162.61, 152.09, 145.07, 131.88, 130.75, 130.47, 123.07, 116.89, 114.33, 112.05, 63.92, 40.37, 14.96. FT-IR (cm^{-1}): 2971, 2930-2876, 1741, 1512, 1237. LC-MS; m/z: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan 296,16505; bulunan: 296,16509. Bileşigin, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve LC-MS spektrumları sırası ile; EK 1, EK 2, EK 3 ve EK 4’de verilmiştir.

4.2. 1-(5-bromotiyofen-2-il)etan-1-on (DC2) bileşigi

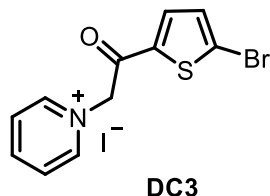


DC2

3.2.2.de verilen yöntemle göre 1-(5-bromotiyofen-2-il)etan-1-on (DC2) bileşigi sentezlendi. Bej katı (8,1 g, % 79). E.N.: 112-113 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.42 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 2.51 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 189.89, 146.21, 132.82, 131.49, 123.01, 26.49. FT-IR (cm^{-1}): 2970, 2920-2881, 1743, 1510. LC-MS; m/z: $\text{C}_6\text{H}_6\text{BrOS}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan 204,93227;

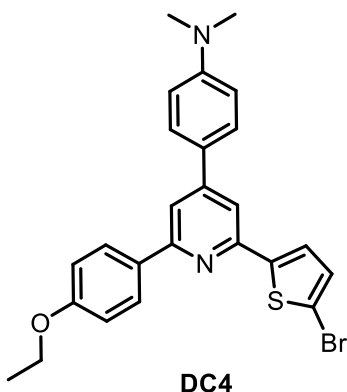
bulunan: 204,96955. Bileşiğin, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektrumları sırası ile; EK 5, EK 6, EK 7 ve EK 8’de verilmiştir.

4.3. 1-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-2-oksoetil)piridin-1-yum iyodit (D3) bileşiği



3.2.3.de verilen yöntemle göre 1-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-2-oksoetil)piridin-1-yum iyodit (**DC3**) bileşiği sentezlendi. Kahverengi katı madde (8,04 g, % 98). E.N.: 243-244 °C. ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9.00 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 8.77 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 8.26 (dd, J = 12.1, 5.9 Hz, 1H), 8.08 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 7.83–7.73 (m, 1H), 7.60 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 6.35 (s, 2H). FT-IR (cm⁻¹): 2995, 2933-2898, 1745, 1511. LC-MS; m/z: C₁₁H₁₀BrINOS⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 409,87112; bulunan: 409,85256. Bileşiğin, FT-IR, ¹H NMR ve LC-MS spektrumları sırası ile; EK 9, EK 10 ve EK 11’de verilmiştir.

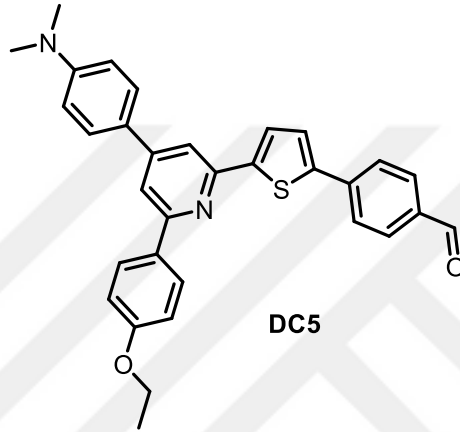
4.4. 4-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-6-(4-etoksifenil)piridin-4-il)-N,N-dimetilanilin (DC4) bileşiği



3.2.4.de verilen yöntemle göre 4-(2-(5-bromotiyofen-2-il)-6-(4-etoksifenil)piridin-4-il)-N,N-dimetilanilin (**DC4**) bileşiği sentezlendi. Kirlili beyaz katı (2,18 g, % 65). E.N.: 154-156 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.09 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.72 (d, J = 1.2 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.61 (d, J = 1.2 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.82 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 4.11 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 3.04 (s, 6H), 1.46 (t, J = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz,

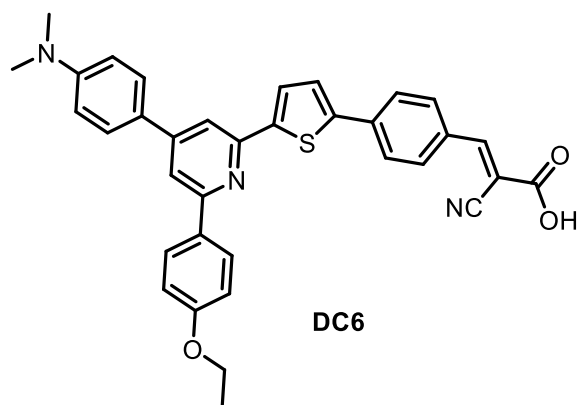
CDCl₃) δ 160.16, 156.97, 151.71, 151.32, 150.06, 147.93, 131.77, 130.92, 128.44, 127.96, 125.92, 124.06, 115.33, 114.90, 114.77, 112.88, 112.65, 63.76, 40.58, 15.08. FT-IR (cm⁻¹): 2989, 2945-2878, 1589, 1506, 1241. LC-MS; m/z: C₂₅H₂₄BrN₂OS⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 479,07927; bulunan: 479,07543. Bileşiğin, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektrumları sırası ile; EK 12, EK 13, EK 14 ve EK 15'te verilmiştir.

4.5. 4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil) piridin-2-il) tiyofen-2-il) benzaldehit (DC5) bileşiği



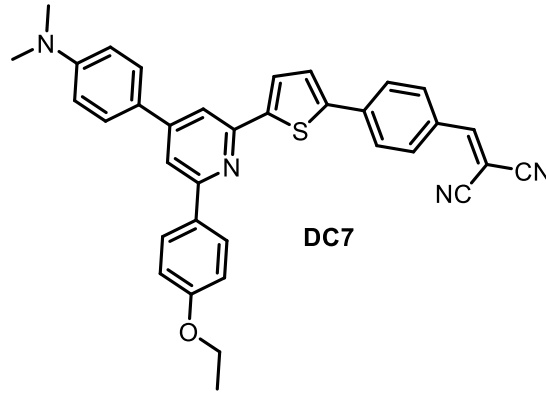
3.2.5.de verilen yöntemle göre 4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benzaldehit (**DC5**) elde edildi. Açık sarı katı (1,06 g, % 70). E.N.: 166-168 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.98 (s, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.96 – 7.60 (m, 9H), 7.46 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 4.11 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H), 3.04 (s, 6H), 1.46 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 191.73, 160.18, 157.05, 151.89, 151.19, 149.92, 147.75, 143.93, 140.46, 135.24, 131.84, 130.70, 128.50, 128.38, 127.99, 126.12, 126.00, 125.44, 115.45, 114.79, 113.50, 112.72, 63.78, 40.66, 15.12. FT-IR (cm⁻¹): 2952, 2931-2866, 1721, 1599, 1505, 1240. LC-MS; m/z: C₃₂H₂₉N₂O₂S⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 505,19497; bulunan: 505,19442. Bileşiğin, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektrumları sırası ile; EK 12, EK 13, EK 14 ve EK 15'te verilmiştir.

4.6. 2-siyano-3-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil) -6-(4-etoksifenil) piridin-2-il)tiyofen-2-il)fenil) akrilik asit (DC6) bileşiği



3.2.6.de verilen yönteme göre 2-siyano-3-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)fenil)akrilik asit (**DC6**) bileşiği elde edildi. Turuncu katı (0,926 g, % 81). E.N.: 196-198 °C. ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.21 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.07 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H), 7.99 (d, *J* = 8.5 Hz, 3H), 7.91 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.76 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.06 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.10 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.99 (s, 6H), 1.36 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO) δ 164.44, 160.24, 156.52, 152.10, 151.78, 149.74, 146.86, 144.22, 142.66, 137.12, 133.22, 132.49, 131.39, 131.31, 128.82, 128.52, 127.36, 127.11, 126.28, 124.55, 120.52, 119.16, 115.09, 113.08, 112.83, 63.67, 40.55, 15.34. FT-IR (cm⁻¹): 3500-2800, 2961, 2959-2858, 2217, 1695, 1575, 1433, 1205. LC-MS; *m/z*: C₃₅H₃₀N₃O₃S⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 572,20079; bulunan: 572,20007. Bileşiğin, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektrumları sırası ile; EK 20, EK 21, EK 22 ve EK 23'te verilmiştir.

4.7. 2-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benziliden)malononitril (DC7) bileşiği

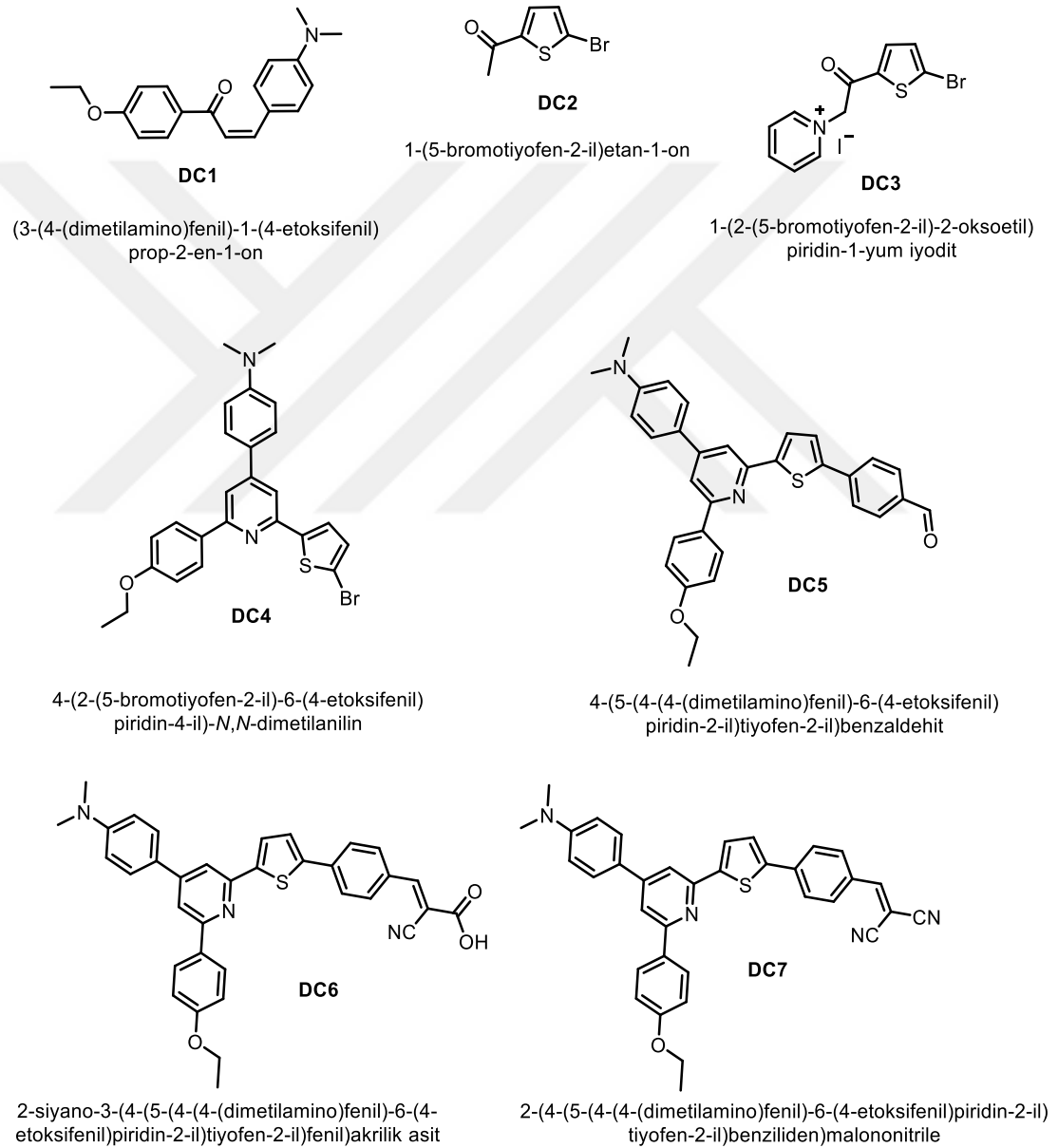


3.2.7.de verilen yönteme göre 2-(4-(5-(4-(4-(dimetilamino)fenil)-6-(4-etoksifenil)piridin-2-il)tiyofen-2-il)benziliden)malononitril (**DC7**) bileşiği elde edildi. Turuncu katı (0,962 g, % 87). E.N.: 143-145 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.07 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.88 – 7.53 (m, 10H), 7.32 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.01 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.81 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.11 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H), 3.05 (s, 6H), 1.46 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 160.39, 157.33, 153.85, 151.46, 151.32, 150.45, 150.38, 147.40, 141.88, 138.38, 131.26, 131.23, 128.60, 128.54, 128.48, 127.98, 123.54, 123.49, 116.50, 114.91, 114.85, 113.93, 112.67, 112.64, 110.38, 63.81, 40.56, 15.08. FT-IR (cm⁻¹): 2965, 2971-2861, 2221, 1575, 1433, 1205. LC-MS; *m/z*: C₃₅H₂₉N₄OS⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 553,20621; bulunan: 553,20614. Bileşiğin, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektrumları sırası ile; EK 24, EK 25, EK 26 ve EK 27’te verilmiştir.



5. SONUÇLAR

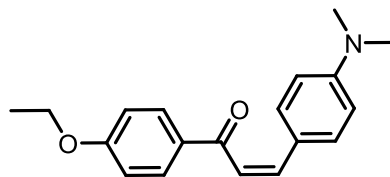
Çalışma kapsamında sentezlenen ara ürünlerin ve nihai ürünlerin molekül yapıları toplu halde Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Sentezlenen bileşiklerin molekül yapılarının toplu gösterimi

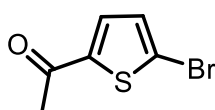
Sentezlenen bileşiklerinin yapılarını aydınlatabilmek için; FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve LC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. **DC1-DC7** nolu bileşiklere ait analiz

verilerinin yorumları aşağıda sırasıyla verilmiştir. Sentezlenen tüm moleküllere ait analiz sonuçlarının önerilen molekül yapıları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar çalışmanın başarıyla tamamlandığını göstermektedir.



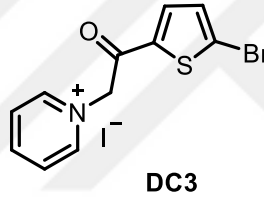
DC1

DC1 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 1) görülen bantlar sırasıyla şöyledir; 2971 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2930-2876 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1741 cm^{-1} (keton C=O gerilmesi), 1512 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1237 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 2); sırasıyla 8.02, 7.55, 6.95 ve 6.69 ppm'de gözlenen ikişer protonluk dört dublet sinyal aromatik hidrojenlere aittir. 7.79 ve 7.36 ppm'deki birer protonluk iki dublet sinyal ise alken grubunun hidrojenlerinin varlığını göstermektedir. 4.11 ppm'deki iki protonluk quartet sinyal oksijen atomuna bağlı olan etoksi hidrojenlerine, 3.04 ppm'deki altı protonluk singlet sinyal dimetilamino grubunun hidrojenlerine ve 1.45 ppm'deki üç protonluk triplet sinyal ise etoksi grubunun diğer hidrojenlerine aittir. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (EK 3); 189.08 ppm'de gözlenen sinyal karbonil karbonuna aittir. 162.61 ppm'de oksijen atomuna bağlı aromatik karbonun sinyali ve 152.09 ppm'de ise azot atomuna bağlı aromatik karbonun sinyali görülmektedir. 145.07 ve 112.05 ppm arasında ise altı aromatik karbon ve iki alken karbonu olmak üzere sekiz karbon rezonans olmaktadır. 63.92 ppm'de oksijen atomuna bağlı olan etoksi karbonu, 40.37 ppm'de dimetilamino grubuna ait metil karbonları, 14.96 ppm'de ise diğer etoksi karbonuna ait sinyaller görülmektedir. Bileşiğe ait LC-MS analizinde (EK 4); m/z: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan molekül ağırlığı değeri 296,16505 iken ölçülen molekül ağırlığı değeri 296,16505 şeklinde bulunmuştur. Tüm analizler değerlendirildiğinde elde edilen verilerin önerilen molekül yapısı doğruladığı görülmektedir.

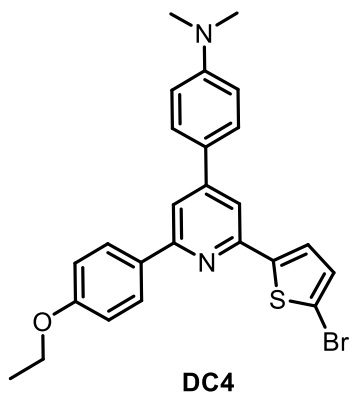


DC2

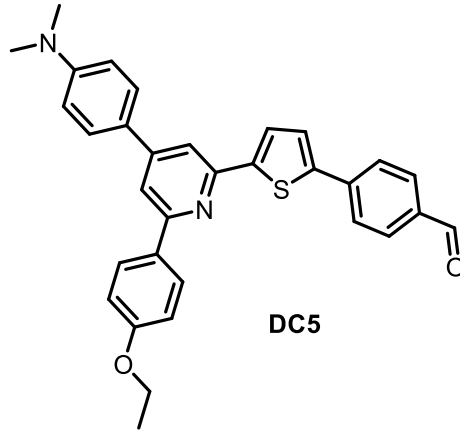
DC2 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 5) görülen bantlar sırasıyla şöyledir; 2970 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2920-2881 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1743 cm^{-1} (keton C=O gerilmesi), 1510 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 6); sırasıyla 7.42 ve 7.10 ppm'de gözlenen birer protonluk iki dublet sinyal tiyofen halkasının aromatik hidrojenlerine aittir. 2.51 ppm'deki üç protonluk singlet sinyal ise karbonil karbonuna bağlı metil hidrojenlerinin varlığını göstermektedir. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (EK 7); 189.89 ppm'de gözlenen sinyal karbonil karbonuna aittir. 146.21 ve 123.07 ppm arasında gözlenen dört sinyal ise tiyofen halkasının aromatik karbonlarının varlığını göstermektedir. 26.49 ppm'deki sinyal ise metil grubunun karbonuna aittir. Bileşiğe ait LC-MS analizinde (EK 8); m/z: $\text{C}_6\text{H}_6\text{BrOS}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan molekül ağırlığı değeri 204,93227 iken ölçülen molekül ağırlığı değeri 204,93227 şeklinde bulunmuştur. Tüm analizler değerlendirildiğinde elde edilen verilerin önerilen molekül yapısı doğruladığı görülmektedir.



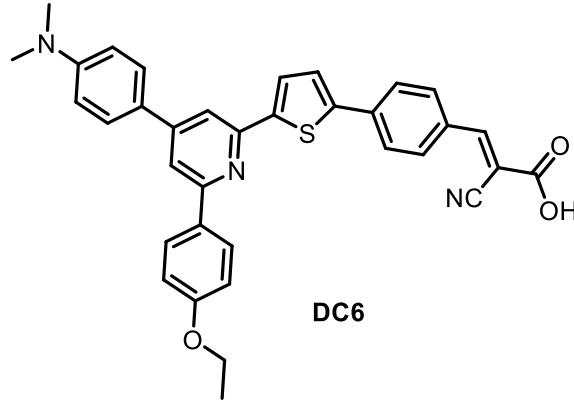
DC3 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 9) görülen bantlar sırasıyla şöyledir; 2995 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2933-2898 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1745 cm^{-1} (keton C=O gerilmesi), 1511 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 10); sırasıyla 9.00 ppm'deki bir protonluk dublet sinyal, 8.77 ppm'deki bir protonluk triplet sinyal, 8.26 ppm'deki bir protonluk dubletin dubleti sinyal ve 7.83-7.73 ppm arasındaki bir protonluk multipler sinyal piridin halkasının hidrojenlerine aittir. 8.08 ppm ve 7.60 ppm'deki birer protonluk dublet sinyaller ise tiyofen grubunun aromatik hidrojenlerinin varlığını göstermektedir. 6.35 ppm'deki iki protonluk singlet sinyal ise $-\text{CH}_2$ hidrojenlerine aittir. Bileşiğe ait LC-MS analizinde (EK 11); m/z: $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrINOS}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan molekül ağırlığı değeri 409,87112 iken ölçülen molekül ağırlığı değeri 409,87112 şeklinde bulunmuştur. Tüm analizler değerlendirildiğinde elde edilen verilerin önerilen molekül yapısı doğruladığı görülmektedir.



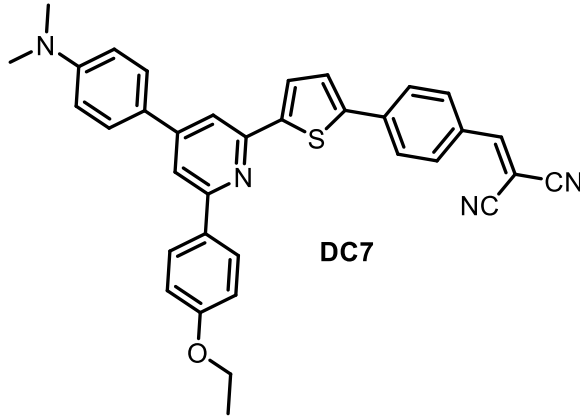
DC4 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 12) görülen bantlar sırasıyla şöyledir; 2989 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2945-2878 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1589 cm^{-1} (aromatik C=N gerilmesi) 1506 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1241 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 13); sırasıyla 8.09, 7.63, 7.01 ve 6.82 ppm'deki ikişer protonluk dört dublet sinyal aromatik hidrojenlere aittir. 7.72 ve 7.61 ppm'deki birer protonluk dublet sinyaller piridin halkasının hidrojenlerinin varlığını göstermektedir. 7.39 ppm ve 7.07 ppm'de gözlenen birer protonluk iki dublet sinyal tiyofen halkasının aromatik hidrojenlerine aittir. 4.11 ppm'deki iki protonluk quartet sinyal oksijen atomuna bağlı olan etoksi hidrojenlerine, 3.04 ppm'deki altı protonluk singlet sinyal dimetilamino grubunun hidrojenlerine ve 1.46 ppm'deki üç protonluk triplet sinyal ise etoksi grubunun diğer hidrojenlerine aittir. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (EK 14); 160.16 ve 112.65 ppm arasında gözlenen onyediyi sinyal aromatik karbonlarının varlığını göstermektedir. 63.76 ppm'de oksijen atomuna bağlı olan etoksi karbonu, 40.58 ppm'de dimetilamino grubuna ait metil karbonları, 15.08 ppm'de ise diğer etoksi karbonuna ait sinyaller görülmektedir. Bileşiğe ait LC-MS analizinde (EK 15); m/z: $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{BrN}_2\text{OS}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan molekül ağırlığı değeri 479,07927 iken ölçülen molekül ağırlığı değeri 479,07927 şeklinde bulunmuştur. Tüm analizler değerlendirildiğinde elde edilen verilerin önerilen molekül yapısı doğruladığı görülmektedir.



DC5 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 16) görülen bantlar sırasıyla şöyledir; 2952 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2931-2866 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1721 cm^{-1} (aldehit C=O gerilmesi), 1599 cm^{-1} (aromatik C=N gerilmesi), 1505 cm^{-1} (aromatik C=N gerilmesi), 1240 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 17); 9.98 ppm'deki bir protonluk sinyal aldehit grubunun hidrojenine aittir. 8.12 ppm'deki iki protonluk dublet sinyal, 7.96-7.60 ppm arasındaki dokuz protonluk multiplet sinyal, 7.46 ppm'deki bir protonluk dublet sinyal on iki adet aromatik hidrojenin varlığını göstermektedir. 7.02 ppm ve 6.82 ppm'de gözlenen ikişer protonluk iki dublet sinyal diğer aromatik hidrojenlere aittir. 4.11 ppm'deki iki protonluk quartet sinyal oksijen atomuna bağlı olan etoksi hidrojenlerine, 3.04 ppm'deki altı protonluk singlet sinyal dimetilamino grubunun hidrojenlerine ve 1.46 ppm'deki üç protonluk triplet sinyal ise etoksi grubunun diğer hidrojenlerine aittir. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (EK 18); 191.73 ppm'de gözlenen sinyal aldehit grubuna ait karbonil karbonuna aittir. 160.18 ve 112.72 ppm arasında gözlenen yirmibir sinyal aromatik karbonlarının varlığını göstermektedir. 63.78 ppm'de oksijen atomuna bağlı olan etoksi karbonu, 40.66 ppm'de dimetilamino grubuna ait metil karbonları, 15.12 ppm'de ise diğer etoksi karbonuna ait sinyaller görülmektedir. Bileşiğe ait LC-MS analizinde (EK 19); m/z: $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan molekül ağırlığı değeri 505,19497 iken ölçülen molekül ağırlığı değeri 505,19497 şeklinde bulunmuştur. Tüm analizler değerlendirildiğinde elde edilen verilerin önerilen molekül yapısı doğruladığı görülmektedir.



DC6 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 20) görülen bantlar sırasıyla şöyledir; 3500-2800 cm^{-1} (karboksilli asit O-H gerilmesi), 2961 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2959-2858 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 2217 (nitril $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1695 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi), 1575 cm^{-1} (aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi), 1433 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1205 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi). ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 21); bir önceki bileşiğin (**DC5**) spektrumunda yer alan 9.98 ppm'deki aldehit grubuna ait sinyalin kaybolması bileşiğin oluştuğunu gösteren en etkili kanıtlardan biridir. Ayrıca, 8.21 ppm'deki iki protonluk dublet, 8.07 ppm'deki üç protonluk dublet, 7.91 ppm'deki dört protonluk dublet, 7.76 ppm'deki bir protonluk dublet, 7.06 ppm'deki iki protonluk dublet ve 6.83 ppm'deki iki protonluk dublet olmak üzere toplam on yedi proton, bir çift bağ karbon hidrojeni ve onaltı aromatik hidrojene aittir. 4.10 ppm'deki iki protonluk quartet sinyal oksijen atomuna bağlı olan etoksi hidrojenlerine, 2.99 ppm'deki altı protonluk singlet sinyal dimetilamino grubunun hidrojenlerine ve 1.36 ppm'deki üç protonluk triplet sinyal ise etoksi grubunun diğer hidrojenlerine aittir. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (EK 22); bir önceki bileşiğin (**DC5**) spektrumunda yer alan 191.73 ppm'deki aldehit grubuna ait sinyalin kaybolması istenen bileşiğin oluştuğunu destekler. Ayrıca, 164.44 ppm'de gözlenen sinyal karboksilli asit grubunun karbonil karbonuna aittir. 160.24 ve 112.83 ppm arasında gözlenen yirmidört sinyal aromatik karbonlar, siyano grubu ve alken karbonunun varlığını göstermektedir. 63.67 ppm'de oksijen atomuna bağlı olan etoksi karbonu, 40.55 ppm'de dimetilamino grubuna ait metil karbonları, 15.34 ppm'de ise diğer etoksi karbonuna ait sinyaller görülmektedir. Bileşiğe ait LC-MS analizinde (EK 23); m/z : $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan molekül ağırlığı değeri 572,20079 iken ölçülen molekül ağırlığı değeri 572,20079 şeklinde bulunmuştur. Tüm analizler değerlendirildiğinde elde edilen verilerin önerilen molekül yapısı doğruladığı görülmektedir.



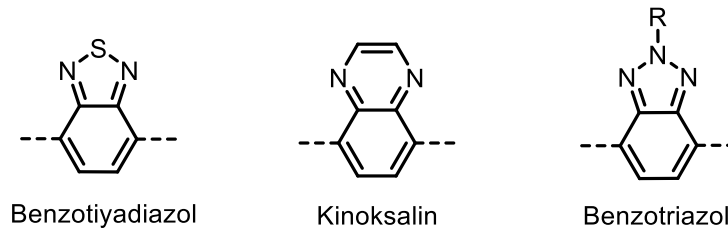
DC7 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 24) görülen bantlar sırasıyla şöyledir; 2965 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2971-2861 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 2221 cm^{-1} (nitril $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1575 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1433 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1205 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi). Özellikle 2221 cm^{-1} nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi) grubuna ait band iki nitril grubundan dolayı çok daha keskin şekilde gözlenmiştir. Ayrıca, bir önceki bileşiğin (**DC5**) spektrumunda yer alan 1721 cm^{-1} aldehit grubuna ait ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi) band kaybolmuştur. ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 25); bir önceki bileşiğin (**DC5**) spektrumunda yer alan 9.98 ppm'deki aldehit grubuna ait sinyalin kaybolması bileşiğin oluştuğunu gösteren etkili kanıtlardan biridir. Ayrıca, 8.07 ppm'deki iki protonluk dublet, 7.88-7.53 ppm'deki on protonluk multiyet, 7.32 ppm'deki bir protonluk dublet, 7.01 ppm'deki iki protonluk dublet ve 6.81 ppm'deki iki protonluk dublet olmak üzere toplam on yedi proton, bir çift bağ karbon hidrojeni ve onaltı aromatik hidrojene aittir. 4.11 ppm'deki iki protonluk quartet sinyal oksijen atomuna bağlı olan etoksi hidrojenlerine, 3.05 ppm'deki altı protonluk singlet sinyal dimetilamino grubunun hidrojenlerine ve 1.46 ppm'deki üç protonluk triplet sinyal ise etoksi grubunun diğer hidrojenlerine aittir. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (EK 26); bir önceki bileşiğin (**DC5**) spektrumunda yer alan 191.73 ppm'deki aldehit grubuna ait sinyalin kaybolması istenen bileşiğin oluştuğunu destekler. Ayrıca, 160.39 ve 110.38 ppm arasında gözlenen yirmibeş sinyal aromatik karbonlar, siyano grupları ve çift bağ karbonlarının varlığını göstermektedir. 63.81 ppm'de oksijen atomuna bağlı olan etoksi karbonu, 40.56 ppm'de dimetilamino grubuna ait metil karbonları, 15.08 ppm'de ise diğer etoksi karbonuna ait sinyaller görülmektedir. Bileşiğe ait LC-MS analizinde (EK 27); m/z: $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan molekül ağırlığı değeri 553,20621 iken ölçülen molekül ağırlığı değeri 553,20621 şeklinde

bulunmuştur. Tüm analizler değerlendirildiğinde elde edilen verilerin önerilen molekül yapısı doğruladığı görülmektedir.



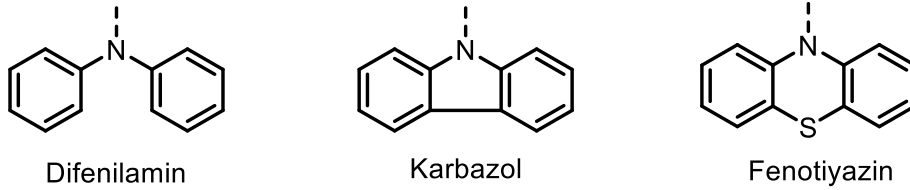
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Çalışmanın başında planlandığı gibi, boya duyarlaştırıcı güneş hücrelerinde kullanılmak üzere donör olarak dimetilamino ve etoksi grupları, elektron taşıyıcı kojüğe π - köprüsü olarak tiyofen ünitesine sahip 2,4,6-triarilpiridin grubu ve akseptör olarak siyanoakrilik asit ya da metilenmalononitril grubu bulunduran donör- π -akseptör (D- π -A) yapısına sahip boyalar (**DC6** ve **DC7**) sentezlenmiştir. Bilindiği gibi bir boyanın BDGH’lerde verimli bir şekilde çalışabilmesi için görünür bölgede güçlü bir şekilde absorpsiyon vermesi çok önemlidir. Elde edilen boyaların sahip oldukları renkler göz önüne alındığında BDGH’lerde kullanılabilecek yapıda oldukları görülmektedir. Geleneksel bir duyarlaştırıcının genel olarak D- π -A yapısına sahip olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte son zamanlarda araştırmacılar D- π -A yapısına sahip boyaların iskeletine bir yardımcı akseptör grubu ekleyerek D-A- π -A veya D- π -A- π -A yapısına sahip yeni boyalar elde etmişlerdir. Yardımcı akseptörün yapıya eklenmesi konjugasyonun uzamasına, absorpsiyon yapılan bölgenin genişlemesine, duyarlaştırıcının spektral cevabının ve kararlılığının artmasına yardımcı olur. Bu yardımcı akseptörler genel olarak; benzotiyadiazol, benzotriazol ya da kinoksalin gibi (Şekil 6.1) düşük bant aralığına sahip gruplardır (Sevindik ve ark., 2023). Çalışmada sentezlenen bileşikler göz önüne alındığında, yapılarına söz konusu gruplar eklenerek daha gelişmiş yeni moleküller tasarlanabilir. Bu bileşikler ile üretilecek BDGH’lerin daha iyi fotovoltatik performans vermesi beklenebilir. Bu bilgiler ışığında sentezi gerçekleştirilen D- π -A yapısına sahip bileşiklere (**DC6** ve **DC7**) yardımcı akseptörler eklenerek çalışmanın kapsamı genişletilebilir.



Şekil 6.1. Bazı yardımcı akseptörlerin molekül yapıları

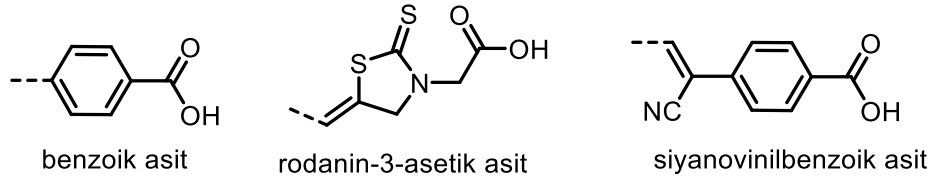
Sentezi gerçekleştiren nihai ürünler donör olarak; etoksi ve dimetilamino gruplarına sahiptir. Bir duyarlaştırıcının fotovoltaiik performansını etkileyen unsurlardan birisi de elektron verici donör grubunun kuvveti ve kararlılığıdır. Difenilamin, karbazol ve fenotiyazin gruplarının (şekil 6.2) etkili donörler olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Arslan, 2023). Bu sebeple daha verimli BDGH'ler elde edebilmek için sentezlenen 2,4,6-triarilpiridin bileşikleri yapılarında söz konusu donörler olacak şekilde dizayn edilebilir.



şekil 6.2. Bazı donörlerin moleköl yapıları

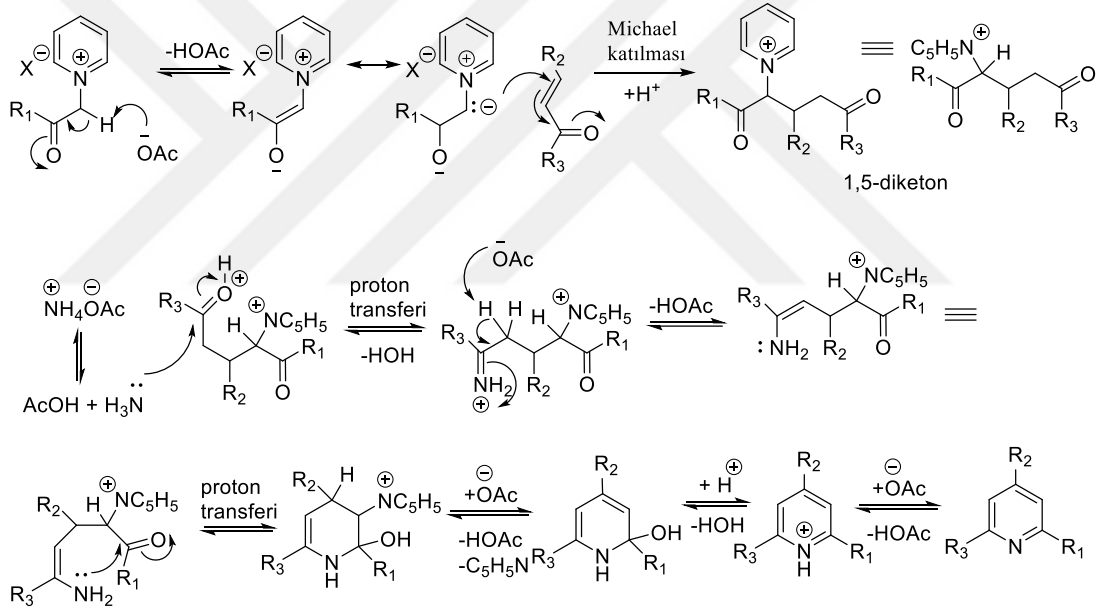
Organik bir boyada en sık karşılaşılan problemlerden birisi agregasyondur (topaklanma). Bu durum, söz konusu boya ile elde edilecek BDGH'nin performansının büyük ölçüde düşmesine sebep olur. Agregasyonun başlıca nedenlerinden birisi, daha etkili ışık hasadı elde edebilmek için organik boyanın konjügasyonunun uzatılmasıdır. Bu olay yapıdaki aromatik grupların artmasıyla π - π etkileşiminin daha fazla oluşması halinde meydana gelebilir. Bu durumu engelleyebilmenin yollarından birisi donör kısımlarını hacimli alkoksi gruplarıyla modifiye etmektir. Bu şekilde boyanın çözünürlüğü artırılarak agregasyon nispeten engellenebilir (Öztürk ve ark., 2024).

Boyanın akseptör kısmı uyarılan elektronları üzerine çekerek yarıiletken metal oksite aktarılmasını sağlar. Genellikle akseptör olarak karboksil grubu içeren bileşikler kullanılmaktadır. Bunun sebebi karboksil grubunun yarı iletkendeki titanyum atomlarıyla etkileşerek kuvvetli ester bağı oluşturması ve elektron aktarımının bu şekilde daha iyi olmasıdır (Sivanadanam ve ark., 2018). Bu şekilde daha etkili bir elektron enjeksiyonu gerçekleşmiş olur. Bu çalışmada akseptör grubu olarak siyanoakrilik asit ve metilenmalonnitril grupları kullanılmıştır. Çalışmanın kapsamını genişletebilmek için yukarıdaki bilgiler ışığında benzoik asit, rodanin-3-asetik asit, siyanovinil benzoik asit gibi (şekil 6.3) karboksil grubu içeren başka akseptörlerin kullanılması da söz konusu boyalardan elde edilecek BDGH'lerin fotovoltaiik performansı daha da iyileştirebilir.



Şekil 6.3. Bazı akseptörlerin molekül yapıları

Bu çalışmada, beşi ara bileşik (**DC1**, **DC2**, **DC3**, **DC4** ve **DC5**) ikisi nihai ürün (**DC6** ve **DC7**) olmak üzere yedi bileşik sentezlenmiştir. Literatür incelendiğinde bileşiklerin dördünün (**DC4**, **DC5**, **DC6** ve **DC7**) ilk kez sentezlendiği görülmektedir. Ayrıca D- π -A yapısına sahip 2,4,6-triarilpiridin türevlerinin senteziyle ilgili çalışma bulunmamaktadır. Başlangıç bileşiklerinin çeşitliliği artırılarak çalışmanın kapsamı genişletilebilir. Bu sayede BDGH'lerde duyarlaştırıcı olabilecek yeni bileşikler literatüre kazandırılabilir.



Şekil 6.4. Kröhnke piridin sentezinin mekanizması

2,4,6-triarilpiridin türevlerini sentezlemek için kullanılan Kröhnke piridin sentezinin önerilen reaksiyon mekanizması Şekil 6.4'te verilmektedir. Kröhnke piridin sentezinin mekanizması, α -piridinyum metil keton tuzunun enol formuna getirilmesiyle başlar. Ardından bu türün, α,β -doymamış keton (şalkon) bileşiğine 1,4-katılmasıyla (Michael katılması) devam eder ve hemen 1,5-dikarbonil bileşiğine tautomerleşir. Bu bileşik, amonyak eklenmesi ve ardından dehidrasyon ile imin ara ürününe dönüşür. İmin ara ürününden proton uzaklaştırılarak enamin oluşur ve amin kısmı karbonil grubu ile molekül için halkalaşma vermek üzere etkileşir. Daha sonra piridinyum katyonu uzaklaştırılarak hidroksi-dienamin oluşur. Son olarak bu ara

ürünün su kaybı yoluyla aromatikleşmesi sonucu istenen heterosiklik piridin bileşği meydana gelir.



KAYNAKLAR

- Abdelwahab, G. A., Ismail, M. A., Fadda, A. A., & Elmorsy, M. R. (2023). Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using innovative bithienylnicotinonitrile-based organic dyes. *Optical Materials*, 142, 114031. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114031>.
- Adib, M., Tahermansouri, H., Koloogani, S. A., Mohammadi, B., Bijanzadeh, H. R. (2006). Kröhnke pyridines: an efficient solvent-free synthesis of 2, 4, 6-triarylpyridines. *Tetrahedron letters*, 47(33), 5957-5960. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.01.162>.
- Albratty, M., Alhazmi, H. A. (2022). Novel pyridine and pyrimidine derivatives as promising anticancer agents: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(6), 103846. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103846>.
- Almenningen, D. M., Hansen, H. E., Buene, A. F., Hoff, B. H., Gautun, O. R. (2022). Effect of seven different terthiophene π -spacers on dye performance in dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 207, 110700. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110700>.
- Arka, G. N., Prasad, S. B., & Singh, S. (2021). Comprehensive study on dye sensitized solar cell in subsystem level to excel performance potential: A review. *Solar Energy*, 226, 192-213. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.08.037>.
- 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>
- 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. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 404, 112936. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112936>.
- Arslan, B. S. (2023). Effect of electron donor groups on the performance of benzothiadiazole dyes with simple structures for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 115392. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115392>.
- Astruc, D. (2011). The 2010 Chemistry Nobel Prize to RF Heck, E. Negishi, and A. Suzuki for palladium-catalyzed cross-coupling reactions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(5), 1811-1814. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4555-1>.
- Azzam, R. A., Elsayed, R. E., & Elgemeie, G. H. (2020). Design and synthesis of a new class of pyridine-based N-sulfonamides exhibiting antiviral, antimicrobial, and enzyme inhibition characteristics. *ACS Omega*, 5(40), 26182-26194. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03773>.

- Ben Halima, T., Zhang, W., Yalaoui, I., Hong, X., Yang, Y. F., Houk, K. N., & Newman, S. G. (2017). Palladium-catalyzed Suzuki–Miyaura coupling of aryl esters. *Journal of the American Chemical Society*, 139(3), 1311-1318. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12329>.
- Bilavendran, J. D., Manikandan, A., Thangarasu, P., & Sivakumar, K. (2020). Synthesis and discovery of pyrazolo-pyridine analogs as inflammation medications through pro-and anti-inflammatory cytokine and COX-2 inhibition assessments. *Bioorganic Chemistry*, 94, 103484. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103484>.
- Britel, O., Fitri, A., Benjelloun, A. T., Slimi, A., Benzakour, M., & Mcharfi, M. (2022). Theoretical investigation of the influence of π -spacer on photovoltaic performances in carbazole-based dyes for dye-sensitized solar cells applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 428, 113870. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113870>.
- Calori, I. R., Gusmão, L. A., & Tedesco, A. C. (2021). B6 vitamers as generators and scavengers of reactive oxygen species. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 7, 100041. <https://doi.org/10.1016/j.jpap.2021.100041>.
- Chand, T., & Savitri, B. (2016). Vitamin B3, niacin. *Industrial Biotechnology of Vitamins, Biopigments, and Antioxidants*, 41-65. <https://doi.org/10.1002/9783527681754.ch3>.
- Chaurasia, S., & Lin, J. T. (2016). Metal-free sensitizers for dye-sensitized solar cells. *The Chemical Record*, 16(3), 1311-1336. <https://doi.org/10.1002/tcr.201500288>.
- Chavan, V. P., Sonawane, S. A., Shingare, M. S., Karale, B. K. (2006). Synthesis, characterization, and biological activities of some 3, 5, 6-trichloropyridine derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 42, 625-630. <https://doi.org/10.1007/s10593-006-0137-8>.
- Chung, M. H., Park, B. R., Choi, E. J., Choi, Y. J., Lee, C., Hong, J., & Moon, J. W. (2020). Performance level criteria for semi-transparent photovoltaic windows based on dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 217, 110683. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110683>.
- Du, C. F., Jiang, L., Sun, L., Huang, N. Y., Deng, W. Q. (2015). AD- π -A- π -A type dye for highly efficient dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 5(47), 37574-37580. <https://doi.org/10.1039/C5RA05287D>.
- El-Hawash, S. A., Abdel Wahab, A. E., El-Demellawy, M. A. (2006). Cyanoacetic acid hydrazones of 3-(and 4-) Acetylpyridine and some derived ring systems as potential antitumor and anti-HCV agents. *Archiv der Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical and Medicinal Chemistry*, 339(1), 14-23. <https://doi.org/10.1002/ardp.200500161>.
- Farhang, M., Akbarzadeh, A. R., Rabbani, M., Ghadiri, A. M. (2022). A retrospective-prospective review of Suzuki–Miyaura reaction: From cross-coupling reaction to pharmaceutical industry applications. *Polyhedron*, 116124. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116124>.

- Fernandes, S. S., Castro, M. C. R., Mesquita, I., Andrade, L., Mendes, A., Raposo, M. M. M. (2017). Synthesis and characterization of novel thieno [3, 2-b] thiophene based metal-free organic dyes with different heteroaromatic donor moieties as sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 136, 46-53. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.020>.
- Gong, J., Liang, J., Sumathy, K. (2012). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5848-60. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.044>.
- Grobelny, A., Shen, Z., Eickemeyer, F. T., Antarksa, N. F., Zapotoczny, S., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M. (2023). A Molecularly Tailored Photosensitizer with an Efficiency of 13.2% for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, 35(5), 2207785. <https://doi.org/10.1002/adma.202207785>.
- Hosseinnezhad, M., Gharanjig, K., Yazdi, M. K., Zarrintaj, P., Moradian, S., Saeb, M. R., & Stadler, F. J. (2020). Dye-sensitized solar cells based on natural photosensitizers: A green view from Iran. *Journal of Alloys and Compounds*, 828, 154329. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154329>.
- Hrubša, M., Siatka, T., Nejmanová, I., Vopršalová, M., Kujovská Krčmová, L., Matoušová, K., & Oemonom. (2022). Biological properties of vitamins of the B-complex, part 1: Vitamins B1, B2, B3, and B5. *Nutrients*, 14(3), 484. <https://doi.org/10.3390/nu14030484>.
- Ikeuchi, T., Nomoto, H., Masaki, N., Griffith, M. J., Mori, S., & Kimura, M. (2014). Molecular engineering of zinc phthalocyanine sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 50(16), 1941-1943. <https://doi.org/10.1039/C3CC47714B>.
- Ince, M., Yum, J. H., Kim, Y., Mathew, S., Grätzel, M., Torres, T., & Nazeeruddin, M. K. (2014). Molecular engineering of phthalocyanine sensitizers for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 17166-17170. <https://doi.org/10.1021/jp502447y>.
- Jie, J., Xu, Q., Yang, G., Feng, Y., Zhang, B. (2020). Porphyrin sensitizers involving a fluorine-substituted benzothiadiazole as auxiliary acceptor and thiophene as π bridge for use in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Dyes and Pigments*, 174, 107984. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107984>.
- Joly, D., Pellejà, L., Narbey, S., Oswald, F., Chiron, J., Clifford, J. N., Palomares, E., Demadrille, R. (2014). A robust organic dye for dye sensitized solar cells based on iodine/iodide electrolytes combining high efficiency and outstanding stability. *Scientific reports*, 4(1), 4033. <https://doi.org/10.1038/srep04033>.
- Kadayat, T. M., Park, C., Jun, K. Y., Magar, T. B. T., Bist, G., Yoo, H. Y., Kwon, Y., Lee, E. S. (2015). Design and synthesis of novel 2, 4-diaryl-5H-indeno [1, 2-b] pyridine derivatives, and their evaluation of topoisomerase inhibitory activity and cytotoxicity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 23(1), 160-173. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.11.010>.

- Kaddouri, Y., Abrigach, F., Yousfi, E. B., El Kodadi, M., & Touzani, R. (2020). New thiazole, pyridine and pyrazole derivatives as antioxidant candidates: synthesis, DFT calculations and molecular docking study. *Heliyon*, 6(1). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03185>.
- Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Otsuka, T., Kyomen, T., Unno, M., Hanaya, M. (2014). An achievement of over 12 percent efficiency in an organic dye-sensitized solar cell. *Chemical Communications*, 50(48), 6379-6381. <https://doi.org/10.1039/C4CC02192D>.
- Karlsson, O. (1981). Bromination of some heteroaromatic acyl compounds with aqueous bromine/sodium acetate. *Synthetic Communications*, 11(1), 29-34. <http://dx.doi.org/10.1080/00397918108064279>.
- Khidre, R. E., Radini, I. A. M. (2021). Design, synthesis and docking studies of novel thiazole derivatives incorporating pyridine moiety and assessment as antimicrobial agents. *Scientific reports*, 11(1), 7846. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86424-7>.
- Kim, J. H., Kim, D. H., So, J. H., & Koo, H. J. (2021). Toward eco-friendly dye-sensitized solar cells (DSSCs): Natural dyes and aqueous electrolytes. *Energies*, 15(1), 219. <https://doi.org/10.3390/en15010219>.
- Kitamura, Y., Sako, S., Tsutsui, A., Monguchi, Y., Maegawa, T., Kitade, Y., & Sajiki, H. (2010). Ligand-Free and Heterogeneous Palladium on Carbon-Catalyzed Hetero-Suzuki-Miyaura Cross-Coupling. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 352(4), 718-730. <https://doi.org/10.1002/adsc.200900638>.
- Köse, D. A., Zumreoglu-Karan, B., Sahin, O., & Büyükgüngör, O. (2014). Boric acid complexes with thiamine (vitamin B1) and pyridoxine (vitamin B6). *Inorganica Chimica Acta*, 413, 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.12.045>.
- Krause, M., Kourkoulos, D., González-Abradelo, D., Meerholz, K., Strassert, C. A., Klein, A. (2017). Luminescent PtII Complexes of Tridentate Cyclometalating 2, 5-Bis (aryl)-pyridine Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(44), 5215-5223. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700792>.
- Lee, D. H., Lee, M. J., Song, H. M., Song, B. J., Seo, K. D., Pastore, M., & Kim, H. K. (2011). Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores based on π -extended benzothiadiazole for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 91(2), 192-198. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.03.015>.
- Li, H., Fang, M., Tang, R., Hou, Y., Liao, Q., Mei, A., Han, H., Li, Q., 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(42), 16403-16409. <https://doi.org/10.1039/C6TA07655F>.
- Mahernia, S., Adib, M., Mahdavi, M., Nosrati, M. (2014). A solvent-free reaction between acetophenone oximes and epoxy styrenes: an efficient synthesis of 2, 4, 6-triarylpyridines under neutral conditions. *Tetrahedron Letters*, 55(29), 3844-3846. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.04.003>.

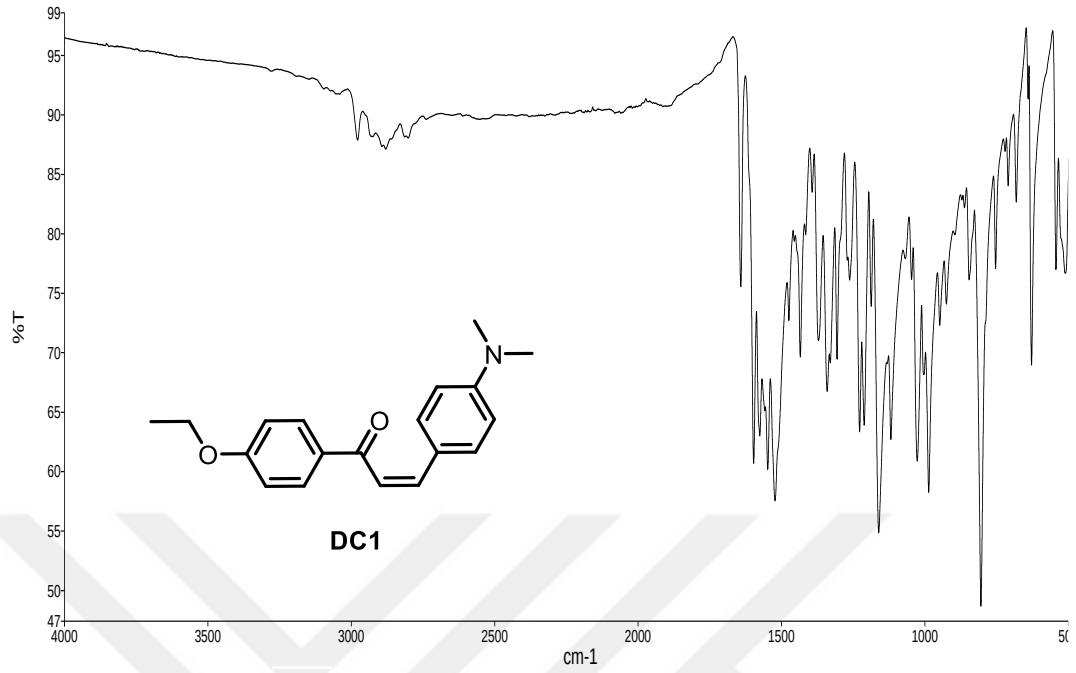
- Marinescu, M., & Popa, C. V. (2022). Pyridine compounds with antimicrobial and antiviral activities. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(10), 5659. <https://doi.org/10.3390/ijms23105659>.
- Morak-Młodawska, B., Jeleń, M., & Pluta, K. (2021). Phenothiazines modified with the pyridine ring as promising anticancer agents. *Life*, 11(3), 206. <https://doi.org/10.3390/life11030206>.
- Mozaffari, S., Nateghi, M. R., Zarandi, M. B. (2017). An overview of the Challenges in the commercialization of dye sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 675-686. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.096>.
- Nagarajan, B., Kushwaha, S., Elumalai, R., Mandal, S., Ramanujam, K., Raghavachari, D. (2017). Novel ethynyl-pyrene substituted phenothiazine based metal free organic dyes in DSSC with 12% conversion efficiency. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(21), 10289-10300. <https://doi.org/10.1039/C7TA01744H>.
- Narayan Acharya, B., Thavaselvam, D., Parshad Kaushik, M. (2008). Synthesis and antimalarial evaluation of novel pyridine quinoline hybrids. *Medicinal Chemistry Research*, 17, 487-494. <https://doi.org/10.1007/s00044-008-9092-5>.
- Nazeeruddin, M. K., Baranoff, E., Grätzel, M. (2011). Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar energy*, 85(6), 1172-1178. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.01.018>.
- Nigade, G., Chavan, P., Deodhar, M. (2012). Synthesis and analgesic activity of new pyridine-based heterocyclic derivatives. *Medicinal Chemistry Research*, 21(1), 27-37. <https://doi.org/10.1007/s00044-010-9489-9>.
- Ooyama, Y., & Harima, Y. (2009). Molecular designs and syntheses of organic dyes for dye-sensitized solar cells. *European Journal of Organic Chemistry*, 2009(18), 2903-2934. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200900236>.
- Ooyama, Y., Inoue, S., Nagano, T., Kushimoto, K., Ohshita, J., Imae, I., Komaguchi, K., Harima, Y. (2011). Dye-sensitized solar cells based on donor-acceptor π -conjugated fluorescent dyes with a pyridine ring as an electron-withdrawing anchoring group. *Angewandte Chemie*, 123(32), 7567-7571. <https://doi.org/10.1002/ange.201102552>.
- O'regan, B. and Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 353(6346), 737-40. <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- Öztürk, N., Bekmez, M. G., Arslan, B. S., Bulut, E., Avcı, D., Şişman, İ., & Nebioğlu, M. (2024). Acridine-based metal-free organic dyes with various auxiliary acceptors for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 112061. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2024.112061>.
- Prajapat, K., Dhonde, M., Sahu, K., Bhojane, P., Murty, V. V. S., Shirage, P. M. (2023). The evolution of organic materials for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 100586. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2023.100586>.

- Samae, R., Surawatanawong, P., Eiamprasert, U., Pramjit, S., Saengdee, L., Tangboriboonrat, P., Kiatisevi, S. (2016). Effect of Thiophene Spacer Position in Carbazole-Based Dye-Sensitized Solar Cells on Photophysical, Electrochemical and Photovoltaic Properties. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016(21), 3536-3549. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201600353>.
- Scriven, E. F., Murugan, R. (2000). "Pyridine and pyridine derivatives". *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1625180919031809.a01.pub2>.
- Scriven, E. F. (Ed.). (2013). "Pyridines: from lab to production". Academic Press.
- Sevindik, S., Gezgin, M., Öztürk, N., Arslan, B. S., Avcı, D., Nebioğlu, M., Şişman, İ. (2023). Novel quinoline-based sensitizers coupled with diethylenetriamine as a new co-adsorbent to improve photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 111476. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111476>.
- Shafiq, N., Shahzad, N., Rida, F., Ahmad, Z., Nazir, H. A., Arshad, U., Ali, B. (2023). One-pot multicomponent synthesis of novel pyridine derivatives for antidiabetic and antiproliferative activities. *Future Medicinal Chemistry*, 15(12), 1069-1089. <https://doi.org/10.4155/fmc-2023-0132>.
- Sharma, G., Singh, V., Dolia, S. N., Jain, I. P., Jain, P. K., Lal, C. (2023). Present status of metal-free photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.179>.
- Shen, Z., Chen, J., Li, X., Li, X., Zhou, Y., Yu, Y., & Hua, J. (2016). Synthesis and photovoltaic properties of powerful electron-donating indeno [1, 2-b] thiophene-based green D–A– π –A sensitizers for dye-sensitized solar cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(6), 3518-3525. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00574>.
- Sivanadanam, J., Mukkamala, R., Mandal, S., Vedarajan, R., Matsumi, N., Aidhen, I. S., & Ramanujam, K. (2018). Exploring the role of the spacers and acceptors on the triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(9), 4691-4705. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.183>.
- Stalder, R., Xie, D., Islam, A., Han, L., Reynolds, J. R., & Schanze, K. S. (2014). Panchromatic donor–acceptor–donor conjugated oligomers for dye-sensitized solar cell applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(11), 8715-8722. <https://doi.org/10.1021/am501515s>.
- Teja, A. S., Srivastava, A., Satrughna, J. A. K., Tiwari, M. K., Kanwade, A., Yadav, S. C., & Shirage, P. M. (2023). Optimal processing methodology for futuristic natural dye-sensitized solar cells and novel applications. *Dyes and Pigments*, 210, 110997. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110997>.
- Thirumurugan, P., Mahalaxmi, S., Perumal, P. T. (2010). Synthesis and anti-inflammatory activity of 3-indolyl pyridine derivatives through one-pot multi component reaction. *Journal of Chemical Sciences*, 122, 819-832. <https://doi.org/10.1007/s12039-010-0070-3>.

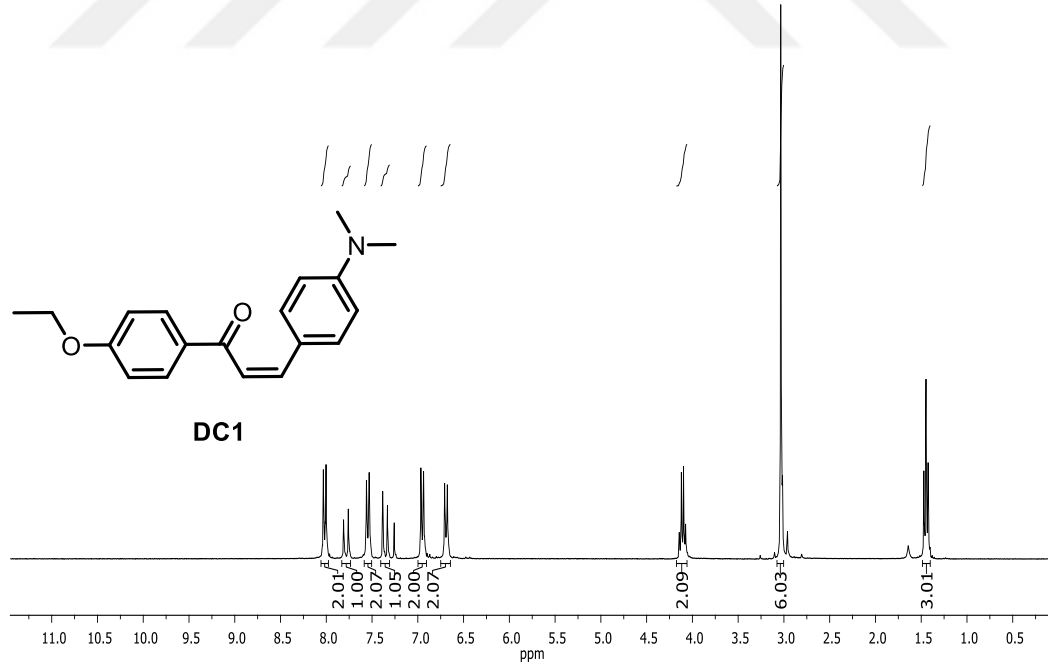
- Tian, H., Yang, X., Chen, R., Zhang, R., Hagfeldt, A., Sun, L. (2008). Effect of different dye baths and dye-structures on the performance of dye-sensitized solar cells based on triphenylamine dyes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(29), 11023-11033. <https://doi.org/10.1021/jp800953s>.
- Tsai, M. C., Wang, C. L., Chang, C. W., Hsu, C. W., Hsiao, Y. H., Liu, C. L., Wang, C. C., Lin, S. Y., 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(5), 1995-2003. <https://doi.org/10.1039/C7TA09322E>.
- Wang, M., Yang, Z., Song, Z., Wang, Q. (2015). Three-component one-pot synthesis of 2, 4, 6-triarylpyridines without catalyst and solvent. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 52(3), 907-910. <https://doi.org/10.1002/jhet.2132>.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., & Luo, G. (2015). Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 115(5), 2136-2173. <https://doi.org/10.1021/cr400675m>.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., Luo G., Lin Y., Xie Y. Wei, Y. (2017). Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 46(19), 5975-6023. <https://doi.org/10.1039/C6CS00752J>.
- Yao, Z., Zhang, M., Wu, H., Yang, L., Li, R., Wang, P. (2015). Donor/acceptor indenoperylene dye for highly efficient organic dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 137(11), 3799-3802. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01537>
- Yu, W., Goddard, C., Clearfield, E., Mills, C., Xiao, T., Guo, H., Morrey, J. D., Motter, N. E., Zhao, K., Block, T. M., Cuconati, A., Xu, X. (2011). Design, synthesis, and biological evaluation of triazolo-pyrimidine derivatives as novel inhibitors of hepatitis B virus surface antigen (HBsAg) secretion. *Journal of medicinal chemistry*, 54(16), 5660-5670. <https://doi.org/10.1021/jm200696v>.
- Zhang, X., Wang, Z., Xu, K., Feng, Y., Zhao, W., Xu, X., Yan, Y., Yi, W. (2016). HOTf-catalyzed sustainable one-pot synthesis of benzene and pyridine derivatives under solvent-free conditions. *Green Chemistry*, 18(8), 2313-2316. <https://doi.org/10.1039/c5gc02747k>.



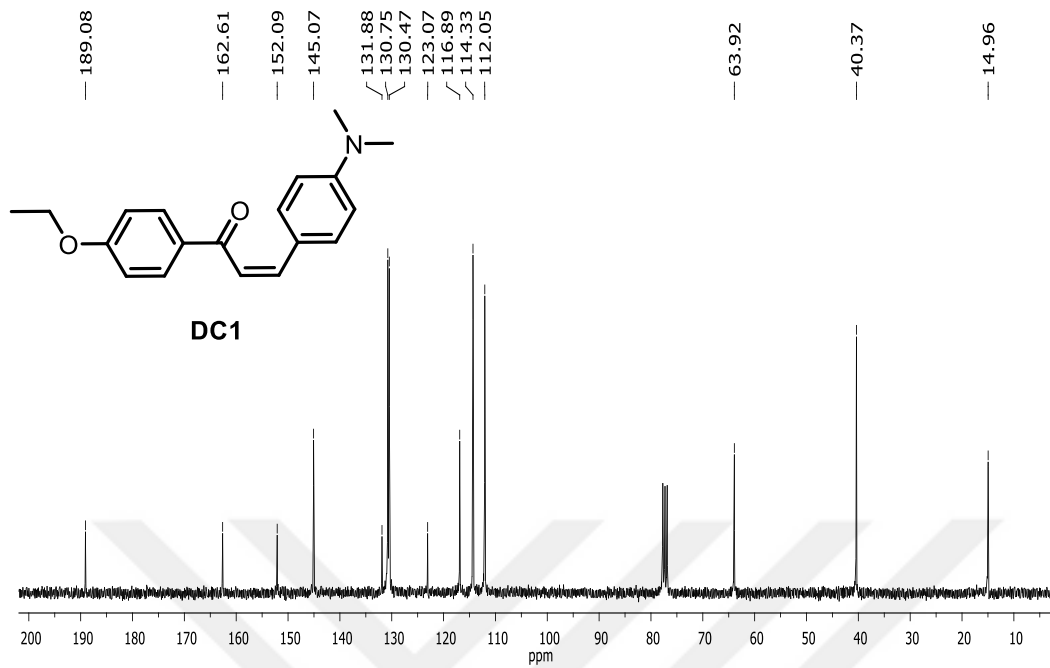
EKLER



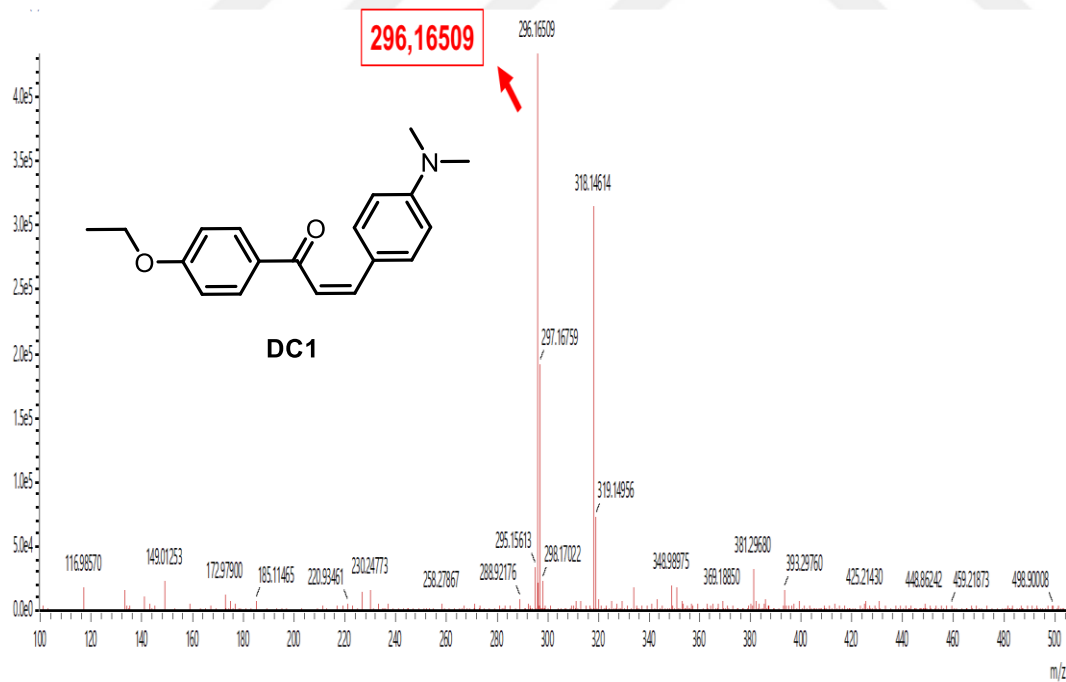
EK 1: DC1 bileşığının FT-IR spektrumu (cm^{-1})



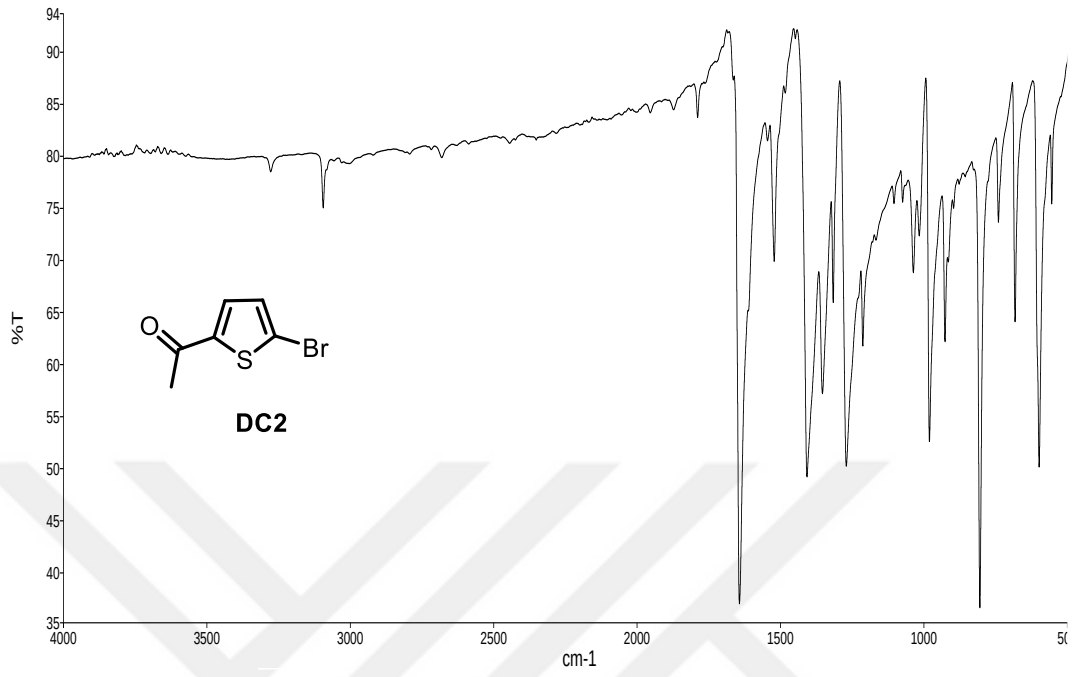
EK 2: DC1 bileşığının ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



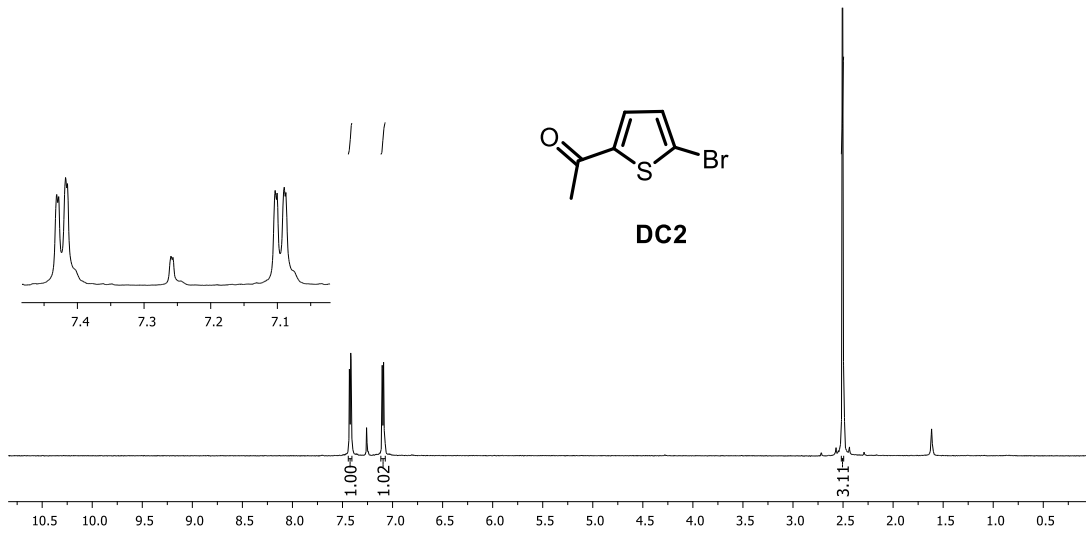
EK 3: DC1 bileşığının ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



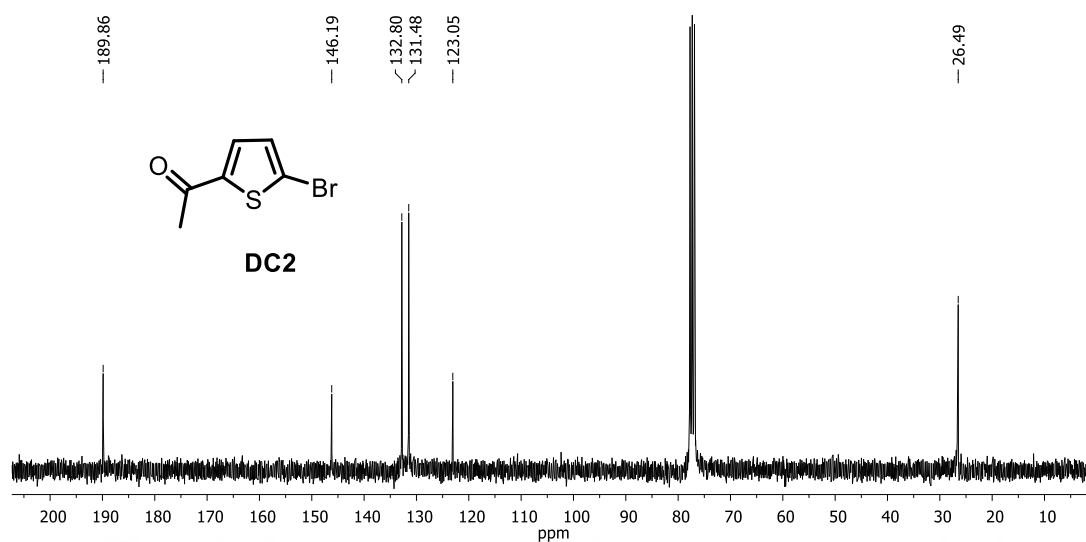
EK 4: DC1 bileşığının LC-MS spektrumu



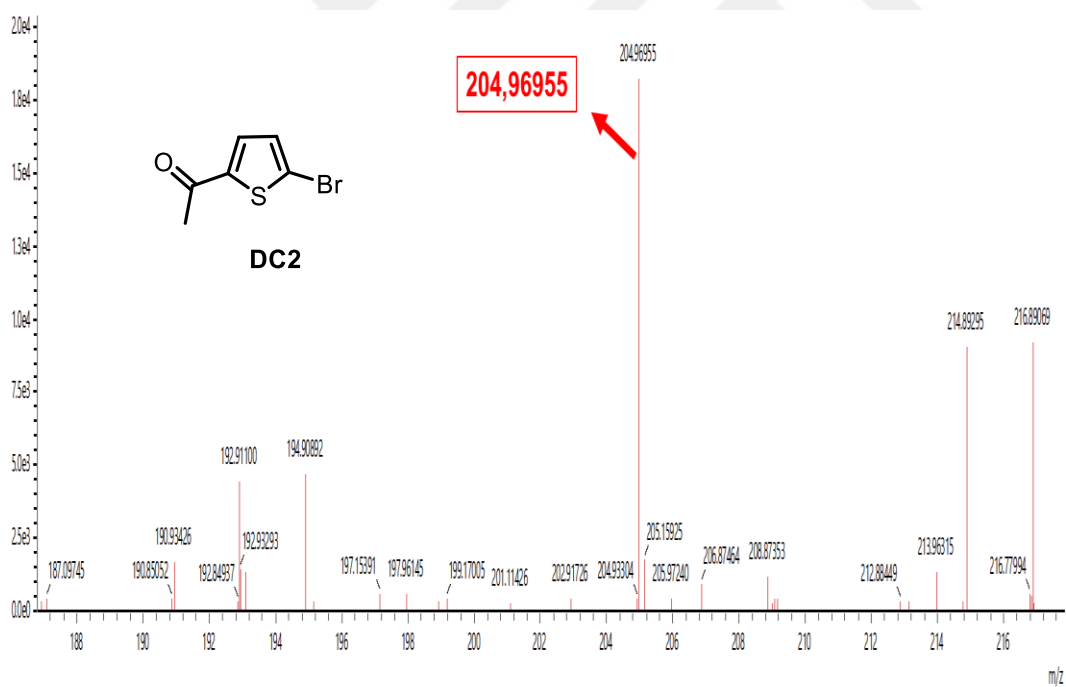
EK 5: DC2 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1})



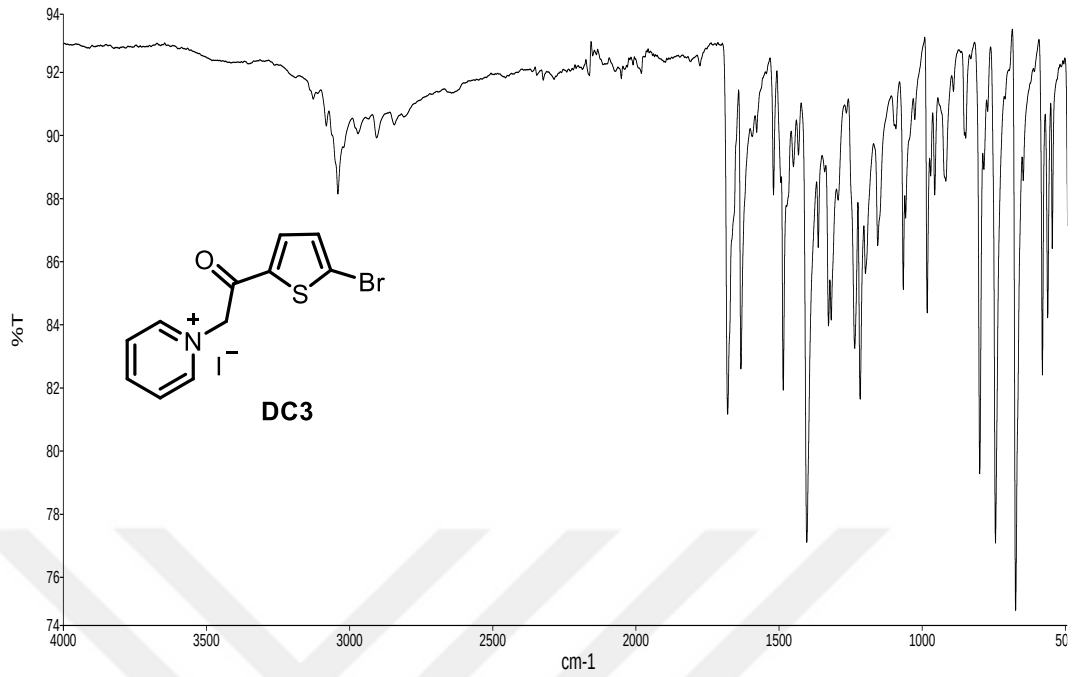
EK 6: DC2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



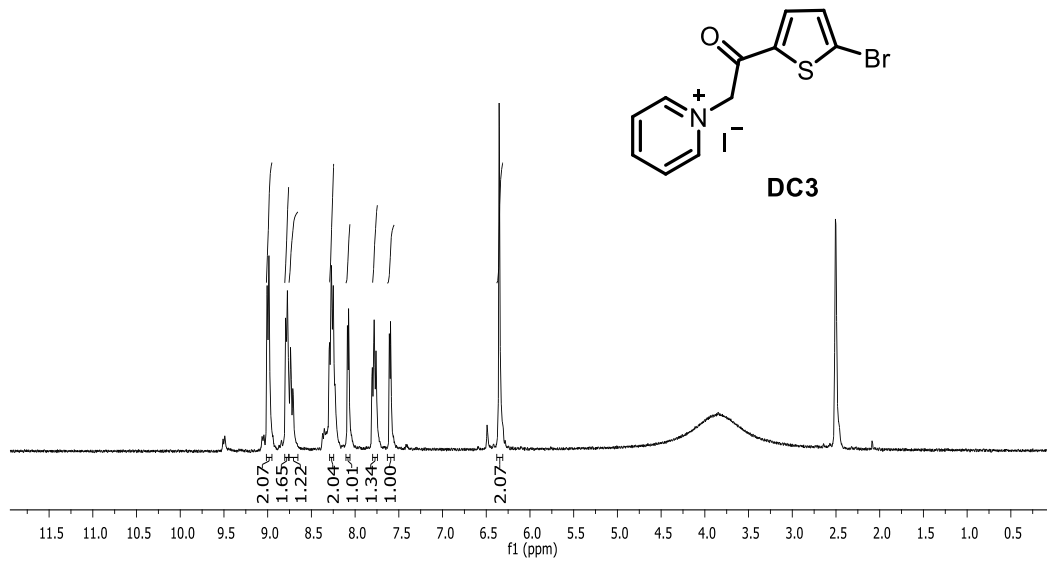
EK 7: DC2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)



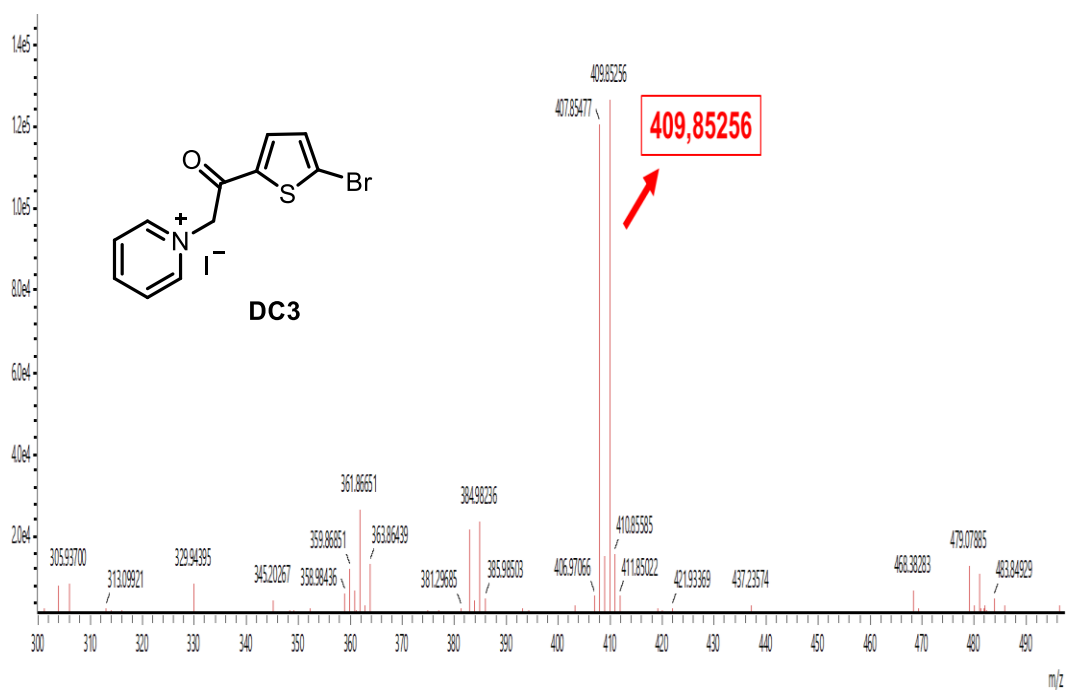
EK 8: DC2 bileşiğinin LC-MS spektrumu



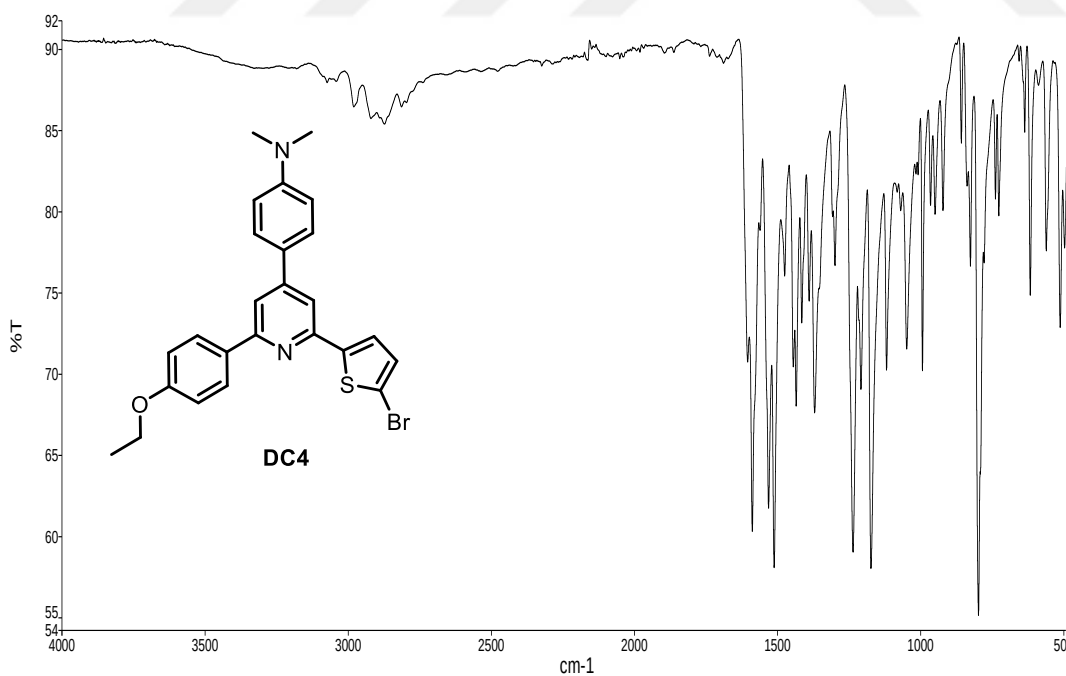
EK 9: DC3 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm⁻¹)



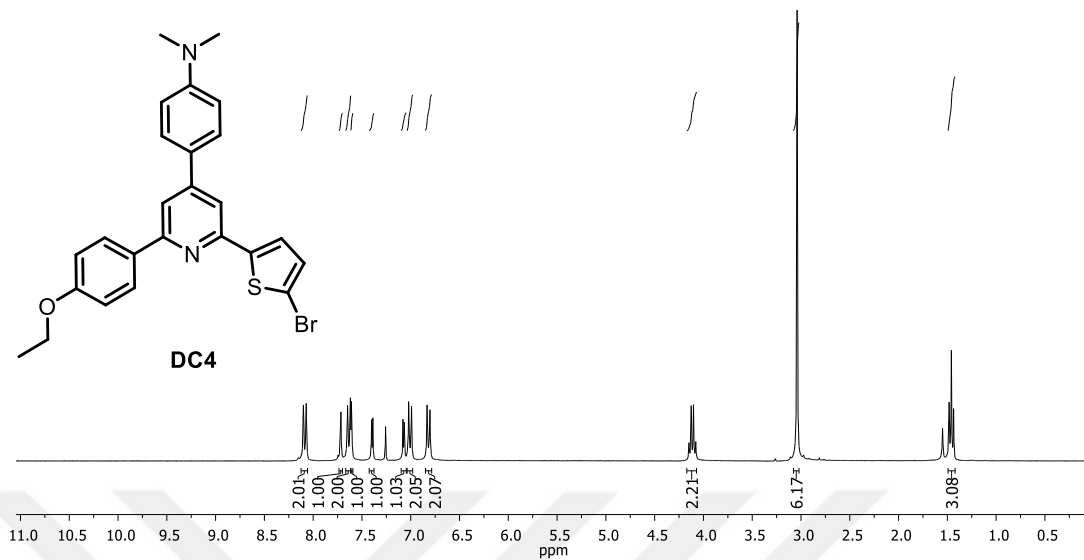
EK 10: DC3 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, DMSO-d₆)



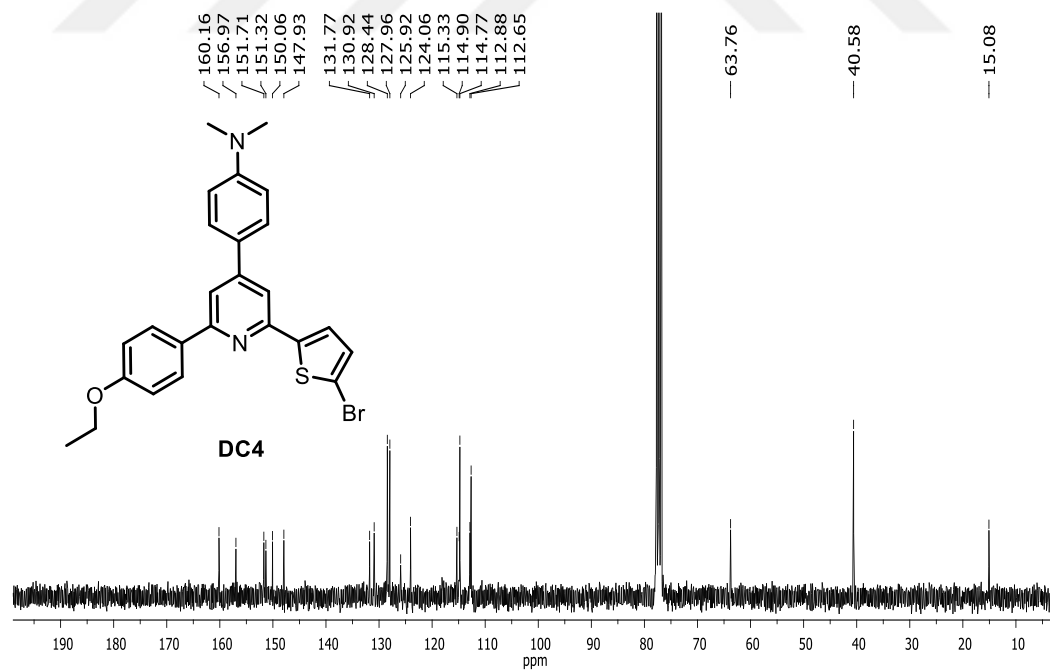
EK 11: 6 bileşiginin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



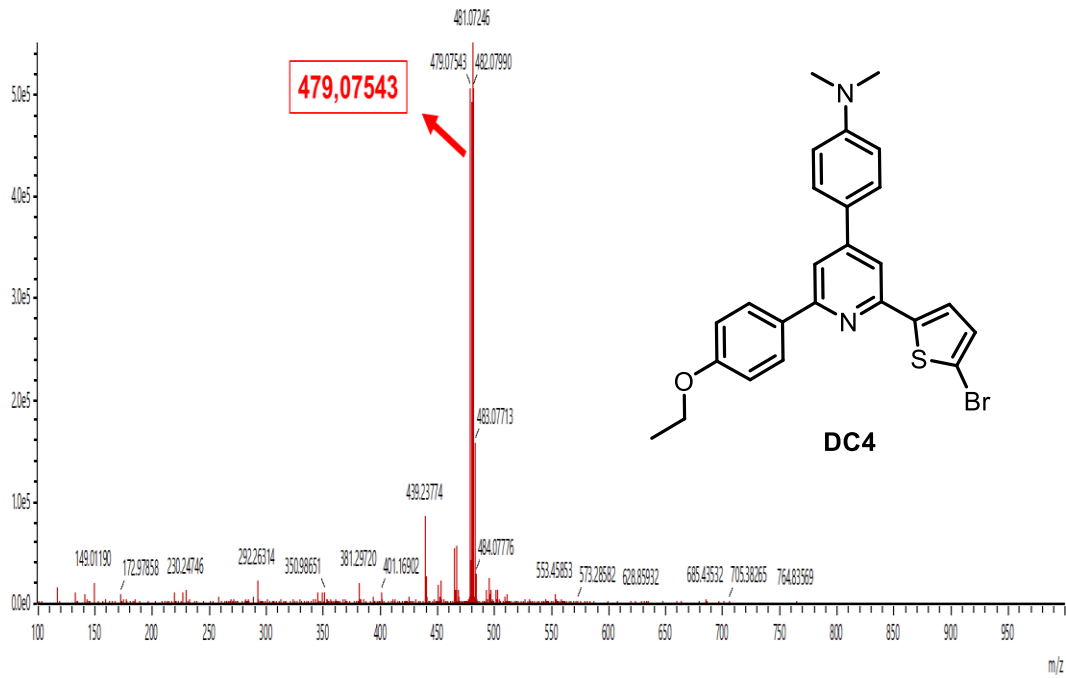
EK 12: DC4 bileşiginin FT-IR spektrumu (cm^{-1})



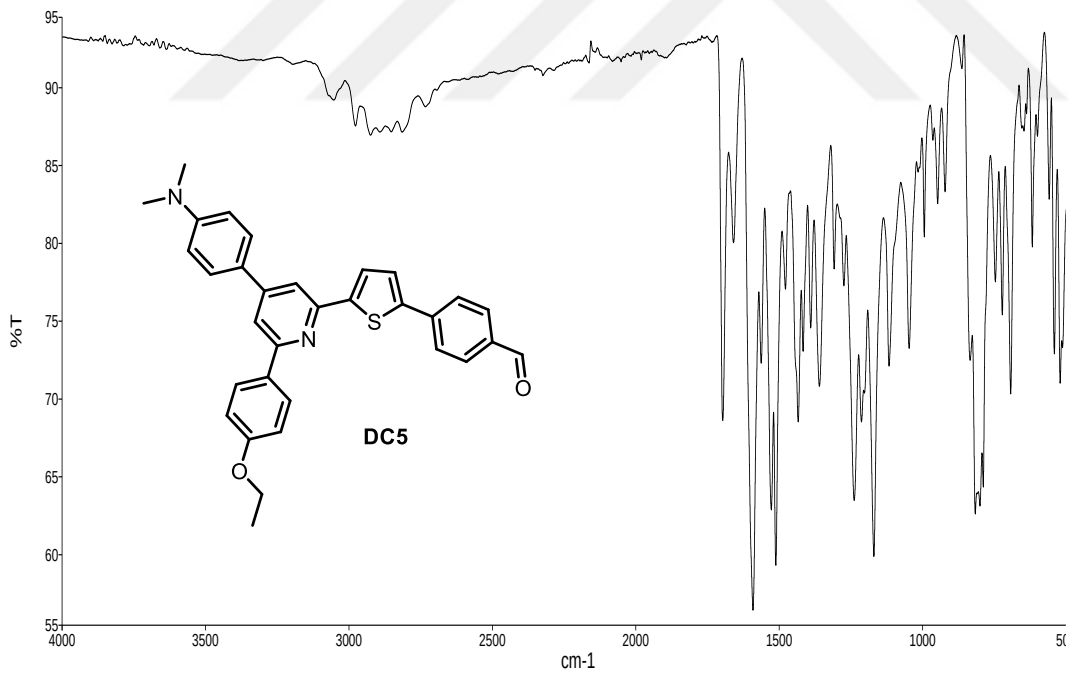
EK 13: DC4 bileşığının ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



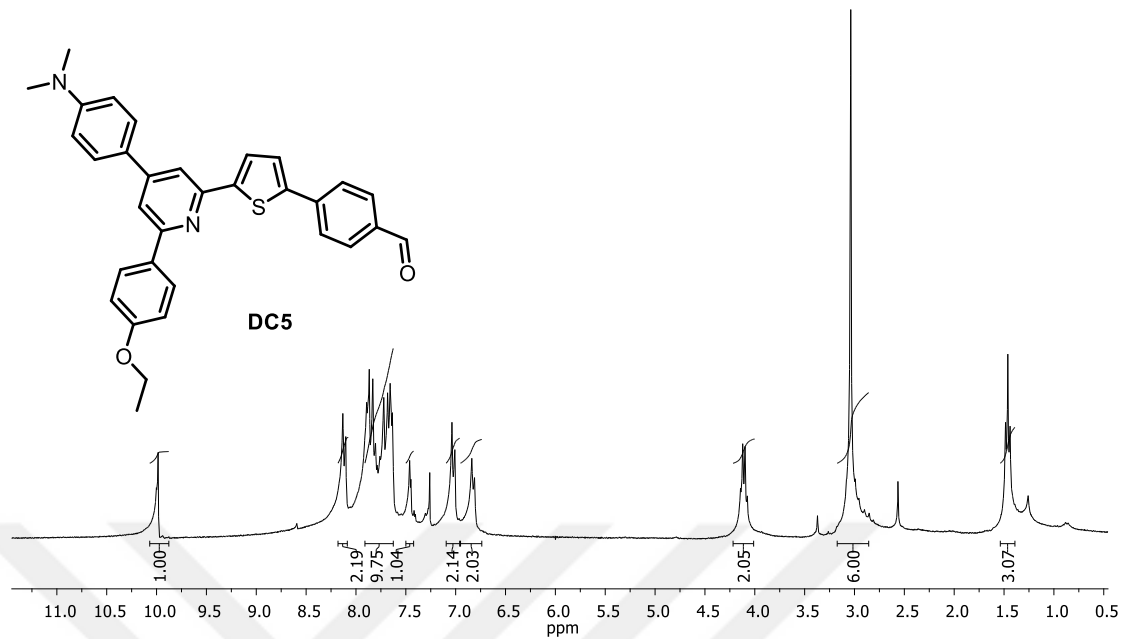
EK 14: DC4 bileşığının ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



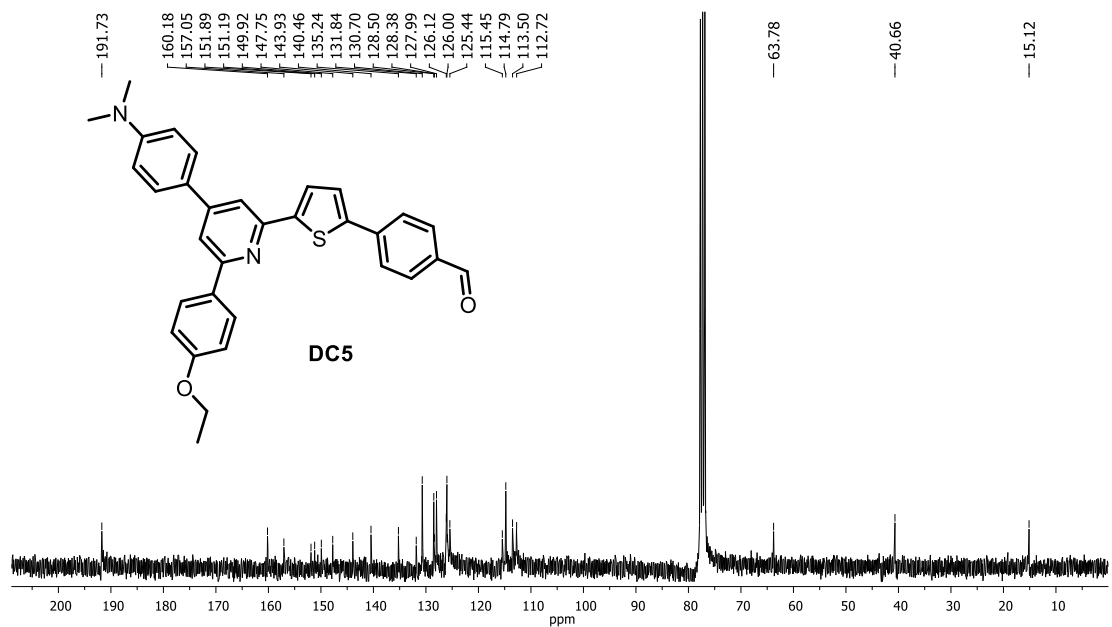
EK 15: DC4 bileşiğinin LC-MS spektrumu



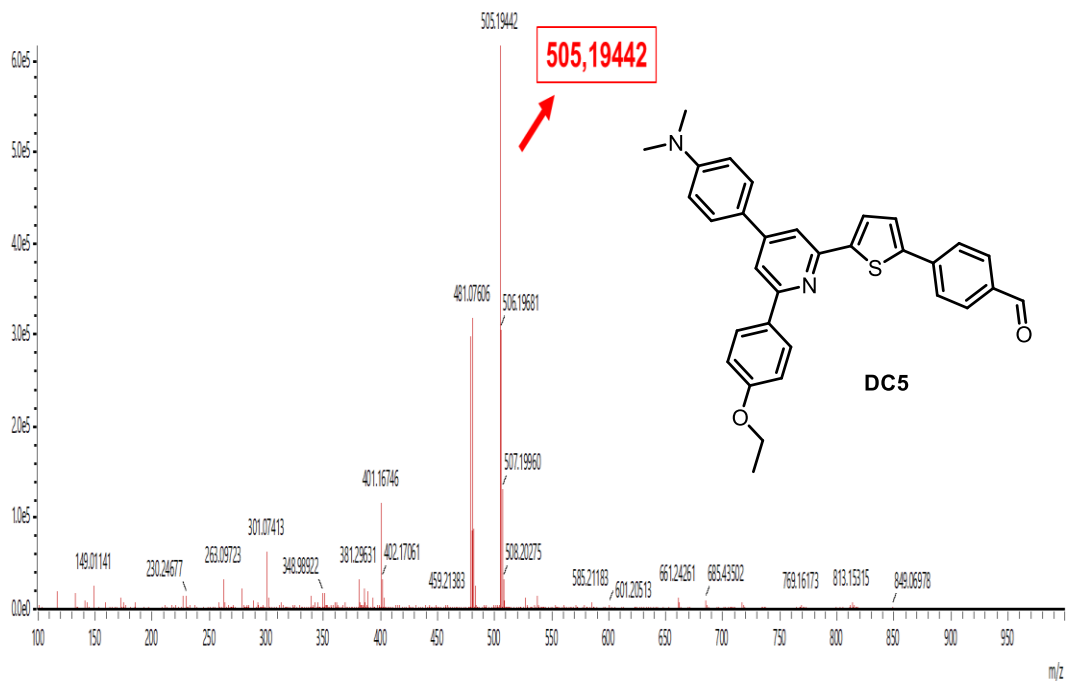
EK 16: DC5 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm⁻¹)



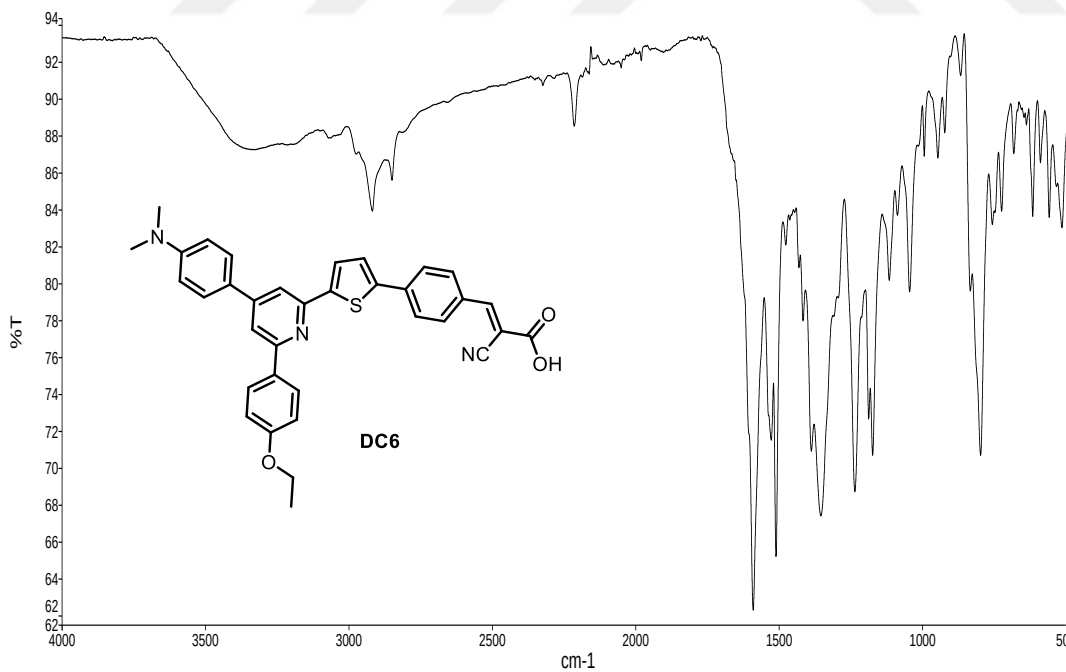
EK 17: DC5 bileşiminin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



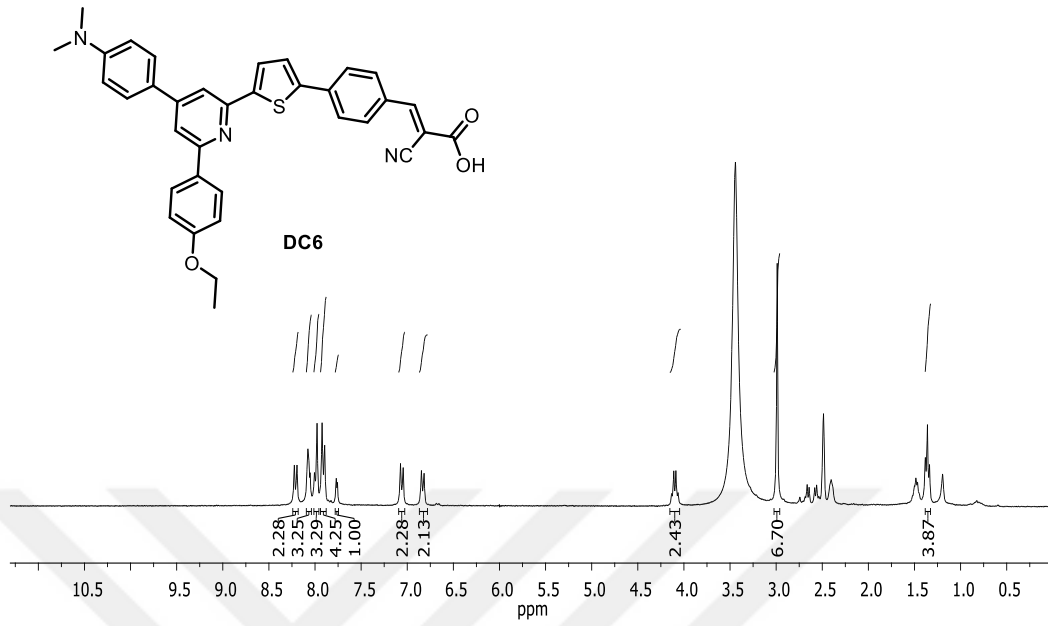
EK 18: DC5 bileşiminin ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



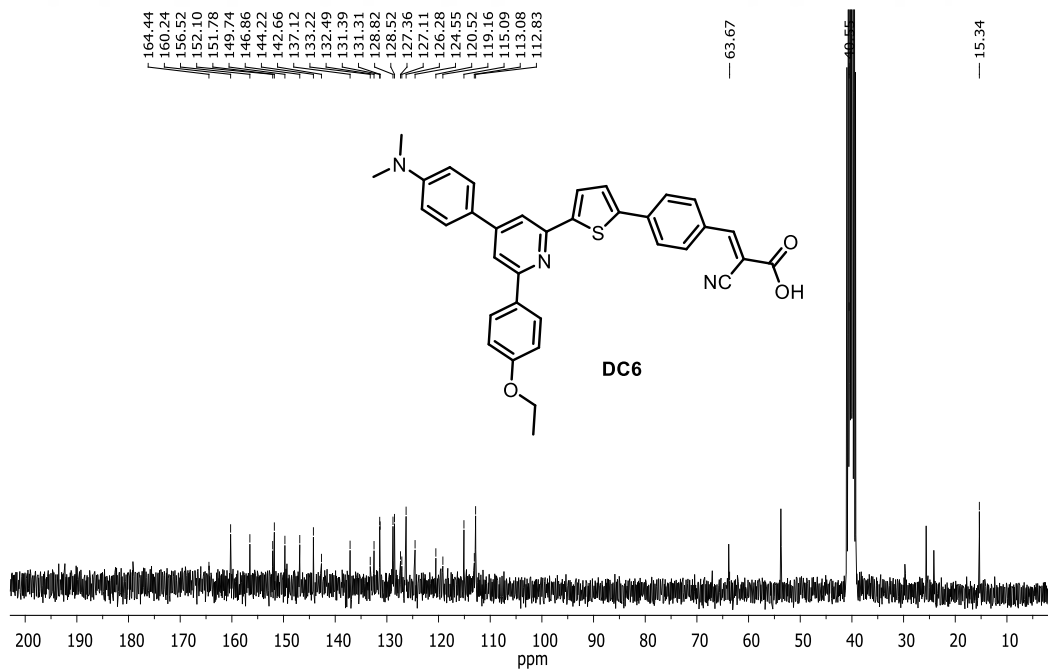
EK 19: DC5 bileşığının LC-MS spektrumu



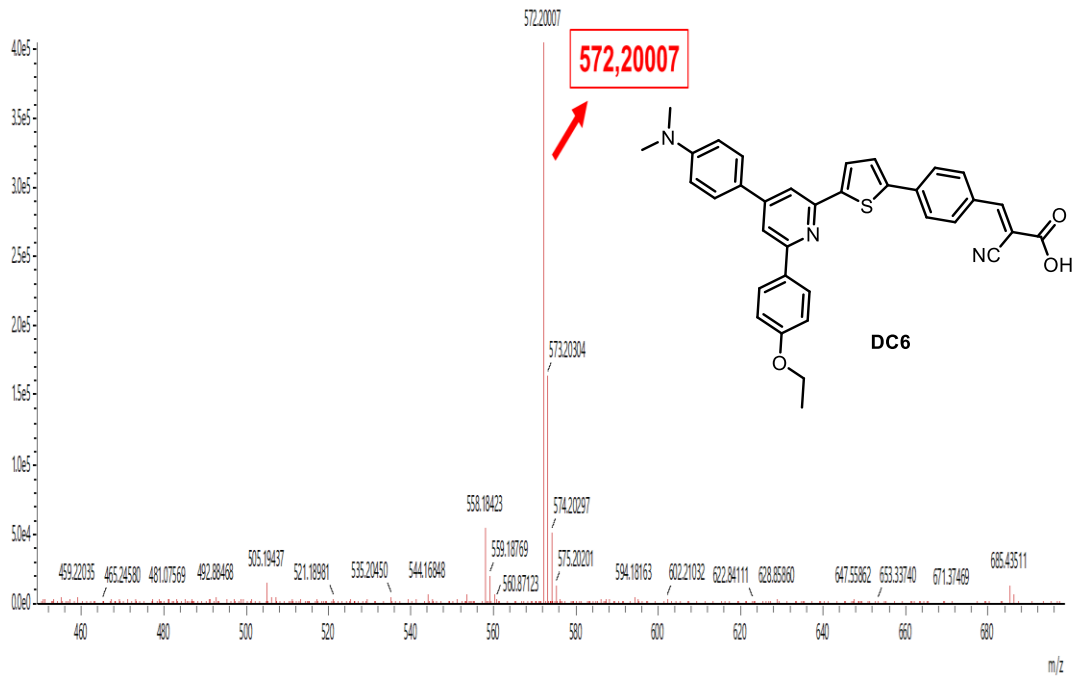
EK 20: DC6 bileşığının FT-IR spektrumu (cm⁻¹)



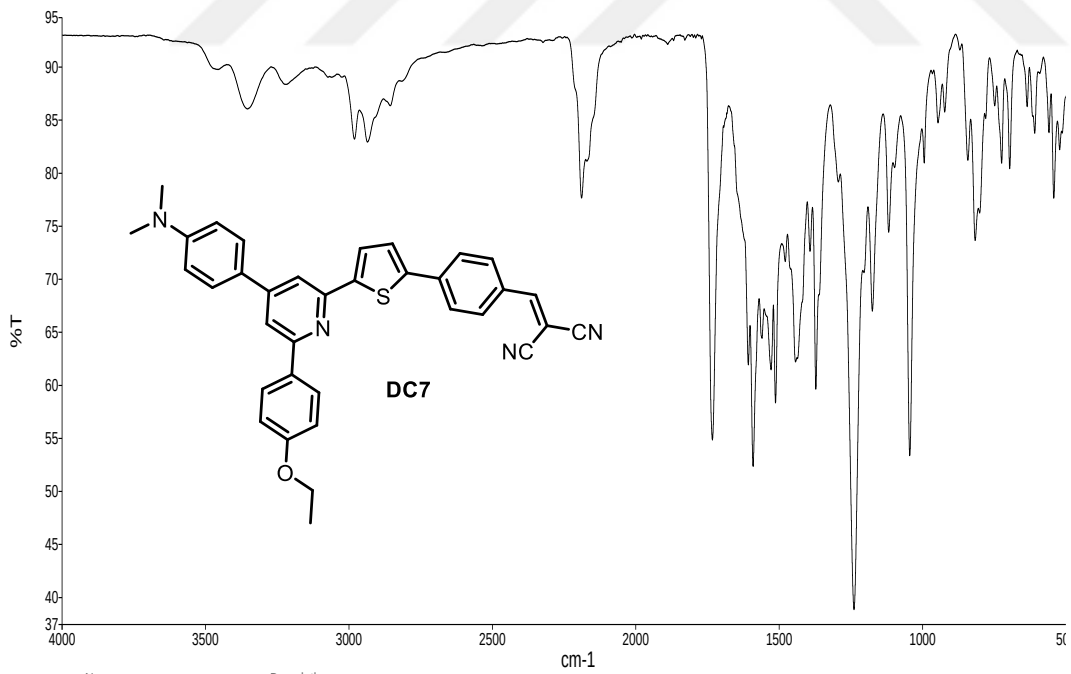
EK 21: DC6 bileşığının ¹H NMR spektrumu (300 MHz, DMSO-d₆)



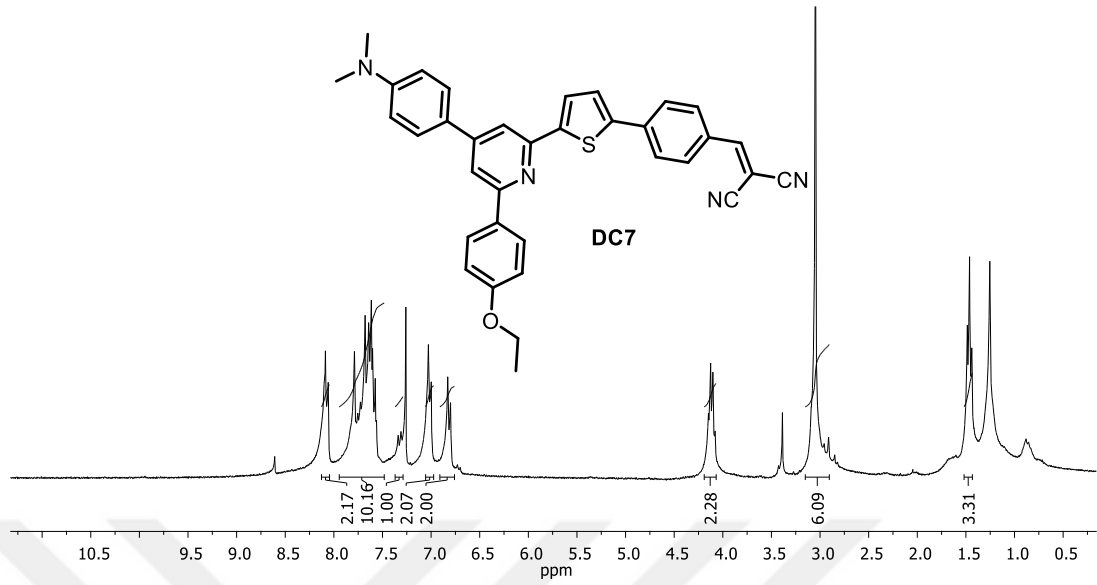
EK 22: DC6 bileşığının ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, DMSO-d₆)



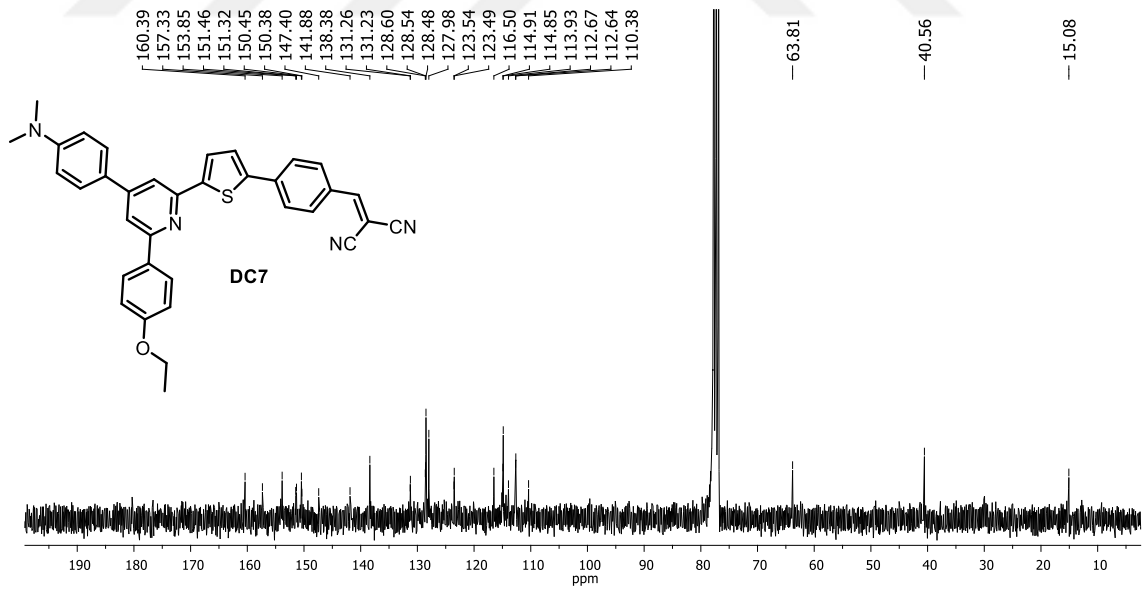
EK 23: DC6 bileşığının LC-MS spektrumu



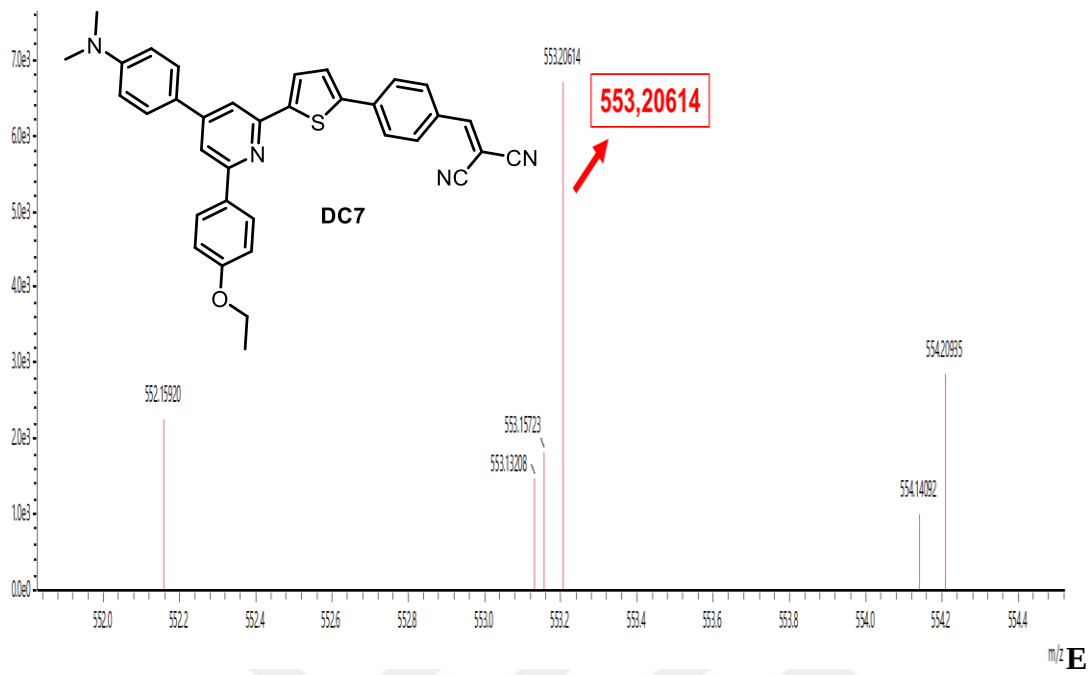
EK 24: DC7 bileşığının FT-IR spektrumu (cm⁻¹)



EK 25: DC7 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



EK 26: DC7 bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃)



K 27: DC7 bileşığının LC-MS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Dilek ARSLAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Ön Lisans** : 2022, Sakarya Üniversitesi, SHMYO, Fizyoterapi Bölümü
- **Lisans** : 2010, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Program

MESLEKİ DENEYİM:

- 2011-2012 Abdullah Acar İlköğretim Okulu, Pendik/İstanbul, (Ücretli öğretmenlik)
- 2013-2018 Özel Pendik Yüzyıl Hastanesi Laboratuvarı, Pendik/İstanbul
- 2021-2022 yılları arasında 120Z664 nolu TÜBİTAK 1001 Projesinde bursiyer olarak çalıştı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Öztürk, N., Arslan, D., Arslan B.S., Şişman, İ., Nebioğlu, M., “2,4,6-Triarilpiridin konjuge sistemi içeren D- π -A yapısındaki bazı bileşiklerin sentezi”. 4th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2021) November 24-26, 2021, Ankara, Turkey.