

**EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

**1,8-NAFTALEN İMİD ve 1,8-NAFTALEN  
BENZİMİDAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ  
VE FOTOFİZİKSEL-ELEKTROKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Esin EREN**

**Güneş Enerjisi Anabilim Dalı**

**Bilim Dalı Kodu: 625.05.04**

**Sunuş Tarihi:07.07.2008**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Şule ERTEN ELA**

**Bornova-İzmir**



**Esin EREN** tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak sunulan **“1,8-Naftalen İmid ve 1,8-Naftalen Benzimidazol Türevlerinin Sentezleri ve Fotofiziksel-Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”** başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 07/07/2008 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

**Jüri Üyeleri:****İmza**

Jüri Başkanı : Yrd. Doç. Dr. Şule ERTEN ELA .....

Raportör Üye : Prof. Dr. Sıddık İÇLİ .....

Üye : Prof. Dr. Serdar ÖZÇELİK .....



**ÖZET****1,8-NAFTALEN İMİD ve 1,8-NAFTALEN BENZİMİDAZOL  
TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ VE FOTOFİZİKSEL-  
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ****EREN, Esin****Yüksek Lisans Tezi, Güneş Enerjisi Enstitüsü****Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Şule ERTEN ELA****Temmuz, 2008, 97 sayfa**

Bu tezde, N-butil-1,8-naftalen imid, N-(2-etil heksil)-1,8-naftalen imid, 1,8-naftalen benzimidazol, 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol), 1,8-naftalen-(7-metil imidazol), 1,8-(8-bromo imidazol) bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen tüm türevlerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Türevlerin yapıları UV-vis, floresans, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ile aydınlatılarak, bu türevlerin TGA ile termal dayanımları, döngüsel voltammetri ile redoks potansiyelleri tespit edilerek, fotofiziksel (kuantum verimleri) ve elektrokimyasal özellikleri ortaya konmuştur. Sentezlenen bu türevler, fotoelektronik teknolojiler alanında kullanım imkanı bulmaktadırlar.

**Anahtar Kelimeler:** Naftalen imid, naftalen benzimidazol, kuantum verimleri, fotoelektronik teknolojiler



**ABSTRACT**

**SYNTHESIS OF 1,8-NAPHTHALENE IMIDE AND 1,8-NAPHTHALENE BENZIMIDAZOLE DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL-PHOTOPHYSICAL PROPERTIES**

**EREN, Esin**

**M.Sc. Thesis, Solar Energy Institute, Ege University**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Şule ERTEN ELA**

**July, 2008, 97 pages**

In this thesis, N-butyl-1,8-naphthalene imide, N-(2-ethyl hekzyl)-1,8-naphthalene imide, 1,8-naphthalene benzimidazole, 1,8-naphthalene-(3,4-pyridine imidazole), 1,8-naphthalene-(7-methyl imidazole), 1,8-naphthalene-(8-bromo imidazole) compounds were synthesized.

Structure of all synthesized compounds have been identified by using spectroscopic methods. Structure of all the compounds were characterized by UV-visible, fluorescence, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR. Thermal stability tests (TGA), cyclic voltammetry were also done. Electrochemistry and photophysical properties were investigated. These compounds were used in the field of photoelectronic technologies.

**Key Words:** Naphthalene imide, naphthalene benzimidazole, quantum yields, photoelectronic technologies





**TEŞEKKÜR**

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi olarak yanımda olan aileme teşekkürlerimi sonsuz minnetimle beraber saygılarımı sunarım.

Tez konusunun belirlenmesi ve uygulanması sırasındaki görüşlerinden dolayı tez danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Şule ERTEN ELA'ya, sağladığı imkanlardan dolayı sayın Prof. Dr. Sıddık İÇLİ'ye, tüm çalışmalarda bizi yönlendiren sayın Prof. Dr. Serdar ÖZÇELİK'e, tüm çalışmalar boyunca desteklerini her an hissettiğim, içten yardımları ile daima yanımda olan sayın Arş. Gör Mustafa CAN'a, Dr. Özlem SEVEN'e, ayrıca desteğini gördüğüm tüm arkadaşlarıma, Fotokimya grubu üyelerine ve Güneş Enerjisi Enstitüsü çalışanlarına teşekkür etmeyi bir borç bilirim.



**İÇİNDEKİLER**

	<u>Sayfa No</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VII</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>IX</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>XIV</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>XXI</b>
<b>BİRİM, SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>XXIII</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Literatür .....	2
1.2. Naftalen İmidlerin Kullanım Alanları .....	11
1.3. Jablonski Diyagramı.....	12
<b>2. DENEYSEL KISIM</b> .....	<b>15</b>
2.1. Sentezlenen Bileşikler.....	15
2.2. Sentez Yöntemi .....	18
2.3. Materyal.....	19
2.4. Sentezlenen Türevlerin Sentezi.....	20
2.4.1. N-butil-1,8-naftalen imid'in sentezi.....	20

**İÇİNDEKİLER (Devam)**

	<b><u>Sayfa No</u></b>
2.4.2. N-2-etil hekzil-1,8-naftalen imid'in sentezi.....	21
2.4.3. 1,8-naftalen benzimidazol' ün sentezi .....	23
2.4.4. 1,8-Naftalen-(3,4-piridin imidazol)' ün sentezi.....	25
2.4.5. 1,8-naftalen-(7-metil imidazol)'ün sentezi .....	26
2.4.6. 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol)'ün sentezi.....	28
<b>3. DENEYSEL VERİLER VE SONUÇLARI.....</b>	<b>54</b>
3.1. Kuantum Verimine Teorik Bakış.....	54
3.2. Farklı dalga boylarında sentezlenmiş olan 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol türevlerinin maksimum absorpsiyon katsayısının hesaplanması .....	55
3.2.1. Asetonitrilde N-butil-1,8-naftalen imidin molar soğurma katsayısının hesaplanması.....	55
3.3. Floresans Kuantum Verimi.....	57
3.3.1. Floresans Kuantum Veriminin Ölçüm Yöntemi.....	57
3.4. Sentezlenen 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol türevlerinin floresans kuantum verimlerinin hesaplanması .....	58
3.4.1. N-butil-1,8-naftalen imidin floresans kuantum veriminin hesaplanması.....	59

**İÇİNDEKİLER (Devam)**

	<b><u>Sayfa No</u></b>
3.5. Emisyon spektrumlarında çözen etkisinin incelenmesi.....	66
3.6. CV Ölçümleri.....	75
3.7. Termal Kararlılık.....	79
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>83</b>
4.1. Fotofiziksel Parametreler.....	83
4.2. CV Ölçümleri.....	86
4.3. Termal kararlılık.....	87
KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	95

**ŞEKİLLER DİZİNİ**

<b><u>Şekil</u></b>	<b><u>Sayfa No</u></b>
1.1. 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol .....	1
1.2. Doymamış 1,8-naftalen imid .....	3
1.3. 4-metoksi N-metil 1,8-naftalen imid .....	4
1.4. 3 farklı çözüde $3.3 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ 4-metoksi-N-metil-1,8-naftalen imid türevinin UV-vis absorpsiyon spektrumu (Demets et al., 2006).....	5
1.5. 3 farklı çözüde 3 farklı çözüde $3.3 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ 4-metoksi-N-metil-1,8-naftalen imid türevinin emisyon spektrumu (Demets et al., 2006).....	5
1.6. 3-bromo-4-alkilamino-N-alkil-1,8-naftalen imid türevlerinin yük transfer yolu (Bojinov et al., 2003).....	7
1.7. Dioksan çözüde N-metil-1,8-naftalen imid (NI, ----), 4-fenoksi-N-metil-1,8-naftalen imid (4-PNI, — ) bileşiklerin absorpsiyon ve floresans spektrumları (Magalhães et. al., 2006).....	9
1.8. Stokes kaymasında çözüde polaritesinin etkisi (Magalhães et. al., 2006).....	10

**ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa No</u></b>
1.9. Elektromanyetik dalgalarla uyarılmış bir molekülün temel hale geçiş yollarını gösteren enerji düzey diyagramı (Jablonski Diyagramı).....	12
2.1. N-butil-1,8-naftalen imidin IR spektrumu, [NI-1].....	30
2.2. N-2-etil hekzil 1,8-naftalen imidin IR spektrumu, [NI-2] .....	31
2.3. 1,8-naftalen benzimidazolün IR spektrumu, [NB-1].....	32
2.4. 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol)'ün IR spektrumu, [NB-2].....	33
2.5. 1,8-naftalen-(7-metil imidazol)'ün IR spektrumu, [NB-3] .....	34
2.6. 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol)'ün IR spektrumu, [NB-4].....	35
2.7. N-butil-1,8-naftalen imidin <sup>1</sup> H NMR spektrumu, [NI-1], CDCl <sub>3</sub> .....	36
2.8. N-butil-1,8-naftalen imidin <sup>1</sup> H NMR spektrumu, (9-7 ppm), [NI-1], CDCl <sub>3</sub> .....	37
2.9. N-butil-1,8-naftalen imidin <sup>1</sup> H NMR spektrumu, (4.7-0 ppm), [NI-1], CDCl <sub>3</sub> .....	38
2.10. N-2-etil hekzil-1,8-naftalen imidin <sup>1</sup> H NMR spektrumu, [NI-2], CDCl <sub>3</sub> .....	39
2.11. N-2-etil hekzil-1,8-naftalen imidin <sup>1</sup> H NMR spektrumu, (9- 6.6 ppm), [NI-2], CDCl <sub>3</sub> .....	40
2.12. N-2-etil hekzil-1,8-naftalen imidin <sup>1</sup> H NMR spektrumu, (4.4-0 ppm), [NI-2], CDCl <sub>3</sub> .....	41

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa No</u>
2.13. 1,8-naftalen benzimidazolün <sup>1</sup> H NMR spektrumu, [NB-1], CDCl <sub>3</sub> .....	42
2.14. 1,8-naftalen benzimidazolün <sup>1</sup> H NMR spektrumu, (9-7.2 ppm), [NB-1], CDCl <sub>3</sub> .....	43
2.15. 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol)'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu, [NB-2], CDCl <sub>3</sub> .....	44
2.16. 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol)'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu, (10-7 ppm), [NB-2], CDCl <sub>3</sub> .....	45
2.17. 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol)'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu, (9.3-7.8 ppm), [NB-2], CDCl <sub>3</sub> .....	46
2.18. 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol)'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu, (9-8.2 ppm), [NB-2], CDCl <sub>3</sub> .....	47
2.19. 1,8-naftalen-(7-metil imidazol)'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu, [NB-3], CDCl <sub>3</sub> .....	48
2.20. 1,8-naftalen-(7-metil imidazol)'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu, (9-2 ppm) [NB-3], CDCl <sub>3</sub> .....	49
2.21. 1,8-naftalen-(7-metil imidazol)'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu, (9-7 ppm) [NB-3]CDCl <sub>3</sub> .....	50
2.22. 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol)'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu, [NB-4], CDCl <sub>3</sub> .....	51



**ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)****Sayfa No**

<b>2.23.</b> 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol)'ün <sup>1</sup> H NMR spektrumu, (9-7 ppm) [NB-4], CDCl <sub>3</sub> .....	52
<b>3.1.</b> Asetonitrilde N-butil-1,8-naftalen imid bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu, [NI-1].....	60
<b>3.2.</b> Asetonitrilde N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu, [NI-2].....	60
<b>3.3.</b> Asetonitrilde 1,8-naftalen benzimidazol bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu, [NB-1].....	61
<b>3.4.</b> Asetonitrilde 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu, [NB-2].....	61
<b>3.5.</b> Asetonitrilde 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu, [NB-3].....	62
<b>3.6.</b> Asetonitrilde 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu, [NB-4] .....	62
<b>3.7.</b> N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid bileşiğinin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, heksan, metanol çözümlerindeki absorpsiyon spektrumu, [NI-2].....	63

**ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)**

<b><u>Şekil</u></b>	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>3.8.</b> N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid bileşiğinin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözenlerindeki emisyon spektrumu, [NI-2].....	63
<b>3.9.</b> 1,8-naftalen benzimidazol bileşiğinin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözenlerindeki absorpsiyon spektrumu, [NB-1].....	64
<b>3.10.</b> 1,8-naftalen benzimidazol bileşiğinin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözenlerindeki emisyon spektrumu, [NB-1] .....	64
<b>3.11.</b> 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) bileşiğinin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözenlerindeki absorpsiyon spektrumu, [NB-3].....	65
<b>3.12.</b> 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) bileşiğinin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözenlerindeki emisyon spektrumu, [NB-3].....	65
<b>3.13.</b> N-butil-1,8-naftalen imid bileşiğinin Stokes kaymasındaki çözen polaritesinin etkisi, [NI-1] (1: hekzan; 2: THF; 3: diklorometan; 4: DMF; 5: asetonitril; 6: methanol).....	69

**ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>3.14.</b> N-2-etil hekzil-1,8-naftalen imid bileşiğinin Stokes kaymasındaki çözügen polaritesinin etkisi, [NI-2] (1: hekzan; 2: THF; 3: diklorometan; 4: DMF; 5: asetonitril; 6: metanol).....	69
<b>3.15.</b> 1,8-naftalen benzimidazol bileşiğinin Stokes kaymasındaki çözügen polaritesinin etkisi, [NB-1] (1: hekzan; 2: THF; 3: diklorometan; 4: DMF; 5: asetonitril; 6: metanol).....	70
<b>3.16.</b> 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) bileşiğinin Stokes kaymasındaki çözügen polaritesinin etkisi, [NB-2] (1: hekzan; 2: THF; 3: diklorometan; 4: DMF; 5: asetonitril; 6: metanol).....	70
<b>3.17.</b> 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) bileşiğinin Stokes kaymasındaki çözügen polaritesinin etkisi, [NB-3] (1: hekzan; 2: THF; 3: diklorometan; 4: DMF; 5: asetonitril; 6: metanol).....	71
<b>3.18.</b> 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) bileşiğinin Stokes kaymasındaki çözügen polaritesinin etkisi, [NB-4] (1: hekzan; 2: THF; 3: diklorometan; 4: DMF; 5: asetonitril; 6: metanol).....	71
<b>3.19.</b> Kloroformda N-butil-1,8-naftalen imid bileşiğinin CV voltammogramı, [NI-1].....	75
<b>3.20.</b> Kloroformda N-2-etil hekzil-1,8-naftalen imid bileşiğinin CV voltammogramı, [NI-2].....	76

**ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>3.21.</b> Kloroformda 1,8-naftalen benzimidazol bileşiğinin CV voltammogramının yarı türevi, <b>[NB-1]</b> .....	76
<b>3.22.</b> Kloroformda 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) bileşiğinin CV voltammogramı, <b>[NB-2]</b> .....	77
<b>3.23.</b> Kloroformda 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) bileşiğinin CV voltammogramı, <b>[NB-3]</b> .....	77
<b>3.24.</b> Kloroformda 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) bileşiğinin CV voltammogramı, <b>[NB-4]</b> .....	78
<b>3.25.</b> N-butil-1,8-naftalen imid bileşiğinin TGA eğrisi, <b>[NI-1]</b> .....	80
<b>3.26.</b> N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid bileşiğinin TGA eğrisi, <b>[NI-2]</b> ...	80
<b>3.27.</b> 1,8-naftalen benzimidazol bileşiğinin TGA eğrisi, <b>[NB-1]</b> .....	81
<b>3.28.</b> 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) bileşiğinin TGA eğrisi, <b>[NB-2]</b> .....	81
<b>3.29.</b> 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) bileşiğinin TGA eğrisi, <b>[NB-3]</b> ...	82
<b>3.30.</b> 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) bileşiğinin TGA eğrisi, <b>[NB-4]</b> ...	82

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Cizelge</u></b>	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>2.1.</b> Sentezlenen 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol türevlerinin IR spektroskopik verileri .....	53
<b>3.1.</b> Asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözümlerinde N-butyl-1,8-naftalen imid [ <b>NI-1</b> ] bileşiğinin UV-vis spektroskopik verileri ve floresans emisyon maksimum verileri..	72
<b>3.2.</b> Asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözümlerinde N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid [ <b>NI-2</b> ] bileşiğinin UV-vis spektroskopik verileri ve floresans emisyon maksimum verileri.....	72
<b>3.3.</b> Asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözümlerinde 1,8-naftalen benzimidazol [ <b>NB-1</b> ] bileşiğinin UV-vis spektroskopik verileri ve floresans emisyon maksimum verileri..	72
<b>3.4.</b> Asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözümlerinde 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) [ <b>NB-2</b> ] bileşiğinin UV-vis spektroskopik verileri ve floresans emisyon maksimum verileri.....	73

## ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa No</u>
3.5. Asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözgenlerinde 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) [NB-3] bileşiğinin UV-vis spektroskopik verileri ve floresans emisyon maksimum verileri.....	73
3.6. Asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözgenlerinde 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) [NB-4] bileşiğinin UV-vis spektroskopik verileri ve floresans emisyon maksimum verileri.....	74
3.7. Asetonitrilde N-butil-1,8-naftalen imid [NI-1], N-2-etil hekzil-1,8- naftalen imid [NI-2], 1,8-naftalen benzimidazol [NB-1], 1,8- naftalen-(3,4-piridin imidazol) [NB-2], 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) [NB-3], 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) [NB-4] bileşiklerin floresans emisyon maksimumları, $\lambda_{\max}^f$ ve kuantum verimleri $\phi_f$ .....	74
3.8. Sentezlenen 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol türevlerinin $E_{\text{LUMO}}$ ve $E_{\text{HOMO}}$ enerji değerleri .....	79

**BİRİM, SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
$\epsilon$	molar absorplama katsayısı
A	absorbans
$\lambda$	dalga boyu
$\Phi_f$	fluoresans kuantum verimi
m	ağırlık
c	konsantrasyon

**Kısaltmalar**

UV	ultraviyole
TGA	termal gravimetrik analiz
CV	döngüsel voltammetri
S	singlet
T	triplet
C	karbon
ISC	sistemler arası geçiş
IC	iç dönüşüm
[NI]	naftalen imid

**BİRİM, SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
Ar	aromatik
R	alkil
M.A	moleküler ağırlık
[NB]	naftalen benzimidazol
DMF	Dimetilformamid
THF	Tetrahidrofur
DMSO	Dimetilsülfoksit
HOMO	En yüksek enerjisi dolu orbital
LUMO	En düşük enerjili boş orbital

**Birimler**

mL	mililitre
nm	nanometre
g	gram
mg	miligram
M	molar
°C	celsius derece



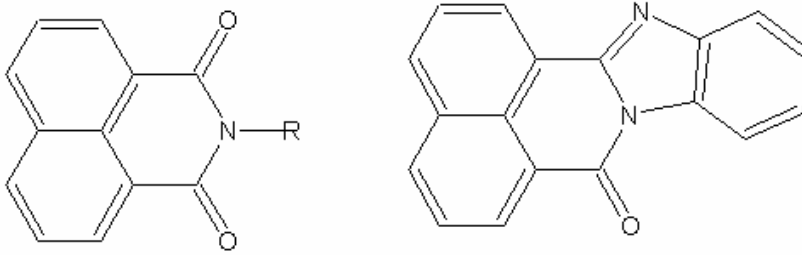
**BİRİM, SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Birimler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
V	volt
eV	elektronvolt



## 1. GİRİŞ

Naftalen benzimidazol türevlerinin sentezi literatürde oldukça yeni bir konudur. Bu çalışmada, 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol türevleri sentezlenmiş ve bu türevlerin fotofiziksel, elektrokimyasal özellikleri sunulmuştur.



Şekil 1.1. 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol

Literatürde, 1,8-naftalen imid türevleri incelenmiş olup, 1,8-naftalen benzimidazol türevlerine pek rastlanmamıştır.

Süstitüent içermeyen 1,8-naftalen imidler, hızlı bir sistemler arası geçiş (ISC) yaptıklarından dolayı, genellikle düşük fluoresans kuantum verimine sahiptir (Magalhães et al., 2006). 1,8-naftalen imidler, çözgen etkisine bağlı olarak değişen kuantum verimine, yüksek termal ve fotokararlılığa sahip luminofor bileşiklerdir (Yang et al., 2005a; Konstantinova et al., 2000). Naftalen imidler, görünür bölgede kuvvetli absorpsiyon verir (Prezhdo et al., 2007). Ayrıca 1,8-naftalen imid türevleri genellikle kuvvetli emisyon gösterirler (Yang et al., 2005b).

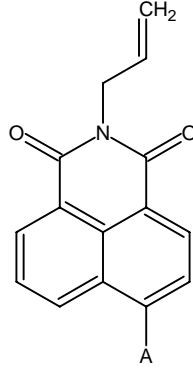
Naftalen halkasında 4-metoksi ve 4-asetamid grupları bağı olan N-sübstitüentli 1,8-naftalen imid türevleri, yeşil-mavi spektrum bölgesinde fluoresans emisyonu verirler (Martin et al., 2005). 1,8-naftalen imidlere C-4 pozisyonunda alkoksi ve alkil amin grupları gibi kuvvetli elektron verici grupları takıldığı zaman, mükemmel fluoresans özellik gösterirler (Yang et al., 2005b). 1,8-naftalen imidlere 4.pozisyonda amino grubu bağlandığı zaman sarı renkli fluoresans verirken, alkoksi grubu takıldığında mavi renkli bir emisyonuna sahip olurlar. Bu özellikleri nedeniyle, 1,8-naftalen imidler fluoresans boyası olarak kullanılmaktadır (Grabchev et al., 2000).

### 1.1. Literatür

1989 yılında Pardo ve grubu, N-sübstitüentli 1,8-naftalen imid türevlerinin fotofiziksel özelliklerindeki çözgen etkisini incelemişlerdir. Bundan önceki çalışmalarında, 1,8-naftalen imid türevlerinde, imid nitrojeninde sübitüent olarak amino grubu olduğu zaman, kullandıkları çözgene asit ilave edildikçe, fluoresans parametrelerde iki önemli sebebe bağı olarak önemli bir değışiklik sergilediğı görülmüştür. Birinci sebep, amino grubundaki nitrojenden naftalen halkasına foto etkili yük transferi; ikinci sebep olarak da karbonil grubundaki oksijen ile amino grubundaki molekül içi hidrojen bağı yaptıklarından dolayı fluoresans parametrelerinde değışikliğe sahip olduğu düşünölmüştür (Pardo et al., 1989). Aynı şekilde, N-etildialkilamino-4-metoksi ve 4-asetamid 1,8-naftalen imid türevleri de, çözgene asetik yada sülfirik asit ilave edildiğinde, fluoresans kuantum verimlerinde bir artış gözlenmektedir.

Bu molekül yapılarında foto etkili yük transferinin etkisi olduğu düşünülmektedir (Martin et al., 2005).

1995 yılında I. Grabchev ve arkadaşları 4 tane doymamış 1,8-naftalen imid türevleri sentezlemişler ve bu türevlerin spektrofotometrik özelliklerini incelemişlerdir (Grabchev et al., 1995).

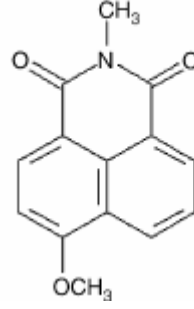


Şekil 1.2. Doymamış 1,8-naftalen imid

A pozisyonunda halkalı amin bağlandığı zaman düşük fluoresans ve kuantum verimi elde edilmiş. Fakat 4. pozisyona amino grupları bağlandığı zaman Rhodamin 6G standardı kullanılarak yüksek kuantum verimi elde edilmiştir. En iyi kuantum verimini metil amin bağlandığı zaman elde edilmiştir ( $\phi_f=0.99$ ). Aynı zamanda alkil amin grupları bulunduğu zaman bu boyalar vinil monomerleri ile kopolimerleşebilme yeteneğine sahiptir.

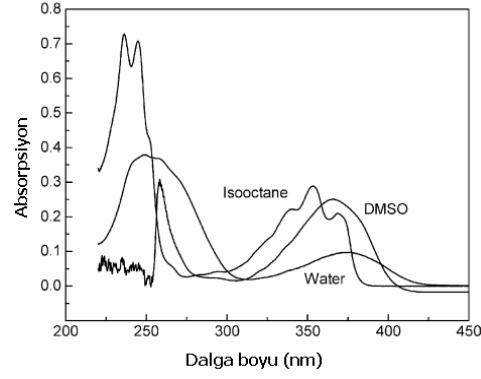
Naftalen imid türevleri, mükemmel bir elektron akseptor özelliği gösterdiği için, elektron donör ile birlikte foto etkili elektron

reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Başka bir ifadeyle, foto etkili yük transferlerinde kullanmak için, naftalen imid türevlerinin fotofiziksel özellikleri, asetonitril yada su gibi polar çözümlerle beraber incelenmektedir (Cho et al., 2007).

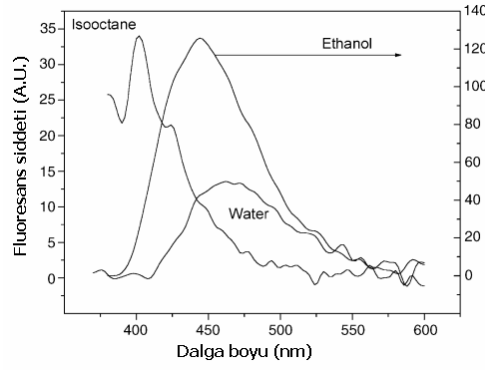


Şekil 1.3. 4-metoksi-N-metil-1,8-naftalen imid

Gregoire J.-F. Demets ve grubu, 4-metoksi-N-metil-1,8-naftalenimid'in UV-vis spektroskopik özelliklerini incelemiştir (Demets et al., 2006). Bu çalışmada, çeşitli protik/aprotik çözümler ve polar/apolar çözümler denenmiştir ve bu bileşiğinin önemli bir 'solvatokromizm' sergilediği bulunmuştur. Hipsokromik etki (maviye kayma) gözlemlendiğinde 'negatif solvatokromizm'; karşıt olarak batokromik etki (kırmızıya kayma) olduğunda 'pozitif solvatokromizm' etki olarak ifade edilmektedir.



**Şekil 1.4.** 3 farklı çözüde  $3.3 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  4-metoksi-N-metil-1,8-naftalen imid türevinin UV-vis absorpsiyon spektrumu (Demets et al., 2006)



**Şekil 1.5.** 3 farklı çözüde 3 farklı çözüde  $3.3 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  4-metoksi-N-metil-1,8-naftalen imid türevinin emisyon spektrumu (Demets et al., 2006)

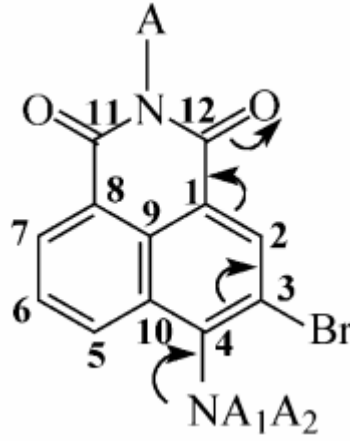
Çözgen, sadece reaksiyon kinetiğini etkilemez ayrıca çözünen moleküllerin spektrum karakterizasyonunu da etkiler. Şekil 1.4 ve 1.5’de 4-metoksi-N-metil-1,8-naftalen imid molekülünün 3 farklı çözüde absorpsiyon ve floresans spektrumları görülmektedir. 1,8-naftalen imid

türevlerinde farklı çözen kullanıldığında hem absorpsiyon hem de fluoresans spektrumunu etkilediği görülmektedir. Çözen polaritesi artışıyla batokromik etki gözlenmiştir (Demets et al., 2006).

C-4 pozisyonunda azo grubu bağı N-ester-1,8-naftalen imid türevleri, çözgenin polaritesi artışı ile maksimum dalga boylarında ( $\lambda_{\max}$ ) artış gözlenir. Toluen çözgeni kullanıldığında maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\max}$ ) 420.8 ve 544.8 nm arasında iken, daha polar olan bir çözen (DMF) kullanıldığında 425.9 ve 563.9 nm arasında maksimum dalga boyu arasında gözlenmiştir. Çözgenin polarite artışı ile batokromik etki gözlendiği için, pozitif solvatokromizm etki olduğu anlaşılmıştır (Gharanjig et al., 2008).

Ek olarak, naftalen halkasına elektron-donor/akseptör gruplarının takılması da çok önemlidir. Çünkü bu süstitüentler, emisyon spektrumlarını önemli bir şekilde etkileyerek, emisyon şeklini aktive veya deaktive edebilir. Elektron-verici gruplarının varlığı, singlet ve triplet uyarılmış hal arasındaki aralığı artırır. Böylece sistemler arası geçiş (ISC) azalır. Ayrıca, elektron verici grup içeren N-naftalen imidler, foto etkili elektron-transfer reaksiyonlarında kullanılırlar (Demets et al., 2006).



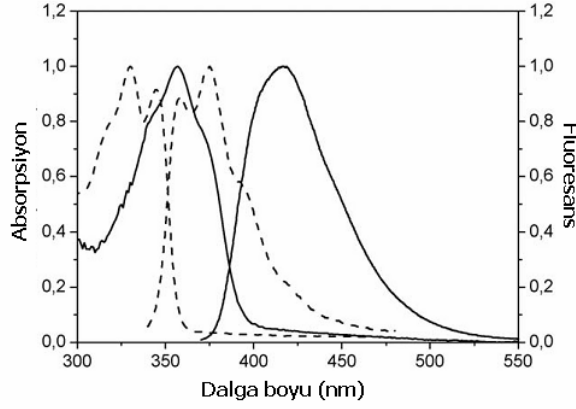


**Şekil 1.6.** 3-bromo-4-alkilamino-N-alkil-1,8-naftalen imid türevlerinin yük transfer yolu (Bojinov et al., 2003)

Bojinov ve grubu, naftalen halkasına C-3 pozisyonunda Br atomunun fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerine etkisini incelediler (Bojinov et al., 2003). Karbonil grubundaki oksijen atomu ve C-4'de ki süstitüent arasındaki donör-akseptör etkileşiminden dolayı; 1,8-naftalen imidlerin fotofiziksel özellikleri, naftalen imid molekülün polarizasyonuna bağlıdır. Şekil 1.6' de donör-akseptör gruplar arasındaki etkileşim gösterilmiştir. 4-alkilamino-N-alkil-1,8-naftalen imid türevi etanol çözgeninde absorpsiyon maksimum değeri 439-442 nm ve floresans maksimum değerleri ise 521-522 nm arasında band gözlenmiştir. Molekül bromlandıktan sonra hipsokromik kayma gözlenmiştir ( $\lambda_{\text{max}}^a$ : 420-424 nm,  $\lambda_{\text{max}}^F$ : 516-518 nm). Fakat daha büyük bir Stokes kayma görülmüştür. C-3 pozisyonunda Brom atomunun olması naftalen imid molekülünde farklı polarizasyona sahip olmasını sağlar ve uyarılmış haldeki geçiş esnasında enerji kaybıyla da bağlıdır.

Aynı şekilde, naftalen halkasının 4. pozisyonunda örneğin metoksi, asetamid vb. substitüente sahip olan 1,8-naftalen imid türevleri için, çözügen dielektrik katsayıları arttıkça, moleküllerin absorpsiyon ve fluoresans maksimum değerlerde kırmızıya kayma gözlenir. Fakat aynı molekülün 3. pozisyonunda substitüente sahip olanlar için kırmızıya kayma daha az gözlenir (Coronado et al., 2007).

Oleg V. Prezhdo ve grubu; 1,8-naftalen imid türevlerinin fotofiziksel davranışları üzerinde, çözücü polarite etkilerini araştırdılar (Prezhdo et al., 2007). Birçok organik çözücülerde iyi çözünmelerinden dolayı 1,8-naftalen imidlerin alkil grubu içeren alkol türevleri üzerine ilgi artmaktadır. N-substientli 1,8-naftalen imidlerin alkil grubunda tek bir hidroksi (-OH) grubu içerdiğinde kuantum veriminde artış gözlenmemiştir. Ama sadece N-(1,1-dihidroksimetil-2hidroksi)etil 1,8 naftalen imid bileşiğinde, daha kuvvetli molekül içi hidrojen bağı oluşumu nedeniyle en yüksek kuantum verimi elde edilmiştir (asetonitrilde  $\phi_f$  :0.31). Yapılan araştırmada bileşiklerin absorpsiyon spektrumları çözügene bağlı olarak ilk maksimum değerleri 328 ve 333 arasında, ikinci maksimum değerleri 338 ve 347 nm arasında 2 band olarak gözlenmiştir.

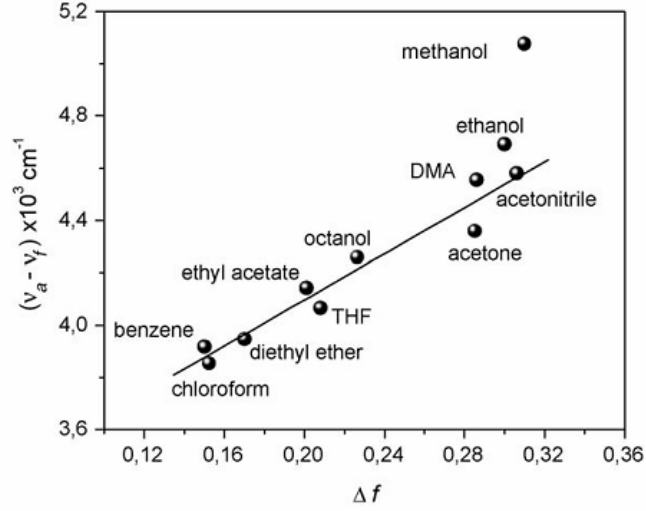


**Şekil 1.7.** Dioksan çözgeninde N-metil-1,8-naftalen imid (NI, ----), 4-fenoksi-N-metil-1,8-naftalen imid (4-PNI, — ) bileşiklerin absorpsiyon ve fluoresans spektrumları (Magalhães et. al., 2006)

Magalhães ve grubu, N-metil-1,8-naftalen imid bileşiğiyle karşılaştırdıkları zaman , 4-fenoksi-N-metil-1,8-naftalen imid bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon maksimum değerleri, yaklaşık 27 nm ve 42 nm kırmızıya kayma gözlenir (şekil 1.7). 4. pozisyonda elektron verici fenoksi grubu olduğundan dolayı, 4-fenoksi-N-metil-1,8-naftalen imid molekülün yük transfer karakterine sahip olduğunu gösterir (Magalhães et. al., 2006).

4-fenoksi-N-metil-1,8-naftalen imid molekülünün Stokes kaymasındaki çözgen etkisini Lippert-Mataga eşitliği kullanılarak incelemiştirlerdir. Absorbans ve fluoresans maksimum değerleri arasındaki farkın (Stokes kayma), çözgen parametresine ( $\Delta f$ ) karşı grafiği çizilmiştir (şekil 1.8). Temel hal ve uyarılmış haller arasındaki dipol momentdeki değişim şekil 1.8 dan tahmin edilmektedir ve grafikten çözgenin

polaritesi arttıkça daha büyük bir stokes kayması olduğu anlaşılmaktadır (Magalhães et. al., 2006).



**Şekil 1.8.** Stokes kaymasındaki çözen polaritesinin etkisi (Magalhães et. al., 2006)

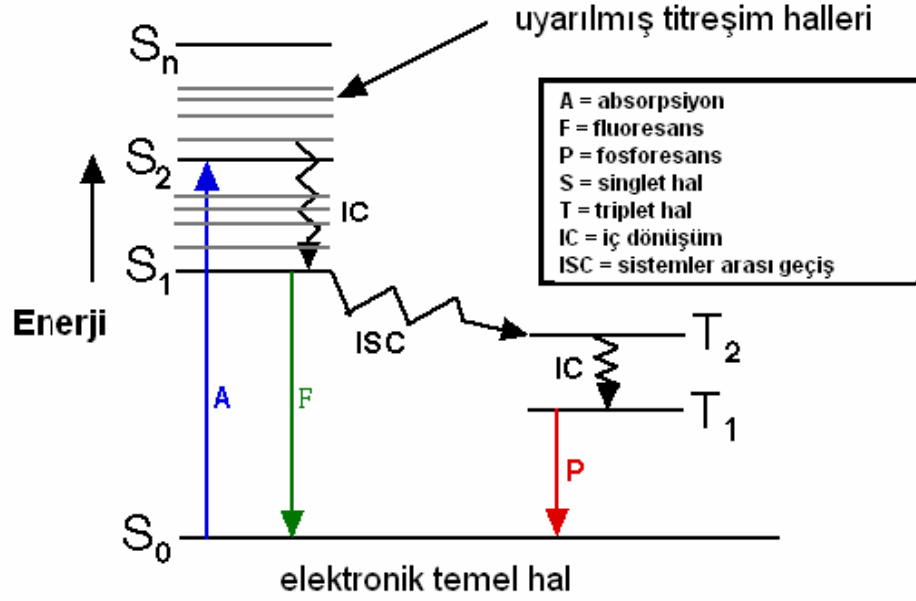
Son yıllarda  $\pi$  konjuge sistemine sahip luminofor bileşiklere olan ilgi gittikçe artmaktadır. Çünkü  $\pi$  konjugasyonuna sahip moleküler yapıların absorpsiyon ve fluoresans spektrumlarında batokromik kayma gözlenmektedir. Jian-Xin Yang ve grubu 1,8-naftalen imid halkasına  $\pi$  bağlarının katılmasıyla absorpsiyon ve fluoresans spektrumlarında batokromik kaymayı ispatlamışlardır. Örneğin, 4-fenilasetilen-1,8-naftalen imid türevleri için, UV-vis absorpsiyonları 372-399 nm aralığında ve fluoresans emisyonu 428-533 nm aralığında gözlenmiştir (Yang et al., 2005a).

## 1.2. Naftalen İmidlerin Kullanım Alanları

1,8-naftalen imidler'in teknoloji ve bilim alanlarında geniş bir kullanım alanları vardır. Floresans ve lazer boya, polimer maddeler için stabilizatör, sıvı kristal sistemlerde, parlaticı madde ve güneş enerji toplayıcısı olarak kullanılmaktadır (Yang et al., 2005; Prezhdo et al., 2007; Cosnard and Wintgens, 1998; Philipova et al., 1995; Bojinov et al., 2003). Biyoloji uygulamalarda (lokal anesteziilerde, DNA bölme ajanları, tümör hücrelerine karşı kanser tedavisinde, optik parlaticı gibi) kullanım alanları vardır (Chatterjee et al., 2007).

1,8-naftalen imid molekülüne uygun süstitüentler bağlanarak yüksek kuantum verimlerine sahip ve foto kararlı olmalarından dolayı, elektronik devrelerde bu moleküllerin kullanımı gittikçe popülerleşmektedir (Hekmatshoar et al., 2006). Ayrıca 5.8-8.8 arasındaki pH belirlemek için pH sensörü, elektrolüminesans co-polimer olarak, organik boya esaslı güneş pillerinde, OLED ve OFET (organik alan etkili transistör)'lerde ve foto-etkili elektron transfer reaksiyonlarında kullanılmaktadır (Gan et al., 2003, 2004; Liu et al., 2001; Li et al., 2006). Naftalen imid türevleri, düşük indirgenme potansiyeline ve yüksek elektron ilgisine sahip olduklarından dolayı OLED (organik ışık yayan diyotlar)'de n-type materyel olarak kullanılmaktadır (Jiang et. al., 2008). Geniş bir kullanım alanlarına sahip olmalarından dolayı, son zamanlarda bu bileşiklere olan ilgi artmaktadır.

### 1.3. Jablonski Diyagramı



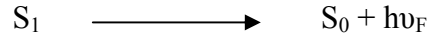
Şekil 1.9. Elektromanyetik dalgalarla uyarılmış bir molekülün temel hale geçiş yollarını gösteren enerji düzey diyagramı (Jablonski Diyagramı).

Şekil 1.9'de, bir molekülün uyarılmaları ve bu uyarılmaların hangi yollarla sonlandığı diyagram şeklinde verilmiştir. Bu diyagrama Jablonski Diyagramı denir. Elektronik enerji düzeyleri başlıca temel ( $S_0$ ) ve uyarılmış ( $S_1, S_2, \dots$ ) singlet, ve uyarılmış triplet ( $T_1$ ) enerji düzeyleridir. Bir molekülün uyarılması,  $S_0$ ' dan  $S_1$ ' e  $\lambda_1$ ;  $S_0$ ' dan  $S_2$ 'ye  $\lambda_2$  (daha kısa) dalga boylu ışınların soğurulmasıyla sağlanabilir. Moleküllerde elektronik uyarılmalar yanında titreşim uyarılmaları da olur. Doğrudan triplet hale ( $S_0$ ' dan  $T_1$ ' e) uyarılma gözlenmez

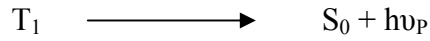
(yasaklanmış geçiş). Uyarılmış hale geçen bir molekül ışımalı veya ışımsız olmak üzere geçişler yaparak temel hale döner.

### **Işımalı geçiş:**

Fluoresans ışıması spin değişimi olmaksızın yapılan spin izinli, kısa süreli geçişlerdir ( $10^{-9}$ - $10^{-5}$  s).



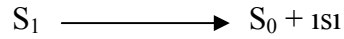
Fosforesans ışıması spin değişimli ve yasaklı, fluoresansa göre daha uzun süreli bir geçiştir ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$  s).



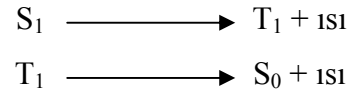
### **Işımsız geçiş:**

Bu geçişler elektronik düzeyler veya titreşim düzeyleri arasında olabilir. Bunun da iki türü vardır.

İç dönüşüm adı verilen geçişler (IC): spin izinli olup triplet veya singlet enerji düzeylerinde kendi aralarında meydana gelen geçişlerdir ve dışarıya ısı verilerek gerçekleşir. Yaklaşık  $10^{-12}$  s sürerler.



Sistemlerarası geçiş (ISC): spin yasaklı olup, farklı sistemler arasında gerçekleşirler. Süreleri  $10^{-8}$ -  $10^{-12}$  s dir.

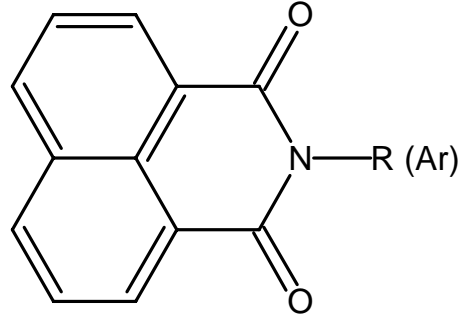


Bunların dışında da uyarılmış durumda enerji transferleri, elektron transferleri veya fotokimyasal reaksiyonlar da gerçekleşebilir.



## 2. DENEYSEL KISIM

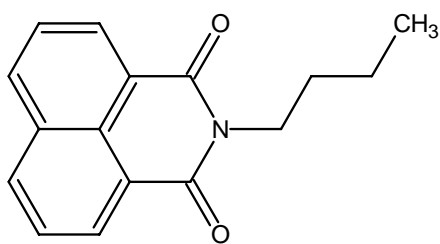
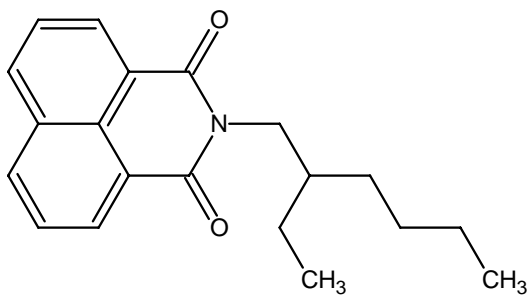
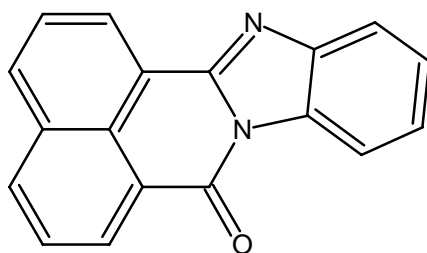
### 2.1. Sentezlenen Bileşikler

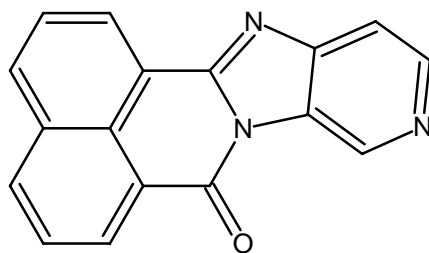
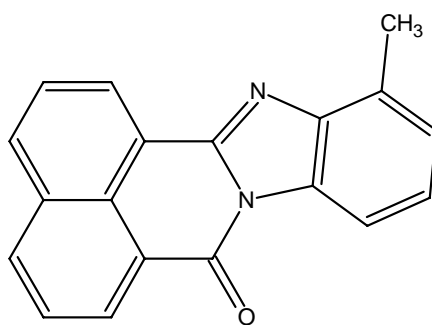
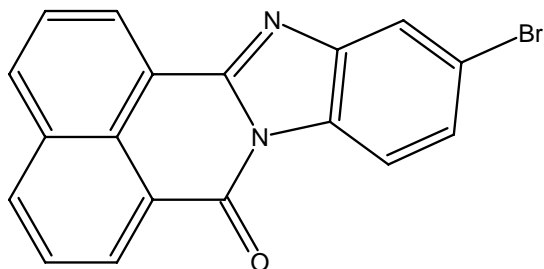


1,8-naftalen imid, [NI]

6 tane moleküler yapı sentezlenmiştir. Sentezlenen moleküler yapılar aşağıda gösterilmiştir.

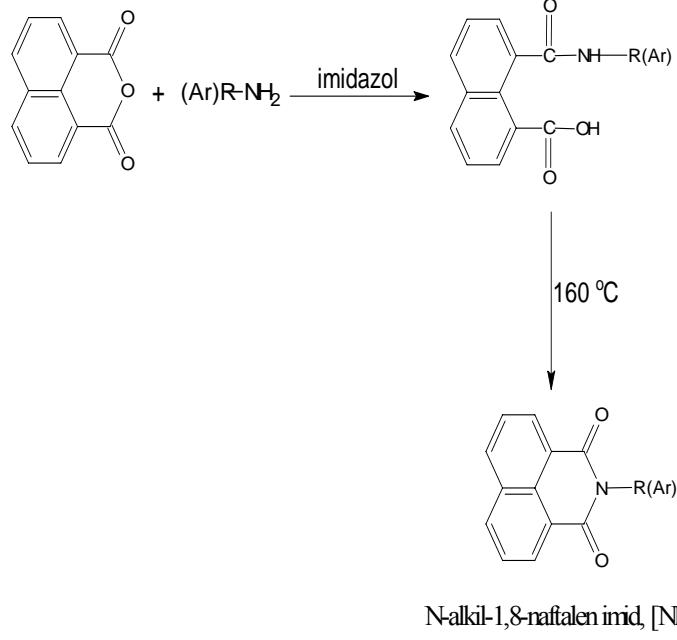
- N-butil-1,8-naftalen imid, [NI-1]
- N-2-etil hekzil-1,8-naftalen imid, [NI-2]
- 1,8-naftalen benzimidazol, [NB-1]
- 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol), [NB-2]
- 1,8-naftalen-(7-metil imidazol), [NB-3]
- 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol), [NB-4]

**[NI-1]****[NI-2]****[NB-1]**

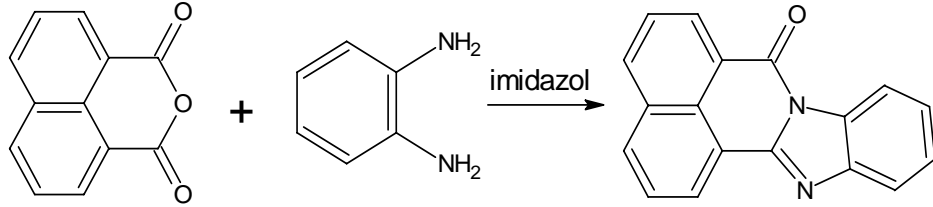
**[NB-2]****[NB-3]****[NB-4]**

## 2.2. Sentez Yöntemi

Naftalen imidlerin sentezi aşağıdaki metota göre yapılmıştır.



Naftalen benzimidazol için sentez metodu aşağıda verilmiştir.



1,8-naftalen imidler, alkil (aril) primer (sekonder) amin ve 1,8-naftalen anhidritin kondenzasyon reaksiyonu sonucu uygun çözügen varlığında (imidazol) elde edilir. Geri soğutucu altında ısıtma (reflux)

süresi 10-12 saat sürmektedir. Reaksiyonda ilk olarak amik asit oluşur. Reaksiyon sıcaklığı yaklaşık 160 °C'dir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra asit çözeltisi ilave edilerek karıştırılır. Süzme işleminden sonra saf su ile yıkanır. Kromatografik tekniklerle saflaştırılır.

Tüm türevlerinin yapıları IR ve NMR spektroskopi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

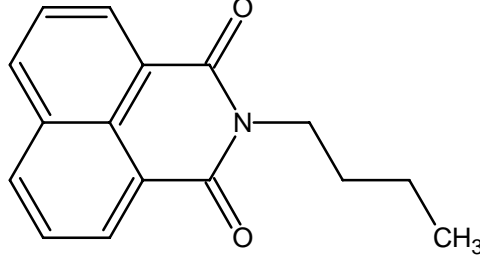
### 2.3. Materyal

1,8-naftalen anhidrit, imidazol Alfa Aesar firmasından, butil amin, 2-etil heksil amin, 3,4-diamino piridin, o-fenilen diamin, 3-metil o-fenilen diamin ve 4-bromo o-fenilen diamin Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kolon işlemlerinde veya diğer saflaştırma işlemlerinde kullanılan çözümler destillenerek kullanılmıştır. Floresans ölçümleri ve kuantum verimi hesaplamalarında kullanılan standart çözümler ise spektroskopik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

Mikrodalgada sentez yapmak için CEM MARS-5 mikrodalga aleti kullanılmıştır. UV-vis ve emisyon ölçümleri kuvarz küvetler içerisinde Analytic JENA S 600 UV-vis spektrofotometre ve PTI-QM1 floresans spektrofotometre cihazları kullanılarak yapılmıştır. <sup>1</sup>H NMR spektrumlarının ölçümleri 400 MHz Bruker cihazı kullanılarak alınmıştır. Infrared ölçümleri için Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR spektrofotometre cihazı kullanılmış ve örneklerin tamamı KBr içerisinde pellet haline getirilerek alınmıştır.

## 2.4. Sentezlenen Türevlerin Sentezi

### 2.4.1. N-butil-1,8-naftalen imid'in sentezi



#### Sentez Yöntemi I

1,8-naftalen anhidrit (0.005 mol, 1 g), butil amin (0.005 mol, 0.37 g), imidazol (13 g) tek boyunlu balono konulur. Yağ banyosunda argon atmosferinde yüksek sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıtma (reflux) düzeneğinde 10-12 saat karıştırılır. Daha sonra asit çözeltisi (2 N HCl çözeltisi) ilave edilerek 1 gece karıştırılır. Bucher hunisi ile süzülür. Saf su ile yıkanır. İnce tabaka ve kolon kromatografisi yöntemleriyle saflaştırılır (çözgen: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (verim: % 63), (çözünürlük: 300 mg/1 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

#### Sentez Yöntemi II

1,8-naftalen anhidrit (0.005 mol, 1 g), butil amin (0.005 mol, 0.37 g), imidazol (13 g) mikrodalga fırının XP-1500-plus kap içerisine yerleştirilir. Program gücü 300 W olarak ayarlanılır. Optimum süre 20 dk olarak belirlenir. Elde ettiğimiz ürüne asit çözeltisi (2 N HCl asit çözeltisi) ilave edilerek 1 gece karıştırılır. Bucher hunisi ile süzülür. Saf

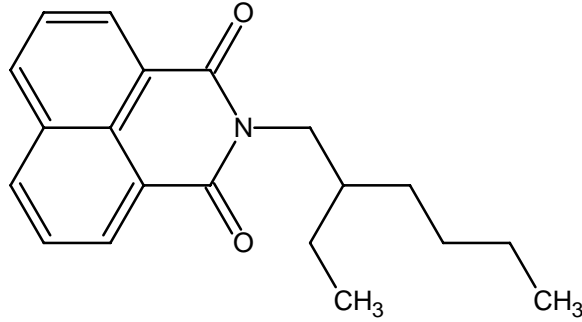
su ile yıkanılır. İnce tabaka ve kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (çözgen: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (verim: % 60).

N-butil-1,8-naftalen imid, MA: 253 g/mol. İmidin rengi beyazdır.

Moleküler yapı, IR ve NMR spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

**N-butil-1,8-naftalen imid; [NI-1]**, IR (KBr): cm<sup>-1</sup>, 3050, 2950, 1699, 1659, 1589, 1439, 1389, 1260, 1190, 1069, 938, 870, 779.  
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): (ppm), 8.6 (2H, d, naftalen), 8.2 (2H, d, naftalen), 7.7 (2H, t, naftalen), 4.3 (2H, t, N-CH<sub>2</sub>), 1.7 (2H, m, -CH<sub>2</sub>), 1.45 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.0 (3H, t, -CH<sub>3</sub>).

#### 2.4.2. N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid'in sentezi



#### Sentez Yöntemi I

1,8-naftalen anhidrit (0.005 mol, 1 g), 2-etil heksil amin (0.005 mol, 0.65 g), imidazol (14 g) tek boyunlu balono konulur. Yağ

banyosunda argon atmosferinde yüksek sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıtma (reflux) düzeneğinde 10-12 saat karıştırılır. Daha sonra asit çözeltisi (2 N HCl asit çözeltisi) ilave edilerek bir gece karıştırılır. Bucher hunisi ile süzülür. Saf su ile yıkanılır. İnce tabaka ve kolon kromatografisi yöntemleriyle saflaştırılır (çözgen: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (verim: %66), (çözünürlük: 450 mg/1 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### **Sentez Yöntemi II**

1,8-naftalen anhidrit (0.005 mol, 1 g), 2-etil heksil amin (0.005 mol, 0.65 g), imidazol (14 g) mikrodalga fırının XP-1500-plus kap içerisine yerleştirilir. Program gücü 300 W olarak ayarlanılır. Optimum süre 20 dk olarak belirlenir. Elde ettiğimiz ürüne asit çözeltisi (2 N HCl asit çözeltisi) ilave edilerek 1 gece karıştırılır. Bucher hunisi ile süzülür. Saf su ile yıkanır. İnce tabaka ve kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (çözgen: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (verim: % 64).

N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid, MA: 309 g/mol. İmidin rengi beyazdır.

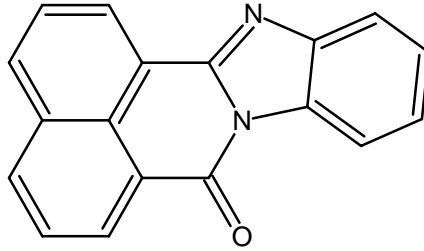
Moleküler yapı, IR ve NMR spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

**N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid, [NI-2], IR (KBr):** cm<sup>-1</sup>, 3063, 2957, 1700, 1655, 1590, 1459, 1438, 1388, 1236, 1205, 1183, 1092, 969, 843, 782, 738.



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): (ppm), 8.6 (2H, d, naftalen), 8.2 (2H, d, naftalen), 7.6 (2H, t, naftalen), 4.1 (2H, m, N-CH<sub>2</sub>), 1.9 (H, m, -CH), 1.3 (8H, m, -CH<sub>2</sub>), 0.9 (6H, m, -CH<sub>3</sub>).

### 2.4.3. 1,8-naftalen benzimidazol' ün sentezi



#### Sentez Yöntemi I

1,8-naftalen anhidrit (0.005 mol, 1 g), o-fenilen diamin (0.005 mol, 0.54 g), imidazol (10 g) tek boyunlu balono konulur. Yağ banyosunda argon atmosferinde yüksek sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıtma (reflux) düzeneğinde 10-12 saat karıştırılır. Daha sonra asit çözeltisi (2 N HCl asit çözeltisi) ilave edilerek bir gece karıştırılır. Bucher hunisi ile süzülür. Saf su ile yıkanır. İnce tabaka ve kolon kromatografisi yöntemleriyle saflaştırılır (çözgen: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH; 10:0.3), (verim: % 72), (çözünürlük: 60 mg/ 1 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

#### Sentez Yöntemi II

1,8-naftalen anhidrit (0.005 mol, 1 g), o-fenilen diamin (0.005 mol, 0.54 g), imidazol (10 g) mikrodalga fırınının XP-1500-plus kap içerisine

yerleştirilir. Program gücü 300 W olarak ayarlanır. Optimum süre 20 dk olarak belirlenir. Elde ettiğimiz ürüne asit çözeltisi (2 N HCl asit çözeltisi) ilave edilerek 1 gece karıştırılır. Bucher hunisi ile süzülür. Saf su ile yıkanır. İnce tabaka ve kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (çözgen: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH; 10:0.3) (verim: % 68).

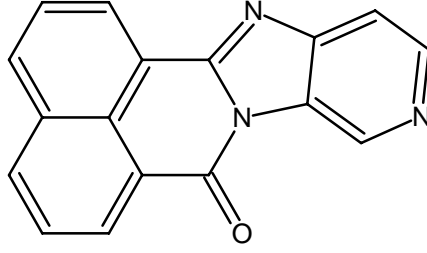
1,8-naftalen benzimidazol, MA: 270 g/mol. Naftalen benzimidazol maddenin rengi sarıdır.

Moleküler yapı, IR ve NMR spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

**1,8-naftalen benzimidazol, [NB-1],** IR (KBr): cm<sup>-1</sup>, 3060, 1696, 1671, 1636, 1584, 1550, 1498, 1449, 1361, 1321, 1229, 1149, 1118, 920, 879, 839, 750, 672.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): (ppm), 8.80 (2H, d, naftalen), 8.56 (H, m, naftalen), 8.26 (H, d, naftalen), 8.12 (H, d, naftalen), 7.88 (H, m, naftalen), 7.78 (2H, m, Ar-H), 7.48 (2H, m, Ar-H).

#### 2.4.4. 1,8-Naftalen-(3,4-piridin imidazol)' ün sentezi



##### Sentez Yöntemi I

1,8-naftalen anhidrit (0.005 mol, 1 g), 3,4-diamino piridin (0.005 mol, 0.55 g), imidazol (10 g) tek boyunlu balono konulur. Yağ banyosunda argon atmosferinde yüksek sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıtma (reflux) düzeneğinde 10-12 saat karıştırılır. Daha sonra asit çözeltisi (2 N HCl asit çözeltisi) ilave edilerek bir gece karıştırılır. Bucher hunisi ile süzülür. Saf su ile yıkanır. İnce tabaka ve kolon kromatografisi yöntemleriyle saflaştırılır (çözgen: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH; 8:1), (verim: % 73), (çözünürlük: 40 mg/1 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

##### Sentez Yöntemi II

1,8-naftalen anhidrit (0.005 mol, 1 g), 3,4-diamino piridin (0.005 mol, 0.55 g), imidazol (10 g) mikrodalga fırının XP-1500-plus kap içerisine yerleştirilir. Program gücü 300 W olarak ayarlanır. Optimum süre 20 dk olarak belirlenir. Elde ettiğimiz ürüne asit çözeltisi (2 N HCl asit çözeltisi) ilave edilerek 1 gece karıştırılır. Bucher hunisi ile süzülür. Saf su ile yıkanır. İnce tabaka ve kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (çözgen: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH; 8:1) (verim: % 69).

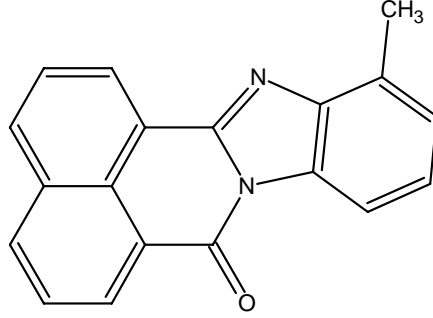
1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol), MA: 271 g/mol. Naftalen benzimidazolün rengi sarıdır.

Moleküler yapı, IR ve NMR spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

**1,8-Naftalen-(3,4-piridin imidazol), [NB-2],** IR (KBr):  $\text{cm}^{-1}$ , 3057, 1703, 1677, 1607, 1546, 1500, 1443, 1357, 1326, 1261, 1236, 1178, 1137, 1031, 828, 770, 601.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): (ppm), 9.24 (H, s, Ar-H), 8.90 (H, d, Ar-H), 8.82 (H, d, Ar-H), 8.68 (H, d, naftalen), 8.50 (H, d, naftalen), 8.35 (H, d, naftalen), 8.24 (H, d, naftalen), 7.86 (2H, m, naftalen).

#### 2.4.5. 1,8-naftalen-(7-metil imidazol)'ün sentezi



#### Sentez Yöntemi I

1,8-naftalen anhidrit (0.005 mol, 1 g), 3-metil o-fenilen diamin (0.005 mol, 0.60 g), imidazol (10 g) tek boyunlu balono konulur. Yağ banyosunda argon atmosferinde yüksek sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıtma (reflux) düzeneğinde 10-12 saat karıştırılır. Daha sonra asit

çözeltisi (2 N HCl asit çözeltisi) ilave edilerek bir gece karıştırılır. Bucher hunisi ile süzülür. Saf su ile yıkanır. İnce tabaka ve kolon kromatografisi yöntemleriyle saflaştırılır (çözgen: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH; 10:0.2), (verim: % 72), (çözünürlük: 5mg/1 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### **Sentez Yöntemi II**

1,8-naftalen anhidrit (0.005 mol, 1 g), 3-metil o-fenilen diamin(0.005 mol, 0.60 g), imidazol (10 g) mikrodalga fırının XP-1500-plus kap içerisine yerleştirilir. Program gücü 300 W olarak ayarlanır. Optimum süre 20 dk olarak belirlenir. Elde ettiğimiz ürüne asit çözeltisi (2 N HCl asit çözeltisi) ilave edilerek 1 gece karıştırılır. Bucher hunisi ile süzülür. Saf su ile yıkanır. İnce tabaka ve kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (çözgen: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH;10:0.2), (verim: % 68).

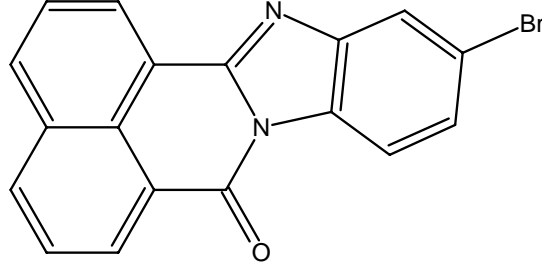
1,8-naftalen-(7-metil imidazol), MA: 284 g/mol. Naftalen benzimidazolün rengi sarıdır.

Moleküler yapı, IR ve NMR spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

**1,8-Naftalen-(7-metil imidazol), [NB-3],** IR (KBr): cm<sup>-1</sup>, 3058, 1703, 1657, 1603, 1547, 1500, 1457, 1362, 1321, 1266, 1236, , 1197, 1149, 840, 776, 759.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): (ppm), 8.90 (H, d, naftalen), 8.80 (H, d, naftalen), 8.38 (H, d, naftalen), 8.23 (H, d, naftalen), 8.1 (H, d, Ar-H), 7.80 (2H, m, naftalen), 7.38 (H, m, Ar-H), 7.23 (H, m, Ar-H), 2.80 (3H, s,  $-\text{CH}_3$ ).

#### 2.4.6. 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol)'ün sentezi



##### Sentez Yöntemi I

1,8-naftalen anhidrit (0.005 mol, 1 g), 4-bromo o-fenilen diamin (0.005 mol, 0.94 g), imidazol (10 g) tek boyunlu balono konulur. Yağ banyosunda argon atmosferinde yüksek sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıtma (reflux) düzeneğinde 10-12 saat karıştırılır. Daha sonra asit çözeltisi (2 N HCl asit çözeltisi) ilave edilerek bir gece karıştırılır. Bucher hunisi ile süzülür. Saf su ile yıkanır. İnce tabaka ve kolon kromatografisi yöntemleriyle saflaştırılır (çözgen:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ ; 10:0.2), (verim: % 72), (çözünürlük: 48 mg/1 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

##### Sentez Yöntemi II

1,8-naftalen anhidrit (0.005 mol, 1 g), 4-bromo o-fenilen diamin (0.005 mol, 0.94 g), imidazol (10 g) mikrodalga fırının XP-1500-plus kap içerisine yerleştirilir. Program gücü 300 W olarak ayarlanılır. Optimum

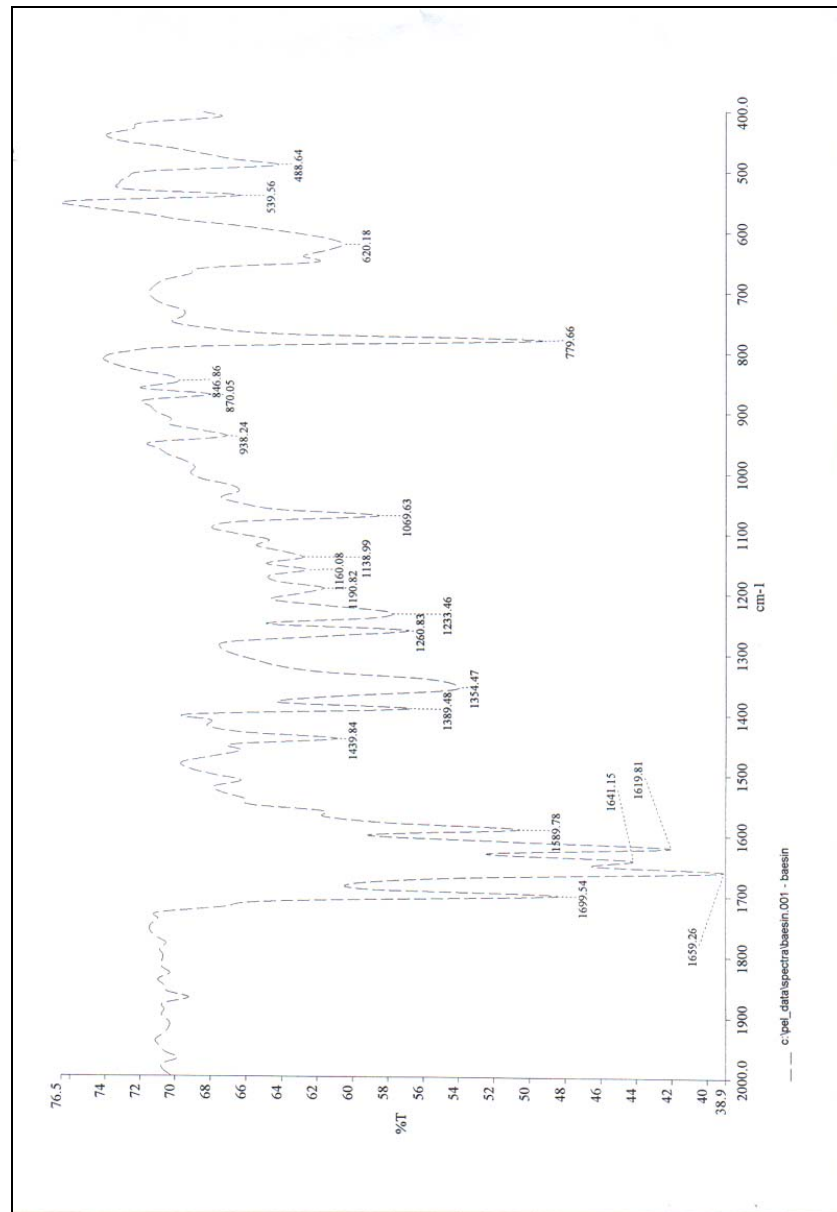
süre 20 dk olarak belirlenir. Elde ettiğimiz ürüne asit çözeltisi (2 N HCl asit çözeltisi) ilave edilerek 1 gece karıştırılır. Bucher hunisi ile süzülür. Saf su ile yıkanır. İnce tabaka ve kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (çözgen: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH;10:0.2), (verim: % 69).

1,8-naftalen-(8-bromo imidazol), MA: 349 g/mol. Naftalen benzimidazolün rengi sarıdır.

Moleküler yapı, IR ve NMR spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

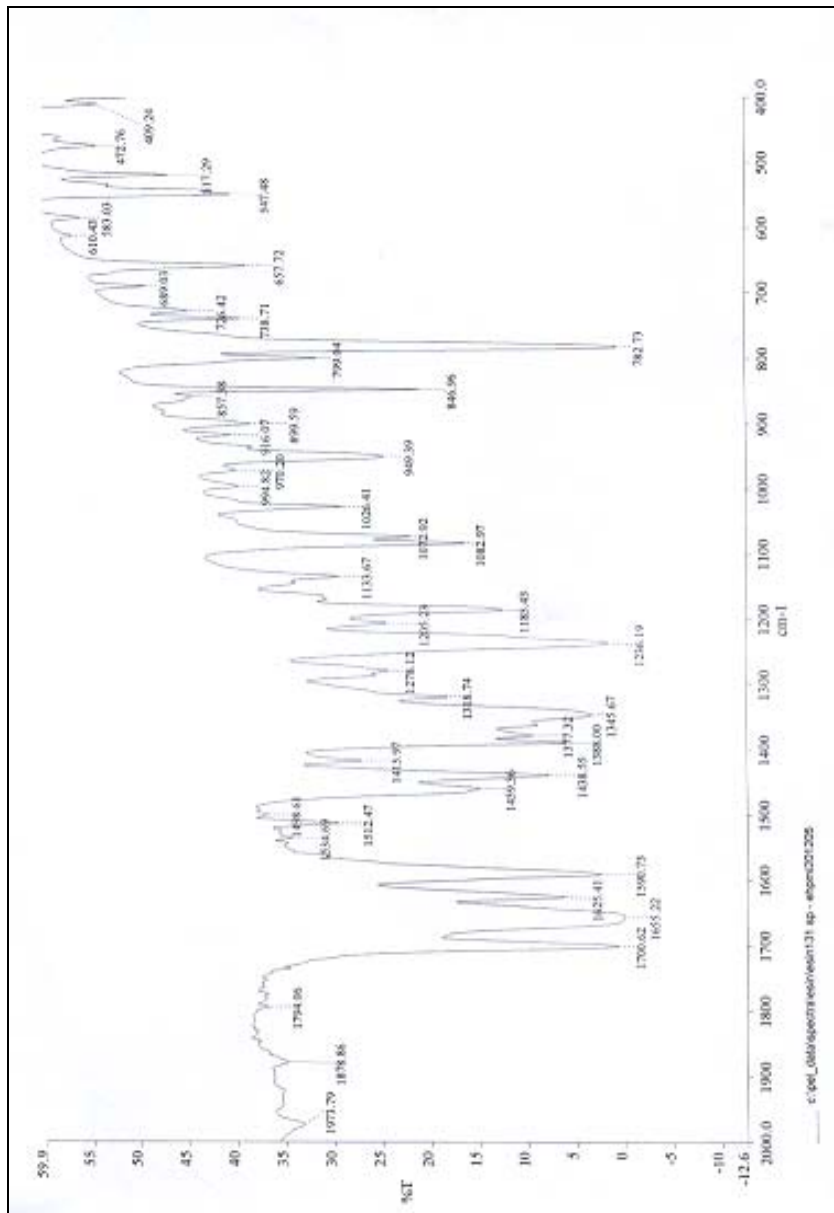
**1,8-Naftalen-(8-bromo imidazol), [NB-4],** IR (KBr): cm<sup>-1</sup>, 3058, 1697, 1648, 1605, 1546, 1502, 1450, 1355, 1322, 1262, 1233, , 1199, 1178, 1144, 893, 771, 668.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): (ppm), 8.82 (H, d, naftalen), 8.41 (H, d, naftalen), 8.80 (H, d, naftalen), 8.41 (H, d, naftalen), 8.30 (H, d, naftalen), 8.01 (H, d, Ar-H), 7.81 (2H, m, naftalen, Ar-H), 7.57 (H, d, Ar-H).

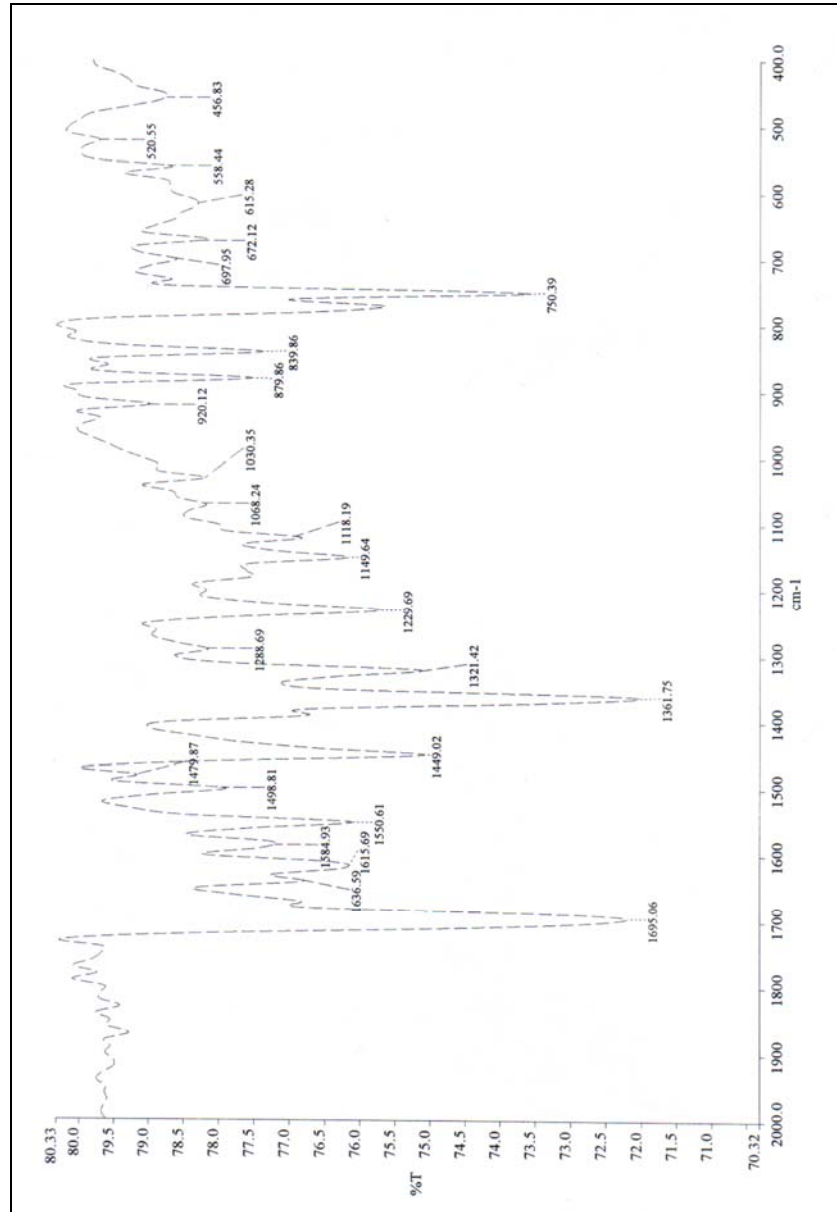


Şekil 2.1. N-butyl-1,8-naftalen imidin IR spektrumu, [NI-1]

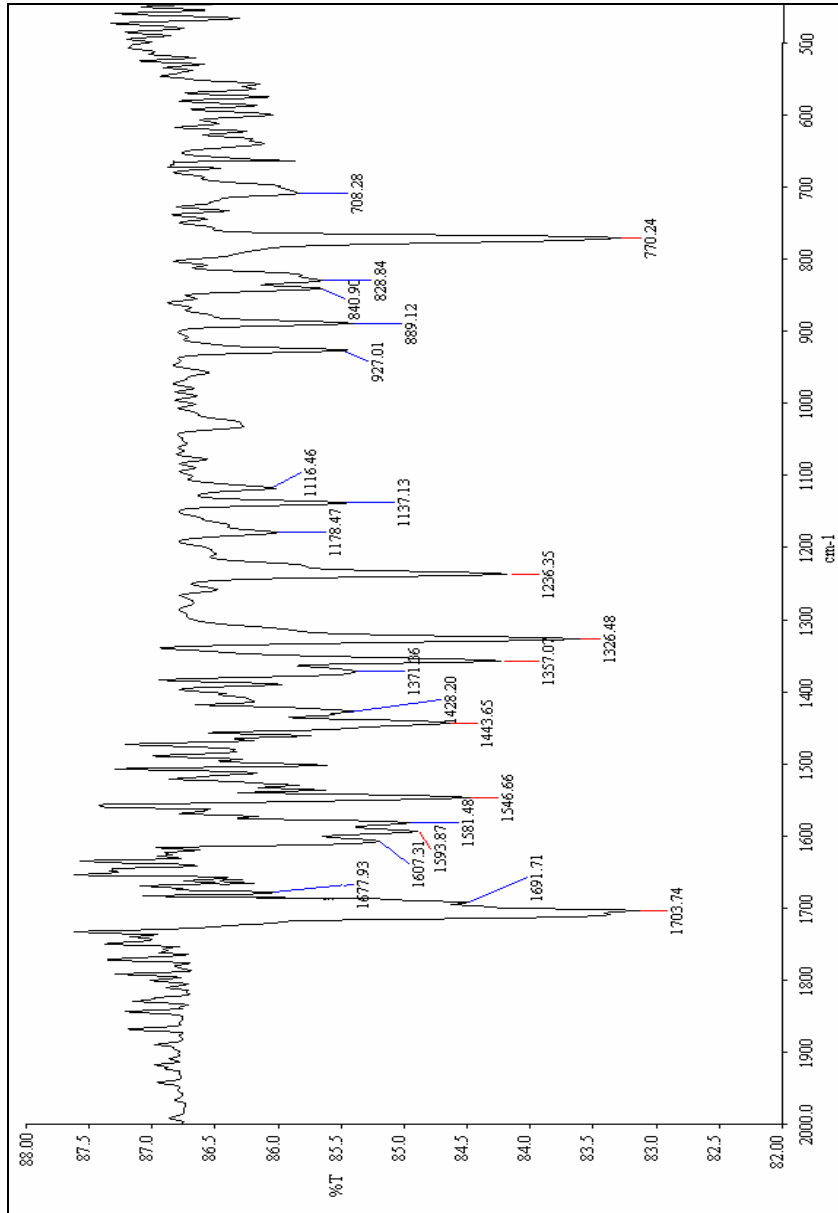




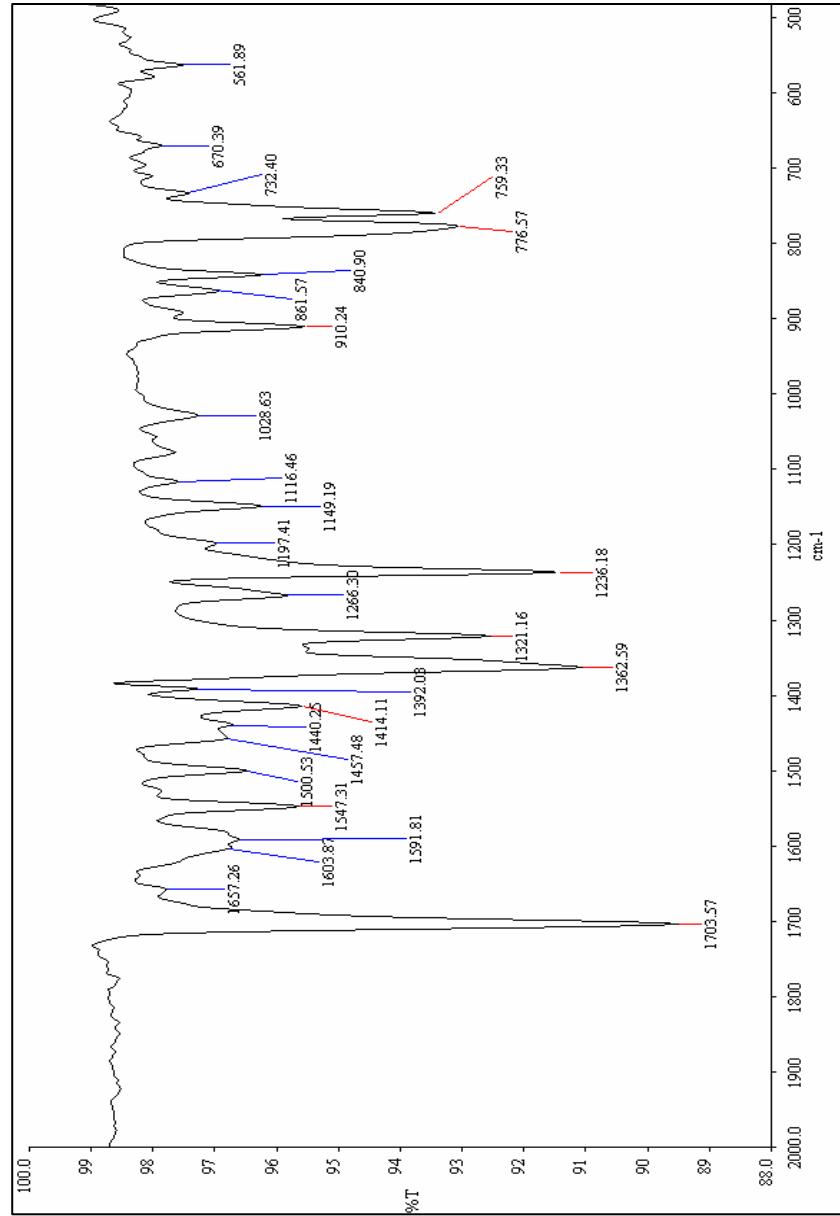
Şekil 2.2. N-2-etil heksil 1,8-naftalen imidin IR spektrumu, [NI-2]



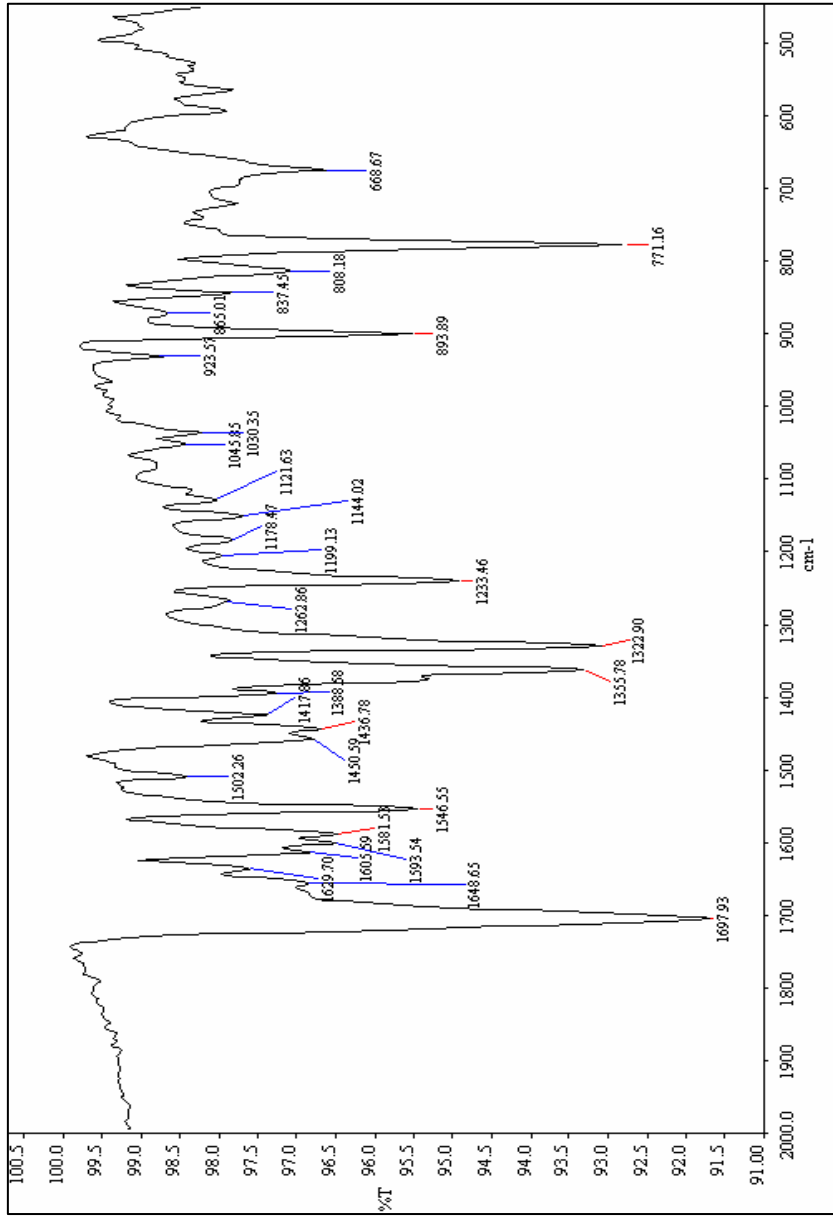
Şekil 2.3. 1,8-naftalen benzimidazolün IR spektrumu, [NB-1]



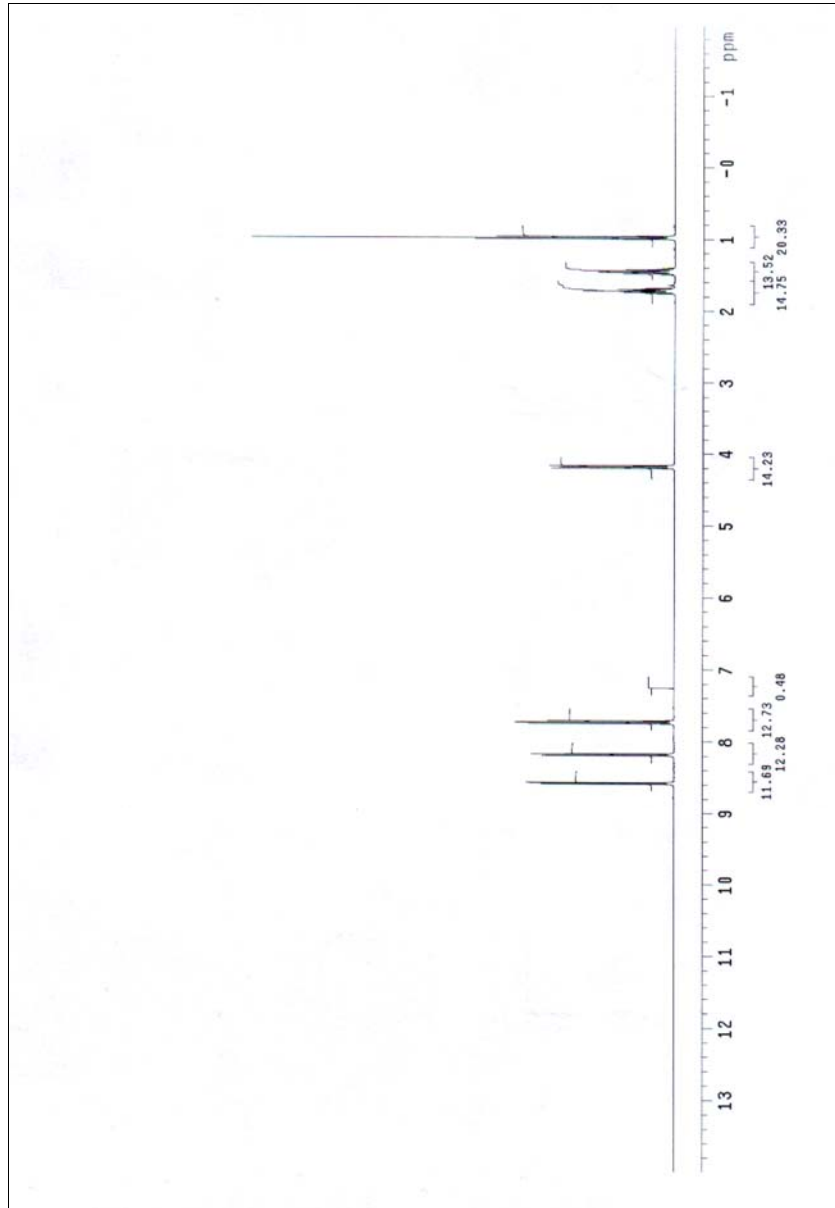
Şekil 2.4. 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol)'ün IR spektrumu, [NB-2]



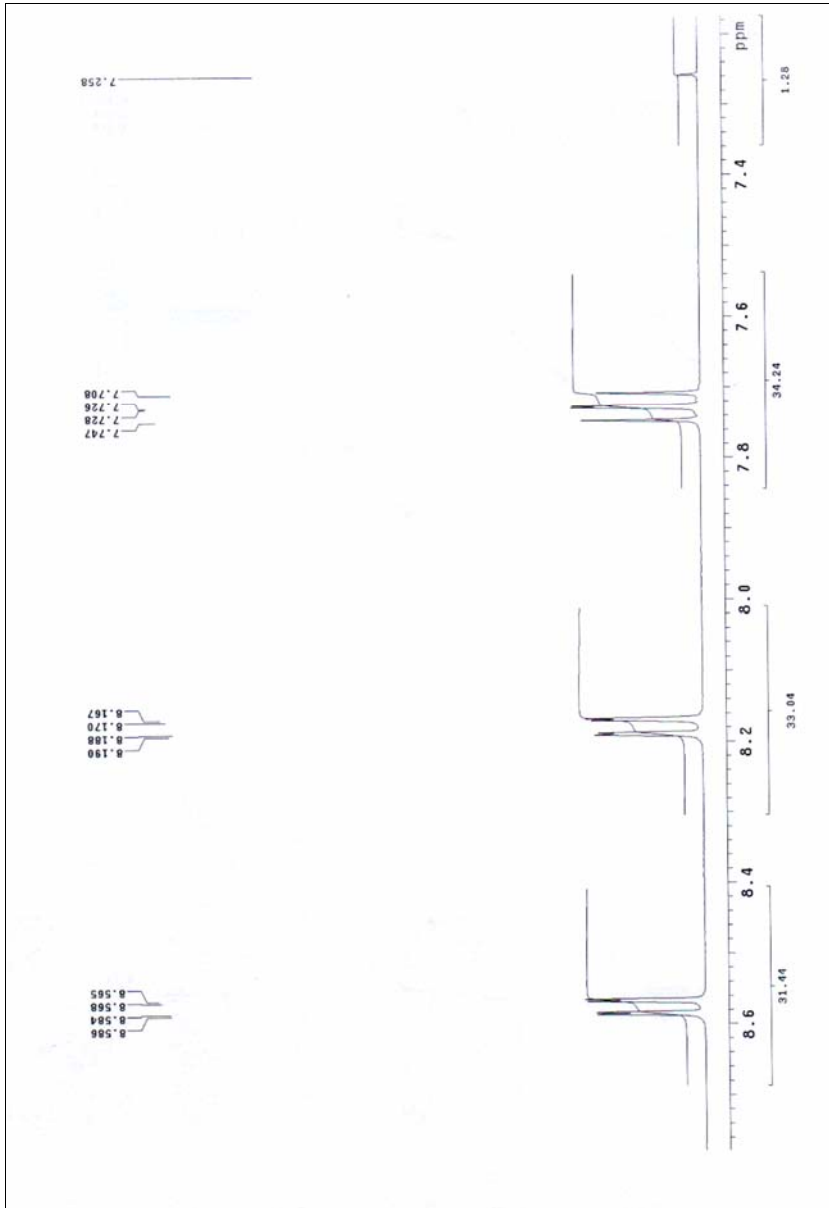
Şekil 2.5. 1,8-naftalen-(7-metilimidazol)'ün IR spektrumu, [NB-3]



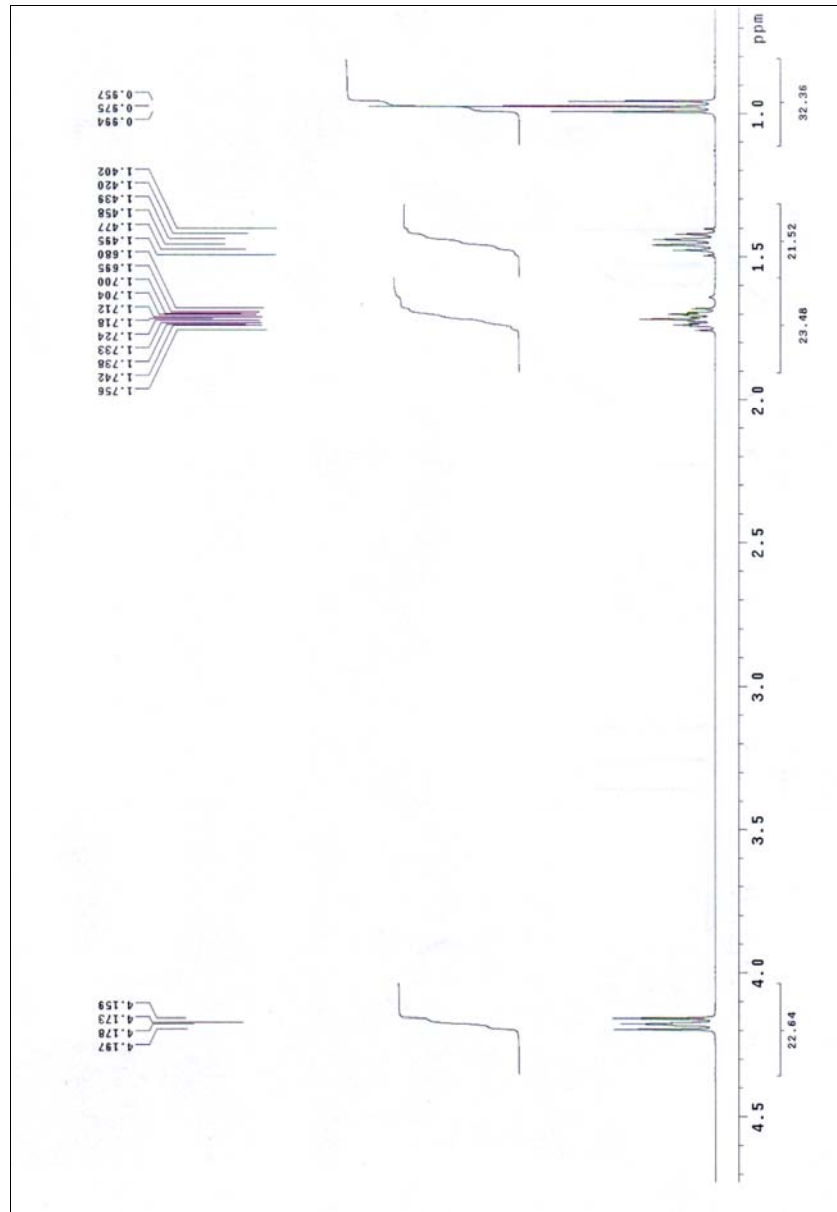
Şekil 2.6. 1,8-naftalen-(8-bromoimidazol)'ün IR spektrumu, [NB-4]



Şekil 2.7. N-butil-1,8-naftalen imidin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, [NI-1],  $\text{CDCl}_3$

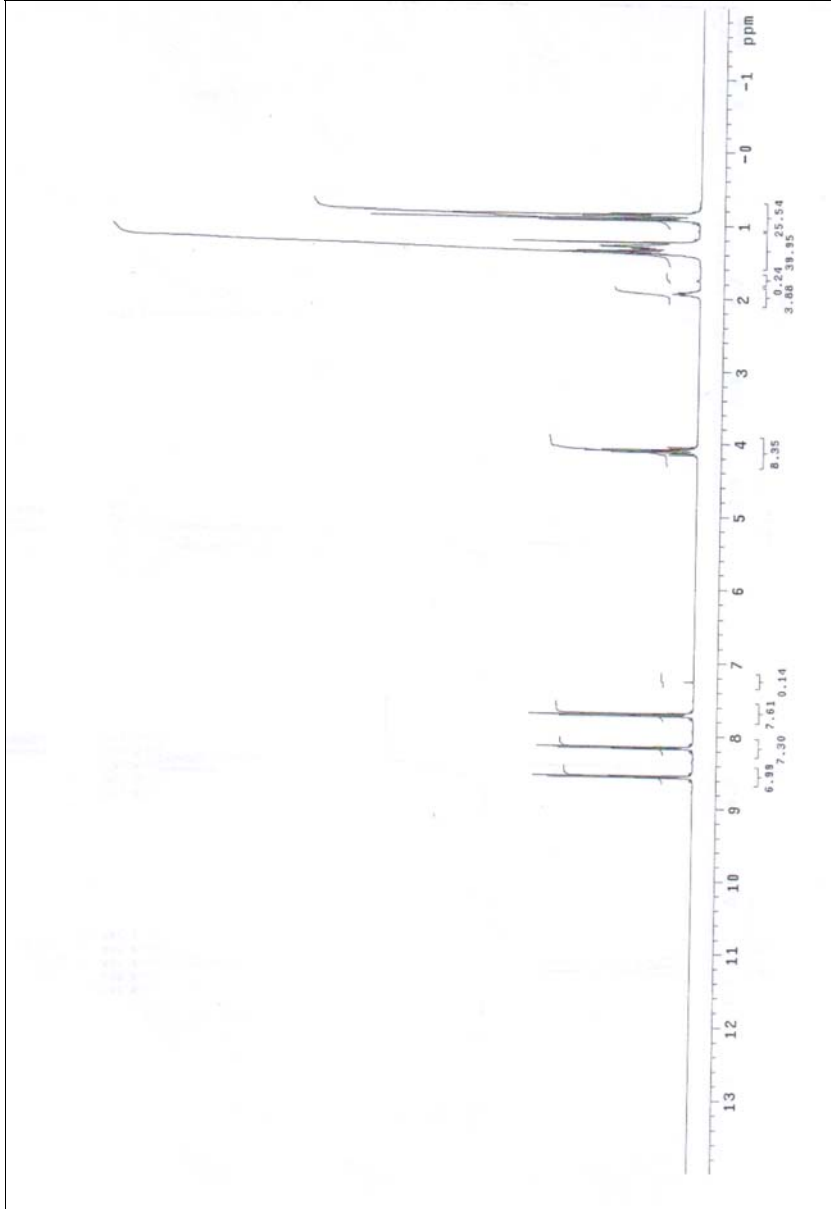


Şekil 2.8. N-butyl-1,8-naftalen imidin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, (9-7 ppm), [NI-1],  $\text{CDCl}_3$

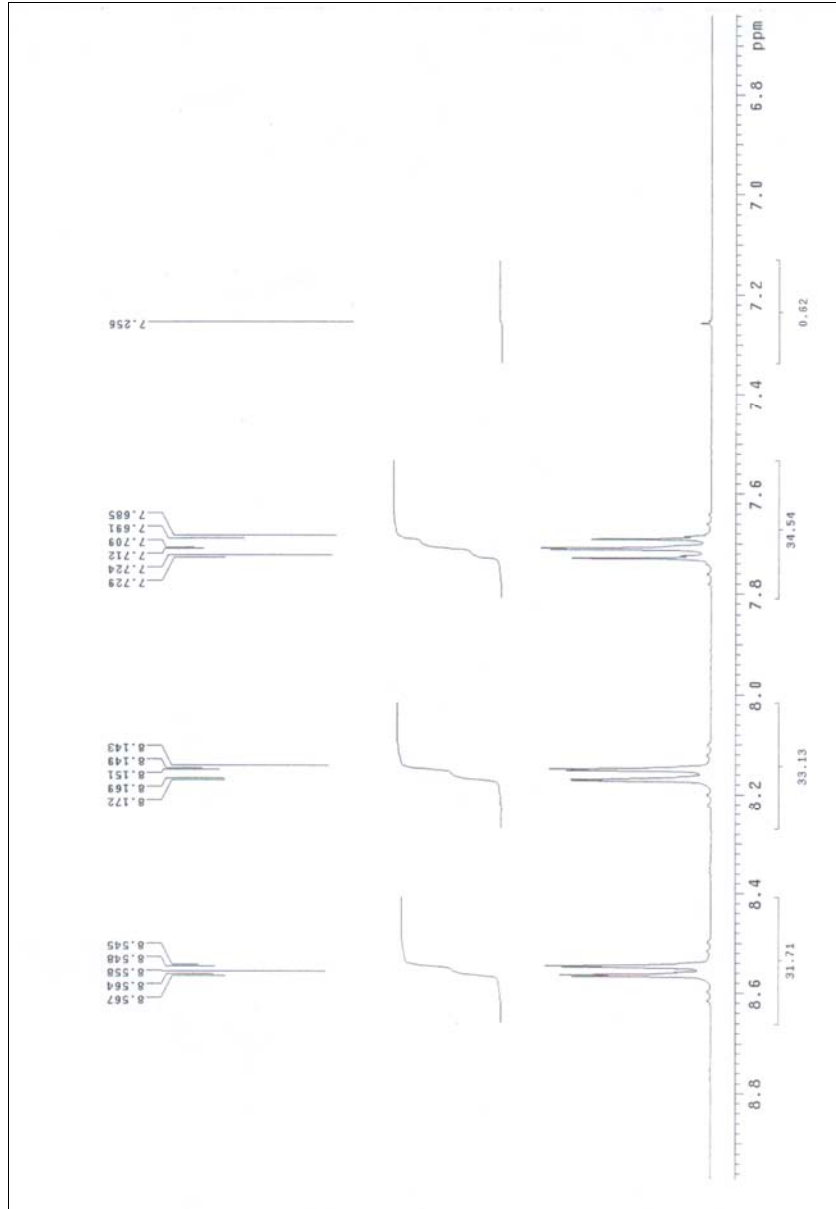


Şekil 2.9. N-butyl-1,8-naftalen imidin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, (4.7-0 ppm), [NI-1],  $\text{CDCl}_3$



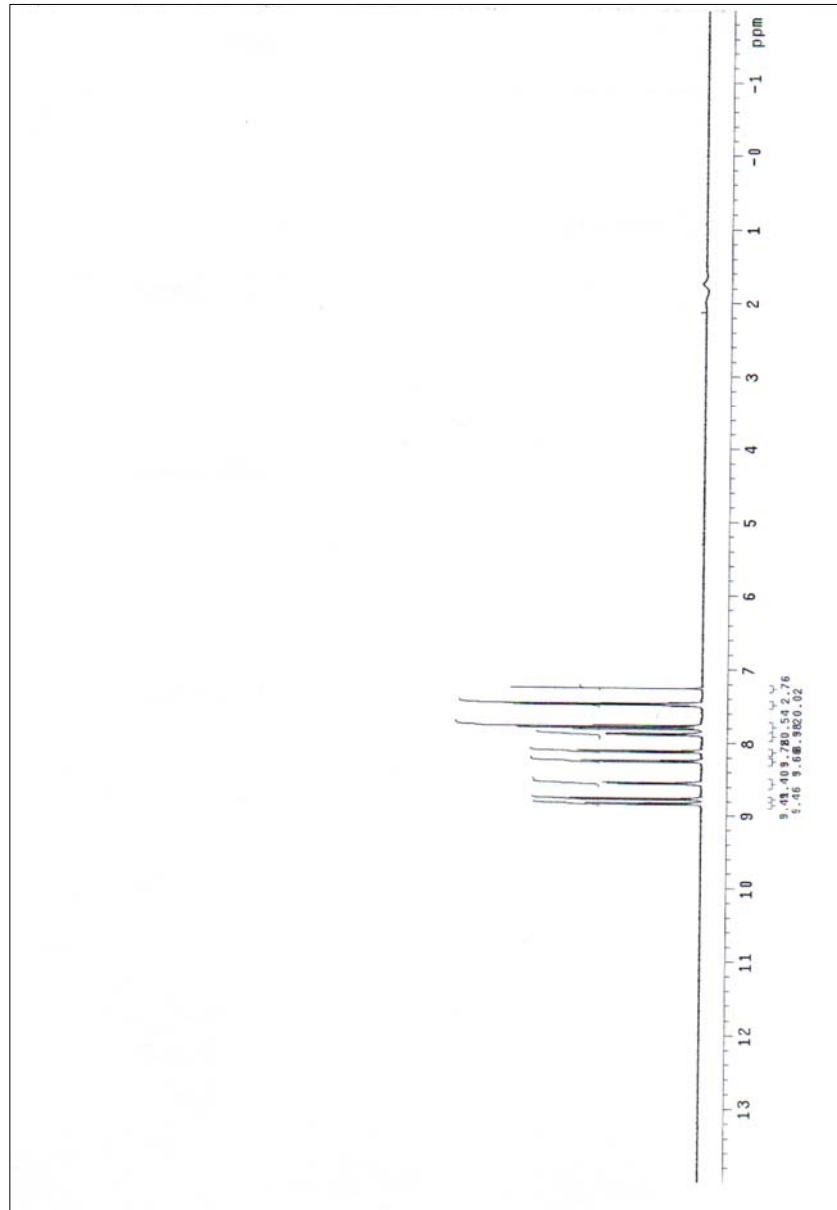


**Şekil 2.10.** N-2-etil heksil-1,8-naftalen imidin <sup>1</sup>H NMR spektrumu, [NI-2], CDCl<sub>3</sub>

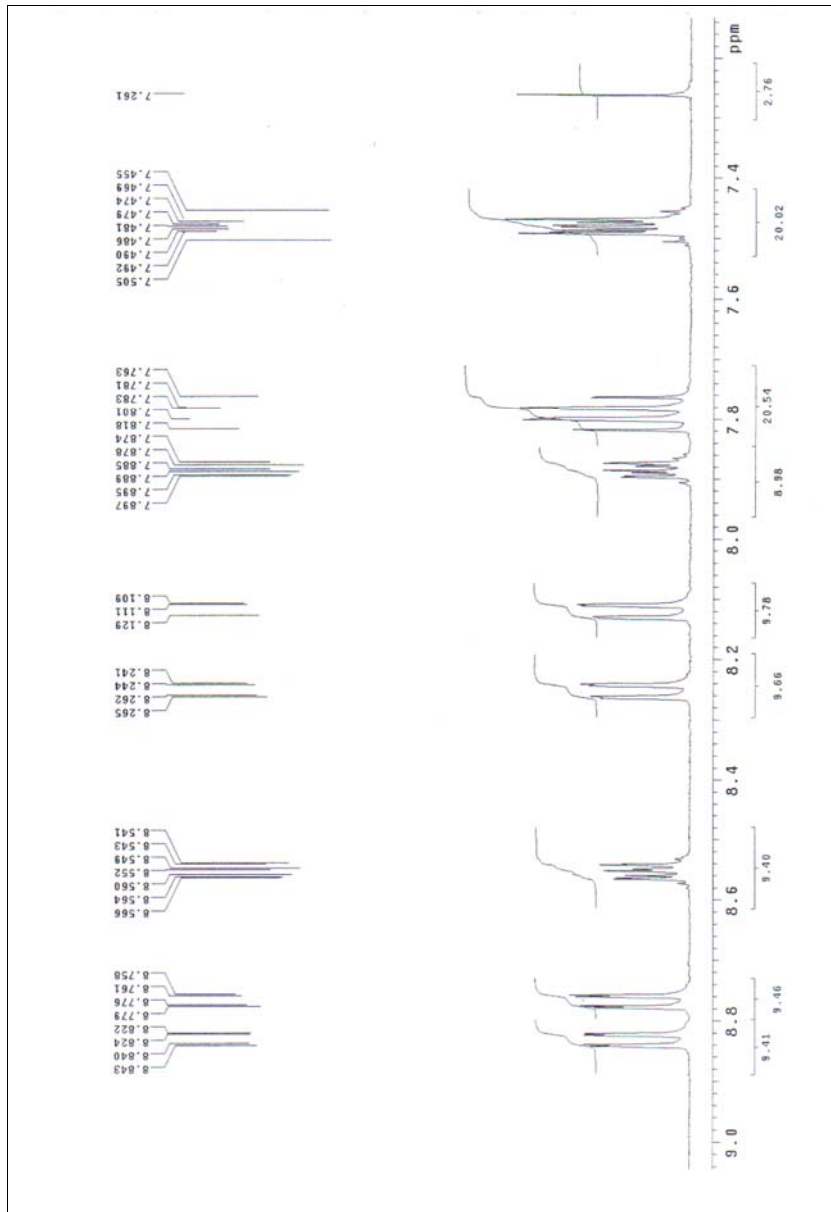


Şekil 2.11. N-2-etil heksil-1,8-naftalen imidin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, (9-6.6 ppm), [NI-2],  $\text{CDCl}_3$





Şekil 2.13. 1,8-naftalen benzimidazolün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, [NB-1],  $\text{CDCl}_3$

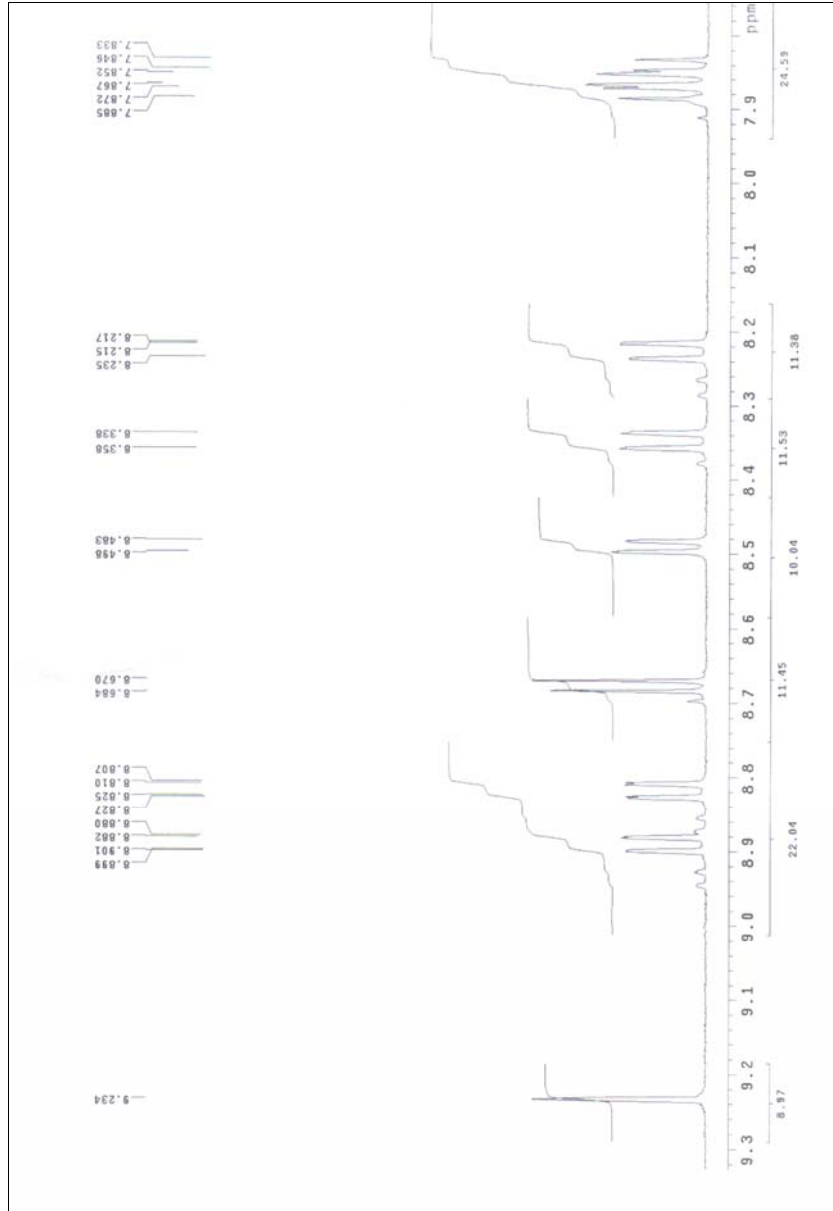


Şekil 2.14. 1,8-naftalen benzimidazolün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, (9-7.2 ppm),

[NB-1],  $\text{CDCl}_3$

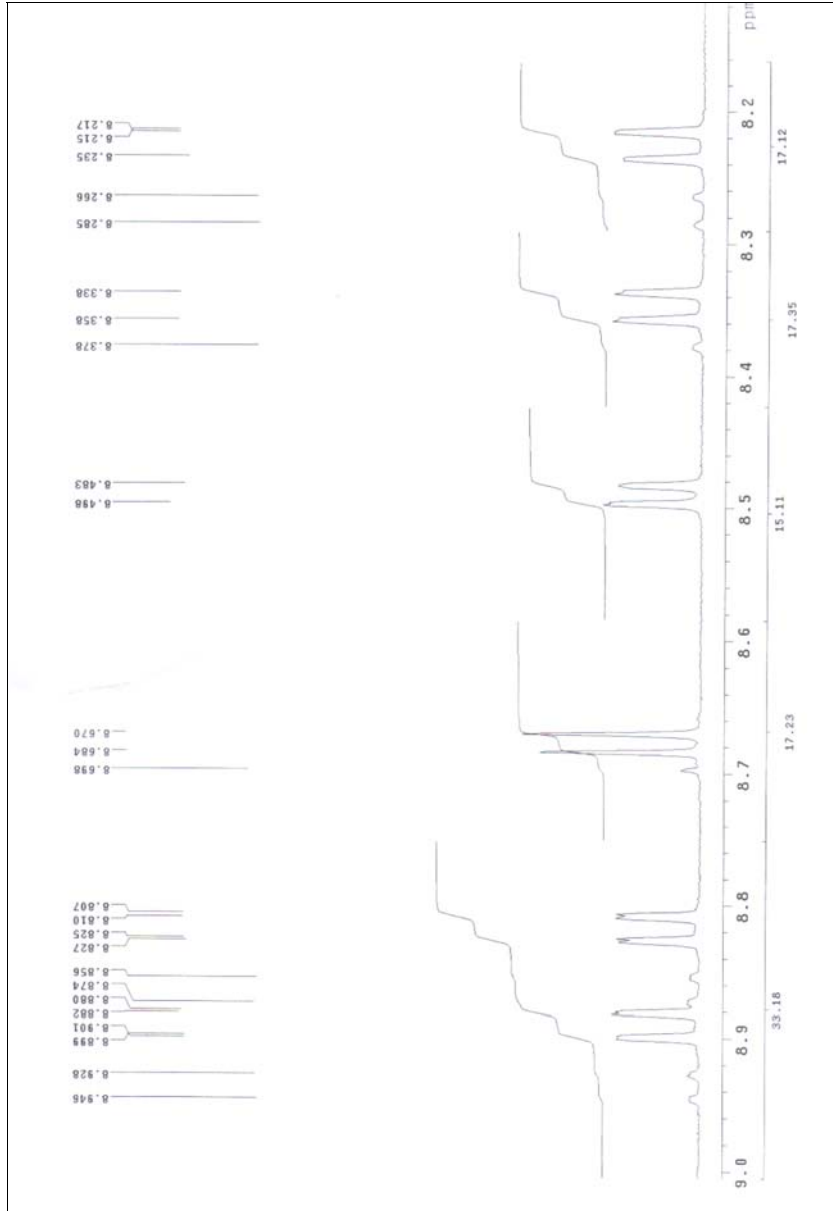




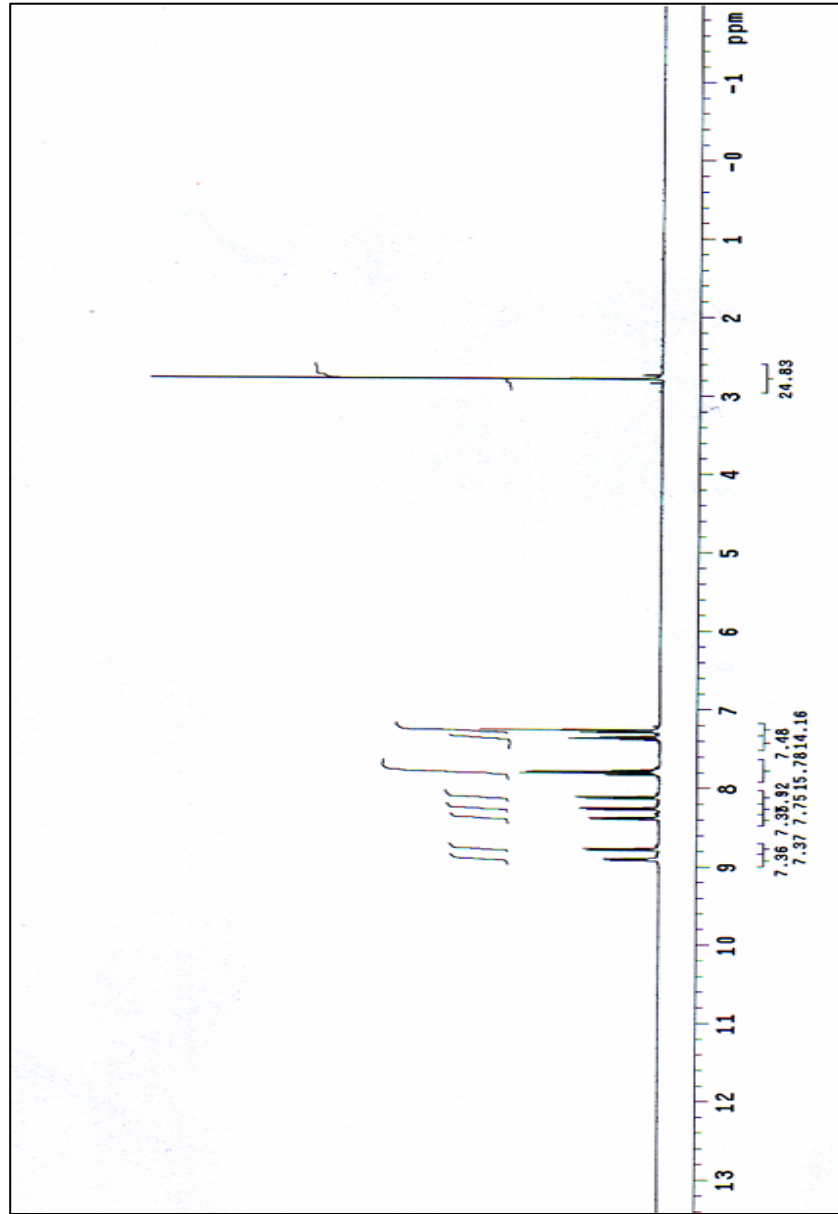


Şekil 2.17. 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol)'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, (9.3-7.8 ppm), [NB-2],  $\text{CDCl}_3$

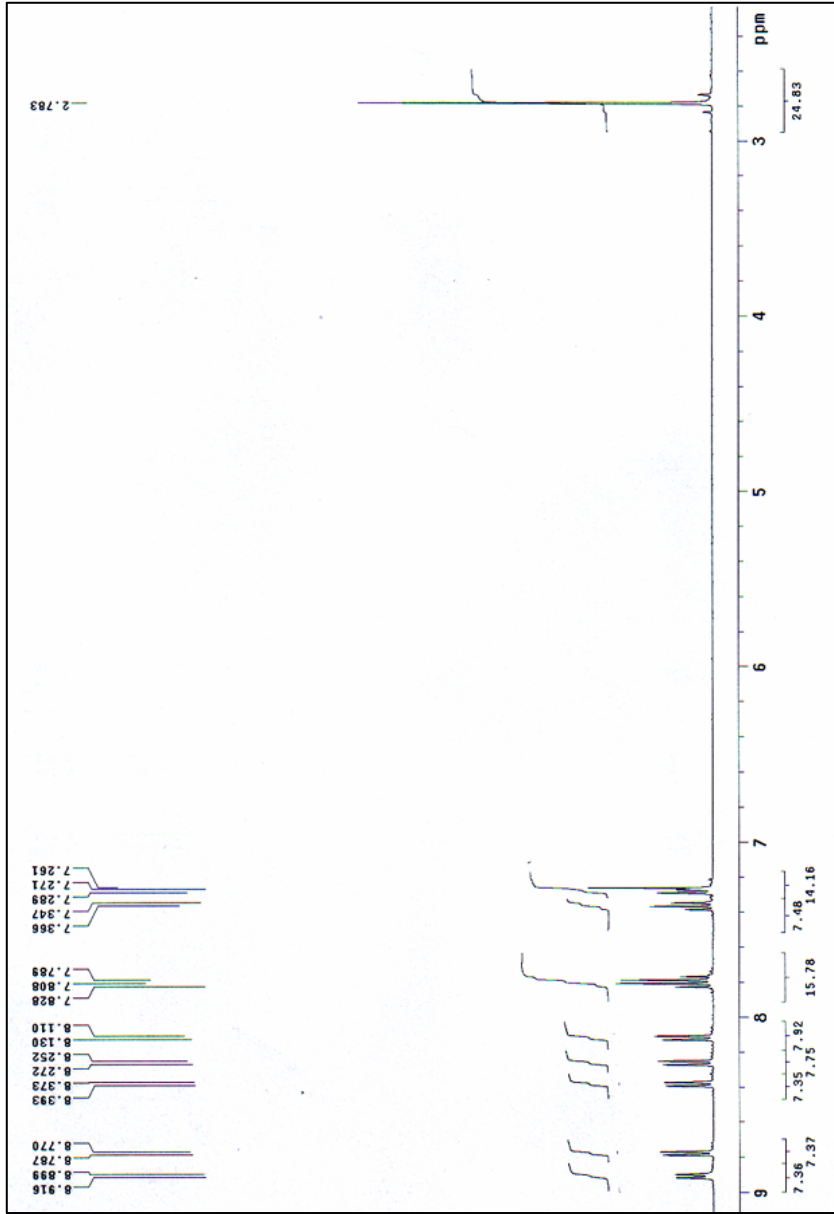




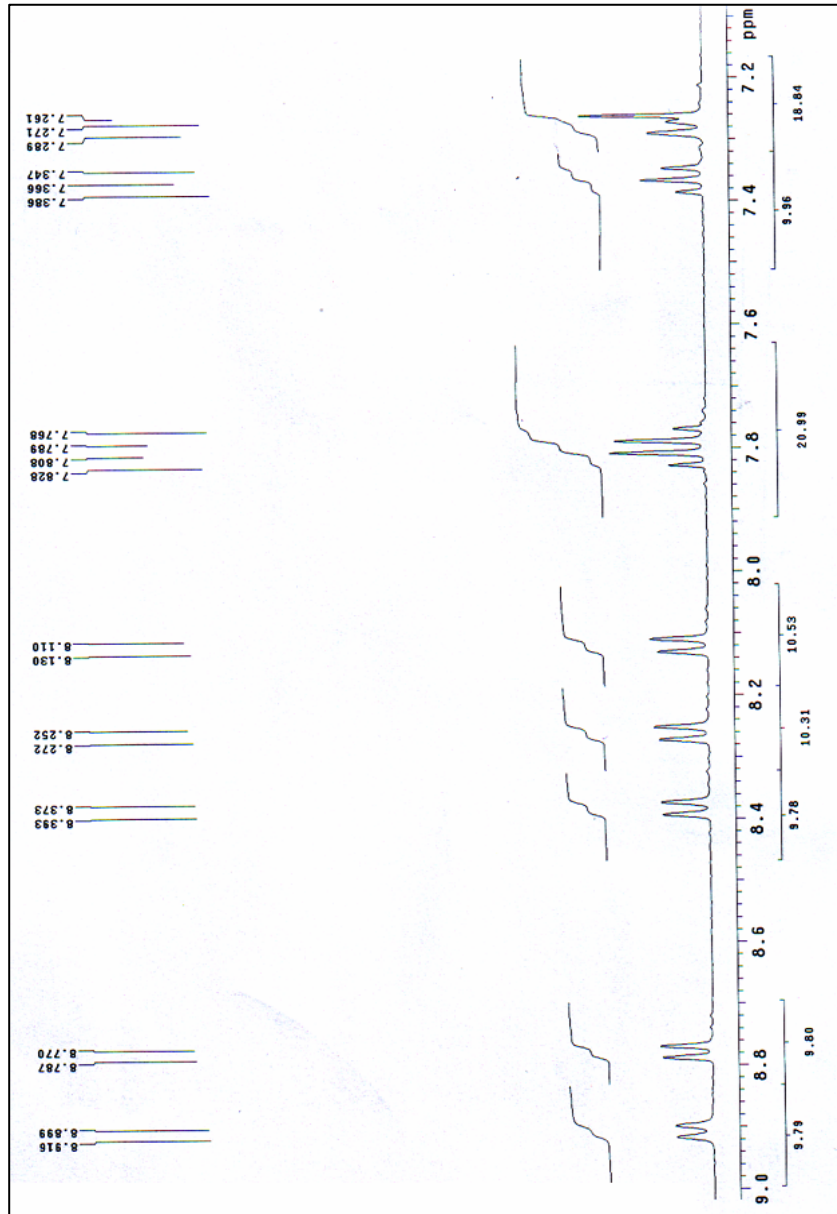
**Şekil 2.18.** 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol)'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, (9-8.2 ppm), [NB-2],  $\text{CDCl}_3$



Şekil 2.19. 1,8-naftalen-(7-metil imidazol)'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, [NB-3],  $\text{CDCl}_3$

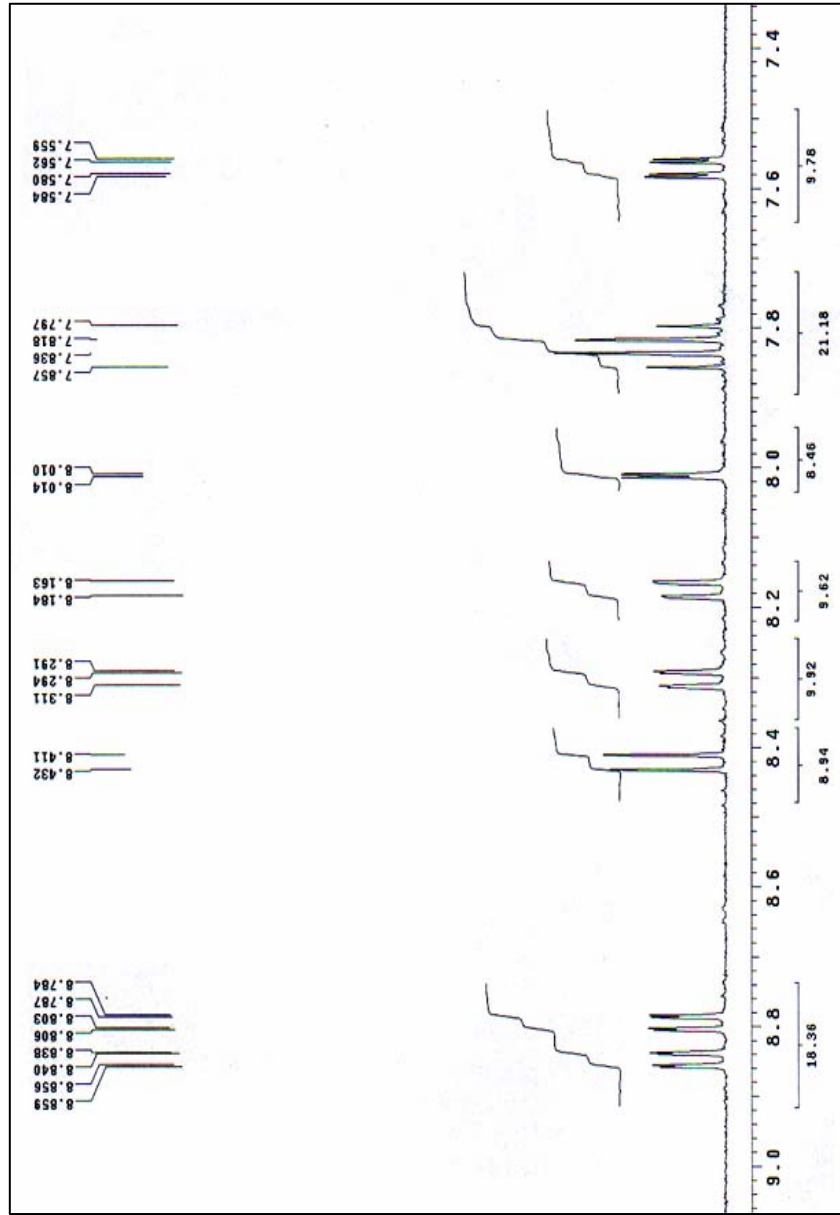


Şekil 2.20. 1,8-naftalen-(7-metil imidazol)'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, (9-2 ppm) [NB-3],  $\text{CDCl}_3$



Şekil 2.21. 1,8-naftalen-(7-metil imidazol)'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, (9-7 ppm)  
[NB-3],  $\text{CDCl}_3$





Şekil 2.23. 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol)'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, (9-7 ppm)  
[NB-4],  $\text{CDCl}_3$

**Çizelge 2.1.** Sentezlenen 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol türevlerinin IR spektroskopik verileri

	$\nu_{C=O^s}$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu_{C=O^{as}}$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu_{C=C (Ar.)}$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu_{C-N}$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu_{C-H}$ ( $cm^{-1}$ )
[NI-1]	1699	1659	1619	1354	779
[NI-2]	1700	1655	1625	1345	782
[NB-1]	1695	1636	1615	1361	750
[NB-2]	1703	1677	1607	1357	770
[NB-3]	1703	1657	1603	1362	776
[NB-4]	1697	1648	1605	1355	771

### 3. DENEYSEL VERİLER VE SONUÇLARI

#### 3.1. Kuantum Verimine Teorik Bakış

Bir fotokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için ortamın ışık ile aktive edilmesi gerekmektedir. Birim zamanda absorblanan foton sayısı ile reaksiyona giren ya da oluşan moleküllerin sayısı arasındaki kantitatif ilişki kuantum verimi ( $\Phi$ ) olarak adlandırılır ve aşağıda verilen eşitlikle ifade edilir.

$$\Phi = \frac{\text{Oluşan Ürün Moleküllerinin Sayısı}}{\text{Absorblanan Işığın Foton Sayısı}}$$

$$\Phi = \frac{\text{Yayımlanan Foton Sayısı}}{\text{Absorblanan Foton Sayısı}}$$

Termal reaksiyon için verimlilik, oluşan ürünün giren moleküllere olan oranıdır ve % olarak ifade edilir. Fotokimyasal reaksiyon için verimlilik, kuantum verimi olarak adlandırılır. Her absorplanan foton için oluşan fotoürünlerin molekül sayısı olarak tanımlanır. Kuantum veriminin değeri, 0 ile 1.0 aralığında değişir.



### 3.2. Farklı dalga boylarında sentezlenmiş olan 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol türevlerinin maksimum absorpsiyon katsayısının hesaplanması

Farklı dalga boylarında molar soğurma katsayısı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$A = \log \frac{1}{T}$$

$$\epsilon_{\max} = \frac{A}{c \cdot l}$$

Absorbans A, geçirgenlik T, molar soğurma katsayısı  $\epsilon$ , konsantrasyon c, ışın yolu l olarak gösterilmiştir.

#### 3.2.1. Asetonitrilde N-butil-1,8-naftalen imidin molar soğurma katsayısının hesaplanması

M.A: 253 g/mol

l: 1 cm

m : 1.2 mg

$$[c] = 1.2 \times 10^{-3} / (253 \times 25 \cdot 10^{-3})$$

$$[c] = 1.896 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c_1 \times V_1 = c_2 \times V_2$$

$$1.896 \times 10^{-4} \times 1 = c_2 \times 10$$

$$[c_2] = 1.896 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$A = \log \frac{1}{T}$$

$$\epsilon_{\max} = \frac{A}{c \times l}$$

$$\lambda_1 = 318 \text{ nm}$$

$$A_1 = 0.2231$$

$$\epsilon_1 = 0.2231 / (1.896 \times 10^{-5} \times 1)$$

$$\epsilon_1 = 11767$$

$$\lambda_2 = 332 \text{ nm}$$

$$A_2 = 0.3052$$

$$\epsilon_2 = 0.3052 / (1.896 \times 10^{-5} \times 1)$$

$$\epsilon_2 = 16098$$

$$\lambda_3 = 348 \text{ nm}$$

$$A_3 = 0.2722$$

$$\epsilon_3 = 0.2722 / (1.896 \times 10^{-5} \times 1)$$

$$\epsilon_3 = 14359$$

Sentezlenen diğer türevlerde yukarıdaki formula göre molar soğurma katsayısının hesaplanmıştır.

### 3.3. Floresans Kuantum Verimi

#### 3.3.1. Floresans Kuantum Veriminin Ölçüm Yöntemi

Kuantum verimi ölçmek için birkaç yol vardır. Yaygın yöntemlerden biri de daha önceden kuantum verimi bilinen aynı şartlar altında uyarılan bir standart molekül kullanılarak kuantum verimini hesaplamaktır. Emisyon verimliliğini belirlemenin en hızlı ve kesin yolu, bazı moleküllerin önceden tam olarak ölçülmüş kuantum verimlerine göre bilinmeyen maddenin kuantum verimini ölçmektir. Bu ölçümü yapabilmek için standart ve bilinmeyen maddelerin seyreltik çözeltilerinin floresans spektrumu gereklidir. Standartın ve bilinmeyen maddenin ölçümleri aynı koşullarda, aynı hücrede, aynı ışık şiddetinde, aynı sıcaklıkta alınması gereklidir. Uyarılmış ışığın dalga boyunda aynı optik yoğunluğa sahip olmalıdır. Böylece aynı miktarda foton absorplanır. Standarta bağlı bilinmeyen kuantum verimi iki floresans spektrumun altındaki integre edilmiş band alanlarının oranından bulunur. Standartın kuantum verimi ile çarpılarak bilinmeyen molekülün kuantum verimi hesaplanır.

$$\Phi_u = \Phi_s \times \frac{S_u}{S_s} \times \frac{A_s}{A_u} \times \frac{(n_u)^2}{(n_s)^2}$$

$\Phi_u$  : bilinmeyen kuantum verimi

$\Phi_s$  : standartın kuantum verimi

$A_u$  : bilinmeyen absorbanı

- $A_s$  : standartın absorbansı  
 $S_u$  : bilinmeyeninin emisyon integral alanı  
 $S_s$  : standartın emisyon integral alanı  
 $n_u$  : bilinmeyeni içeren çözünenin kırılma indisi  
 $n_s$  : standartı içeren çözünenin kırılma indisi

### 3.4. Sentezlenen 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol türevlerinin fluoresans kuantum verimlerinin hesaplanması

Naftalen imid bileşikleri için, fluoresans kuantum verimlerin hesaplanmasında standart olarak antrasen kullanılmıştır ve 333 nm'de uyarılma dalga boyunda emisyon spektrumlarından emisyon integral alanı hesaplanmıştır.

Naftalen benzimidazol bileşikleri için, fluoresans kuantum verimlerin hesaplanmasında standart olarak 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde kinin sülfat kullanılmıştır ve 350 nm'de uyarılma dalga boyunda emisyon spektrumlarında emisyon integral alanı hesaplanmıştır.

Fluoresans kuantum veriminin hesabı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\Phi_u = \Phi_s \times \frac{S_u}{S_s} \times \frac{A_s}{A_u} \times \frac{(n_u)^2}{(n_s)^2}$$

### 3.4.1. N-butil-1,8-naftalen imidin fluoeresans kuantum veriminin hesaplanması

Standart: Antrasen

$$\lambda = 333 \text{ nm} \qquad A_s = 0.1620$$

$$S_s = 2.327 \times 10^7 \text{ count/cm} \times \text{sec} \qquad \phi_f = 0.25$$

Bileşik: N-butil-1,8-naftalen imid

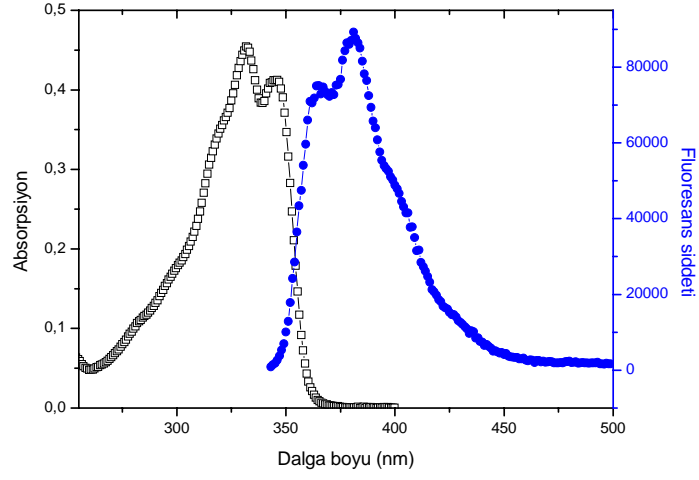
$$\lambda = 333 \text{ nm} \qquad A_{\text{naf}} = 0.4539$$

$$S_{\text{naf}} = 4.674 \times 10^6 \text{ count/cm} \times \text{sec}$$

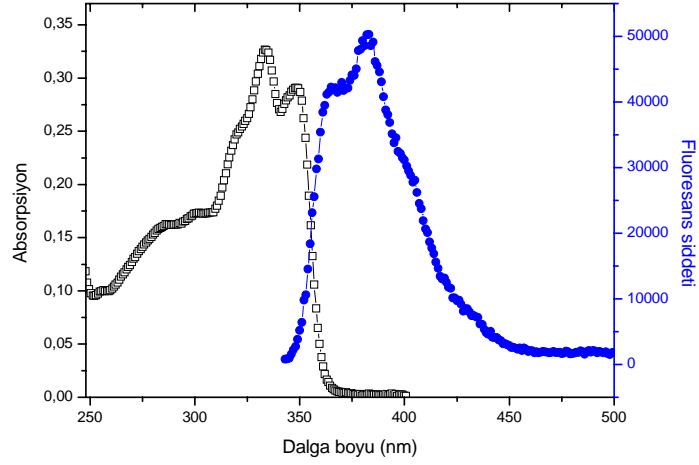
$$\Phi_{\text{naf}} = 0.25 \times \frac{4.674 \times 10^6}{2.327 \times 10^7} \times \frac{0.1620}{0.4539}$$

$$\Phi_{\text{naf}} = 0.018$$

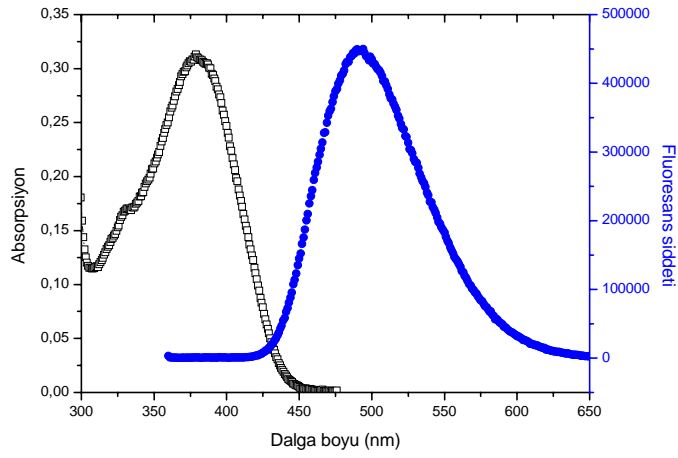
Sentezlenen diğer türevlerde yukarıdaki formula göre fluoeresans kuantum verimleri hesaplanmıştır.



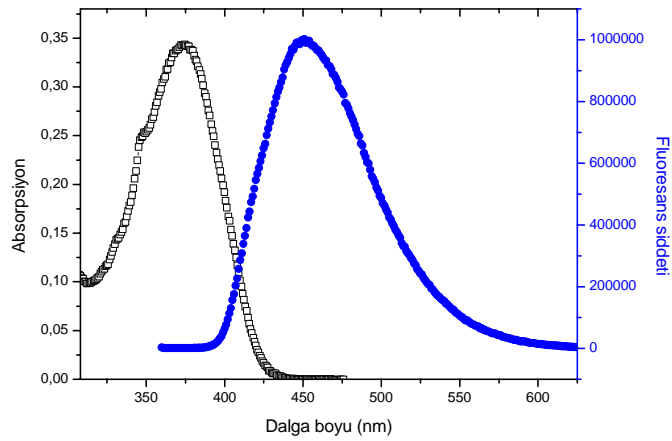
**Şekil 3.1.** Asetonitrilde N-butil-1,8-naftalen imid bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu, [NI-1]



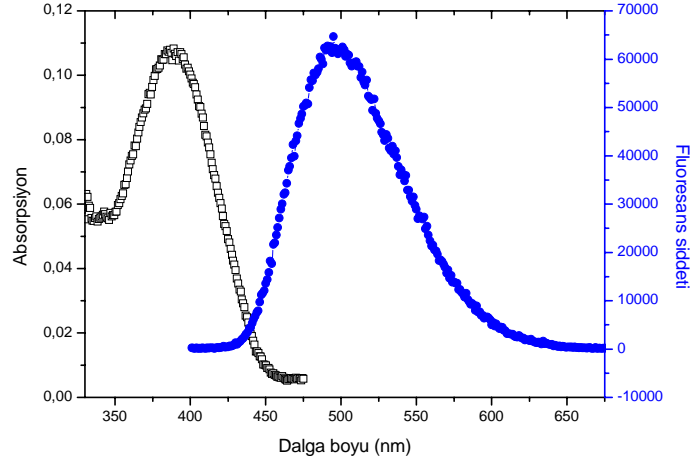
**Şekil 3.2.** Asetonitrilde N-2-etil hekzil-1,8-naftalen imid bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu, [NI-2]



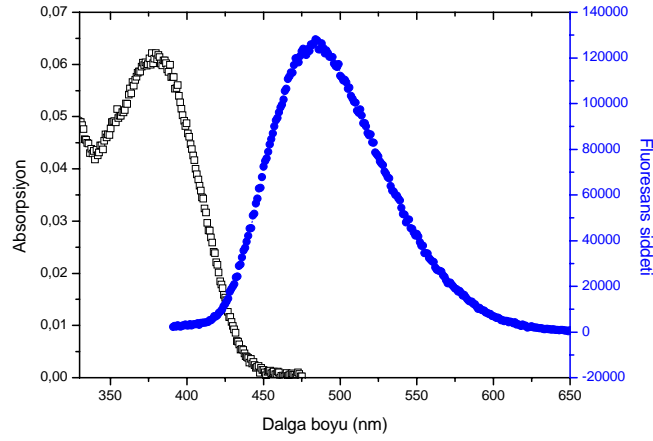
**Şekil 3.3.** Asetonitrilde 1,8-naftalen benzimidazol bileşiminin absorpsiyon ve emisyon spektrumu, [NB-1]



**Şekil 3.4.** Asetonitrilde 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) bileşiminin absorpsiyon ve emisyon spektrumu, [NB-2]

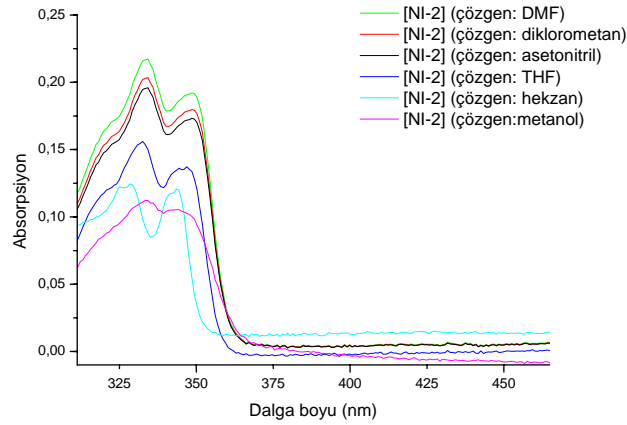


**Şekil 3.5.** Asetonitrilde 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu, [NB-3]

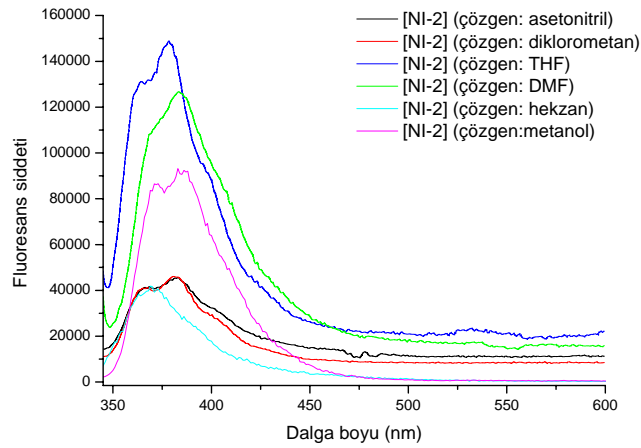


**Şekil 3.6.** Asetonitrilde 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu, [NB-4]

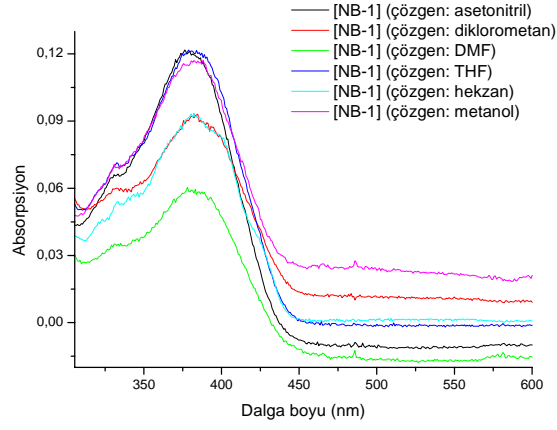




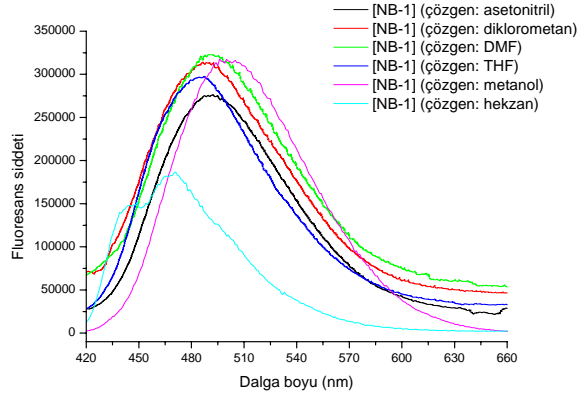
**Şekil 3.7.** N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid bileşiğinin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözümlerindeki absorpsiyon spektrumu, [NI-2]



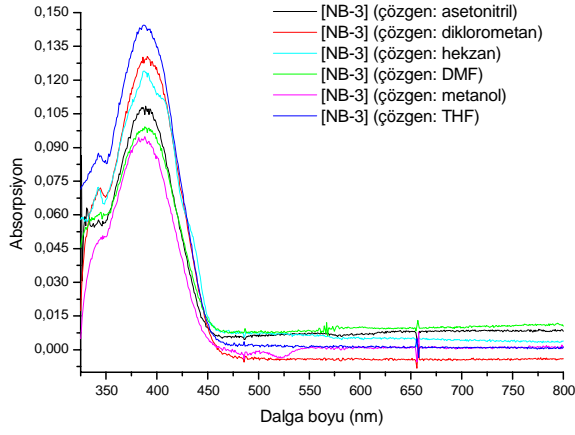
**Şekil 3.8.** N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid bileşiğinin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözümlerindeki emisyon spektrumu, [NI-2]



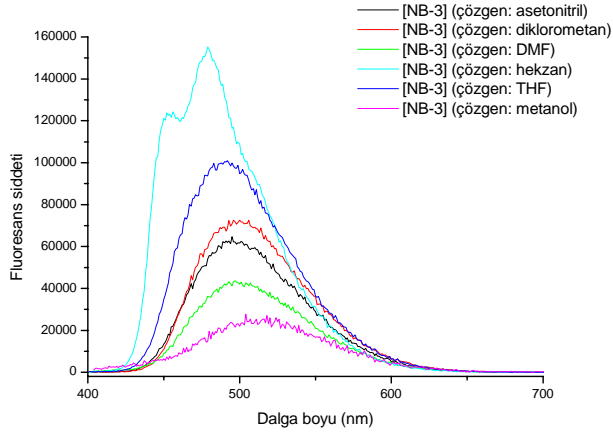
**Şekil 3.9.** 1,8-naftalen benzimidazol bileşiminin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözenlerindeki absorpsiyon spektrumu, [NB-1]



**Şekil 3.10.** 1,8-naftalen benzimidazol bileşiminin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözenlerindeki emisyon spektrumu, [NB-1]



**Şekil 3.11.** 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) bileşiğinin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, heksan, metanol çözenlerindeki absorpsiyon spektrumu, [NB-3]



**Şekil 3.12.** 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) bileşiğinin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, heksan, metanol çözenlerindeki emisyon spektrumu, [NB-3]

### 3.5. Emisyon spektrumlarında çözen etkisinin incelenmesi

Çözgeni polarlığı fluoresans şiddetinde çok önemlidir. Çünkü fluoresansa etki eden geçişlerin enerjileri çözgen polaritesiyle değişmektedir. Örneğin çözgen polaritesi arttıkça,  $n, \pi^*$  geçişleri daha fazla enerji gerektirirken,  $\pi, \pi^*$  geçişlerinde ise tersi olur. Başka bir deyişle, polar çözenler  $\pi^*, \pi$  geçişleriyle oluşan fluoresansın şiddetini artırır.  $\pi^*, n$  geçişli fluoresanslarda ise şiddeti arttırmak için polaritesi düşük çözenler kullanmak uygun olacaktır.

Çözgen ve fluorofor arasındaki ilişki, temel ve uyarılmış hal arasındaki enerji farkını etkiler. Bu enerji farkı, Lippert-Mataga eşitliği ile açıklanır. (Niu et al., 2007)

$$\Delta\nu = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = \frac{2}{hc} \times \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \times \frac{(\mu^* - \mu)^2}{a^3} + sbt$$

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

$\Delta f$ : çözgen dielektrik katsayısı ( $\epsilon$ ) ve kırılma indisini ( $n$ ) içeren bir terim

$\bar{\nu}_a, \bar{\nu}_f$ : absorpsiyon ve fluoresans dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )

$h$ : Planck sabiti ( $6.6256 \times 10^{-34}$  joule.s)

$c$ : ışık hızı ( $2.9979 \times 10^8$  m/s)

$a$ : fluoroforun etrafındaki oyuğun yarıçapı

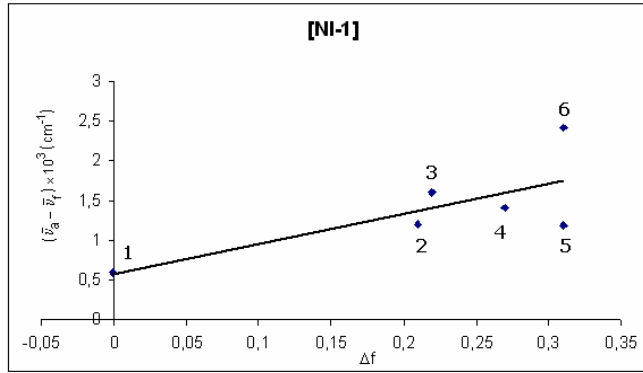
$\mu^*, \mu$ : uyarılmış ve temel halde ki dipol momentleri

Kırılma indisi ( $n$ ), çözen molekülleri içerisindeki elektronların hareketine bağlıdır. Dielektrik katsayısı ( $\epsilon$ ) ise, statik bir özelliktir ve hem elektronik hemde moleküler hareketlerine bağlıdır. Kısaca, kırılma indisindeki ( $n$ ) artış, çözen molekülleri içerisindeki elektronların hareketi vasıtasıyla hemen kararlı olabilmek için, hem temel hemde uyarılmış hallerine izin verir. Bu elektron dağılımı, temel ve uyarılmış haller arasındaki enerji farkında bir azalma ile sonuçlanır. Bu sebeple, çoğu kromofor çözen sistemlerde absorpsiyon spektrumlarında kırmızıya kayma genelde gözlenir. Dielektrik katsayısındaki ( $\epsilon$ ) artış ise, temel ve uyarılmış haller arasındaki kararlılığı ile sonuçlanacaktır. Fakat dielektrik katsayısından kaynaklanan uyarılmış hallerin enerjisindeki azalış, sadece dipol momentlerin yönelimlerinden sonra oluşur. Bu proses, elektron hareketlerini ve bütün çözen moleküllerin hareketlerini gerektirir. Sonuç olarak, fluoroforların temel ve uyarılmış hallerin kararlılıkları, dielektrik katsayısına bağlıdır.

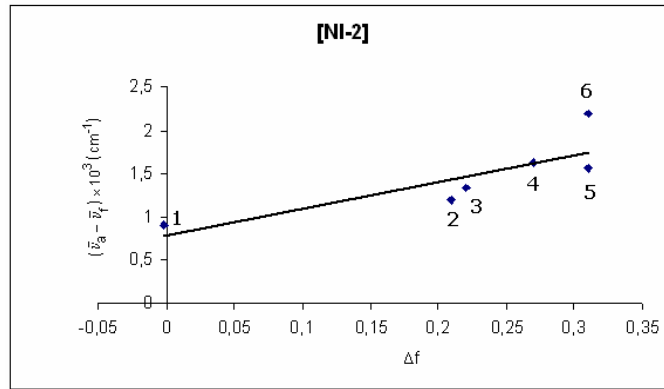
$\Delta f$  içerisindeki birinci terim,  $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ , çözen moleküllerinde hem çözen dipollerinin yönelimi hemde elektronların dağılımları nedeniyle spektral kaymaları açıklar. İkinci terim,  $(n^2-1)/(2n^2+1)$ , sadece elektronların dağılımları açıklar.

Hekzan gibi apolar bir çözen, dipol momentlere sahip değildir. Bundan dolayı, fluoroforun uyarılmış hallerin çevresindeki yönelime doğru dipol yoktur.  $\Delta f$  değeri çok küçük değer olarak hesaplanır ve  $\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$  küçük bir değer olması beklenir. Metanol gibi polar çözenlerde daha büyük bir stokes kayması beklenir. Bu kayma, metanolün daha büyük polarizasyon yöneliminden kaynaklanır ve dipol momentin bir sonucudur.

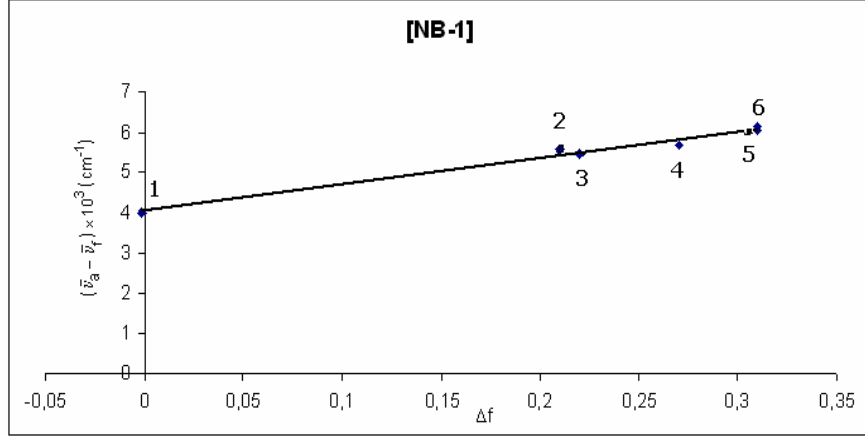
Lippert-Mataga eşitliğini kullanılarak sentezlenen 1,8-naftalen imid ve benzimidazol türevlerinin Stokes kayması ve  $\Delta f$  hesaplanmıştır. Bu türevlerinin Stokes kaymasında çözen polarite etkilerini incelemek için, Stokes kaymasına karşı  $\Delta f$  grafiği çizilmiştir ve çizilmiş olan grafikler aşağıda gösterilmiştir. Özel çözen etkileri, doğrusal olmayan Lippert eğrilerine yol açar. Naftalen imid türevlerinin Lippert eğrileri, doğrusal değildir. Naftalen benzimidazol türevlerinde ise Lippert eğrileri ise doğrusaldır. Genel çözen etkileri fluoroforun çevresindeki ile fluoroforun dipolun etkileşiminden kaynaklanır. Özel çözen etkileri ise fluorofor-çözen etkileşimden kaynaklanır. Özel çözen etkileri, hidrojen bağ veya yük-transfer etkileşimlerinden kaynaklanır. Hidrojen bağ içeren çözen olan metanolde daha büyük stokes kayması gözlenir. Böyle davranış belirli çözen-fluorofor etkileşim ile ilgilidir. Daha büyük spektral kayma, hidrojen bağ oluşturma yeteneğine sahip çözenlerde olduğu bulunmuştur. Örnek olarak, N-butil-1,8-naftalen imid bileşiği için metanolde stokes kayma  $2417 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır ve metanolde daha büyük stokes kayma gözlenmiştir. Bu aşırı kayma, fluorofor üzerindeki polar grup ile polar çözgeni arasındaki hidrojen bağ ile açıklanır.



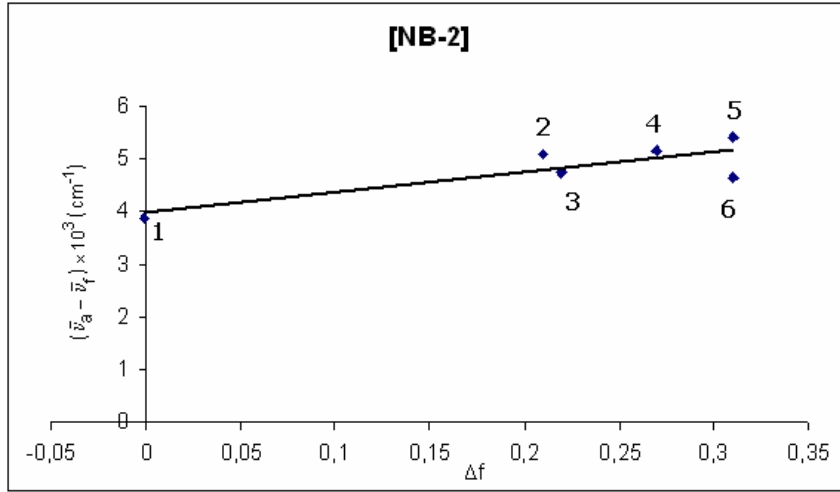
**Şekil 3.13.** N-butil-1,8-naftalen imid bileşiğinin Stokes kaymasındaki çözen polaritesinin etkisi, [NI-1] (1: heksan; 2: THF; 3: diklorometan; 4: DMF; 5: asetonitril; 6: methanol).



**Şekil 3.14.** N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid bileşiğinin Stokes kaymasındaki çözen polaritesinin etkisi, [NI-2] (1: heksan; 2: THF; 3: diklorometan; 4: DMF; 5: asetonitril; 6: methanol).

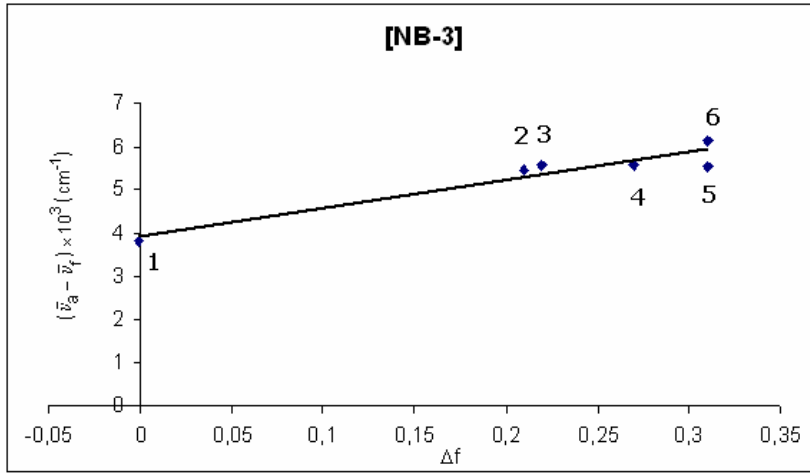


**Şekil 3.15.** 1,8-naftalen benzimidazol bileşiğinin Stokes kaymasındaki çözügen polaritesinin etkisi, [NB-1] (1: hekzan; 2: THF; 3: diklorometan; 4: DMF; 5: asetonitril; 6: methanol).

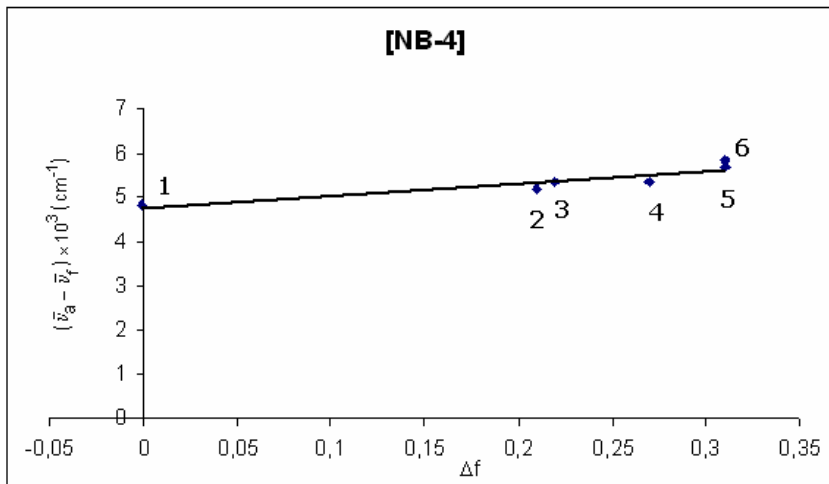


**Şekil 3.16.** 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) bileşiğinin Stokes kaymasındaki çözügen polaritesinin etkisi, [NB-2] (1: hekzan; 2: THF; 3: diklorometan; 4: DMF; 5: asetonitril; 6: methanol).





**Şekil 3.17.** 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) bileşiğinin Stokes kaymasındaki çözen polaritesinin etkisi, [NB-3] (1: heksan; 2: THF; 3: diklorometan; 4: DMF; 5: asetonitril; 6: methanol).



**Şekil 3.18.** 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) bileşiğinin Stokes kaymasındaki çözen polaritesinin etkisi, [NB-4] (1: heksan; 2: THF; 3: diklorometan; 4: DMF; 5: asetonitril; 6: methanol).

**Çizelge 3.1.** Asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözümlerinde N-butil-1,8-naftalen imid [NI-1] bileşiğinin UV-vis spektroskopik verileri ve floresans emisyon maksimum verileri

		$\epsilon$	N	$\lambda_1$ (nm)	$\epsilon_1$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_2$ (nm)	$\epsilon_2$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_3$ (nm)	$\epsilon_3$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max}^f$ (nm)
[NI-1]	Asetonitril	37.5	1.3441	318	11767	332	16098	348	14359	380
	DMF	36.7	1.4303	318	13460	334	18755	349	16456	384
	Diklorometan	8.93	1.4242	319	17050	334	24000	344	21875	383
	THF	7.6	1.4076	318	10632	332	14178	345	12552	377
	Hekzan	1.87	1.372	312	9202	326	12474	342	12308	364
	Metanol	33.1	1.326	316	7182	333	10651	343	10167	384

**Çizelge 3.2.** Asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözümlerinde N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid [NI-2] bileşiğinin UV-vis spektroskopik verileri ve floresans emisyon maksimum verileri

		$\epsilon$	N	$\lambda_1$ (nm)	$\epsilon_1$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_2$ (nm)	$\epsilon_2$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_3$ (nm)	$\epsilon_3$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max}^f$ (nm)
[NI-2]	Asetonitril	37.5	1.3441	317	9130	332	12640	347	11940	382
	DMF	36.7	1.4303	320	10945	334	14810	349	13520	384
	Diklorometan	8.93	1.4242	320	11235	334	15450	349	13340	381
	THF	7.6	1.4076	318	9440	332	13730	347	12015	378
	Hekzan	1.87	1.372	312	8101	328	10695	343	10378	368
	Metanol	33.1	1.326	316	6718	333	9656	343	9046	387

**Çizelge 3.3.** Asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözümlerinde 1,8-naftalen benzimidazol [NB-1] bileşiğinin UV-vis spektroskopik verileri ve floresans emisyon maksimum verileri

		$\epsilon$	N	$\lambda_1$ (nm)	$\epsilon_1$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_2$ (nm)	$\epsilon_2$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max}^f$ (nm)
[NB-1]	Asetonitril	37.5	1.3441	331	6840	379	12435	492
	DMF	36.7	1.4303	331	6080	383	9965	490
	Diklorometan	8.93	1.4242	333	10135	385	15710	488
	THF	7.6	1.4076	333	7980	382	13480	485
	Hekzan	1.87	1.372	343	6523	380	10590	470
	Metanol	33.1	1.326	344	8693	382	13295	499

**Çizelge 3.4.** Asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözenlerinde 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) **[NB-2]** bileşiğinin UV-vis spektroskopik verileri ve fluoresans emisyon maksimum verileri

[NB-2]		$\epsilon$	N	$\lambda_1$ (nm)	$\epsilon_1$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda_2$ (nm)	$\epsilon_2$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda_{max}^f$ (nm)
	Asetonitril	37.5	1.3441	347	8808	374	12466	469
DMF	36.7	1.4303	348	12873	378	17791	470	
Diklorometan	8.93	1.4242	350	12602	380	18713	464	
THF	7.6	1.4076	347	10276	375	13800	464	
Hekzan	1.87	1.372	347	7826	373	9990	455	
Metanol	33.1	1.326	350	10263	372	13151	450	

**Çizelge 3.5.** Asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözenlerinde 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) **[NB-3]** bileşiğinin UV-vis spektroskopik verileri ve fluoresans emisyon maksimum verileri

[NB-3]		$\epsilon$	N	$\lambda_1$ (nm)	$\epsilon_1$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda_2$ (nm)	$\epsilon_2$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda_{max}^f$ (nm)
	Asetonitril	37.5	1.3441	342	6750	389	12623	496
DMF	36.7	1.4303	342	5714	389	9346	497	
Diklorometan	8.93	1.4242	344	8525	390	15445	498	
THF	7.6	1.4076	342	8282	386	13664	489	
Hekzan	1.87	1.372	344	8384	386	13664	479	
Metanol	33.1	1.326	345	4746	388	8873	509	

**Çizelge 3.6.** Asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol çözümlerinde 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) **[NB-4]** bileşiğinin UV-vis spektroskopik verileri ve floresans emisyon maksimum verileri

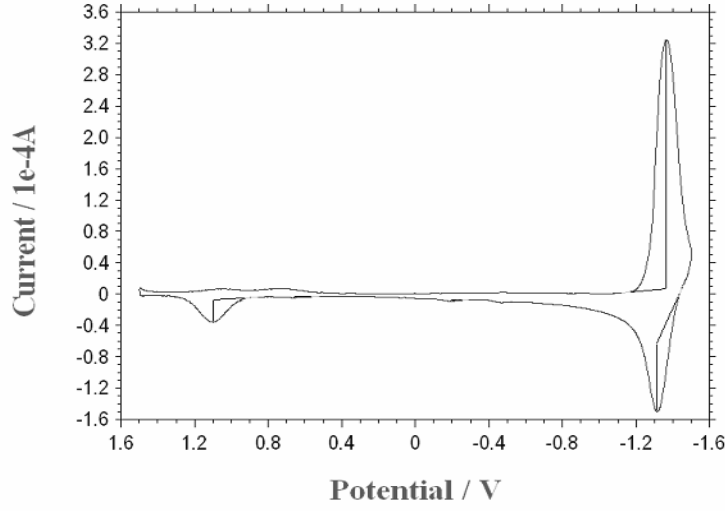
[NB-4]		$\epsilon$	N	$\lambda_1$ (nm)	$\epsilon_1$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_2$ (nm)	$\epsilon_2$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max}^f$ (nm)
	Asetonitril	37.5	1.3441	331	6976	379	9011	483
DMF	36.7	1.4303	330	5240	383	10917	482	
Diklorometan	8.93	1.4242	335	8866	384	14244	483	
THF	7.6	1.4076	331	7853	382	13438	477	
Hekzan	1.87	1.372	343	7415	381	9378	467	
Metanol	33.1	1.326	331	7088	382	11668	492	

**Çizelge 3.7.** Asetonitrilde N-butil-1,8-naftalen imid **[NI-1]**, N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid **[NI-2]**, 1,8-naftalen benzimidazol **[NB-1]**, 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) **[NB-2]**, 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) **[NB-3]**, 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) **[NB-4]** bileşiklerin floresans emisyon maksimumları,  $\lambda_{max}^f$  ve kuantum verimleri  $\phi_f$

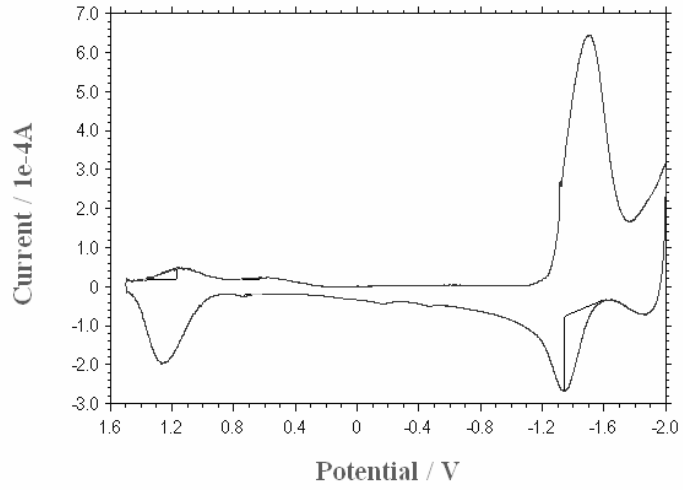
	$\lambda_{max}^f$	$\phi_f$ (kuantum verimleri)
[NI-1]	380	0.018
[NI-2]	382	0.011
[NB-1]	492	0.36
[NB-2]	469	0.60
[NB-3]	496	0.33
[NB-4]	483	0.32

### 3.6. CV Ölçümleri

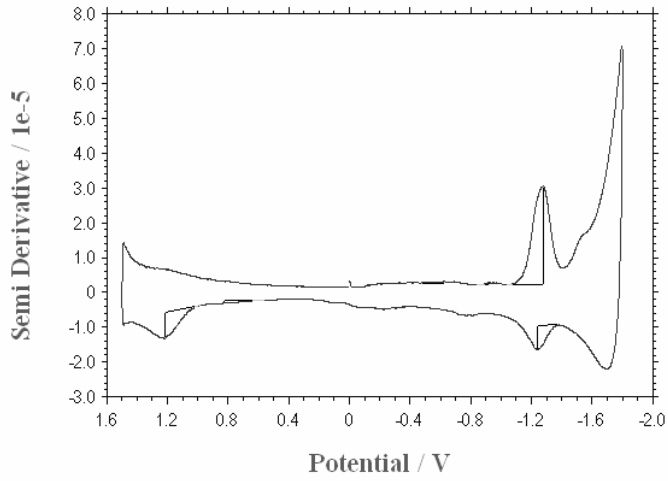
Elektrokimyasal çalışmalar CH Instruments firmasının CHI660B model döngüsel voltammetri cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak camımsı karbon, yardımcı elektrod olarak platin tel, referans elektrod Ag/AgCl olarak ve destek elektrolit olarak asetonitril içerisindeki 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> (tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat) kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar kloroform çözelti içerisinde alınmıştır.



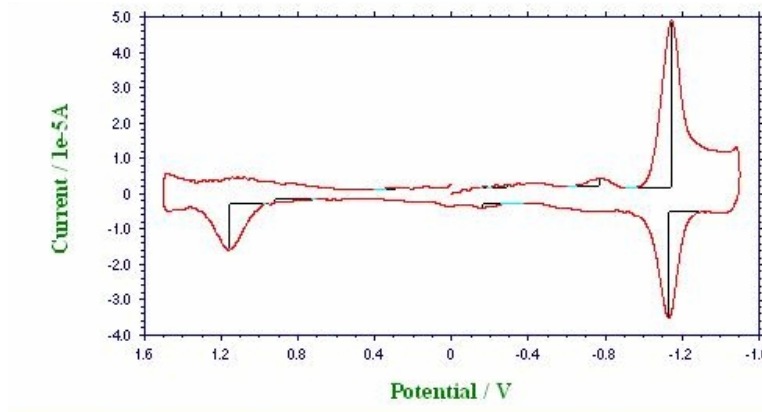
Şekil 3.19. Kloroformda N-butyl-1,8-naftalen imid bileşiminin CV voltammogramı, [NI-1]



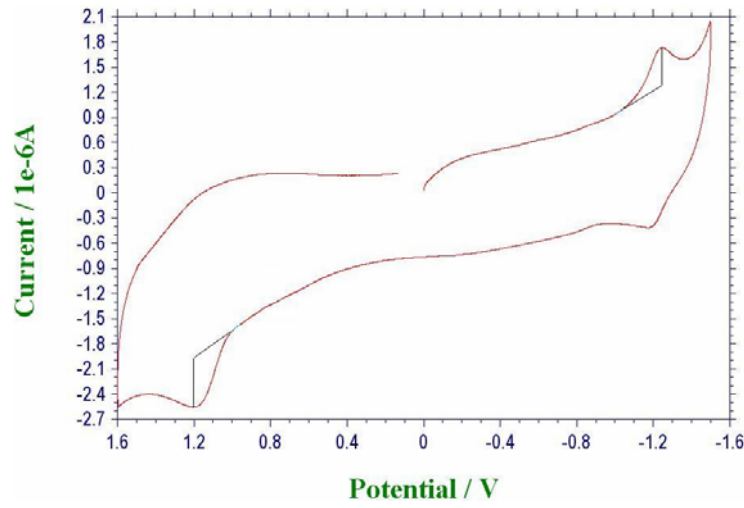
Şekil 3.20. Kloroformda N-2-etil hekzil-1,8-naftalen imid bileşiğinin CV voltammogramı, [NI-2]



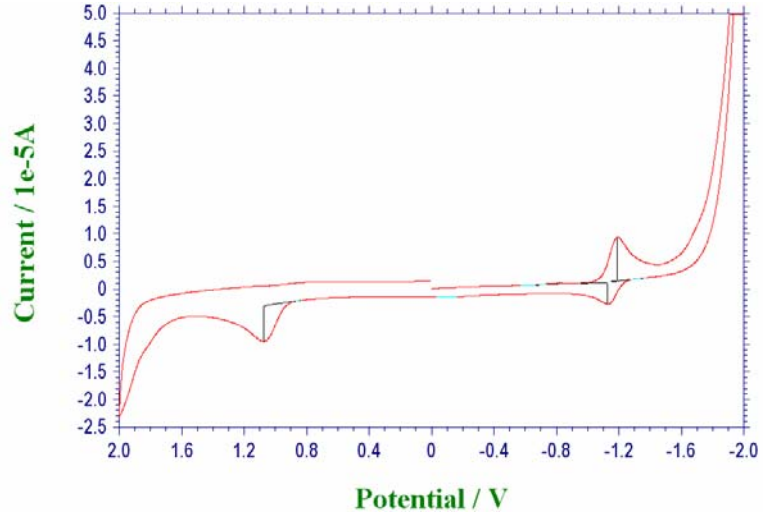
Şekil 3.21. Kloroformda 1,8-naftalen benzimidazol bileşiğinin CV voltammogramın yarı türevi, [NB-1]



Şekil 3.22. Kloroformda 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) bileşiminin CV voltammogramı, [NB-2]



Şekil 3.23. Kloroformda 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) bileşiminin CV voltammogramı, [NB-3]



Şekil 3.24. Kloroformda 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) bileşiğinin CV voltammogramı, [NB-4]

Yukarıdaki sentezlenen 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol türevlerinin CV voltammogramlarından yararlanılarak  $E_{LUMO}$  ve  $E_{HOMO}$  değerleri hesaplanmıştır. HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında Cowan ve ark. tarafından önerilen denklem kullanılmıştır (Cowan et al., 1970). Hesaplanan değerler çizelge 3.8’ da gösterilmiştir.

$$E_{LUMO} = -e( E_{1/2(ind.)} - E_{fer} + 4,8)$$

$$E_{HOMO} = -e( E_{1/2(yüks.)} - E_{fer} + 4,8) \quad E_{fer} = 0.39 \text{ V}$$



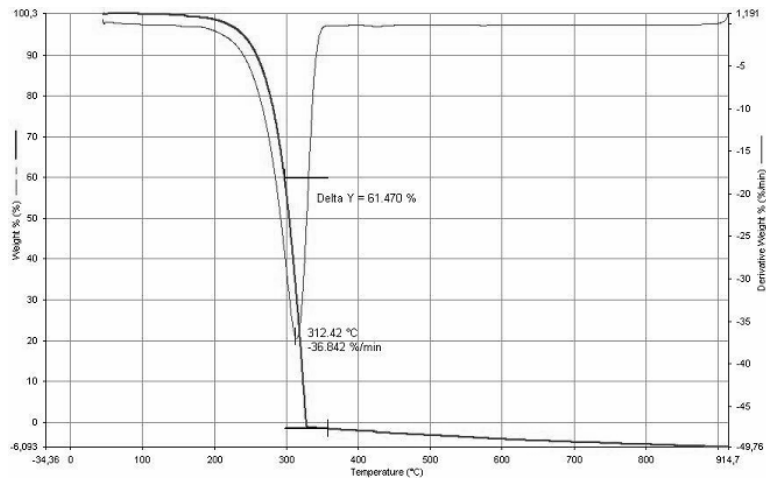
**Çizelge 3.8.** Sentezlenen 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol türevlerinin  $E_{LUMO}$  ve  $E_{HOMO}$  enerji değerleri

	$E_0-E_{-1}$ , Volt	$E_{LUMO}$ , eV	$E_{HOMO}$ , eV	Band Aralığı, eV
<b>[NI-1]</b>	-1.34	3.07	5.51	2.44
<b>[NI-2]</b>	-1.39	3.02	5.59	2.57
<b>[NB-1]</b>	-1.26	3.15	5.62	2.47
<b>[NB-2]</b>	-1.14	3.28	5.57	2.29
<b>[NB-3]</b>	-1.24	3.17	5.60	2.43
<b>[NB-4]</b>	-1.19	3.22	5.48	2.26

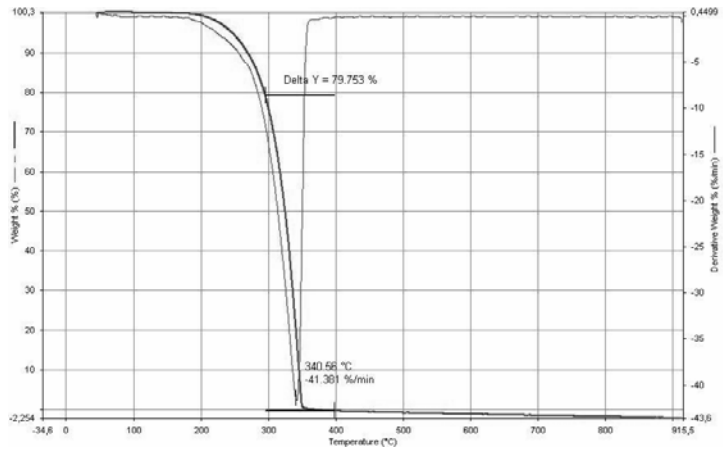
$E_0-E_{-1}$ = Sentezlenen moleküllerin indirgenme potansiyelleri

### 3.7. Termal Kararlılık

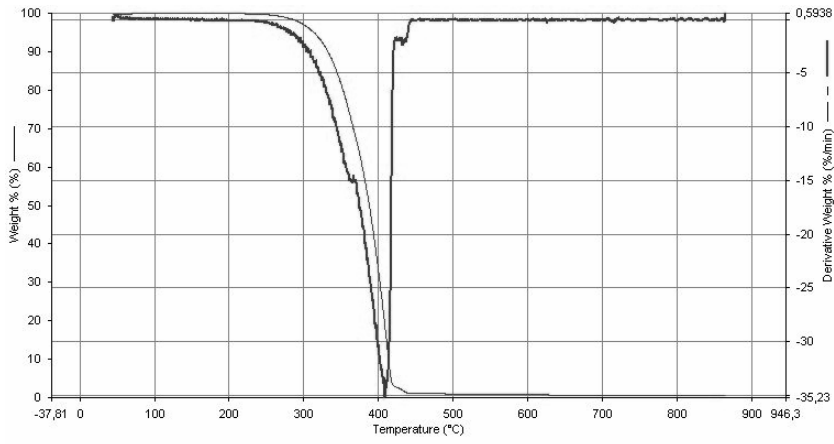
Sentezlenen türevlerin termal kararlılıklarının tespiti Perkin Elmer Pyris 6 TGA Termal gravimetrik analiz cihazı ile dakikada 20°C' lik sıcaklık artış programı ile yapılmıştır. Sentezlenen 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol türevlerinin TGA eğrileri aşağıda gösterilmiştir.



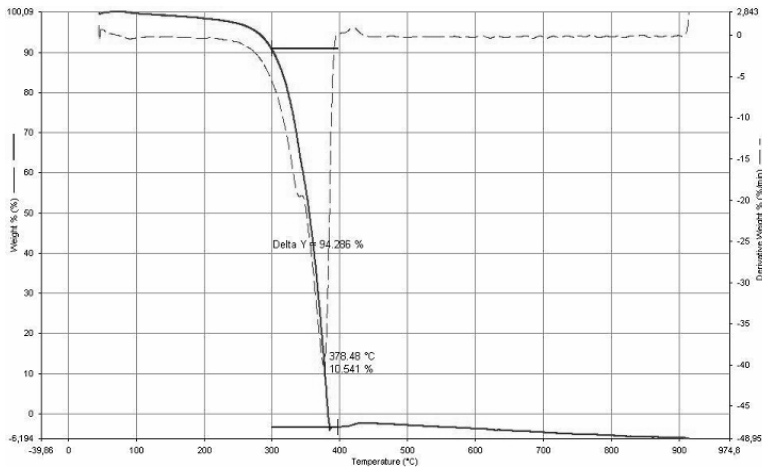
Şekil 3.25. N-butil-1,8-naftalen imid bileşiginin TGA eğrisi, [NI-1]



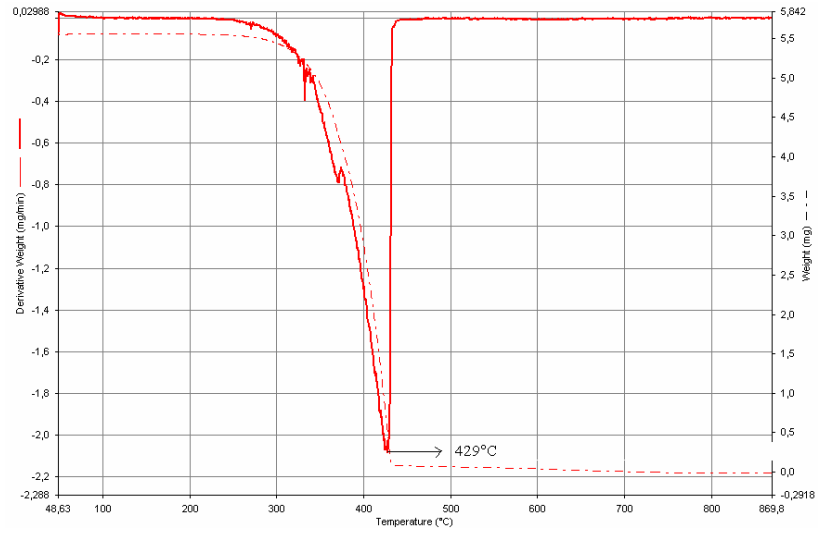
Şekil 3.26. N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid bileşiginin TGA eğrisi, [NI-2]



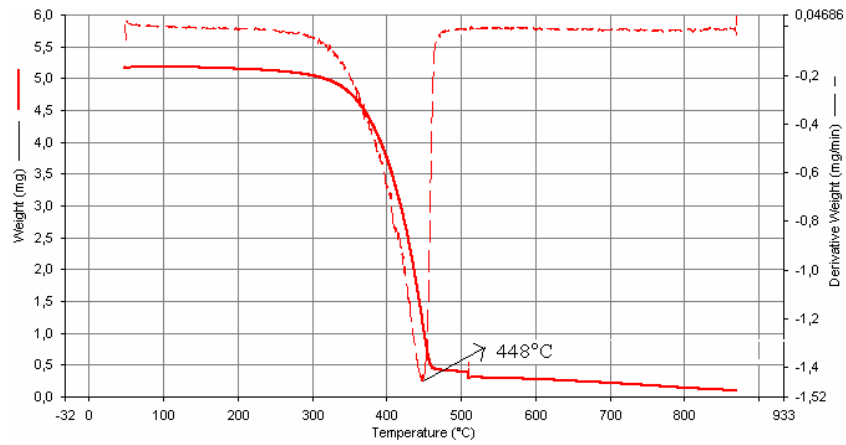
Şekil 3.27. 1,8-naftalen benzimidazol bileşiğinin TGA eğrisi, [NB-1]



Şekil 3.28. 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) bileşiğinin TGA eğrisi, [NB-2]



Şekil 3.29. 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) bileşiğinin TGA eğrisi, [NB-3]



Şekil 3.30. 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) bileşiğinin TGA eğrisi, [NB-4]

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen 1,8-naftalen imid ve benzimidazol türevleri mikrodalgada ve klasik ısıtma yöntemiyle sentezlenmiştir. Klasik ısıtma yöntemiyle 10-12 saat sürerken, mikrodalgada ise 20 dk gibi kısa bir sürede reaksiyon gerçekleşebildiği görülmüştür.

Mikrodalgada sentez, klasik ısıtma yöntemine göre bazı avantajlara sahiptir.

1. Daha hızlı reaksiyon gerçekleşebilme
2. Reaksiyon ortamını daha çabuk ısıtma
3. Kısa bir sürede reaksiyon tamamlandığı için reaksiyon seçiciliğinde artış ve enerjisini koruyabilme

##### 4.1. Fotofiziksel Parametreler

1,8-naftalen imid molekülündeki süstitüentler ve kullanılan çözümler absorpsiyon ve floresans spektrumları etkiler (Demets et.al., 2006). Sentezlenen 1,8-naftalen imid ve 1,8-naftalen benzimidazol türevlerinin asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol gibi farklı çözümler içindeki absorpsiyon dalga boyları ile bu dalga boylarındaki molar absorplama katsayıları, maksimum emisyon dalga boyları Çizelge 3.1, Çizelge 3.2, Çizelge 3.3, Çizelge 3.4, Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6' de, kuantum verimi değerleri Çizelge 3.7'de gösterilmiştir. N-butil-1,8-naftalen imid [NI-1], N-2-etil hekzil-1,8-naftalen imid [NI-2] bileşikleri, UV-vis spektrumlarında asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol gibi farklı çözümler içindeki maksimum absorpsiyon ( $\lambda_{max, uv}$ ) 312-349 nm arasında üç tane karakteristik band

vermiştir ve floresans maksimumları ( $\lambda_{\max, fl}$ ) 364-387 nm arasında çıkmıştır (Çizelge 3.1, Çizelge 3.2). 1,8-naftalen benzimidazol [**NB-1**] bileşiği UV-vis spektrumlarında asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol gibi farklı çözümler içindeki maksimum absorpsiyon ( $\lambda_{\max, uv}$ ) 331-385 nm arasında iki tane karakteristik band vermiştir ve floresans maksimumu ( $\lambda_{\max, fl}$ ) 470-499 nm arasında çıkmıştır (Çizelge 3.3). 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) [**NB-2**] bileşiği için asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol gibi farklı çözümler içerisindeki maksimum absorpsiyon ( $\lambda_{\max, uv}$ ) 347-380 nm arasında iki tane karakteristik band vermiştir ve floresans maksimumu ( $\lambda_{\max, fl}$ ) 450-470 nm arasında çıkmıştır (Çizelge 3.4). 1,8-naftalen-(7-metil imidazol) [**NB-3**] bileşiğinin, UV-vis spektrumlarında asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol gibi farklı çözümler içindeki maksimum absorpsiyon ( $\lambda_{\max, uv}$ ) 342-390 nm iki tane karakteristik band vermiştir ve floresans maksimumu ( $\lambda_{\max, fl}$ ) 479-509 nm arasında çıkmıştır (Çizelge 3.5). 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) [**NB-4**] bileşiğinin, UV-vis spektrumlarında asetonitril, diklorometan, THF, DMF, hekzan, metanol gibi farklı çözümler içindeki maksimum absorpsiyon ( $\lambda_{\max, uv}$ ) 330-384 nm iki tane karakteristik band vermiştir ve floresans maksimumu ( $\lambda_{\max, fl}$ ) 467-492 nm arasında çıkmıştır (Çizelge 3.6). Tüm moleküller için fotofiziksel parametrelere genel olarak bakıldığında literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür (N-sübstitüent-1,8-naftalen imid türevleri için,  $\lambda_{\max, uv}$  : 328-347 nm,  $\lambda_{\max, fl}$  : 358-391 nm, Prezhdo et al., 2007) (4-fenilasetilen-1,8-Naftalen imid türevleri için,  $\lambda_{\max, uv}$  : 372-399 nm ve  $\lambda_{\max, fl}$  : 428-533 nm, Yang et al., 2005a). 1,8-naftalen imid

molekülüne elektron verici grup (fenilen grubu) takıldığı zaman naftalen imid bileşiklerin fluoresansında artma ve konjugasyon artması sonucunda absorpsiyon spektrumunda kırmızıya kayma (batokromik etki) ve ayrıca kuantum verimlerinde de artış gözlenmiştir. Ramachandram ve grubu da 1,8-naftalen imid türevine elektron verici bir grup taktığı zaman, absorpsiyon ve fluoresas spektrumunda kırmızıya kayma gözlemişlerdir (Ramachandram et al., 2000). Naftalen imid moleküllerin kuantum verimleri düşük çıkmıştır. Kuantum veriminin düşük olmasının nedeni, singlet uyarılmış hal ve yakında olan triplet hal arasındaki sistemler arasındaki geçiş ile ilgilidir (Martin et. al., 2005). Naftalen benzimidazol türevlerinde ise kuantum verimleri daha yüksek çıkmıştır. Elektron verici grupların varlığı, singlet ve triplet uyarılmış hal arasındaki ayrımı artırır ve bunun sonucunda sistemler arası geçişi (ISC) azaltır (Demets et. al., 2006). Çözgen değişimi ile, absorpsiyon spektrumunda çok küçük etki görülmektedir. Bu da bize, temel halde kuvvetli çözgen etkisinin olmadığını gösterir (Magalhães et al., 2006). Yüksek molar absorplama katsayıları ise, ilk uyarılmış hale olan elektron geçişin  $\pi$ - $\pi^*$  karakteri taşıdığını gösterir (Magalhães et al., 2006). Elektron verici bir grup (fenilen grubu) ile bağlı olduğu için naftalen benzimidazol türevleri, naftalen imid türevlerine göre daha büyük bir Stokes kayma görülmüştür. Magalhães ve grubu, başka bir electron verici grup (metoksi grubu) bağlayarak aynı sonucu bulmuştur (Magalhães et al., 2006). Naftalen imid ve naftalen benzimidazol türevlerinin stokes kaymasındaki çözgen polaritesinin etkisi Lippert-Mataga eşitliği kullanılarak incelenmiştir (Şekil 3.13-3.18). Naftalen benzimidazol türevlerinin çözgen değişimi ile stokes kaymasının doğrusal olarak değiştiği görülmüştür (Şekil 3.15-3-

18). 1,8-naftalen benzimidazol heksanda stokes kayması,  $4013 \text{ cm}^{-1}$  iken daha polar bir çözünen olan metanolde ise  $6137 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Polar olan çözünenlerde daha büyük bir stokes kayma gözlenmiştir (Magalhães et al., 2006). 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol) molekülü hariç, diğer tüm sentezlenen moleküllerde en büyük stokes kayması metanol çözüneninde elde edilmiştir. Naftalen benzimidazol türevleri güneş spektrumun görünür bölgesinde absorpsiyon yaptığı için fotovoltaik uygulamalarda uygulanabilme olanağı sağlamaktadır.

#### 4.2. CV Ölçümleri

Sentezlenen tüm naftalen türevlerinin CV ölçümleri CH Instruments firmasının CHI660B model döngüsel voltametri kullanılarak alınmıştır. Döngüsel voltametri tekniği ile belirlenen elektrokimyasal redoks davranışları moleküler yapıların enerji düzeyinin hesaplanmasında kullanılır. Şekil 3.19, Şekil 3.20, Şekil 3.21, Şekil 3.22 Şekil 3.23 ve Şekil 3.24' de sentezlenen naftalen türevlerine ait döngüsel voltammogramlar gösterilmiştir ve LUMO ve HOMO enerji seviyeleri sırasıyla 3.02-3.28 eV ve 5.51-5.62 eV olarak Çizelge 3.8' de sunulmuştur. Naftalenimid ve naftalen benzimidazol türevleri için yarı tersinir indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri görülmektedir. İndirgenme pikinin naftalen halkasından kaynaklandığı ve yükseltgenme pikinin de elektron verici gruplardan kaynaklandığı bulunmuştur (Liu et al., 2008). Güneş pillerinde kullanılacak organik molekülün LUMO (1. indirgenme piki) enerji düzeyi,  $\text{TiO}_2$ 'nin iletkenlik bandının biraz üzerinde olmalıdır ki elektron aktarımı gerçekleşebilsin (O'Reagan et al., 1991). Naftalen benzimidazol türevlerinin LUMO enerji seviyeleri,



TiO<sub>2</sub>'nin LUMO enerji seviyesinden daha yüksektir ( $E_{LUMO}^{TiO_2}$ : -4.2 eV). Naftalen benzimidazol türevleri organik boya esaslı güneş pillerinde ışığı absorplayıp, titanyum dioksit ile organik boya arasında elektron transferi yapabilir. Naftalen benzimidazol halkasına karboksil grubu bağlandığı zaman, organik esaslı güneş pillerinde kullanım alanı bulunmuştur (Erten et al., 2007). Bu yüzden, naftalen benzimidazol türevleri organik boya esaslı güneş pillerinde kullanım alanına sahiptir.

### 4.3. Termal kararlılık

Sentezlenen tüm türevlerinin termal kararlılıklarının tespiti Perkin Elmer Pyris 6 TGA Termal gravimetrik analiz cihazı ile yapılmıştır. TGA eğrilerine bakıldığında naftalen benzimidazol türevlerinin naftalen imid türevlerinden daha kararlı olduğu görülmüştür. N-butil-1,8-naftalen imid, N-2-etil heksil-1,8-naftalen imid, 1,8-naftalen benzimidazol, 1,8-naftalen-(3,4-piridin imidazol), 1,8-naftalen-(7-metil imidazol), 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) bileşiklerin bozulma sıcaklıkları sırasıyla 312°C, 340°C, 415°C, 378°C, 429°C, 448°C' de tespit edilmiştir (Şekil 3.25, Şekil 3.26, Şekil 3.27, Şekil 3.28, Şekil 3.29 ve Şekil 3.30). 1,8-naftalen imid türevlerinin ısıl parçalanma sıcaklıklarının 1,8-naftalen benzimidazol türevlerinden daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşeceği görülmektedir. Yapılan ısıl analizler sonunda sentezlenen 1,8-naftalen imid bileşiklerin ~200 °C'de parçalanmaya başladığı görülmektedir. Dong ve grubu N-epoksümetil-1,8-naftalen imid türevinin termal kararlılığını incelemişler ve ısıl parçalanma sıcaklığını 233°C'de başladığını görmüşlerdir (Dong et al., 2008). Naftalen halkasına fenil grubu bağlandığı zaman, daha yüksek sıcaklıklarda parçalanmaya

başladığı görülmektedir. Sentezlenen türevler arasında en kararlı bileşiğin 1,8-naftalen-(8-bromo imidazol) bileşiği olduğu anlaşılmıştır.

**KAYNAKLAR**

- Bojinov, V., Ivanova, G., Chovelon, J.-M., Grabchev, I.,** 2003, Photophysical and photochemical properties of some 3-bromo-4-alkylamino-N-alkyl-1,8-naphthalimides, *Dyes and Pigments*, 58, 65-71.
- Chatterjee, S., Pramanik, S., Hossain, S. U., Bhattacharya, S., Bhattacharya, S.C.,** 2007, Synthesis and photoinduced intramolecular charge transfer of N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives in homogeneous solvents and in presence of reduced glutathione, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187, 64–71.
- Cho, D. W., Fujitsuka, M., Yoon, U.C., Majima, T.,** 2007, Intermolecular exciplex formation and photoinduced electron transfer of 1,8-naphthalimide dyads in methylated benzenes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 190, 101–109.
- Coronado, J. L. G., Martin, E., Montero, L. A., Fierro, J. L. G., Garcia de la Vega, J. M.,** 2007, Effects of the 3- and 4-Methoxy and Acetamide Substituents and Solvent Environment on the Electronic Properties of N-Substituted 1,8-Naphthalimide Derivatives, *J. Phys. Chem. A*, 111, 9724-9732.
- Cosnard, F., Wintgens, V.,** 1998, A New Fluoroionophore Derived from 4-Amino-N-methyl-1,8-Naphthalimide, *Tetrahedron Letters*, 39, 2751-2754.

**KAYNAKLAR (devam)**

- Cowan, D. O.; Drisko, R. L. E.,** 1970, Photochemical reactions. V. Photodimerization of acenaphthylene. Heavy-atom solvent effects, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6281.
- Demets, G. J.-F., Triboni, E. R., Alvarez, E. B., Arantes, G. M., Filho, P. B., Politi, M. J.,** 2006, Solvent influence on the photophysical properties of 4-methoxy-N-methyl-1,8-naphthalimide, *Spectrochimica Acta Part A*, 63, 220-226.
- Dong, Y., Ng, W.K., Surana, U., Tan, R.B.H.,** 2008, Solubilization and preformulation of poorly water soluble and hydrolysis susceptible N-epoxymethyl-1,8-naphthalimide (ENA) compound, article in press, doi:10.1016/j.ijpharm.2008.01.013.
- Erten, S., Eren, E., Icli, S.,** 2007, Dye sensitized solar cell based on 1,8-naphthalene benzimidazole comprising carboxyl group, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38, 227–230.
- Gan, J., Chen, K., Chang, C.-P., Tian, H.,** 2003, Luminescent properties and photo-induced elektron transfer of naphthalimides with piperazine substituent, *Dyes and Pigments*, 57, 21-28.
- Gan, J.-A., Song, Q., L., Hou, X., Y., Chen, K., Tian, H.,** 2004, 1,8-Naphthalimides for non-doping OLEDs: the tunable emission color from blue, green to red, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 162, 399-406.

**KAYNAKLAR (devam)**

- Gharanjig, K., Arami, M., Bahrami, H., Movassagh, B., Mahmoodi, N.M., Rouhani, S.,** 2008, Synthesis, spectral properties and application of novel monoazo disperse dyes derived from N-ester-1,8-naphthalimide to polyester, *Dyes and Pigments*, 76, 684-689.
- Grabchev, I., Meallierb, P., Konstantinova, T., Popova, M.,** 1995, Synthesis of Some Unsaturated 1,8-naphthalimide Dyes, *Dyes and ; Pigments*, 28, 41-46.
- Grabchev, I., Moneva, I., Bojinov, V., Guittonneau, S.,** 2000, Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays, *J. Mater. Chem.*, 10, 1291–1296.
- Hekmatshoar, R., Beheshtiha, S. Y. S., Soltani, F.,** 2006, Synthesis and Absorption Properties of Some 4-Thioaryl-1,8-naphthalimides and 4-Thioaryl-7H-benzimidazo-[2,1-a]-benz-[d,c]-isoquinolin-7-one Derivatives, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 181, 2535–2540.
- Jiang, W., Sun, Y., Wang, X., Wang, Q., Xu, W.,** 2008, Synthesis and photochemical properties of novel 4-diarylamine-1,8-naphthalimide derivatives, *Dyes and Pigments*, 77, 125-128.
- Konstantinova, T., Spirieva A., Petkova, T.,** 2000, The synthesis, properties and application of some 1,8-naphthalimide dyes, *Dyes and Pigments*, 45, 125-129.

**KAYNAKLAR (devam)**

- Li, Z.-Z., Niu, C.-G., Zeng, G.-M., Liu, Y.-G., Gao, P.-F., Huang, G.-H., Mao, Y.-A.,** 2006, A novel fluorescence ratiometric pH sensor based on covalently immobilized piperaziny-1,8-naphthalimide and benzothioxanthene, *Sensors and Actuators B*, 114, 308-315.
- Liu, J., Cao, J., Shao, S., Xie, Z., Cheng, Y., Geng, Y., Wang, J., Wang, L., Wang, F.,** 2008, Blue electroluminescent polymers with dopant–host systems and molecular dispersion features: polyfluorene as the deep blue host and 1,8-naphthalimide derivative units as the light blue dopants, 18, 1659–1666.
- Liu, Y., Hu, W., Qiu, W., Xu, Y., Zhou, S., Zhu, D.,** 2001, Organic field-effect transistors based on Langmuir-Blodgett films of substituted phthalocyanines, 80, 202-207.
- Magalhães, J.L., Pereira, R.V., Triboni, E.R., Filho, P.B., Gehlen, M.H., Nart, F.C.,** 2006, Solvent effect on the photophysical properties of 4-phenoxy-N-methyl-1,8-naphthalimide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 183, 165–170.
- Martín, E., Coronado, J.L.G., Camacho, J.J., Pardo, A.,** 2005, Experimental and theoretical study of the intramolecular charge transfer on the derivatives 4-methoxy and 4-acetamide 1,8-naphthalimide N-substituted, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175, 1–7.

**KAYNAKLAR (devam)**

- Niu, C.-G., Qin, P.-Z., Zeng, G.-M., Gui, X.-Q., Guan, A.-L.,** 2007, Fluorescence sensor for water in organic solvents prepared from covalent immobilization of 4-morpholinyl-1, 8-naphthalimide, *Anal Bioanal Chem.*, 387, 1067–1074.
- O'Regan, B., Gratzel M.,** 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, 353, 737-740.
- Pardo, A., Poyato, J. M. L., Martin, E., Camacho, J.J., Reyman, D.,** 1989, Solvent effects on the photophysical properties of N-substituted 1,8-naphthalimide derivates, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 46, 323 - 328.
- Philipova, T., Karamancheva, I., Grabchev, I.,** 1995, Absorpsiyon Spectra of some N-Substituted-1,8-Napthalimides, *Dyes and Pigments*, 28, 91-99.
- Prezhdo, O. V., Uspenskii, B. V., Prezhdo, V. V., Bosczyk, W., Distanov, V. B.,** 2007, Synthesis and spectral-luminescent characteristics of N-substituted 1,8-napthalimides, 72, 42-46.

**KAYNAKLAR (devam)**

- Ramachandram, B., Saroja, G., Sankaran, N.B., Samanta, A., 2000,** Unusually High Fluorescence Enhancement of Some 1,8-Naphthalimide Derivatives Induced by Transition Metal Salts, *J. Phys. Chem. B*, 104, 11824-11832.
- Yang, J.-X., Wang, X.-L., Wang, X.-M., Xu, L.-H., 2005a,** The synthesis and spectral properties of novel 4-phenylacetylene-1,8-naphthalimide derivatives, *Dyes and Pigments*, 66, 83-87.
- Yang, J.-X., Wang, X.-L., Tusong, Xu, L.-H., 2005b,** Studies on the synthesis and spectral properties of novel 4-benzofuranyl-1,8-naphthalimide derivatives, *Dyes and Pigments*, 67, 27-33.



**ÖZGEÇMİŞ**

**Adı Soyadı** : Esin EREN  
**Akademik Ünvanı** : Yüksek Lisans  
**Doğum Tarihi/yeri** : 03.01.1982/Isparta  
**Uyruğu** : T.C.  
**Adres** : E.Ü. Güneş Enerjisi Enstitüsü  
35100 Bornova- İZMİR / TÜRKİYE  
**Telefon Numarası** : 0(232) 388 60 28  
**Fax** : 0( 232) 388 60 27  
**E-mail** : eso\_eren@yahoo.com.tr,  
esineren82@hotmail.com

**AKADEMİK GEÇMİŞİ :**

**Yüksek Lisans**, Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, Enerji  
Bölümü ( 2005- 2008 )

**Lisans**, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2000-2005)

**TEZ KONUSU:**

**Yüksek Lisans**, 1,8-Naftalen imid ve 1,8-Naftalen benzimidazol türevlerinin sentezleri ve fotofiziksel-elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008, Danışman: Yrd. Doç. Dr. Şule ERTEN ELA.

**Lisans**, Değişik süstitütiyent bağlı diazolyum tuzları ve palladyum kompleksi sentezi ve karakterizasyonu, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 2005, Danışman: Prof. Dr. Bekir Çetinkaya.

**AKADEMİK PROJELER:**

- 1- Yrd. Doç. Dr. Şule ERTEN ELA, “**1,8 Naftalen imid/amidin türevlerinin sentezleri ve fotofiziksel-elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi**”, 2006- 2008, 24 Ay, 06-GEE-010, E.Ü.BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ (devam etmekte), **Araştırmacı: Esin EREN.**
- 2- Yrd. Doç. Dr. Şule ERTEN ELA, “**Organik Fotoelektronik yeni bir sistemin üretimi: Alan etkili organik transistörler (OFET ve Photofet)**”, 2006-2009, 36 Ay, TUBİTAK, TBAG\_106T061, TÜBİTAK PROJESİ (devam etmekte), **Araştırmacı: Esin EREN.**

**ULUSAL SEMPOZYUM VE KONGRELER:**

- 1- **Eren, E.**, Erten, Ş., İçli, S., “1,8-Naftalen benzimidazol türevlerinin sentezleri, fotokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi”, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 23 – 27 Ağustos 2007, İnönü Üniversitesi, Malatya – Türkiye, Poster.
- 2- Akın, M.E., Erten, Ş., **Eren, E.**, Can, M., İçli, S., “The fabrication of dye sensitized solar cells and investigation of their performance”, Nano TR3 Nanoscience and Nanotechnology Konferans, 11-14 Haziran 2007, Bilkent Üniversitesi, Ankara-Türkiye, Sözlü Sunum.
- 3- **Eren, E.**, Erten, Ş., İçli, S., “1,8-Naftalen imid/amidin türevlerinin sentezleri ve teknolojik uygulamaları”, XX. Ulusal kimya kongresi , 4- 8 Eylül 2006, Erciyes Üniversitesi, Kayseri-Türkiye, Poster.
- 4- **Eren, E.**, Erten, Ş., İçli, S., “Electrochemistry and photophysical properties of 4-bromo, 4-amino-1,8-Naphthalene benzamide derivatives comprising carboxyl group”, XX. Ulusal kimya kongresi, 4-8 Eylül 2006, Erciyes Üniversitesi, Kayseri-Türkiye, Poster.

5- Erten, Ş., **Eren, E.**, İcli, S., “Dye sensitized Solar Cell Based on 1,8-naphthalene benzimidine comprising carboxyl group”, European Conference on Hybrid and Organic Solar Cells, ECHOS’06, 28-30 Haziran 2006, Paris-Fransa, Poster.

**YAYINLAR:**

Erten, S., **Eren, E.**, İcli, S., 2007, Dye sensitized Solar Cell Based on 1,8-naphthalene benzimidazole comprising carboxyl group, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 38, 227-230.

**Yabancı Dil:** İngilizce.

**İlgi Alanları:** Organik Kimya, Fotokimya, OFET.