

**YENİ BİSARİL-NAFTALİMİT VE BİSARİL-7H-BENZİMİDAZO[2,1-
a]BENZ[de]İZOKİNOLİN-7-ON TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK/
FLORESANS ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Tolga YAZAN

**Bülent Ecevit Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK
Temmuz 2014**

KABUL:

Tolga YAZAN tarafından hazırlanan "YENİ BİSARİL-NAFTALİMİT VE BİSARİL-7H-BENZİMİDAZO[2,1-A]BENZ[DE]İZOKİNOLİN-7-ON TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK/ FLORESANS ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 18/07/2014

Başkan: Prof. Dr. Mahmut KÖSE
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Şevket ATA
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Abdülkadir ALLI
Düzce Üniversitesi



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum./....../2014



Prof. Dr. Şadi ŞEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadankaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Tolga YAZAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ BİSARİL-NAFTALİMİT VE BİSARİL-7H-BENZİMİDAZO[2,1-a]BENZ[de]İZOKİNOLİN-7-ON TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK/ FLORESANS ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Tolga YAZAN

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahmut KÖSE

Temmuz 2014, 75 sayfa

2-Bütül-5-(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-6-(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion **1-O**, 4,5-bis(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-7H-benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1,a]izokinolin-7-on **2-O**, 4,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-7H-benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1,a]izokinolin-7-on **3-O** ve (E)-1-(2-aminosikloekzil)-3-(disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetilfuran-3-il)etildien)pirolidin-2,5-dion **4-O** gibi dört yeni fotokromik bileşik sentezlendi ve bunların fotokromik/floresans özellikleri araştırıldı. Fotokromik bileşiklerden **1-O**, **2-O** ve **3-O**, 4-Bromo-3-iyodo-1,8-Naftalik anhidrit türevleri **2.7** ve değişik aril boronik asit türevleriyle [örneğin 5-metil-2-feniltiyazol-4-il boronik asit **2.4**, 2,5-dimetiltiyofen-3-ilboronik asit **2.6**] çok basamaklı Suzuki eşleşme tepkimeleriyle sentezlendi. Son fotokromik bileşik **4-O** karşı geldiği E-fulgid' den sentezlendi. Bütün soluk sarı fotokromik bileşikler etil asetat çözeltisi içerisinde UV ışığına (365 nm) maruz bırakıldıklarında, (fotokromik bileşiklerin yapılarına bağlı olarak), mavi-yeşil, mor, turuncu veya pembe renk değişimi gösterdiler. Renkli çözeltiler görünür ışığa maruz bırakılarak başlangıç soluk sarı renkli çözeltilere döndürülebilirler.

OZET (devam ediyor)

Anahtar Kelimeler: 1,8-Naftalik anhidrit, Diarileten, Fotokromizm, 7H-Benzimidazo[2,1-a]benz[de]izokinolin-7-on

Bilim Kodu: 405.01.01

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS OF NEW BISARYL-NAPHTHYLAMIDE AND BISARYL-7H-BENZIMIDAZO[2,1-a]BENZ[de]ISOQUINOLIN-7-ONE DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCHROMIC / FLUORESCENCE PROPERTIES

Tolga YAZAN

Bülent Ecevit University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Thesis Advisor: Prof. Mahmut KÖSE

July 2014, 75 pages

Four new photochromic compound such as 2-butyl-5-(2,5-dimethylthiophen-3-yl)-6-(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione **1-O**, 4,5-bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)-7H-benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1-a]isoquinolin-7-one **2-O**, 4,5-bis(2,5-dimethylthiophen-3-yl)-7H-benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1-a]isoquinolin-7-one **3-O** and (E)-1-(2-aminocyclohexyl)-3-(dicyclopropylmethylene)-4-(1-(2,5-dimethylfuran-3-yl)ethylidene) pyrrolidine-2,5-dione **4-O** were synthesized and their photochromic/fluorescence properties were investigated. The photochromic compounds **1-O**, **2-O** and **3-O** were synthesized via multiple steps Suzuki coupling reaction of 4-Bromo-3-iodo-1,8-Naphthalic anhydride derivatives **2.7** with different aryl boronic acid derivatives [such as 5-methyl-2-phenylthiazol-4-ylboronic acid **2.4**, 2,5-dimethylthiophen-3-ylboronic acid **2.6**]. The last compound **4-O** was synthesized from corresponding E-fulgide.

ABSTRACT (continued)

All weak (or pale) yellow photochromic compounds show a color change to blue-green, purple, orange or pink colors (depending on the nature of the structures), on exposure to UV light (365 nm) in ethyl acetate solutions. The colored solutions can be reversed to the initial weak (or pale) yellow solutions by exposure to visible light.

Keywords: 1,8-Naphthalic anhydride, Diarylethene, Photochromism, 7H-Benzimidazo[2,1-a]benz[de]isoquinolin-7-one

Science Code: 405.01.01

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince benden yardımını, bilgi birikimini ve tecrübesini esirgemeyen, değerli hocam Prof. Dr. Mahmut KÖSE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince güler yüzü ve tecrübeleriyle yanımda olan değerli hocam Yrd.Doç. Dr. Ersin ORHAN' a teşekkür ederim.

Tüm öğrenciliğim ve akademik hayatımbuyunca en büyük desteği ve morali bana sağlayan anneme, babama ve tüm aileme sonsuz şükranlarımı bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan ve beni yalnız bırakmayan Zekiye YAZAN, Erdem YAZAN, Tülay YAZAN, Emre AYDIN ve Yeşim SEFER' a sonsuz teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve hiçbir desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve arkadaşlarım Arş. Gör. Leyla GÜNDOĞDU, Veli POLAT, Tuğba TORAMAN, Ali KAYGISIZ, Ozan TAŞ, Aslıhan PEŞMEN' e katkılarından ve desteğinden ötürü sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, Bülent Ecevit Üniversitesi, BAP (Proje No: 2014-72118496-06) ve TÜBİTAK (Proje No: 111T490) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1 FOTOKROMİZM	1
1.1.1 Fotokromizm Tanımı	1
1.1.2 Organik Fotokromik Bileşik Türleri	1
1.1.2.1 Spiropanlar.....	2
1.1.2.2 Spirooksazinler.....	2
1.1.2.3 Spirodihidroindolizinler	2
1.1.2.4 Kromenler	3
1.1.2.5 Azo Bileşikleri	3
1.1.2.6 Aniler ve Benzeri Bileşikler.....	3
1.1.2.7 Polisiklik Kinonlar	4
1.1.2.8 Triarilmetanlar	4
1.1.2.9 Fulgidler ve Fulgimidler	4
1.1.2.10 Diariletan ve Benzeri Bileşikler	5
1.1.3 Fotokromik Bileşiklerin Kullanım Alanları.....	5
1.2 ÇALIŞMANIN AMACI VE LİTERATÜRDEKİ ÖZETİ	7

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 2 METARYAL VE YÖNTEM.....	21
2.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	21
2.2 KULLANILAN CİHAZLAR.....	21
2.3 BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ.....	22
2.3.1 2-Fenil Tiyazol Sentezi (2.1).....	22
2.3.2 5-Metil-2-fenil Tiyazol Sentezi (2.2).....	22
2.3.3 4-Bromo-5-metil-2-fenil Tiyazol Sentezi (2.3).....	23
2.3.4 5-Metil-2-fenil-4-tiyazolil Boronik Asit Sentezi (2.4).....	23
2.3.5 3-İyodo-2,5-dimetil Tiyofen Sentezi (2.5).....	24
2.3.6 2,5-Dimetil tiyofen-3-il Boronik Asit Sentezi (2.6).....	24
2.3.7 4-Bromo-N-bütül-3-iyodo-1,8 Naftalimit Sentezi (2.8).....	25
2.3.8 3-Bromo-2-iyodo-7H-benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1-a]izokinolin-7-on Sentezi (2.10).....	26
2.3.9 2-Bütül-5-(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-6-(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-1H- benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion Sentezi (1-O).....	26
2.3.10 6-Bromo-5-(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)benzo[de]izokromen-1,3-dion Sentezi (2.14).....	28
2.3.11 4,5-Bis(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-7H- benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1,a]izokinolin-7-on (2-O).....	29
2.3.12 4,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-7H- benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1,a]izokinolin-7-on Sentezi (3-O).....	30
2.3.13 (E)-1-(2-aminosikloekzil)-3-(disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetilfuran-3- il)etildien)pirolidin-2,5-dion Sentezi (4-O).....	31
BÖLÜM 3 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
3.1 BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ.....	33
3.1.1 5-Metil-2-fenil-4-tiyazolil Boronik Asidinin (2.4) Sentez Basamakları ve Karakterizasyonu.....	33

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.1.2 2,5-Dimetil tiyofen-3-il Boronik Asidinin (2.6) Sentez Basamakları ve Karakterizasyonu.....	34
3.1.3 Naftalik Anhidritten Yola Çıkararak Naftalimit (2.8) ve İzokinolin Türevlerinin (2.10) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	35
3.2 YENİ FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN SENTEZ BASAMAKLARI	
FOTOKROMİK/FLORESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	37
3.2.1 2-Bütil-5-(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-6-(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion' un (1-O) Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokromik/ Floresans Özellikleri.....	37
3.2.2 2,3-Bis(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-7H-benzo[de]benzo [4,5]imidazo[2,1-a]izokinolin-7-on' un (2-O) Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokromik/Floresans Özellikleri.....	40
3.2.3 2,3-Bis(2,5-dimetil tiyofen-3-il)-7H-benzo[de]benzo [4,5]imidazo[2,1-a]izokinolin-7-on' un (3-O) Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokromik / Floresans Özellikleri.....	43
3.2.4 (E)-1-(2-Aminosilloheksil)-3-(disiklopropilmetillene)-4-(1-(2,5-dimetilfuran-3-il)etildien)pirolidin-2,5-dion' un (4-O) Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokromik/Floresans Özellikleri.....	46
BÖLÜM 4 SONUÇ VE YORUM.....	51
KAYNAKLAR	53
EK A SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹ H-NMR VE KÜTLE SPEKTRUMLARI.....	57
ÖZGEÇMİŞ	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Fotokromizm Genel Gösterimi	1
1.2 Spiropiranların Fotokromizmi	2
1.3 Spirooksazinlerin Fotokromizmi	2
1.4 Spirodihidroindolizinlerin Fotokromizmi	2
1.5 Kromenlerin Fotokromizmi	3
1.6 Azo Bileşiklerin Fotokromizmi	3
1.7 Aniler ve Benzeri Bileşiklerin Fotokromizmi	3
1.8 Polisiklik Kinonların Fotokromizmi	4
1.9 Triarilmetanların Fotokromizmi	4
1.10 Fulgid ve Fulgimidlerin Fotokromizmi	4
1.11 Diariletan ve Benzeri Bileşiklerin Fotokromizmi	5
1.12 Kolormatik Gözlükler	5
1.13 Aberchrome Aktinometresi	6
2.1 Naftalimitten 2.8 Başlanarak Fotokromik 1-O' nun Sentezi	26
2.2 2.14' ten yola çıkarak Fotokromik Bileşik 2-O' nun Sentezi	29
2.3 Naftalik Anhidritten 2.7 Fotokromik 3-O Bileşiğinin Sentezi	30
2.4 E-Fulgide 2.17' den 4-O Fotokromik Bileşiğinin Sentezi Gösterimi	31
3.1 1-O Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($\sim 1 \times 10^{-4}$ M) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (365 nm) alınmış UV-Vis spektrumları	39
3.2 1-O Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($\sim 1 \times 10^{-4}$ M) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (300 nm) alınmış emisyon spektrumları	40
3.3 2-O Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($\sim 1 \times 10^{-4}$ M) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (365 nm) alınmış UV-Vis spektrumları	42
3.4 2-O bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($\sim 1 \times 10^{-4}$ M) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (300 nm) alınmış emisyon spektrumları	43
3.5 3-O Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($\sim 1 \times 10^{-4}$ M) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (365 nm) alınmış UV-Vis spektrumları	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.6 3-O Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($\sim 1 \times 10^{-4} \text{M}$) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası ($\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$) alınmış emisyon spektrumları.	46
3.7 4-O Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (365 nm) alınmış UV-Vis spektrumları	48
3.8 4-O Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (300 nm) alınmış emisyon spektrumları.	49
A 1 2.4 $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	59
A 2 2.5 $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	60
A 3 2.6 $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	61
A 4 2.8 $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	62
A 5 2.10 $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	63
A 6 1-O $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	64
A 7 2.13 $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	65
A 8 2.14 $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	66
A 9 2-O $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	67
A10 4-O $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	68
A 11 1-O Kütle Spektrumu	69
A 12 2.13 Kütle Spektrumu	70
A 13 2-O Kütle Spektrumu	71
A 14 3-O Kütle Spektrumu	72
A 15 4-O Kütle Spektrumu	73

EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Ek A Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR ve Kütle Spektrumları	57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

δ	: Kimyasal kayma
cm^{-1}	: Dalga sayısı
d	: Dublet
g	: Gram
HOMO	: Yüksek enerjili moleküler orbital
$h\nu$: Elektromanyetik Işın
J	: Etkileşme sabiti
LUMO	: Düşük enerjili moleküler orbital
m	: Multiplet
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
q	: Kuartet
R	: Alkil veya aril grubu
s	: Singlet
t	: Triplet
λ	: Dalga boyu

KISALTMALAR

AcOH	: Asetik asit
CDCl_3	: Dötorokloroform
C-Form	: Kapalı Form
DCM	: Diklormetan
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EtOAc	: Etilasetat
EtOH	: Etanol
FL	: Floresans

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

MeOH	:	Metanol
n-BuLi	:	n-Bütillityum
NMR	:	Nükleer manyetik rezonans
O-Form	:	Açık Form
Pss	:	Fotokromik denge noktası
THF	:	Tetrahidrofuran
UV	:	Ultraviyole
VIS	:	Görünür (Visible)

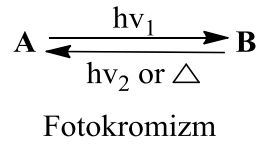
BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 FOTOKROMİZM

1.1.1 Fotokromizm Tanımı

Fotokromizm, bir kimyasal türün, A ve B gibi iki form arasında absorpsiyon spektrumları farklı olacak şekilde, bir yöne veya her iki yönde elektromanyetik radyasyon (ışın) absorpsiyonu ile tersinir dönüşüm vermesi olarak tanımlanabilir (Bouas-Laurent and Dürr 1990). Fotokromizm aşağıdaki şema ile gösterilebilir.



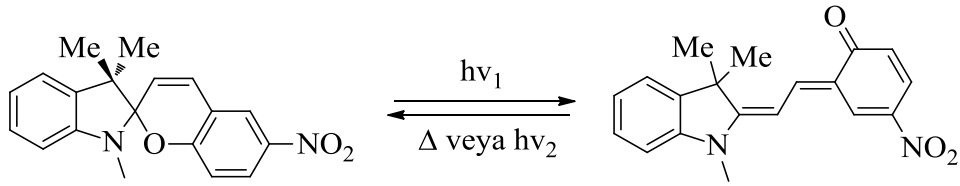
Şekil 1.1 Fotokromizm Genel Gösterimi (Bouas-Laurent and Dürr 2001).

Bu tepkime şemasında da gördüğümüz gibi fotokromizm bir bileşiğin iki farklı formu arasında en azından bir yönde uygun dalga boylu elektromanyetik radyasyon absorpsiyonu ile dönüşüm vermesi ve en önemlisi bu dönüşümün bir başka dalga boylu ışın ile veya termal yolla tekrar eski haline dönebilmesidir.

1.1.2 Organik Fotokromik Bileşik Türleri

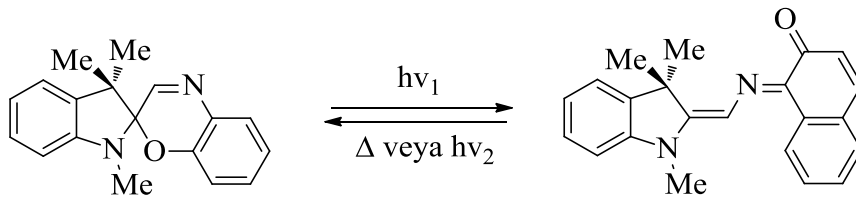
Fotokromik özellik sergileyen birçok organik bileşik türü ve sistemi bilinmektedir (Bouas-Laurent and Dürr 2001). Bunlar kısaca aşağıdaki başlıklar altında özetlenebilir. Aşağıda özetlenen her bir fotokromik sistem için çok fazla türev sentezlenmiş ve bunların fotokromik özellikleri ayrıntılı şekilde incelenmiştir.

1.1.2.1 Spiropiranlar



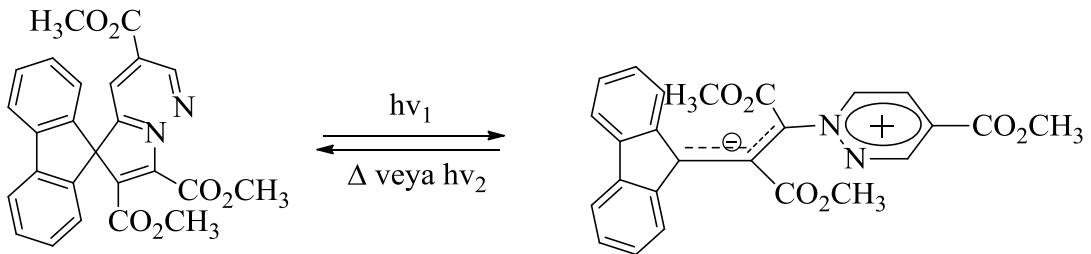
Şekil 1.2 Spiropiranların Fotokromizmi (Bouas-Laurent and Dürr 2001).

1.1.2.2 Spirooksazinler



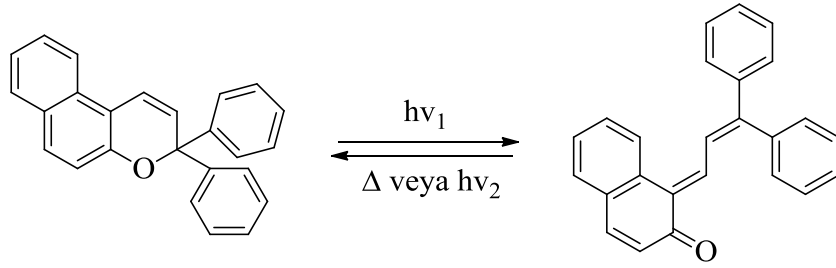
Şekil 1.3 Spirooksazinlerin Fotokromizmi (Bouas-Laurent and Dürr 2001).

1.1.2.3 Spirodihidroindolizinler



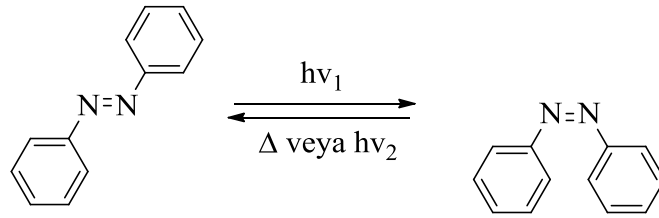
Şekil 1.4 Spirodihidroindolizinlerin Fotokromizmi (Bouas-Laurent and Dürr 2001).

1.1.2.4 Kromenler



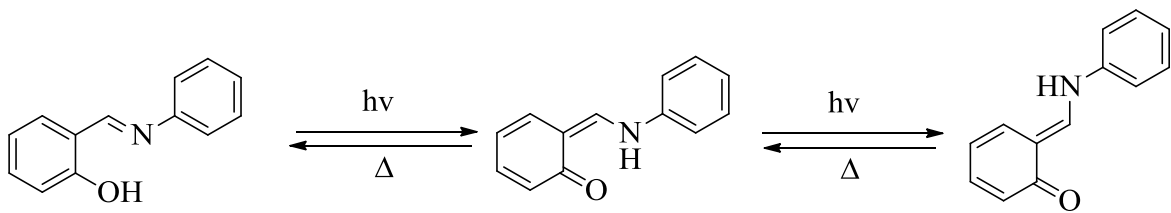
Şekil 1.5 Kromenlerin Fotokromizmi (Bouas-Laurent and Dürr 2001).

1.1.2.5 Azo Bileşikleri



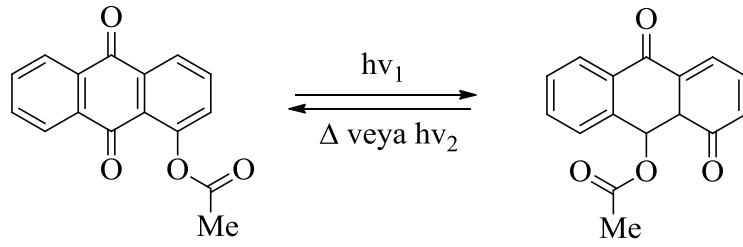
Şekil 1.6 Azo Bileşiklerin Fotokromizmi (Bouas-Laurent and Dürr 2001).

1.1.2.6 Aniler ve Benzeri Bileşikler



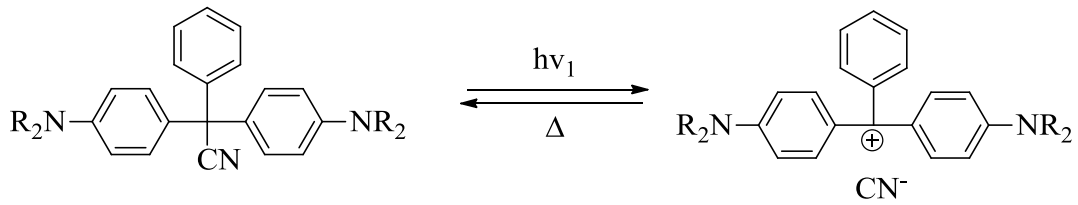
Şekil 1.7 Aniler ve Benzeri Bileşiklerin Fotokromizmi (Bouas-Laurent and Dürr 2001).

1.1.2.7 Polisiklik Kinonlar



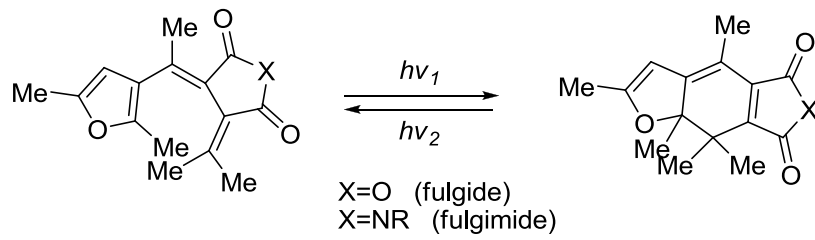
Şekil 1.8 Polisiklik Kinonların Fotokromizmi (Bouas-Laurent and Dürr 2001).

1.1.2.8 Triarilmetanlar



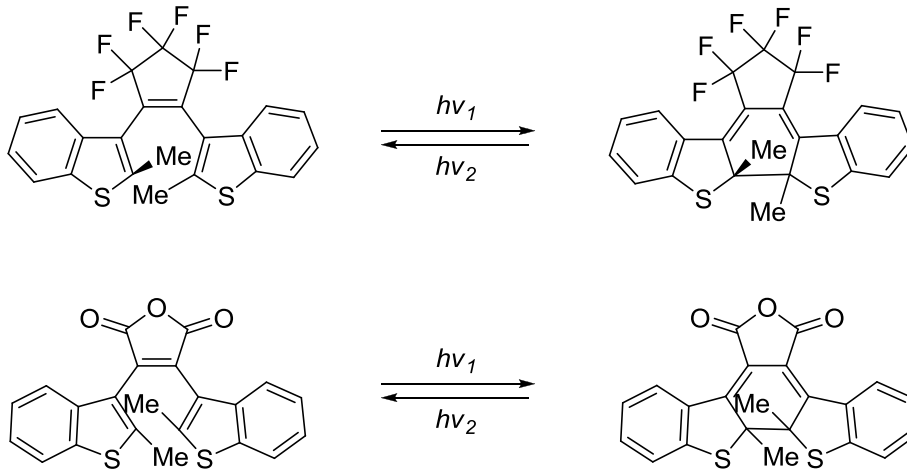
Şekil 1.9 Triarilmetanların Fotokromizmi (Bouas-Laurent and Dürr 2001).

1.1.2.9 Fulgidler ve Fulgimidler



Şekil 1.10 Fulgid ve Fulgimidlerin Fotokromizmi (Bouas-Laurent and Dürr 2001).

1.1.2.10 Diariletten ve Benzeri Bileşikler



Şekil 1.11 Diariletten ve Benzeri Bileşiklerin Fotokromizmi (Bouas-Laurent and Dürr 2001).

1.1.3 Fotokromik Bileşiklerin Kullanım Alanları

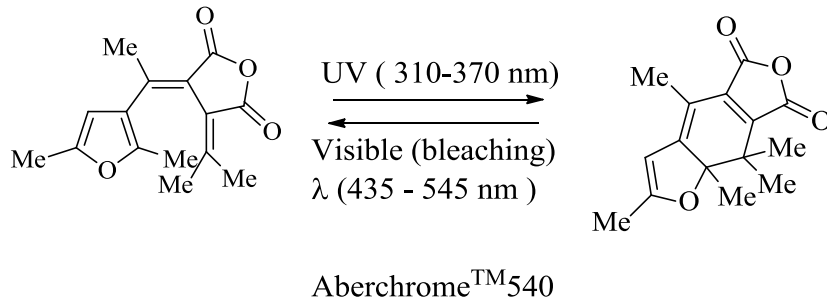
Günümüzde fotokromik bileşiklerin birçok uygulama alanından söz edilmektedir. Bunlardan ilki kolormatik gözlüklerde kullanılan fotokromik bileşiktir. Bu fotokromik bileşik Spiropiranlar serisi bir bileşiktir (Heller vd. 1989).



Şekil 1.12 Kolormatik gözlükler (URL-1 2014).

Fotokromik bileşiklerin kolormatik gözlüklerde renk değiştiren madde olarak kullanılması durumunda; fotokromik bileşik güneşten gelen elektromanyetik radyasyonları (UV ışınlarını) absorplayarak renkli hale gelmekte (koyu renk) ve bu ışınların olmadığı ortamda ilk haline, ortamın ısısı ile dönüşebilmektedir.

Diğer bir uygulama ise fulgide serisi bir bileşiğin kimyasal aktinometre (Heller and Langan 1981) olarak kullanılmasıdır. Her ikisi de patentli ürünlerdir.



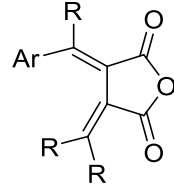
Şekil 1.13 Aberchrome Aktinometresi (Bouas-Laurent and Dürr 2001).

Kimyasal aktinometre de ise fulgide serisi fotokromik bileşik (ticari adı A540) kullanılmaktadır. Kimyasal aktinometre belirli aralıkta UV ve Vis ışın miktarını ölçmeye yarayan fotokromik bir bileşiktir.

Bu uygulamalar haricinde fotokromik bileşikler, ışık ile renk değiştiren high-tech boyalar, moleküler devre açıp-kapama (moleküler switch), yüksek kapasiteli, tekrar yazılabilir optik hafıza sistemlerinin geliştirilmesi v.b. gibi endüstriyel uygulama alanları için geliştirilmeye çalışılmaktadır (Heller 1994). Bu amaç için kullanılacak fotokromik bileşiklerin birçok özelliğe sahip olması gerekmektedir. Bunların başında termal tersinmezlik (thermally irreversibility), termal kararlılık, yorulmaya karşı direnç, halka kapama ve açma kuantum verimlerinin yüksek olması v.b gelmektedir.

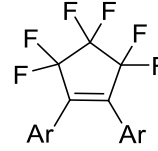
1.2 ÇALIŞMANIN AMACI VE LİTERATÜR ÖZETİ

Fotokromik bileşik serilerinden fulgide (Yokoyama 2000) ve diariletlenler (Irie 2000) termal kararlılıkları ve termal yolla tersinir reaksiyon vermemeleri bakımından endüstriyel uygulama alanı bulma olasılığı en yüksek bileşik serisidirler. Her iki fotokromik serinin bir birlerine çok benzer özellikleri mevcuttur. Fulgide ve diariletlenlerde A ve B formlar sırasıyla halka açık (O-form) ve halka kapalı (C-form) formlar olarak bilinir. Halka açık formlar çok daha kararlıdır, genellikle renksiz veya hafif sarı renklidirler ve UV bölgesinde ($\lambda_{\max} < 400$ nm) ışık absorplarlar. Halka kapalı formlar ise nispeten daha yüksek enerjilidirler, halka açık formlara kıyasla daha düzlemseldir ve daha yüksek konjügasyona sahiptirler, bu nedenle renklidirler ve görünür bölgede ($\lambda_{\max} > 400$ nm) ışık absorplarlar. Aşağıda fulgide ve diariletlenlerin genel formülleri ve en çok bilinen örnekleri görülmektedir.



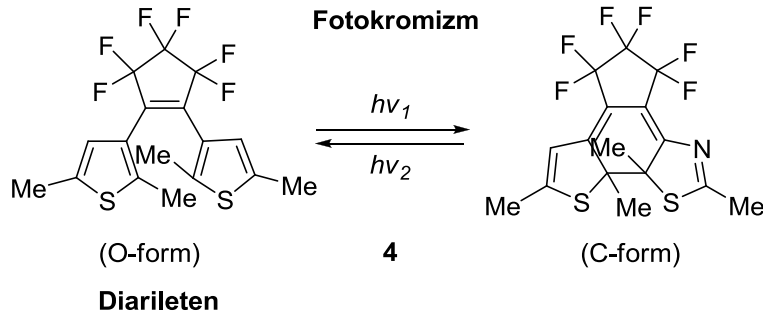
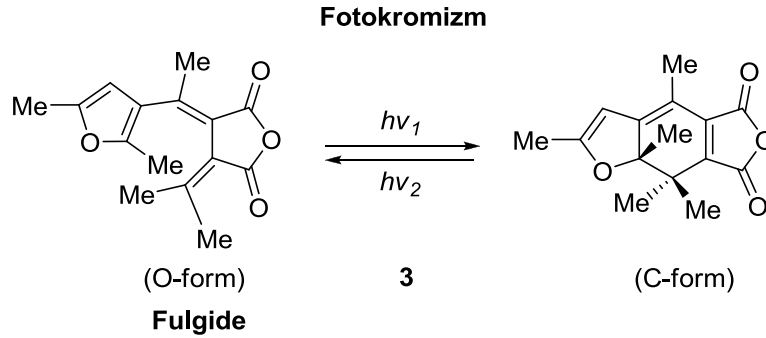
1

Fulgideler



2

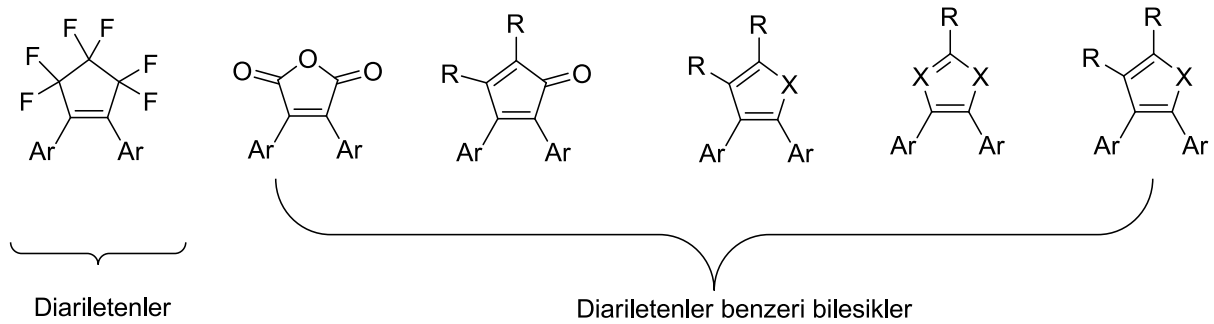
Diariletlenler



Diarileteler fulgidlere kıyasla termal kararlılık ve yorulmaya karşı direnç bakımından daha üstün bileşiklerdir (Irie 2000, Tian and Yang 2004, Yokoyama and Kose 2004).

Bu yüzden diariletenlerin birçok türevi sentezlenmiş ve fotokromik özellikleri araştırılmıştır. Bu alanda yüzlerce makale yazılmıştır. Neredeyse olası bütün türevleri sentezlenmiş olmasından dolayı, araştırmacılar diarileten benzeri fotokromik bileşikler sentezlemeye yönelmişlerdir. Ayrıca diarileten benzeri fotokromik bileşiklerin floresans özellikler sergilemesi (bu durumda fotokromik bileşiğin O-form veya C-formu bir diğerine kıyasla daha çok floresans özellik sergileyecektir), bu tür bileşiklerin endüstriyel uygulama alanlarını geliştirmektedir. Fotokromik-floresans özellik sergileyen diariletenler veya benzeri yapıların moleküler anahtar ve optik hafıza sistemleri gibi optik-elektronik araçların geliştirilmesi olasılığından dolayı son yıllarda oldukça önem kazanmıştır.

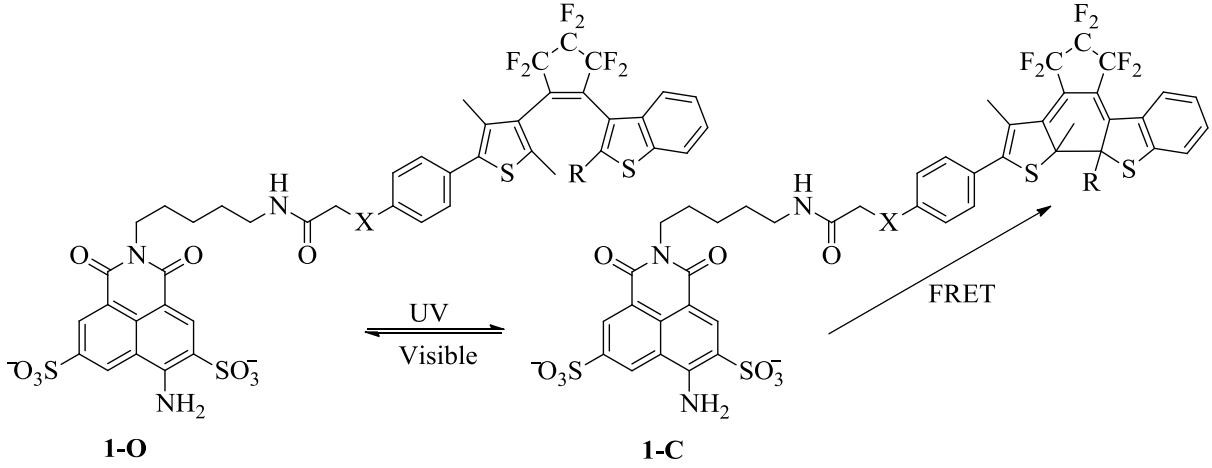
Bu yüzden bu tezin literatür özetinde, daha çok fotokromik-floresans özellik sergileyen Diarileten ve diarileten benzeri bileşikler üzerinde durulacaktır. Diarileten ve diarileten benzeri bileşiklerin genel formülleri aşağıda verilmiştir. Bu yapılardaki aromatik gruplar daha çok heteroaromatik gruplardır.



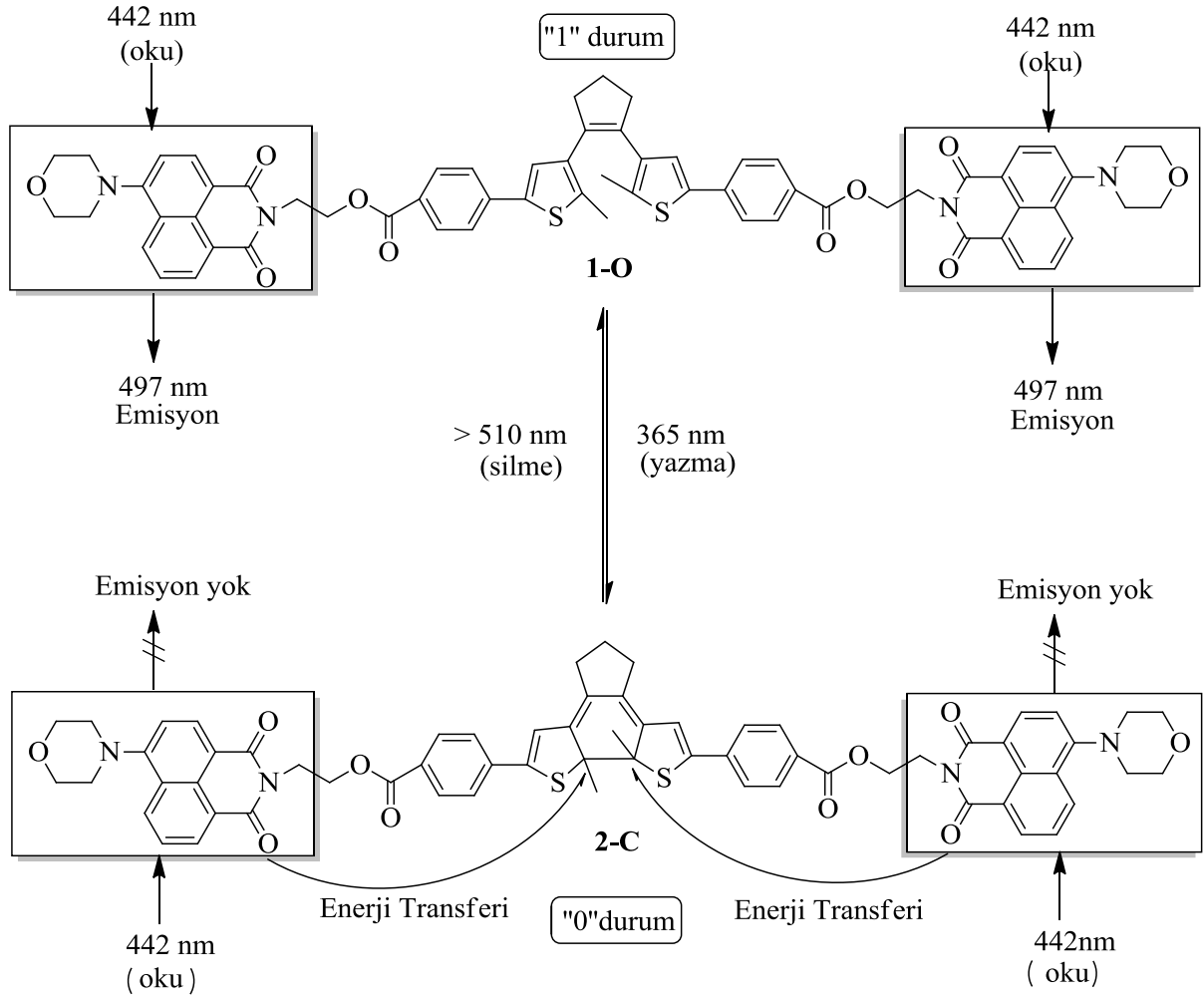
Bu tezde 4-bromo-3-iyodo-1,8-naftalik anhidritten çıkılarak daha önce sentezlenmemiş yeni fotokromik bisaril-naftalimit ve bisaril-7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]izokinolin-7-on türevleri sentezlenmesi amaçlanmış ve bu bileşiklerin fotokromik-floresans özellikleri araştırılmıştır. Bununla birlikte naftalik anhidrit veya naftalimit halkası içeren benzer yapılara sahip Fotokromik-floresans maddeler literatürde çok azda olsa görülmektedir.

Jares-Erijman vd. (2002), klasik diariletenlere floresans özellik kazandırmak üzere yan grup olarak naftalimit halkası bağlamışlardır **1-O**. Naftalimit kendisi floresans özellik gösteren bir

bileşik olduğundan diariletene bağlanması durumunda fotokromik bileşiğe floresans özellik katacağı açıktır. Aşağıdaki yapıda **1-O** ve **1-C**' nin her ikisinde floresans özellik sergilediği görülmekle birlikte C-formun floresans intensitesinin O-forma kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

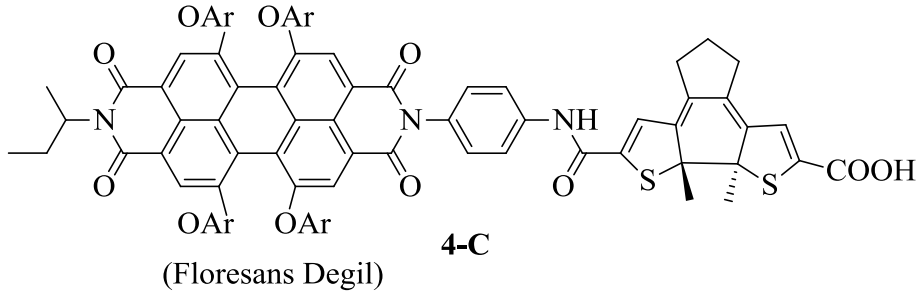
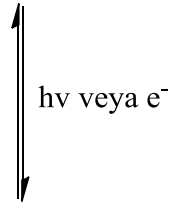
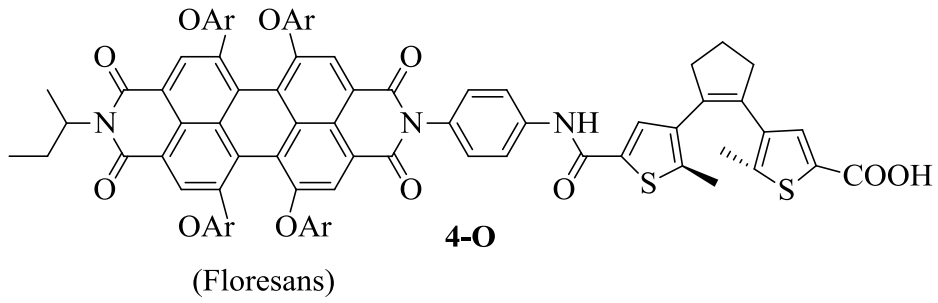
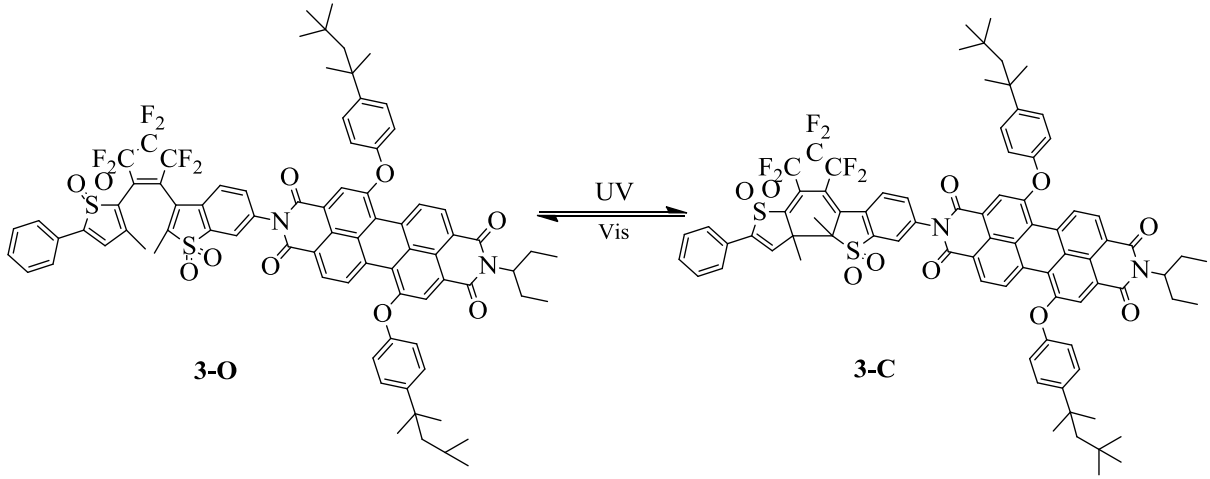


Naftalimit içeren diğer bir fotokromik diariletene bileşiği Song ve Tian ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve fotokromik-floresans özellikleri incelenmiştir (Song vd. 2006). Sentezlenen bu bileşikte **2-O** naftalimit diğerinin aksine bir başka diariletene türevinin her iki aril grubuna (dimer şeklinde) bağlanmıştır. Bu bileşikte madde O-form'da **2-O** olması durumunda naftalimit grubu 497 nm' de emisyon yaparken (floresans) C-formunda **2-C** emisyon yapmadığı gözlenmiştir.



Diğer taraftan diaretilenlerin aromatik gruplarından birine naftalimit benzeri perilendimitlerde bağlanarak fotokromik-floresans özellik sergileyen iki ayrı çalışma bulunmaktadır. Bunlardan ilki Irie vd. (2011) tarafından sentezlenen bileşiğin O-formu **3-O** floresans özellik sergilerken C-formun **3-C** floresans olmadığı gözlenmiştir.

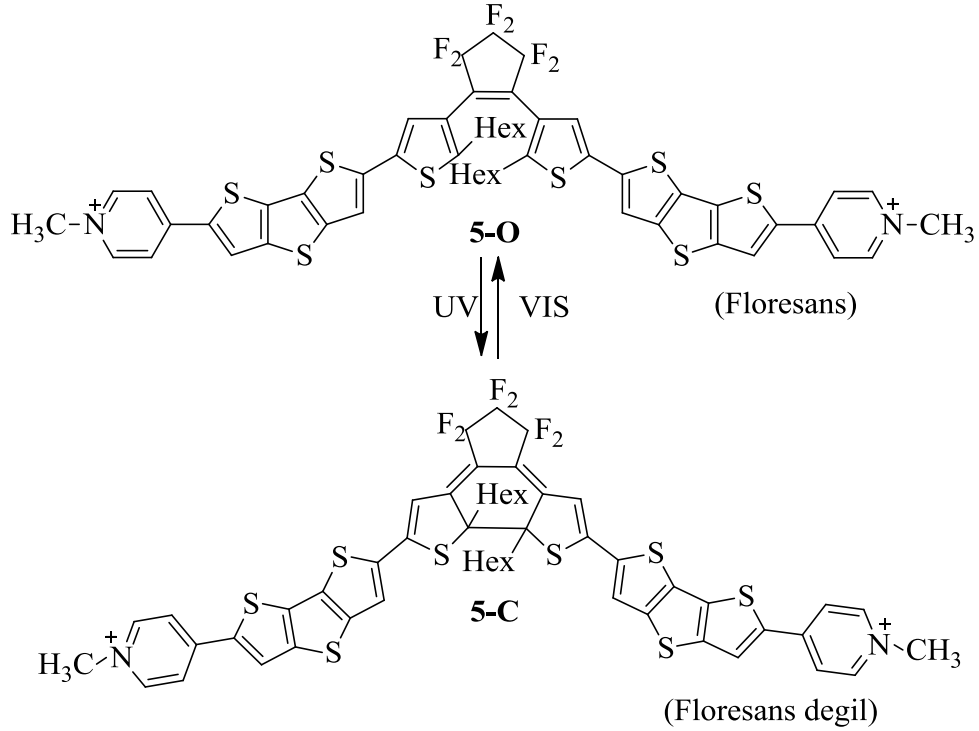
Perilendimit içeren diğer bir çalışma Guirado ve Hernando ve arkadaşları (Guirado and Hernando vd. 2012) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada benzer şekilde halka açık form **4-O** floresans iken halka kapalı formun **4-C** floresans olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca bileşik **4-O**' nun elektrokromik özelliği olduğu da gözlenmiştir. Bu bileşiğin halka kapanmış formu elektrokimyasal yolla halka açılma tepkimesi verdiği görülmüştür.



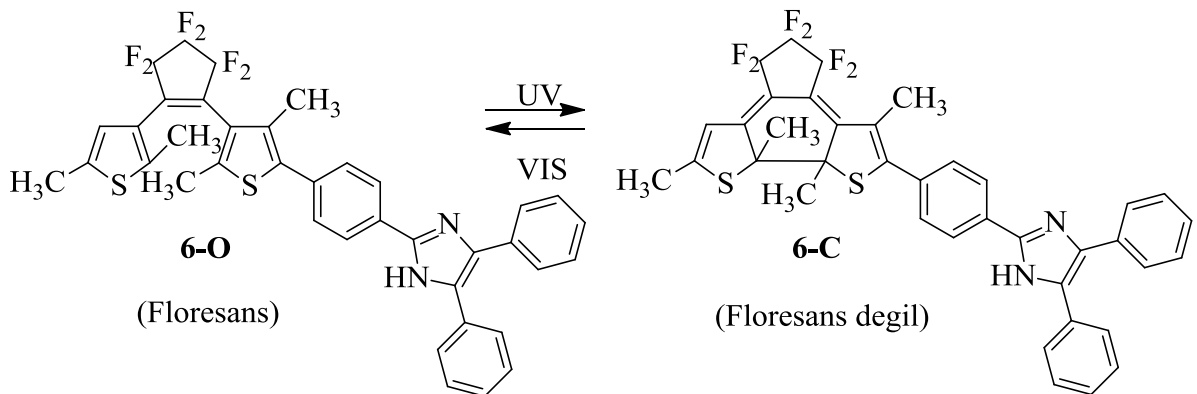
Çalışmamıza yakın olmamakla birlikte fotokromik aynı zamanda floresans özellik sergileyen diariletten türevleride aşağıda özetlenmiştir.

Tsivgoulis ve Lehn (1995, 1996), Matsuda ve Irie (2004), fotokromik floresans özellik gösteren diariletten bileşikleri **5-O** sentezlemiştir. Metanol içinde O-formdaki izomer **5-O**, C-formdaki izomerine **5-C** UV ışığına ($\lambda < 400$ nm) maruz bırakılarak dönüştürülmüştür ve dönüşüm oranı % 92'dir. Daha sonra C-formu görünür ışıkta ($\lambda > 600$ nm) tutularak kantitatif olarak O-formuna dönüştürülmüştür. Bileşiğin O-formu 400-500 nm civarında görünür ışık

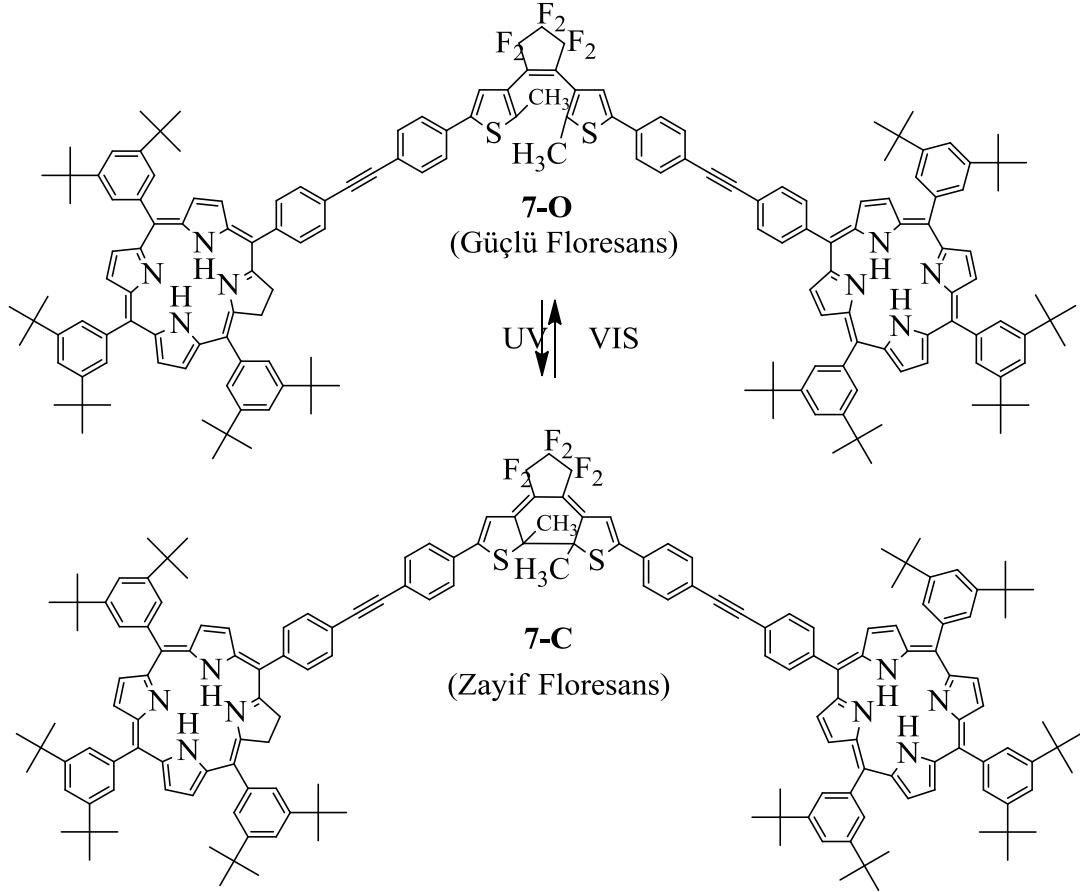
ile uyarıldığında $\lambda_{em} = 589$ nm olan floresans ışın saçarken, bileşiğin C-formunun floresans özelliği göstermediği görülmüştür. Sentezlenen bu bileşiğin floresans özelliğinden yararlanılarak moleküler seviyede devre açıp kapama yapılabilir. O-formu ON= açık iken F-formu OFF= kapalı durumdur.



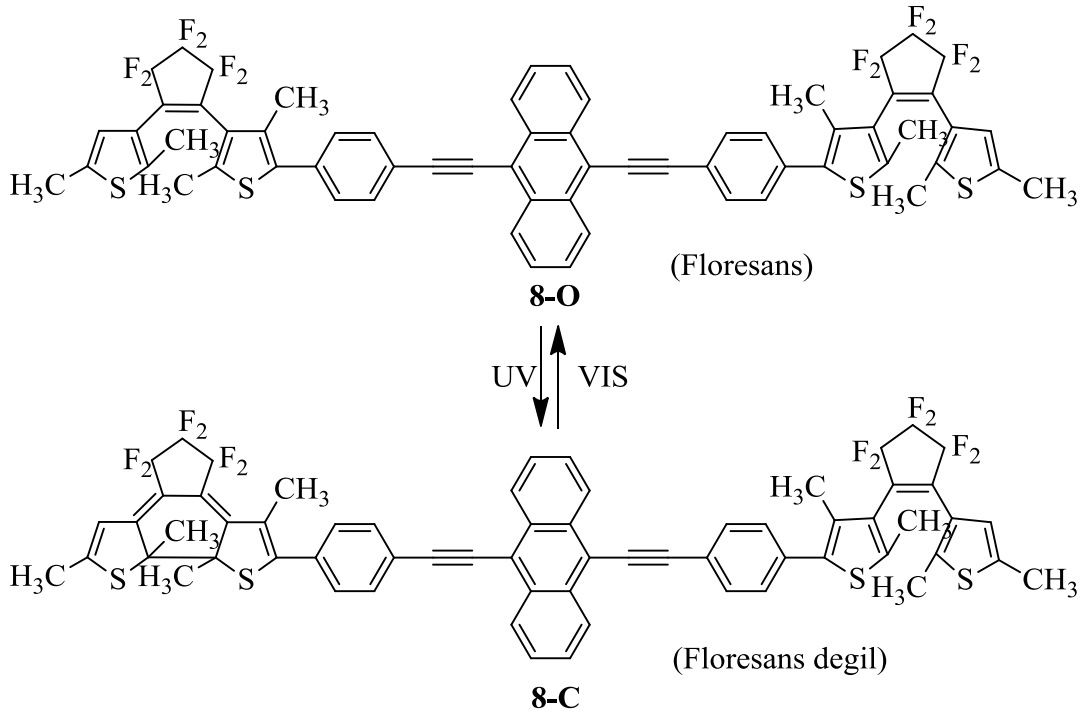
Trifenilimidazol yüksek floresans kuantum verimine (% 48) sahip bir bileşik olarak bilinir. Burada trifenilimidazol grubu içeren diariletlen sentezlenmiştir **6-O**. O-formu **6-O** 313 nm ile uyarılan bileşik 390 ve 410 nm floresans ışık saçtığı gözlemlenmiştir. Diğer yandan C-formu **6-C** herhangi bir floresans özellik gösterememiştir (Tsivgoulis and Lehn 1995, 1996, Yagi vd. 2001, Matsuda and Irie 2004).



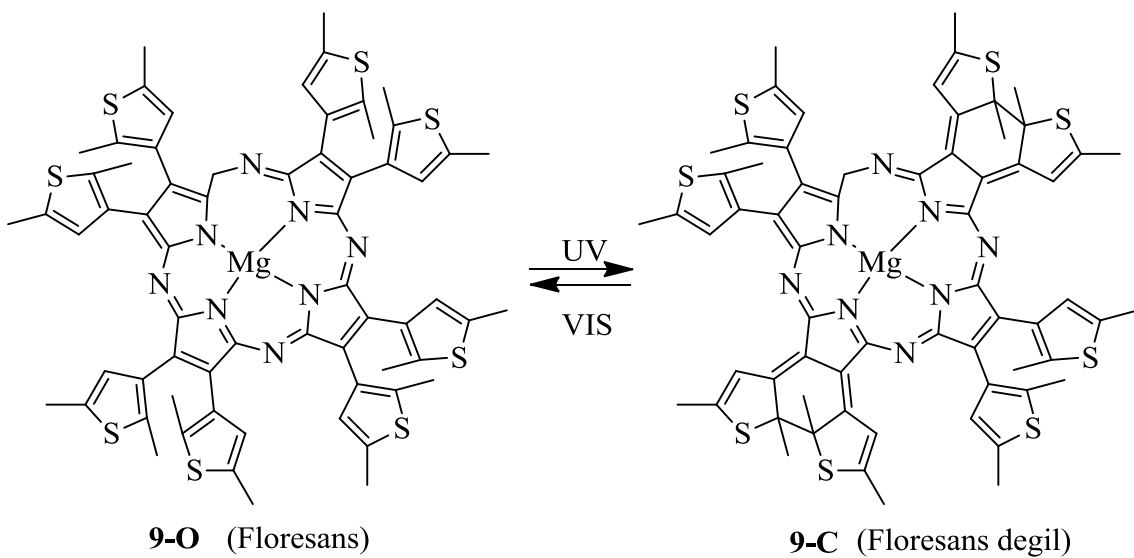
Osuka vd. (2001), tetrafenilporfirin içeren floresans davranış gösteren diarileteler **7-O** sentezlemiştir. 420 nm ile uyarılan O-formu **7-O** 650 ve 717 nm’ de floresans göstermiştir. Ancak C-formu **7-C** sadece zayıf floresans göstermiştir. 330 nm ışıktaki yapılan fotoreaksiyon sonucu O-formu ile C-formu arasındaki dönüşüm % 75 oranında olduğu görülmüştür. Halka açılma kuantum verimi 4.3×10^{-2} , halka kapanma kuantum verimi 1.8×10^{-3} olarak saptanmıştır (Osuka vd. 2001, Matsuda and Irie 2004).



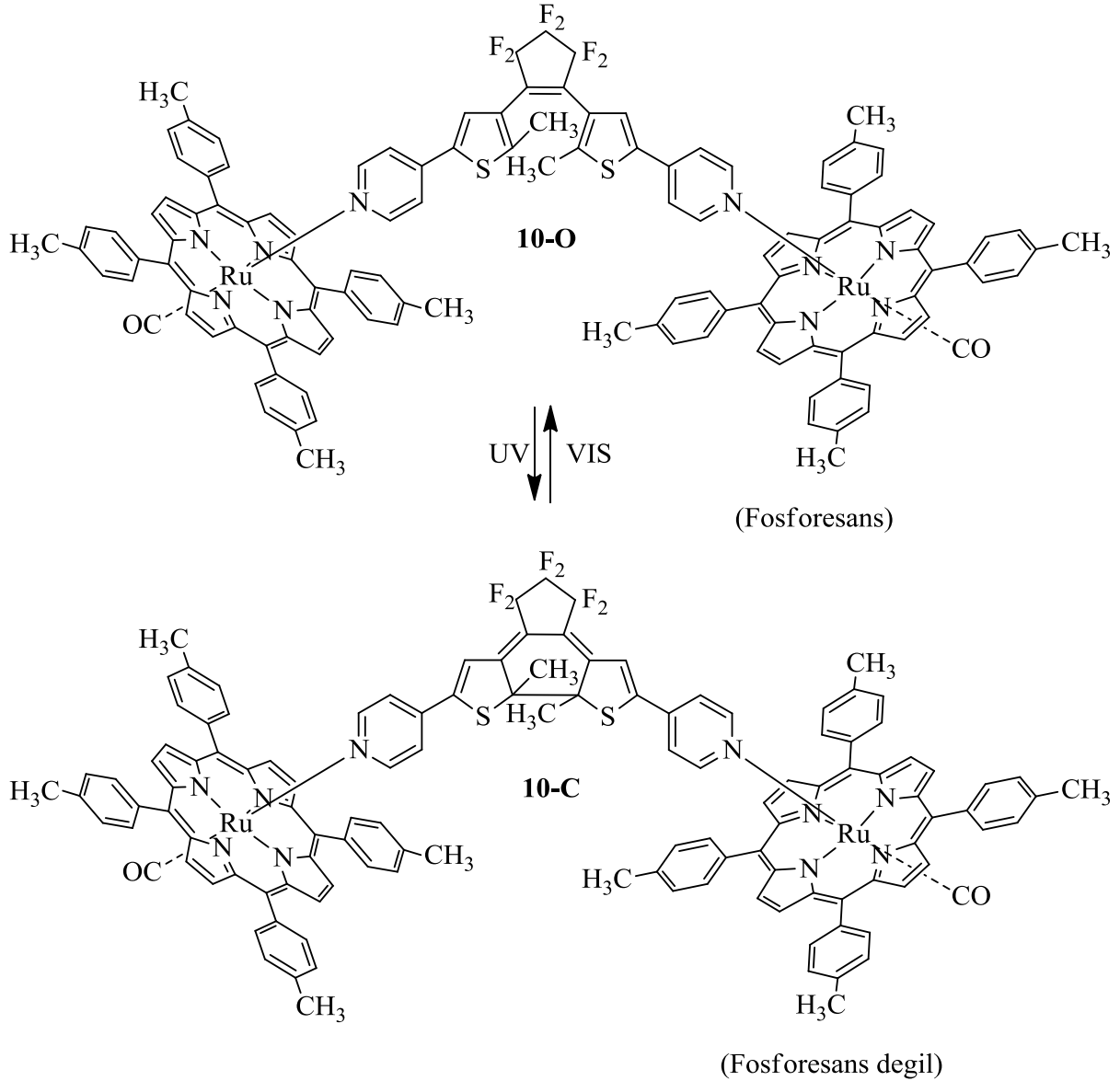
Sentezlenen bileşik iki diarileteler ve bir floresans bis(feniletinil)antrasen yapısı içermektedir. Bu bileşimin O-formunun **8-O** floresans kuantum verimi 0.83 olarak bulunurken C-formunun **8-C** kuantum veriminin 0.001 olduğu gözlenmiştir. Bu bileşimin yüksek fotoanahtar özelliği vardır (Matsuda and Irie 2004, Kawai vd. 2001).



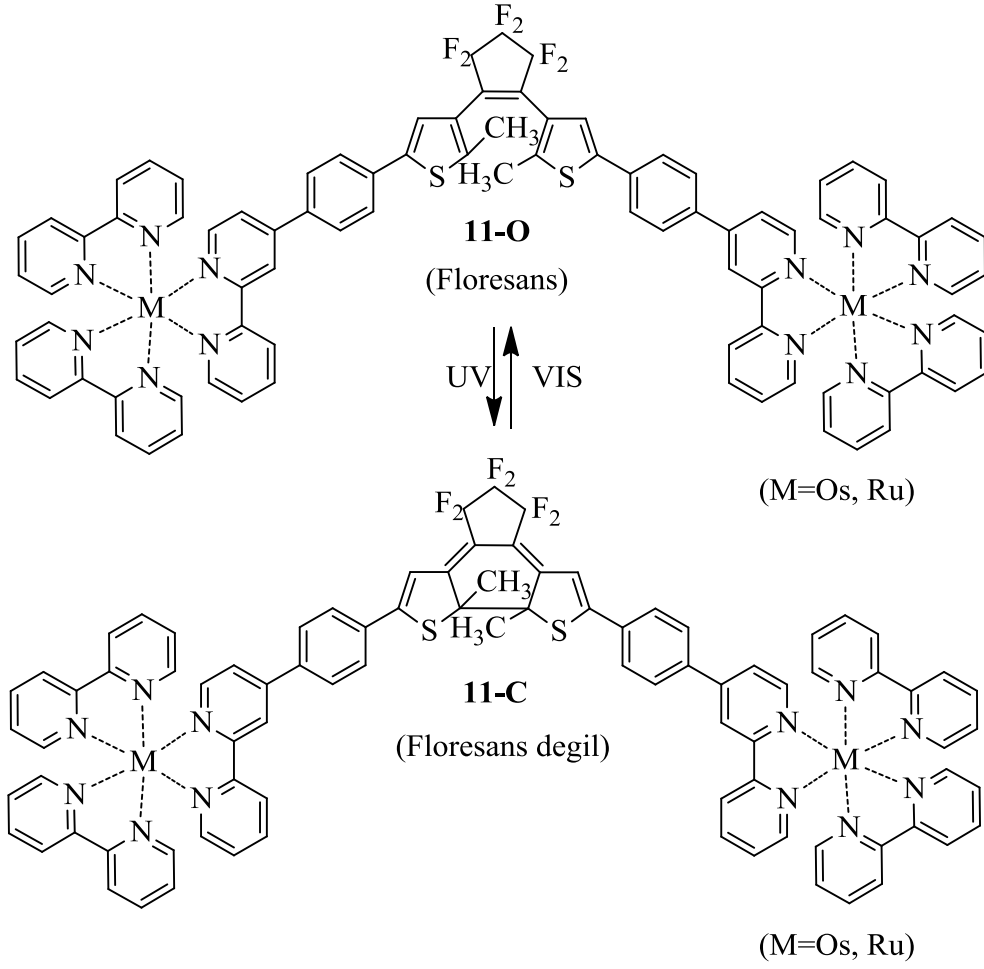
Tian vd. (2002), tetraazaporfirin-diariletten kullanarak floresans-photoswitch (fotoanahtar) özellikte bileşikler sentezlemişlerdir. Yapısında dört diariletten birimi bulunan bu molekül **9-O** UV ve görünür ışığa tutulduğunda fotokromik özellik göstermiştir. Halka kapanma reaksiyonunun karşılıklı iki pozisyon arasında gerçekleştiği görülmüştür. O-formu **9-O** floresans iken C-formu **9-C** floresans özellikte değildir (Tian vd. 2002, Matsuda and Irie 2004).



Branda vd. (2001-2002), geçiş metal kompleksi içeren fosforesans switching (fosforesans anahtar) zellikte bileşik elde etmişlerdir. Molekde, Rutenyum porfirinlere aksiyal koordinatlarda iki piridil grubu bulunmaktadır. 365 nm UV ışığı altında O-form **10-O** ile C-form **10-C** arasındaki dönüşüm oranı % 95'tir. C-formundan O-forma dönüşüm ise ($470 \text{ nm} < \lambda < 685 \text{ nm}$) görünür ışıkta tamamen olduğu görülmüştür. O-form ise ($400 \text{ nm} < \lambda < 480 \text{ nm}$) ışıkta 730 nm' de fosforesans özellik göstermiştir (Branda vd. 2001, 2002).

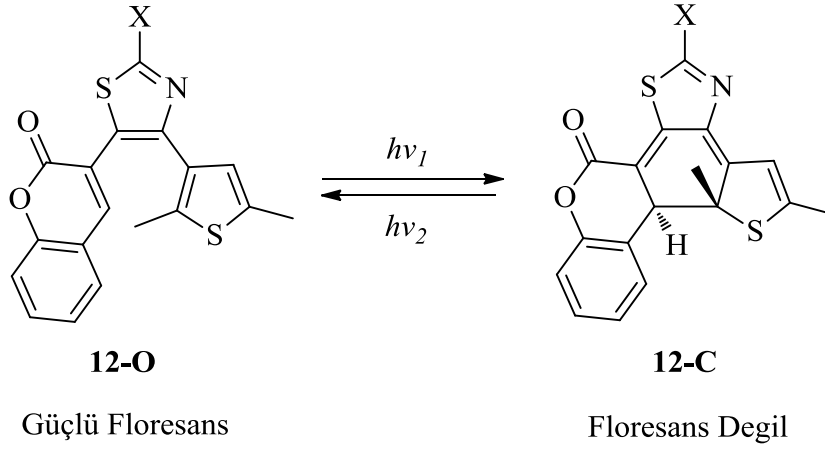


De Cola vd. (2004), diaretilen içeren Ru ve Os metal komplekslerinin emisyon davranışlarını incelemişlerdir. Sentezlenen bileşiğın C-formunun **11-C** hiç emisyon vermemesine rağmen, bu komplekslerin O-formu **11-O**, Ru ve Os sırasıyla, 630 nm ve 759 nm emisyon verdikleri görülmüştür (De Cola vd. 2004).

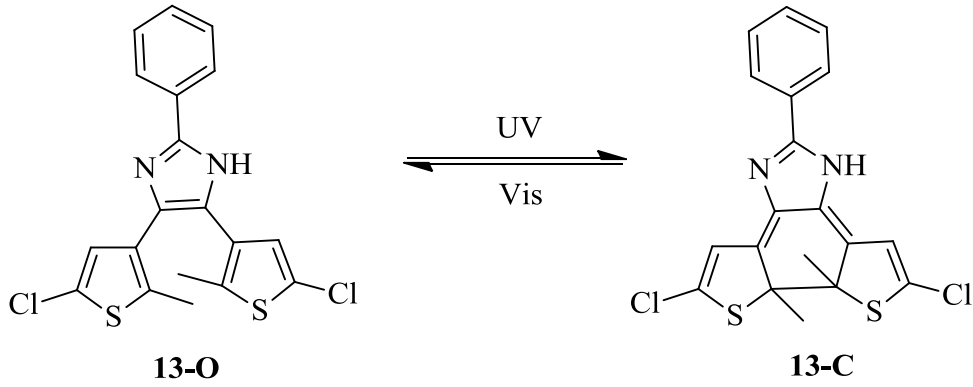


Yukarıda özetlenen çalışmaların tümü diariyeten türevleridir. Diariyeten benzeri fotokromik-floresans bileşiklerde son yıllarda sentezlenmiştir.

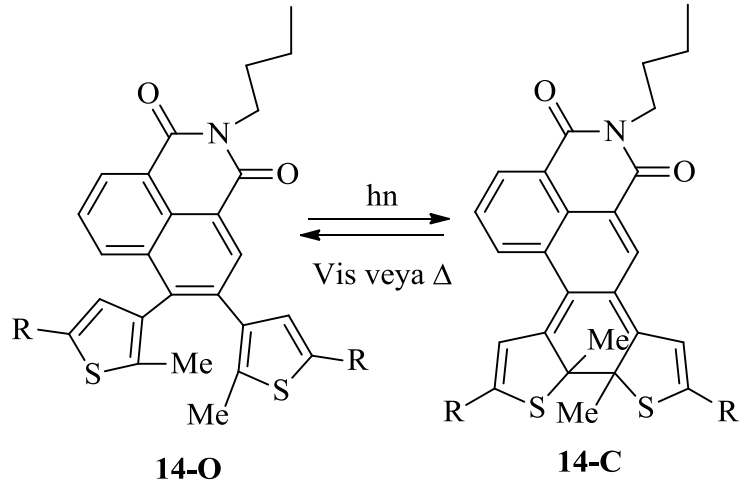
Traven vd. (2008), fotokromik kumarin(thienil)tiyazol türevleri **12-O** sentezlemiş ve bu bileşiklerin floresans özelliklerini de araştırmışlardır (Traven vd. 2008). Bu türevlerden halka açık formun **12-O** güçlü floresans özellik sergilediği halka kapanmış formun **12-C** ise floresans olmadığı gözlenmiştir.



Chen ve Liu (2009), diariletelerdeki perflorosiklopenten yerine imidazol halkası içeren diarileteler benzeri fotokromik-floresans özellik sergileyen **13-O** bileşiğini sentezlemişler (Liu and Chen 2009) ve bu bileşiğin 300 nm de uyarıldığı zaman 381 nm ($\phi_f = 0.017$) floresans özellik sergilediği ve bu esnada bileşik halka kapanma tepkimesiyle birlikte bu bandın sönümlendiği ve 452 nm de yeni bir emisyon bandının ($\phi_f = 0.014$) gözlemlendiği görülmüştür. Kısaca bu bileşiğin O ve C-formlarının **13-O** ve **13-C** her ikisi de floresans özellik göstermekte ve bu emisyon λ_{max} farklı olduğu gözlenmiştir.

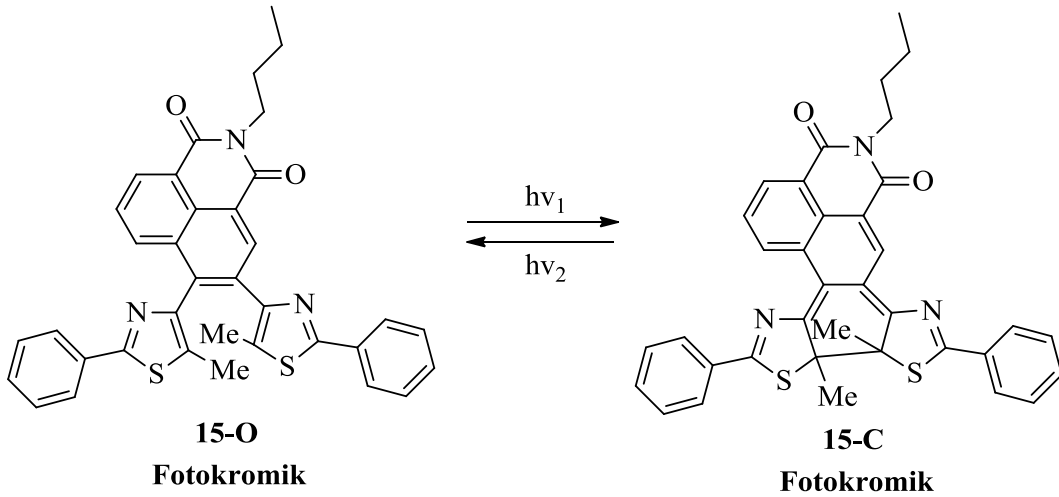


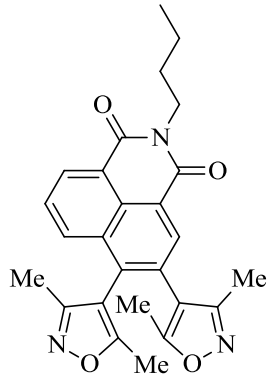
Kuşkusuz bu tez kapsamında önerilen çalışmaya en yakın çalışma Zhu ve arkadaşları tarafından 2008 yılında sentezlenen naftilimit'in 2,5-dimetiltiyofenil ve (4-metoksifenil)-2-metiltiyofenil türevleri **14-O** gösterilebilir (Zhu vd. 2008). Bu türevler hem fotokromik hem de floresans özellik sergilemektedir. Bu bileşikte O-formun **14-O** 380 nm de uyarıldığında floresans özellik sergilediği ve bu dalga boylarda ışık ile molekülün C-formuna **14-C** dönüşme sürecinde molekülün floresans özelliğini kaybettiği gözlenmiştir. Kısaca halka açık form floresans iken halka kapalı form floresans değildir.



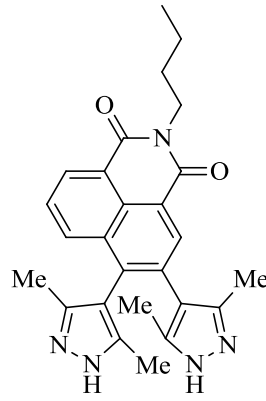
R= CH₃
 R= 4-metoksifenil

Bu bileşiğin 4 benzer türevleri **15-O**, **16**, **17** ve **18** M. Narin tarafından son zamanlarda sentezlenmiştir (Narin 2013). Sentezlenen bileşiklerden tümünün floresans özellik sergilediği diğer taraftan bunlardan sadece feniltiyazolil türevinin fotokromik olduğu görülmüştür. **15-O**'nun etil asetat çözücüsündeki floresansının maksimum değeri 520 nm elde edildi. **15-O** için maksimum absorpsiyonda 268 nm, 302 nm, 338 nm ve dalga boylarında pik verdiği gözlenmiştir. **19-C** fotodenge durumunda $\lambda_{\text{max}} = 658 \text{ nm}$ 'dir. **15-O** için halka açılma kuantum verimleri 0.44 iken, **15-C** için halka kapanma kuantum verimleri 0.09 olarak ölçülmüştür.

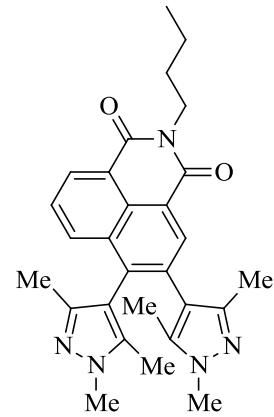




16



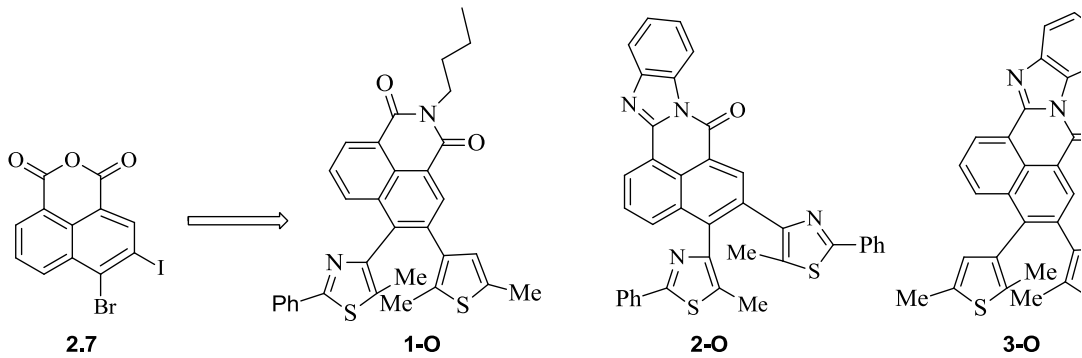
17



18

Fotokromik Degil

Yukarıdaki literatür ışığında, bu tezde 4-bromo-3-iyodo-1,8-naftalik anhidritten **2.7** çıkarak daha önce hiç sentezlenmemiş diariletten benzeri bisaril-naftalimit ve bisaril-7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]izokinolin-7-on türevleri **1-O**, **2-O** ve **3-O** sentezlenmesi amaçlanmıştır, bunlara ek olarak E-fulgide **2.17** çıkarak **2.18** bileşiğinin sentezlenmesi planlanmıştır. Daha sonra bu yeni fotokromik bileşiklerin fotokromik/floresans özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.



BÖLÜM 2

METARYAL VE YÖNTEM

2.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

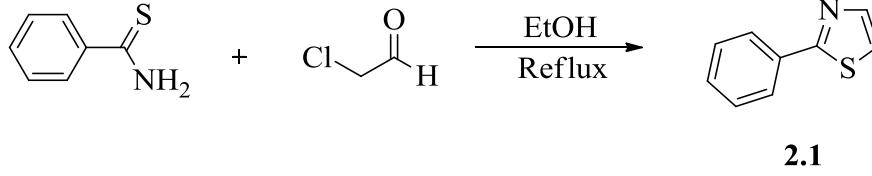
Bu çalışmada kullanılan kimyasallar; hekzan¹, etilasetat², *o*-fenilendiamin⁴; n-BuLi²; THF²; Pd(PPh₃)₄²; AcOH⁵; Dietyl eter²; Diklorometan³; Tiyobenzamid²; Dimetilsülfoksit²; Etanol³; Asetokloraldehyt⁵; Hidroklorik asit³; Kloroform³; Na₂SO₄²; K₂CO₃¹; Tris(dibenzildienaseton)dipalladyum²; Br₂²; Aminobütan²; triizopropilborat⁴; I₂²; CCl₄²; propilenoksit², CH₃I¹, AcCl¹; kimyasalları *¹Merck, *²Sigma Aldrich, *³Kimetsan, *⁴Fluka, *⁵abcr, *⁵Carlo Erba firmalarından temin edilmiştir.

2.2 KULLANILAN CİHAZLAR

Yapılan deneysel çalışmalar içerisinde kullanılan; ¹H-NMR Spektrofotometresi, Bruker Ultra Shield Plus, Ultra longhold time 400MHz NMR Spektrometresi, ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Laboratuvarı, LC/MS-MS, AB SCIEX 4000 Q TRAP, Bülent Ecevit Üniversitesi, Merkezi Laboratuvarı. UV-Vis Spektrofotometresi, Varian Cary 100 Bio UV-Vis spectrophotometer, Floresans Spektrometresi, Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, UV Işık Kaynağı olarak, 8 W Three-Way UV lamp (Cole-Parmer) ve Görünür Işık Kaynağı olarak, Visible Lamp (Polarimetri cihazının sodyum lambası, 589 nm), Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Araştırma Laboratuvarı.

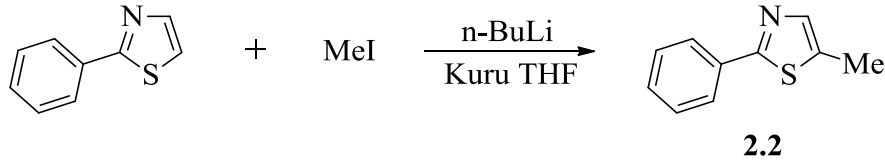
2.3 BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

2.3.1 2-Fenil Tiyazol Sentezi (2.1)



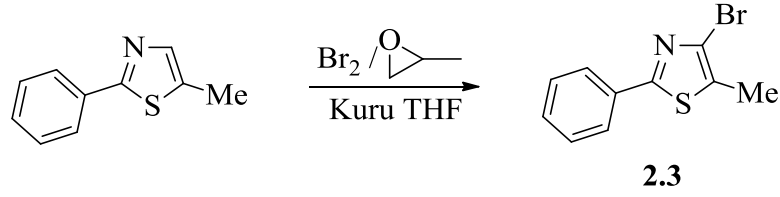
Tiyobenzamit (10 g, 0.072 mol) ile 2-kloroasetaldehit (12 mL, 0.087 mol, %50 (aq)) 50 mL etanol içinde bir gece geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra çözücü uzaklaştırıldı. Tepkime karışımına su eklenerek etilasetat çözücüsü ile (3xV) ekstraksiyon yapıldı. Organik faz susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücüsü vakumda uçuruldu. Kalan madde kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden önce %100 hekzan, sonra etilasetat-hekzan (%5-20) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Sarı sıvı 5.8 g, %50. (Mornikave vd. 2009, Köse vd. 2011).

2.3.2 5-Metil-2-Fenil Tiyazol Sentezi (2.2)



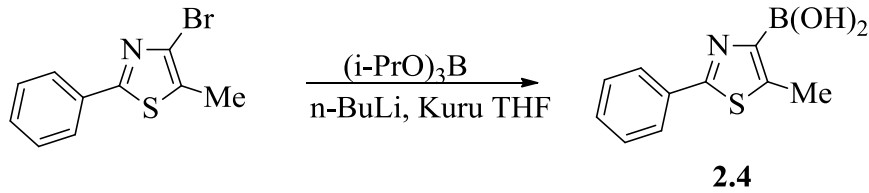
Kloroform ve sıvı azot karışımıyla sıcaklığı -63°C' ye düşürülen sistemde kuru THF (200 mL) içinde karışan 2-feniltiyazol (10 g, 0,062 mol) çözeltisine n-BuLi (30 mL, 2,5 M, 0,074 mol) argon gazı altında yavaşça eklendi. Oluşan süspansiyon koyu kırmızı renk aldı. Süspansiyon 45 dakika karıştıktan sonra MeI (4.63 mL, 0.074 mol) eklendi. Süspansiyon 1 gece karıştıktan sonra su ilave edildi. Su fazı etilasetat ile (3xV) ekstrakte edildi. Organik faz susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücüsü vakumda uçuruldu. Kalan madde kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan (%5-20) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Turuncu sıvı 9 g, %83 (Mornikave vd. 2009, Köse vd. 2011).

2.3.3 4-Bromo-5-metil-2-fenilTiyazol Sentezi (2.3)



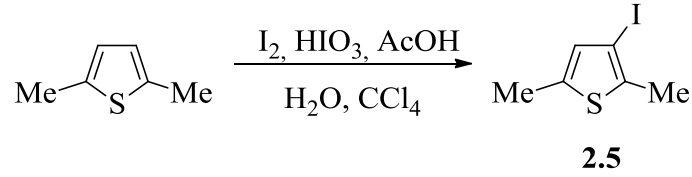
Kuru THF (200 mL) içinde argon gazı altında 0°C’ de karışan 5-metil-2-feniltiyazol (10 g, 0.057 mol) çözeltilisine propilenoksit (6.4 mL) ve brom çözeltilisi (4.7 mL, 0.091 mol) eklendi. Çözelti bir gece karıştıktan sonra %10’ luk Na₂S₂O₃ sulu çözeltilisi ile muamele edildi. Daha sonra etilasetat-su karışımı ile (3xV) ekstraksiyon yapıldı. Organik faz susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücüsü vakumda uçuruldu. Kalan ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan (%5-20) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Sarı katı 10.15 g, %70 (Mornikave vd. 2009, Köse vd. 2011).

2.3.4 5-Metil-2-fenil-4-tiyazolil Boronik Asit Sentezi (2.4)



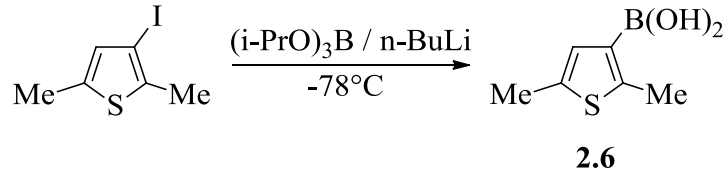
-63°C’ de kuru THF (100 mL) içinde karışan 4-bromo-5-metil-2-feniltiyazol (5 g, 0,02 mol) çözeltilisine n-BuLi (12 mL, 2 M, 0.023 mol) argon gazı altında yavaşça eklendi. -63°C’ de 45 dakika karıştıktan sonra triizopropilborat (5.5 mL, 0,023 mol) eklendi. Tepkime bir gece oda sıcaklığında karıştıktan sonra karışım 0°C’ ye soğutulurak 6 M HCl (pH: 2) olacak şekilde eklendi, sonra oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılarak hidroliz olması sağlandı. Oluşan sulu faz dietileter ile (3xV) ekstraksiyon yapıldı. Organik faz 3 M sulu NaOH çözeltilisi ile (3xV) ekstrakte edildi. Sulu fazlar birleştirilerek 0°C’ de asitlendirildi (pH: 2). Birleştirilen sulu fazlar DCM ile (3xV) ekstraksiyon yapıldı. Organik fazdaki çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Beyaz katı 2.8 g, %65 (Mornikave vd. 2009, Köse vd. 2011). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 2.71 (s, 3H, -CH₃), 8.1, 7.57 (5H, fenil pikleri), 4.86 (s, 2H, B(OH)₂).

2.3.5 3-İyodo-2,5-dimetil Tiyofen Sentezi (2.5)



100 mL' lik tek boyunlu balona sırasıyla 2,5-dimetil tiyofen (3 g, 0.027 mol), CCl₄ (25 mL), AcOH (25 mL), H₂O (2,5 mL), I₂ (3.4 g, 0.013 mol), HIO₃ (1.41 g, 0.008 mol) eklendi. Geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Tepkime karışımına %10' luk Na₂S₂O₃ ilave edildi sonra CHCl₃ ile (3xV) ekstrakte edildi. Organik faz ayrıldıktan sonra Na₂SO₄ üzerinden 2 saat kurutuldu. Çözücü evaporatörde uçuruldu ve kalan katı madde kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan (%5) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Renksiz sıvı 4.53 g, %71. (YangandZhou 2013). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 2.28 (s, 3H, **2-Me**), 2.34(s, 3H,**5-Me**), 6.54(s, 1H,tiyofen-H).

2.3.6 2,5-Dimetil tiyofen-3-il Boronik Asit Sentezi (2.6)



250 mL çift boyunlu balonun içerisine 3-iyodo-2,5-dimetil tiyofen (6 g, 0.025 mol) alınarak 10 dakika kadar vakum uygulandı ve 100 mL destile THF eklendi. -63°C' de (CHCl₃-N₂ (siv)) kuru THF (100 mL) içerisinde karışan 3-iyodo-2,5-dimetil tiyofen çözeltisine n-BuLi (16.4mL, 2M, 0.032mmol) argon gazı altında yavaşça eklendi. -63°C' de 45 dakika karıştıktan sonra triizopropilborat (7 mL, 0.03mmol, 0.829 g/mol) eklendi. Tepkime bir gece oda sıcaklığında karıştıktan sonra 6M HCl (pH: 2) 0°C' de eklendi. Sonra oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılarak hidroliz olması sağlandı. Oluşan sulu faz dietileter ile (2xV) ekstraksiyon yapıldı. Organik faz 3M NaOH çözeltisi ile ekstraksiyon yapıldı. Sulu fazlar birleştirilerek 6 M HCl ile 0°C' de asitlendirildi (pH: 2). Birleştirilen sulu fazlar DCM ile (3xV) ekstraksiyon yapıldı. Organik fazdaki çözücü evaporatörle uzaklaştırıldı. Beyaz katı 0.55 g, %14

(Yang and Zhou 2013). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO, ppm): δ 2.32 (s, 3H, -Me), 2.49 (s, 3H, -Me), 6.85 (s, 1H, tiyofen-H), 7.72 (s, 2H, -B(OH)₂).

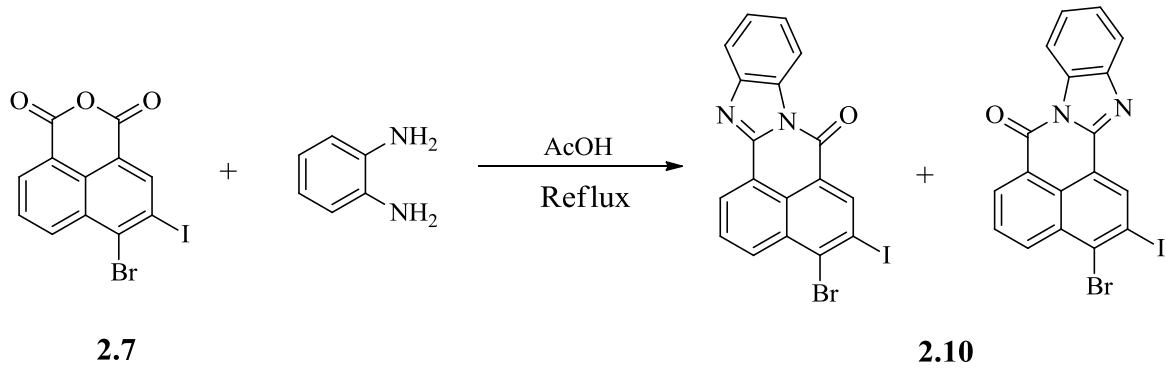
2.3.7 4-Bromo-N-bütül-3-iyodo-1,8 Naftalimit Sentezi (2.8)



50 mL tek boyunlu balon kullanılarak 4-bromo-3-iyodo naftalik anhidrit (2 g, 0.005 mol), dioksan (40 mL) içerisinde aminobütan (1,5 mL) ile birlikte argon atmosferinde 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra çözücü evaporatörde uçuruldu. Kalan katı madde kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında (%5-20) yürütülerek 1.1 g saf **2.8** elde edildi, sarı katı 1.1 g, **2.7** %48 (Meng vd. 2008). Bunun yanı sıra 0.3 g **2.8** ve **2.9** karışımı elde edildi.

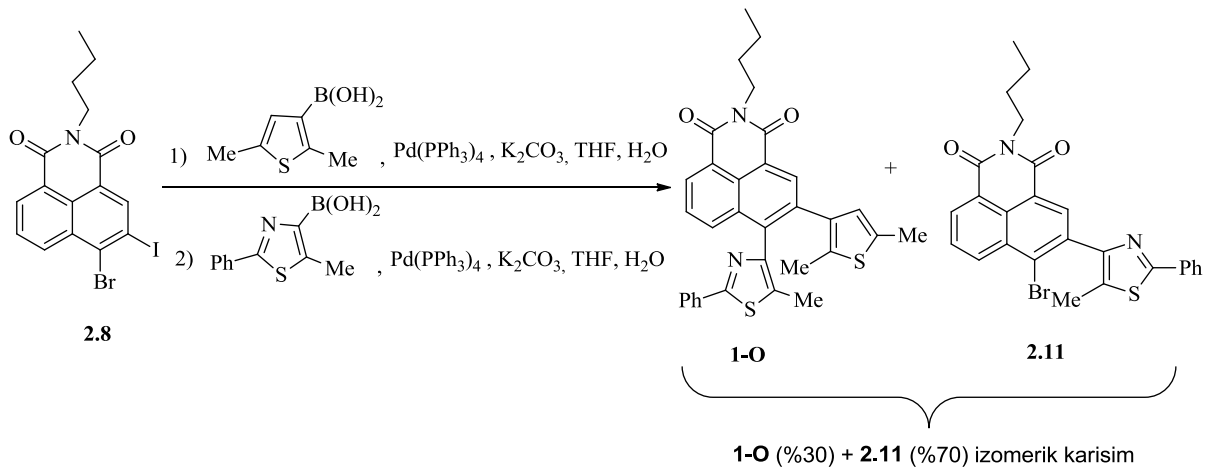
Bileşik **2.8**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.90 (t, 2H, -CH₂CH₃), 1.35 (m, 2H, -CH₂CH₃), 1.62 (m, 2H, -NCH₂CH₂), 4.07 (t, 2H, -NCH₂-), 7.73 (t, 1H, naftalen-H), 8.5 (m, 2H, naftalen-H), 8.8 (s, 1H, naftalen-H).

2.3.8 3-Bromo-2-iyodo-7H-benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1-a]izokinolin-7-on Sentezi(2.10)



50 mL tek boyunlu balon kullanılarak 4-bromo-3-iyodo naftalik anhidrit (0.25 g , 6.22×10^{-4} mol), AcOH (8 mL) içerisinde *o*-fenilendiamin (0.08 g , 7.46×10^{-4} mol) ile birlikte argon atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra çözücünün bir kısmı evaporatörde uçuruldu. Kalan katı madde buz banyosunda kristallendirildi ve süzüldü. Sarı katı 0.16 g , %54. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 9.12, 8.77, 8.43, 7.79 (m, 4H, naftalen) 7.7, 7.4 (m, 4H, *o*-fenilendiamin-H).

2.3.9 2-Bütül-5-(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-6-(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion Sentezi (1-O)



Şekil 2.1 Naftalimitten **2.8** başlanarak fotokromik **1-O**'ün sentezi.

50 mL tek boyunlu balona sırasıyla 4-bromo-N-bütül-3-iyodo-1,8 naftalimit (0.3 g , 6.54×10^{-4} mol), 2,5-dimetil tiyofen-3-il boronik asit (0.31 g , 1.97×10^{-3} mol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.091 g , 7.86×10^{-5} mol), K_2CO_3 (0.91 g , 6.54×10^{-3} mol), THF(30 mL), H_2O (5 mL) eklendi ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra ise 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü

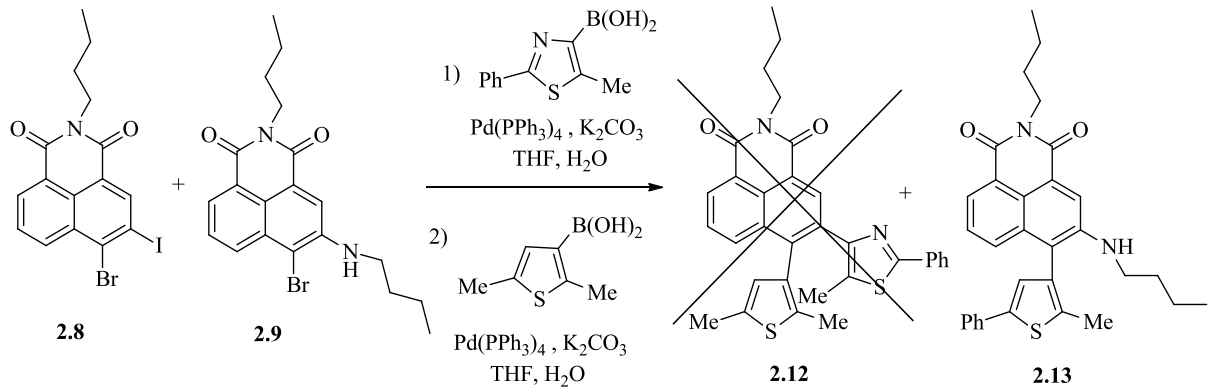
evaporatörde uçuruldu ve etilasetat ile (3xV) ekstraksiyon yapıldı, Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Elde edilen tepkime karışımı TLC ile kontrol edildi ve TLC' de fotokromik ürüne rastlanmadı. Bu aşamada **2.7'** ye tek bir aromatik grup bağlandığı düşünülürdü. Bu aşamada ara ürün saflaştırılmadı. Daha sonra elde edilen ham ürün (0.025 g, 5.65x10⁻⁵ mol), 25 mL tek boyunlu balona alındı. 5-metil-2-fenil-4-tiyazolil boronik asit (0.037 g, 1.7x10⁻⁴ mol), Pd(PPh₃)₄(0.01 g, 6.78x10⁻⁶ mol), K₂CO₃ (0.91 g, 5.65x10⁻⁴ mol), THF (5 mL), H₂O (1 mL) eklendi ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra ise 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü evaporatörde uçuruldu ve etilasetat ile (3xV) ekstraksiyon yapıldı, Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Karışım TLC ile kontrol edildi, TLC de fotokromik izomere rastlanmasına rağmen, fotokromik maddeye bitişik durumda safsızlık gözlemlendi. Bu karışım 2 defa kolon kromatografisinde ve birde preparatif TLC ile saflaştırılmaya çalışılsa da bu iki spot birbirinden ayrılamadı. Birbirine çok yakın olan izomer karışımı ¹H-NMR ile aydınlatılmaya çalışıldı. ¹H-NMR spektrumunda karışımın %30 oranında fotokromik izomer **1-O** ve %70 oranında yan ürün **2.11** olduğu kanaatine varıldı.

Sarı katı 0.017 g karışım halde, (**1-O** %30 ve **2.11** %70) **1-O** ve **2.11** karışımının ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) spektrumu: **1-O** δ 1.03 (t, 3H, -CH₂CH₃), 1.49 (m, 2H,-CH₂CH₃), 1.76 (m, 2H, -CH₂CH₂), 2.02, 2.22, 2.44 (s, 3H, -CH₃), 4.23 (t, 2H, N-CH₂), 6.55 (s, 1H, tiyofen-H), 7.86, 8.16, 8.76 (m,4H, naftalen-H), 7.45 (m, 5H, -C₆H₅).

2.11 δ 7.46, 7.98, 8.73, 8.77 (m, 9H, C₆H₅, naftalen-H) 2.45 ppm (s, 3H, -CH₃), amin köprüsü ise **1-O** ile aynı ppm de gelmiştir.

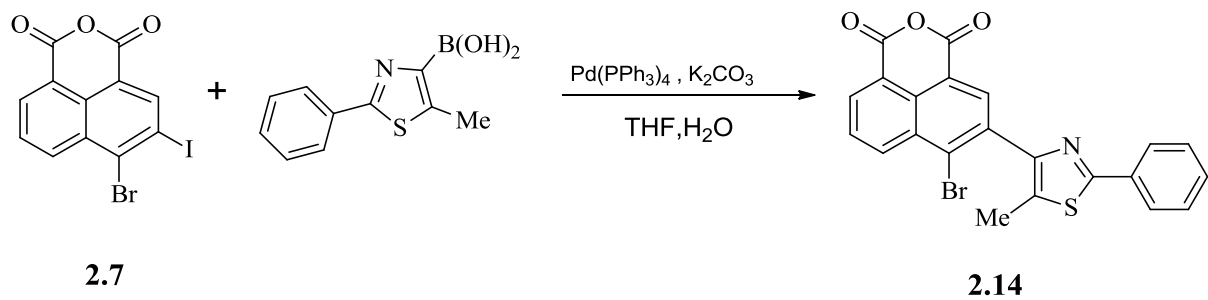
Fotokromik izomer **1-O** için MS (ESI (+) pozitif iyon modu [M⁺] Kimyasal Formülü: C₃₂H₂₈N₂O₂S₂ Hesaplanan: **536.16** g/mol, Bulunan: **537.2** g/mol

Yukarıdaki tepkime, **2.8** ve **2.9** karışımı kullanılarak (0.1 g) **2.12** nolu çapraz bağlı ürün elde edilmeye çalışıldı. Bu nedenle karışıma ilk önce 5-metil-2-fenil-4-tiyazolil boronik asit, daha sonra ise 2,5-dimetil tiyofen boronik asit ilave edilerek yukarıdaki tepkimeye benzer şekilde yapılmaya çalışıldı. Bu tepkimeden beklenen ürün **2.12** elde edilemedi. Bu tepkimeden sadece aşağıdaki yan ürün **2.13** (0.64 g sarı katı) elde edildi.



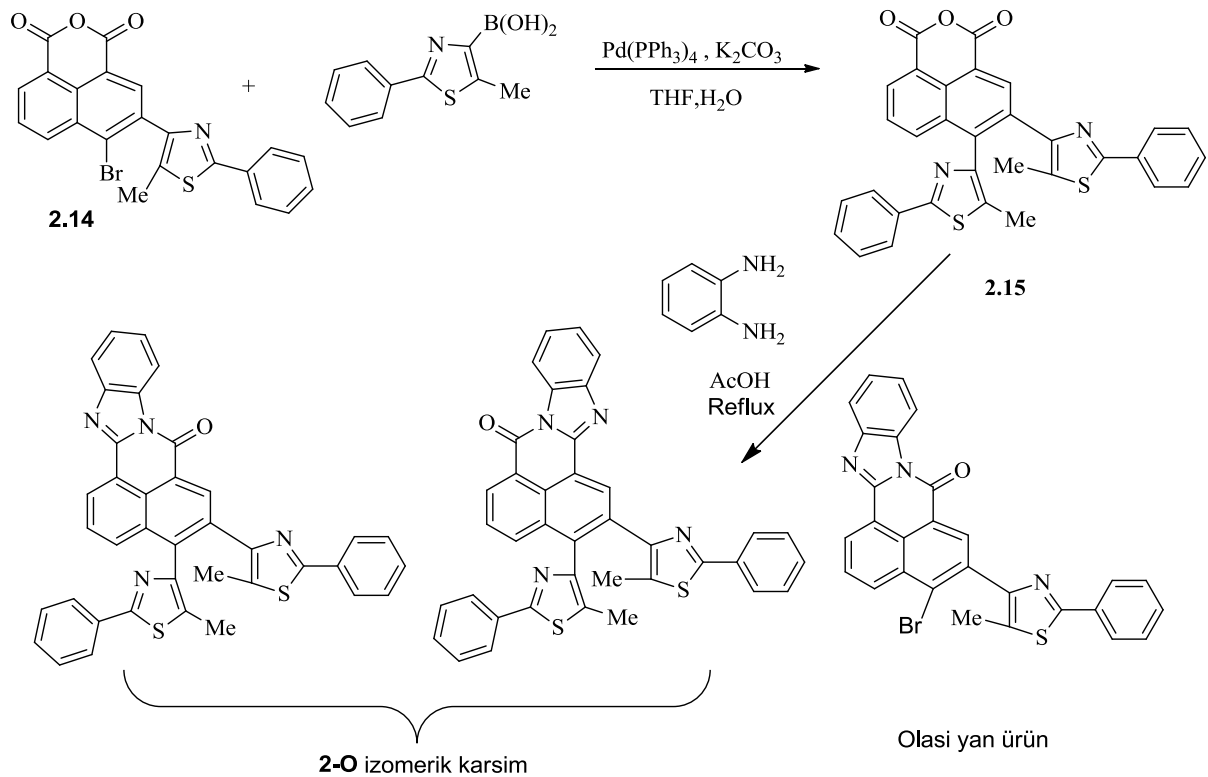
Yan ürün **2.13**'ün $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.82 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.98 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.29 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.44 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.2 (t, 2H, N- CH_2), 3.5 (t, 2H, N- CH_2), 1.7 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.6 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.55 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 8.49, 7.98, 7.45, 4H, naftalen-H), 7.45 (m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$). Kimyasal Formülü: $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ Hesaplanan: **496,22** g/mol Bulunan: **498.41** g/mol.

2.3.10 6-Bromo-5-(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)benzo[de]izokromen-1,3-dion Sentezi (2.14)



25 mL tek boyunlu balona sırasıyla 4-bromo-3-iyodo naftalik anhidrit (0.2 g, 4.97×10^{-4} mol), 5-metil-2-fenil-4-tiyazolil boronik asit (0.44 g, 1.99×10^{-3} mol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.07 g, 5.97×10^{-5} mol), K_2CO_3 (0.69 g, 4.97×10^{-3} mol) THF (10 mL), H_2O (2 mL) 2 saat 45°C ' de karıştırıldı. Daha sonra 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü evaporatörde uçuruldu. Kalan madde buz üzerine döküldü ve 5M HCl ile asitlendirildi. DCM ile (2xV) ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden 2 saat kurutulduktan sonra evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün dietiler-etilasetat karışımında kristallendirildi. Kahverengi katı 0.203 g, % 80. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO, ppm): δ 2.42 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 8.67, 8.5, 8.1, 7.9(m, 4H, naftalen-H), 7.51 (m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$).

2.3.11 4,5-bis(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-7H-benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1,a]izokinolin-7-on Sentezi (2-O)



Şekil 2.2 2.14' den yola çıkarak fotokromik bileşik 2-O' nun sentezi.

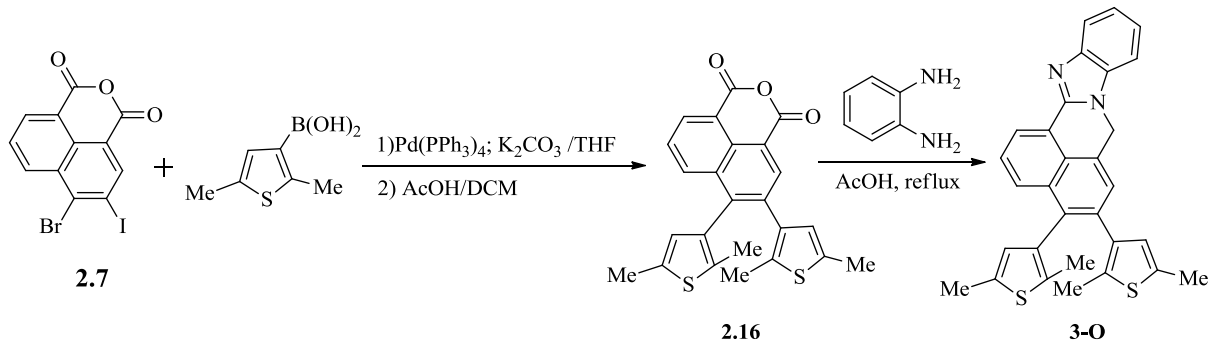
50 mL tek boyunlu balona sırasıyla 6-bromo-5-(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)benzo[de]izokromen-1,3-dion (0.22 g, 4.97×10^{-4} mol), 5-metil-2-fenil-4-tiyazolil boronik asit (0.33 g, 1.49×10^{-3} mol), Pd(PPh₃)₄ (0.07 g, 5.96×10^{-5} mol), K₂CO₃ (0.49 g, 3.49×10^{-3} mol) THF (10 mL), H₂O (2 mL) 2 saat 45°C' de karıştırıldı. Daha sonra 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü evaporatörde uçuruldu. Kalan madde buz üzerine döküldü ve 5M HCl ile asitlendirildi. DCM ile ekstraksiyon (2xV) yapıldı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden 2 saat kurutularak evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Bu aşamada saflaştırma yapılmadı.

Tepkimededen elde edilen ara ürün 2.15 (0.263 g) 25 mL' lik tek boyunlu balona alındı ve üzerine o-fenilendiamin (0.063 g, ~1.2eq), AcOH (8 ml) ilave edildi. Karışım argon atmosferinde geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı. Daha sonra çözücü evaporatörde uçuruldu. NaHCO₃ ile yıkama yapıldıktan sonra tekrar DCM ile (3xV) ekstraksiyon yapıldı ve Na₂SO₄ üzerinden 2 saat kurutularak silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında (%5-30) yürütülerek saflaştırılmaya çalışıldı. Kromatografi sonucunda 2 ana fraksiyon elde edildi.

Bu fraksiyonlar TLC ile kontrol edildiğinde, fraksiyonların ilkinde fotokromik izomerin yanı sıra renkte fotokromik olmayan floresans maddelere rastlandı. İkinci fraksiyonda ise sadece floresans madde karışımları olduğu görüldü. Fotokromik maddeleri içeren ilk fraksiyon tekrar tekrar kromatografik saflaştırma yapılmasına rağmen, fotokromik madde saf olarak izole edilemedi. Fotokromik maddeyi içeren fraksiyon karışımı yeşil katı 0.055 g. Fotokromik madde içeren fraksiyon karışımının ¹H-NMR spektrumu EK-9 da görülmektedir. Bu spektrumdan fotokromik izomere **2-O**' a ait olduğu düşünülen pikler aşağıdadır. ¹H-NMR (400 MHz, CHCl₃, ppm): δ2.08, 2.32, 2.55, 2.65 (s, 3H, -CH₃), 7.45 (m, 10H, -C₆H₅), 7.9, 8.5, 8.9 (m, 14H, C₆H₅, naftalen-H). NMR'da 4 adet Me pikinin varlığı bu bileşiğin izomerik karışım olabileceğini desteklemektedir. Ayrıca NMR spektrumunda yarı bağlı üründe olduğu sanılmaktadır.

2-O için MS ESI (+) pozitif iyon modu [M⁺] Kimyasal Formülü: C₃₈H₂₄N₄OS₂ Hesaplanan: **616,14** g/mol Bulunan: **617.16** g/mol. Kütle karışımında fotokromik **2-O** bileşiğinin varlığını destekledi.

2.3.12 4,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-7H-benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1,a]izokinolin-7-on Sentezi (3-O)



Şekil 2.3 Naftalik anhidritten **2.7** fotokromik **3-O** bileşiğinin sentezi.

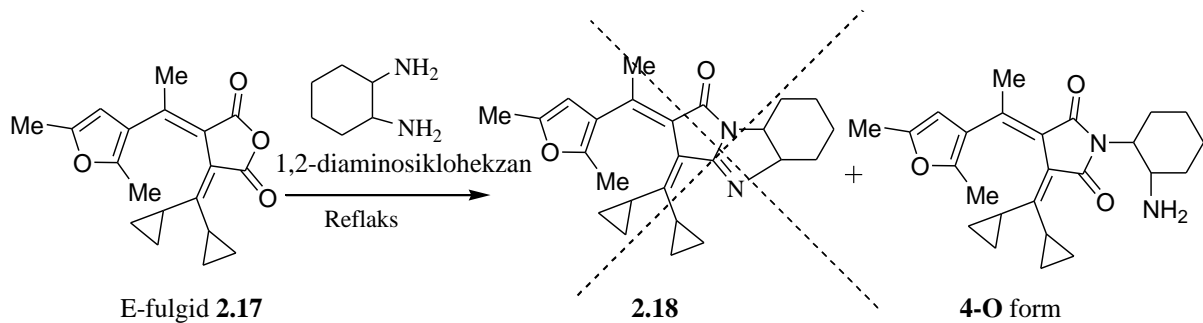
25 mL tek boyunlu balona sırasıyla 4-bromo-3-iyodo naftalik anhidrit **2.7** (0.3 g, 7.46x10⁻⁴ mol), 2,5-dimetil tiyofen-3-il boronik asit **2.6** (0.35 g, 2.23x10⁻³ mol), Pd(PPh₃)₄ (0.1 g, 8.95x10⁻⁵ mol), K₂CO₃ (1 g, 7.46x10⁻³ mol) THF (10 mL), H₂O (2 mL) 2 saat 45°C' de karıştırıldı. Daha sonra 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime TLC ile takip edildi. TLC' de fotokromik spota rastlanmadı ve ürünler karışımı olduğu gözlemlendi. Bu aşamada halojenlerden biri 2,5-dimetil tiyofen boronik asit **2.6** ile yer değiştirerek yarı ürün oluştuğu

düşünüldü. Tepkime durdurularak çözücü uçuruldu. Kalan madde buz üzerine döküldü ve 5M HCl ile asitlendirildi. DCM ile (2xV) ekstraksiyon yapıldı. Çözücü evaporatörde uçuruldu. Elde edilen ham ürün üzerinde, tekrar 2,5-dimetil tiyofen boronik asitle **2.6** Suzuki eşleşme tepkimesi yapıldı. Ve yukarıdaki asitlendirme, ekstraksiyon, evaporatörde çözücü uçurulması gibi işlemler sırasıyla gerçekleştirildi. Tepkime sonrasındaki ham ürün saflaştırılmaya gidilmedi.

Tepkimeden elde edilen ham ürün (0.312 g) 25 mL' lik tek boyunlu balona alındı, üzerine *o*-fenilendiamin (0.1 g, ~1.2 eq) ve AcOH (8 mL) ilave edildi. Karışım argon atmosferinde geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı. Daha sonra çözücü evaporatörde uçuruldu. NaHCO₃ ile yıkama yapıldıktan sonra tekrar DCM ile (3xV) ekstraksiyon yapıldı ve Na₂SO₄ üzerinden 2 saat kurutularak silikajel üzerinden etiasetat-hekzan karışımında (%5-30) yürütülerek saflaştırılmaya çalışıldı. Saflaştırma sonucu maddeler iki ana fraksiyona ayrıldı. Bu iki fraksiyon TLC ile tekrar kontrol edildiğinde saf olmadıkları görüldü. Fotokromik izomer içeren ilk fraksiyon karışımı sarı katı 0.058 g, olarak elde edildi, saf halde olmadığı için verim hesabı yapılmadı.

Fotokromik fraksiyon içeren karışımın ¹H-NMR spektrumunda safsızlıklar içerdiği görüldü, bu nedenle **3-O** bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu yorumlanamadı. Diğer taraftan bu fraksiyondan elde edilen karışımın LC-MS analizinde belirlenen aralıkta yapılan taramada beklenen fotokromik izomere **3-O** ait moleküler iyon piki görüldü. MS (ESI (+) pozitif iyon modu [M⁺]) Kimyasal Formülü: C₃₀H₂₂N₂OS₂ Hesaplanan: **490,12** g/mol Bulunan: **491.13** g/mol. (**3-O**'ın kütle spektrumu için bkz EK-14).

2.3.13 (E)-1-(2-aminosikloekzil)-3-(disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetilfuran-3-il)etil)dien) piperidin-2,5-dion Sentezi (**4-O**)



Şekil 2.4 E-Fulgide **2.17**'den **4-O** fotokromik bileşiğinin sentezi gösterimi.

50 ml çift boyunlu balona E-fulgid **2.17** (Darcy, P.J ve arkadaşları. 1981) (0.5 g, 1.6 mmol) ve 1,2-diaminosikloheksan (d:0.931 g/ml, 0,255 ml, 2.08×10^{-3} mol) alındı ve vakum uygulandı. Daha sonra ortama argon gazı verildi ve kurutoluen (40mL) içerisinde Dean-Starck düzeneği ile bir gece boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü uçuruldu ve silikajel üzerinden (%40-80) etilasetat-heksan karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Pembe katı 0.199 g, %30. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CHCl_3 , ppm): δ 2.14 ppm (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.99, 2.51 ppm (s, 3H, tiyofen- CH_3), 0.2, 0.14 ppm (m, 10H), 1.3 ppm (m, 6H), 3.1, 3.7 ppm (m, 2H), 1.49 ppm (yayvan s, 2H, $-\text{NH}_2?$), 5.81 ppm (s, 1H, furan-H). Elde edilen bu bileşiğin **2.20** kütle spektrumu incelendiğinde ise Kimyasal Formülü: $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$ ESI(-) negatif iyon modu Hesaplanan: **408.24** g/mol Bulunan: **407.1** g/mol.

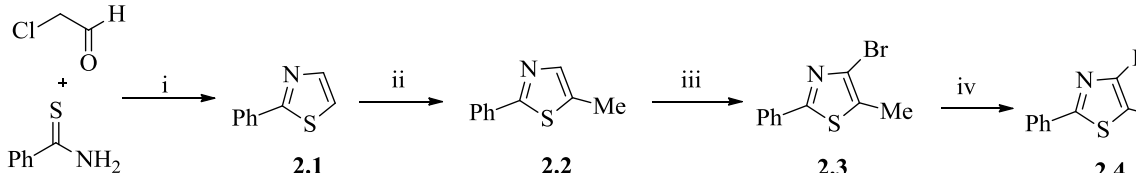
BÖLÜM 3

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

Bu bölümde elde edilen hedef moleküllerin sentez aşamaları, yapılarının ¹H-NMR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatılması ve fotokromik/floresans özelliklerin araştırılması tartışılmıştır.

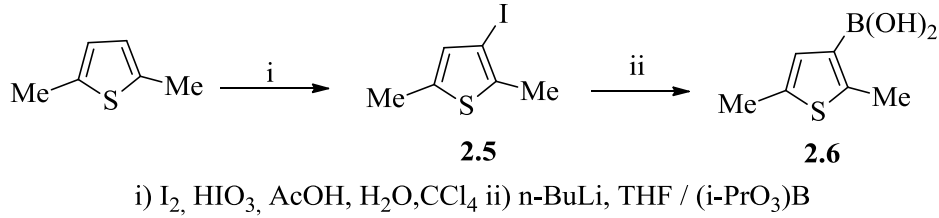
3.1.1 5-Metil-2-fenil-4-tiyazolil Boronik Asidinin (2.4) Sentez Basamakları ve Karakterizasyonu



Fotokromik bileşiklerden **1-O**, **2-O** ve **3-O**' nun sentezinde kullanılan boronik asidin **2.4** sentez aşamaları yukarıda görülmektedir. İlk olarak tiyobenzamid ve asetokloraldehit moleküllerinin kondenzasyon tepkimesi sonucunda feniltiyazol **2.1** elde edilmiş ve sırasıyla ilk önce n-BuLi varlığında α -hidrojen çıkartılarak Me-I ile metilleme yapılmıştır. Daha sonra **2.2** Br₂ ile propilen oksit varlığında bromlanmıştır. Propilen oksit bromlama aşamasında açığa çıkan HBr ile tepkime vererek, bu asidi tutmaktadır..Bileşik **2.4**'ün sentezindeki son basamakta ise bileşik **2.3** n-BuLi varlığında argon atmosferi altında izopropilborat ile tepkimeye sokularak 5-Metil-2-fenil-4-tiyazolil boronik asit **2.4** elde edilmiştir. Yukarıdaki çok basamaklı tepkimeson aşamaya kadar TLC ile takip edildi. Final bileşik **2.4**' ün yapısı proton NMR ile aydınlatıldı (**2.4**'ün ¹H-NMR **Ek-1** görülebilir). Boronik asit **2.4**'ün ¹H-NMR spektrumunda en spesifik pik **-CH₃** grubu 2.7 ppm de singlet olarak rezonansa geldiği

görüldü. **-OH** grubu protonu ise 4.9 ppm civarında yayvan bir pik ve singlet olarak görüldü. Öte yandan aromatik halkada ise 7.6, 8.1 ppm de iki pik multipllet olarak bulundu.

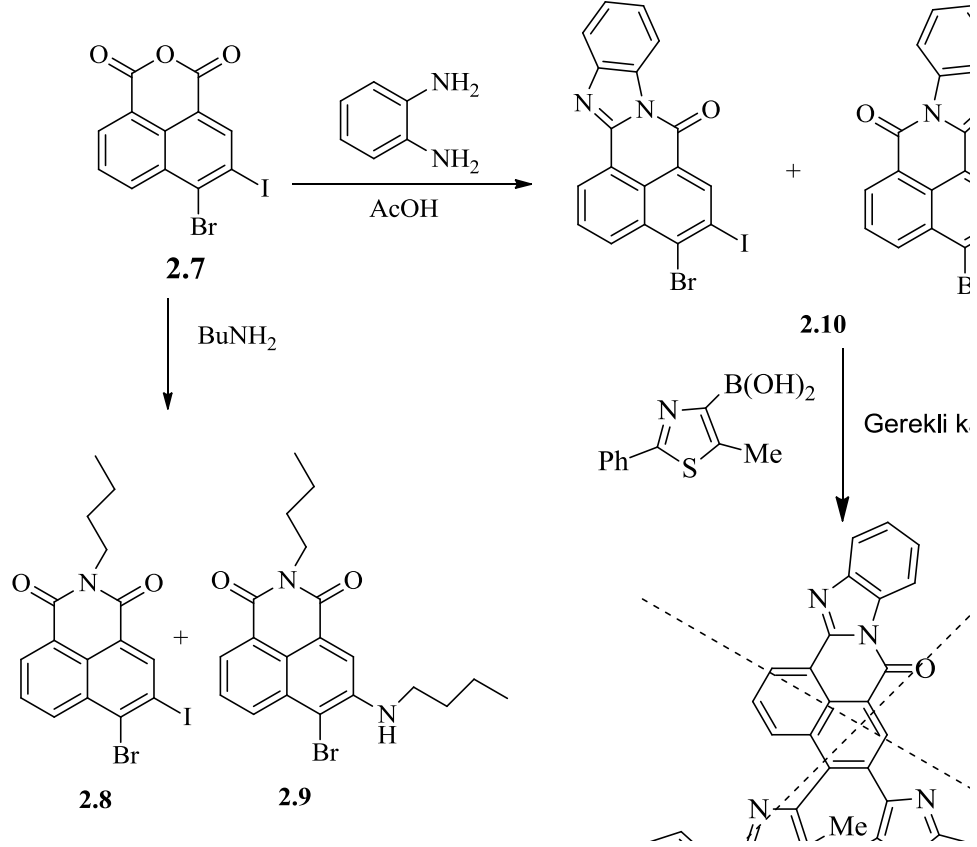
3.1.2 2,5-Dimetil Tiyofen-3-il Boronik Asidin (2.6) Sentez Basamakları ve Karakterizasyonu



Fotokromik bileşiklerin **1-O**, **2-O** ve **3-O** sentezinde kullanılan ikinci boronik asit türevi olan 2,5-Dimetil tiyofen-3-il boronik asit **2.6** ise öncelikle 2,5-dimetiltiyofenin I₂, HIO₃ ve AcOH varlığında 3 konumundan iyotlanmasından sonra yukarıda gösterildiği gibi n-BuLi ile argon atmosferi altında izopropilborat ile tepkimesi sonucunda 2,5-Dimetil tiyofen-3-il boronik asit **2.6** elde edildi. Bileşik **2.5** ve **2.6** ¹H-NMR spektrumları alındı ve spektrumların sözü edilen yapıları desteklediği görüldü. Örneğin **2.6**'nın ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 2,5-dimetil tiyofene ait **-CH₃** grupları sırasıyla 2.32 ve 2.49 ppm de singlet olarak rezonansa geldiği gözlemlendi. Daha sonra ise tiyofen yapısında bulunan proton 6.85 ppm de singlet, ve B(OH)₂'deki protonların ise 7.72 ppm de yayvan bir singlet olarak gözlemlendi.

Her iki boronik asit sentezinde, boronik asit öncesi basamakların verimi yeterince yüksek iken boronik asit elde etme basamakları düşüktür. Örneğin boronik asit **2.4** %65 gibi bir verimle elde edilirken, boronik asit **2.6** %14 gibi düşük bir verimle elde edilebildi.

3.1.3 Naftalik Anhidritten Yola Çıkararak Naftalimit (2.8) ve İzokinolin Türevlerinin (2.10) Sentezi ve Karakterizasyonu



Yukarıda gösterilen tepkimeler sonucu elde edilen naftalicanhidrit **2.8** ve 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]izokinolin-7-on **2.10** hedeflenen fotokromik bileşiklerin sentezi için hazırlanmış ara ürünlerdir.

Bileşik **2.7** BuNH₂ ile tepkimeye sokularak yüksek verimle naftalimit türevine **2.8** dönüştürüldü. Bu tepkimede yan ürün olarak bir miktar bileşik **2.9**' unda oluştuğu gözlemlendi.

Bileşik **2.8** için ¹H-NMR spektrumunda azot atomuna bağlı -CH₂ grubu 4 ppm de triplet olarak gözlemlendi, -NCH₂CH₂-1.62ppm multiplet, -NCH₂CH₂CH₂1.37ppm de multiplet, -NCH₂CH₂CH₂CH₃ 0.90 ppm de triplet, naftalen protonu pikleri ise 7.73, 8.5, 8.8 ppm de multiplet olarak rezonansa geldiği görüldü (Bileşik **2.8** için ¹H-NMR spektrumu **Ek-4**).

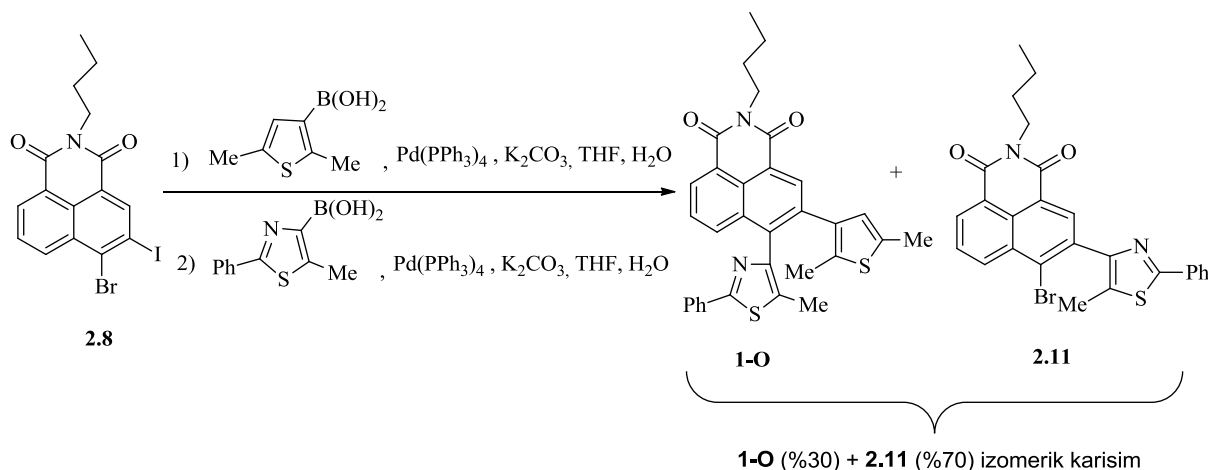
Bileşik **2.10** sentezlenirken *o*-fenilendiamin ile 4-bromo-3-iyodo-naftalik anhidrit uygun miktarlarda alınıp AcOH içerisinde geri soğutucu altında kaynatıldı ve daha sonra çözücünün bir kısmı evaporatörde uçuruldu. Kalan katı madde buz banyosunda kristallendirildi ve süzüldü. Madde **2.10** sarı katı olarak %54 verimle izomerik karışım olarak elde edildi.

Bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda 9.1 ppm ve 9 ppm de iki ayrı singletin gözlenmesi sonucu **2.10** izomerik karışım olduğu kanaatine varıldı. İzokinolinin **2.10** diğer pikleri aromatik bölgede 7.42, 8.78 ppm arasında multipletler şeklinde gözlendi.

İzokinolinin **2.10** türevlerinin sentezlenmesinin nedeni bu bileşik üzerinden tek basamakta veya ardı ardına iki basamakta boronik asitlerle Suzuki eşleşme tepkimesiyle fotokromik maddelere (**2-O** ve **3-O**) ulaşmaktı. Bu amaç için izokinolinin **2.10** ve 5-metil-2-fenil-4-tiyazolil boronik asit sentezi **2.4** uygun Pd katalizörler kullanılarak fotokromik **2-O** bileşiği sentezlenmeye çalışıldı fakat TLC ile takip edilen bu tepkimeden fotokromik izomer oluşumuna rastlanmadı.

3.2 YENİ FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN SENTEZ BASAMAKLARI FOTOKROMİK/FLORESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

3.2.1 2-Bütül-5-(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-6-(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-1H-benzofdeizokinolin- 1,3(2H)-dion' un (1-O) Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokromik/ Floresans Özellikleri



Hedeflenen fotokromik molekül **1-O**, 4-bromo-N-bütül-3-iyodo-1,8 naftalimit **2.8** ile önce tiyofen boronik asit **2.6** ve daha sonra feniltiyazolil boronik asit **2.4** ile ardı ardına iki Suzuki eşleşme tepkimesi ile iki basamakta karışım şeklinde (**1-O** ve **2.11**) elde edildi. Naftalimit **2.8** üzerindeki I, Br atomuna göre daha iyi bir çıkıcı grup olduğu için tepkime esnasında ilk iyot atomunun Suzuki eşleşme tepkimesi verdiği düşünülmektedir.

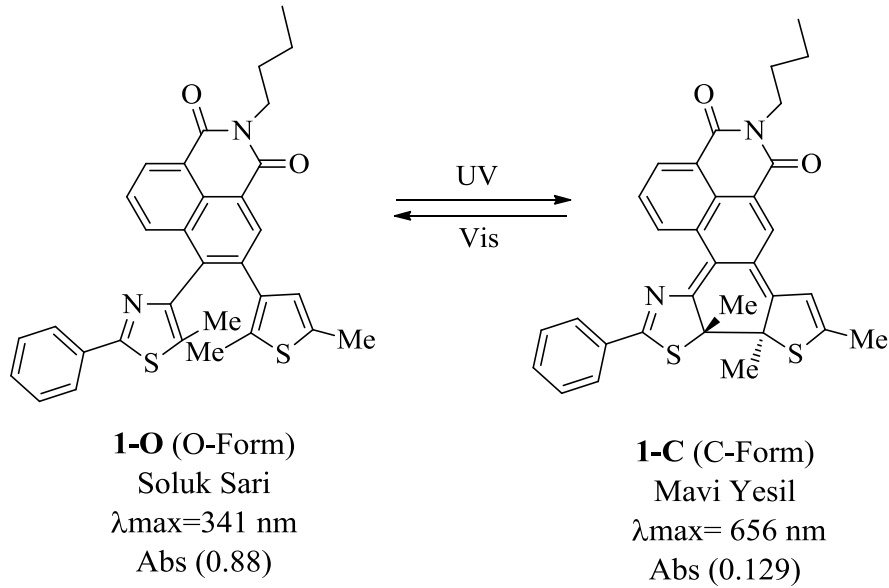
Sözü edilen karışım (**1-O** ve **2.11**) TLC de neredeyse üst üste olmasından dolayı 2 defa kolon kromatografisi ve birde preparatif TLC saflaştırılması yapılmasına rağmen bir birlerinden ayrılamadı.

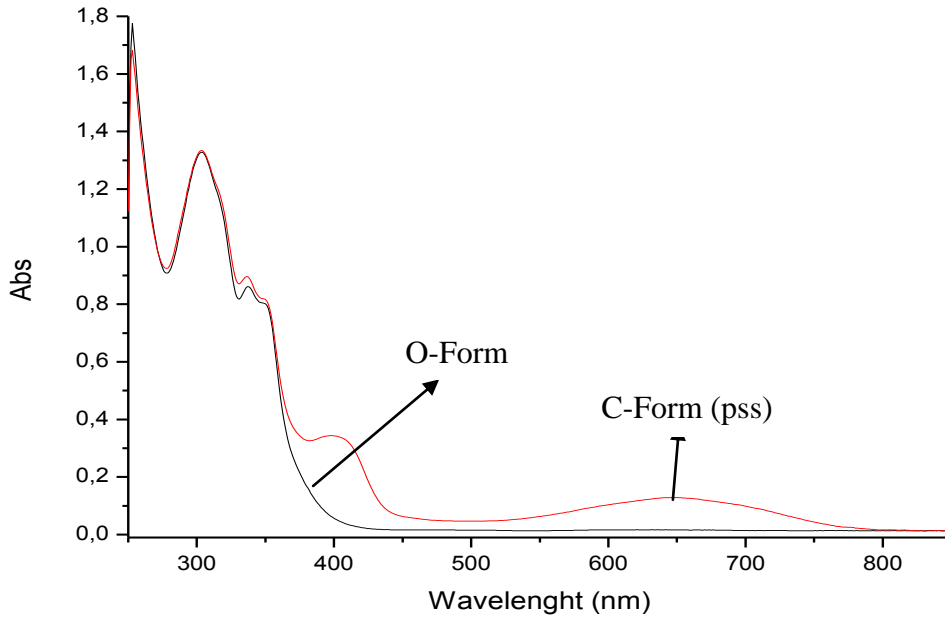
Karışım halde alınan ¹H-NMR spektrumundan karışımın %30 oranında fotokromik **1-O** ve %70 oranında ise yan ürün **2.11** içerdiği gözlemlendi. Diğer taraftan söz konusu karışımın LC-MS cihazı ile kütlesi alındığında fotokromik **1-O** moleküler iyon piki gözlemlenebildi.

Karışımın ¹H-NMR spektrumunda azot atomuna bağlı **-CH₂** grubu 4,23 ppm de triplet, **-NCH₂CH₂**-1.76ppm de multipler, **-NCH₂CH₂CH₂**-1.49 ppm de multipler, **-NCH₂CH₂CH₂CH₃** 1.03 ppm de triplet olarak gözlemlendi. Moleküldeki **-CH₃** pikleri ise 3 yerde 2.02, 2.22, 2.44 ppm singlet, naftalen protonu pikleri ise 7.45, 7.86, 8.16, 8.67 ppm multipler, tiyofen-**H** 6.55

ppm singlet olarak görüldü. Yan ürüne **2.10** ait CH_3 piki 2.45 ppm singlet olarak rezonansa gelirken, naftalen ve fenil pikleri 7.46, 7.98, 8.73, 8.77 ppm multiplerler şeklinde gözlemlendi. Her iki yapının n-bütülgubuna ait piklerin üst üste çakıştığı düşünülmektedir.

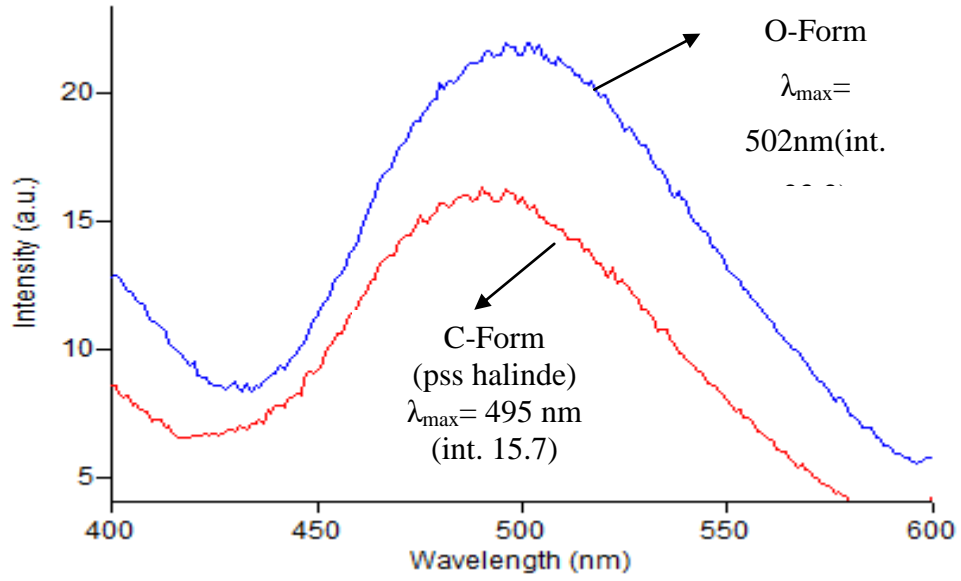
1-O Bileşiğinin fotokromik/floresans özelliklerinin incelemek için yaklaşık 1×10^{-4} M etil asetat çözeltisi hazırlandı. Daha sonra hazırlanan çözeltilerden bir miktar UV tüpüne aktarılarak **1-O** (O-form) bileşiğinin UV' si alındı ve daha sonra aynı çözelti floresans tüpüne aktararak O-formuna ait floresans ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm) spektrumları belirlendi. Daha sonra ilgili çözelti tekrar UV tüpüne aktararak, UV (365 nm) ışığına maruz bırakıldı. UV ışığı altında fotoreaksiyonun 20 saniye gibi kısa bir sürede tamamlandığı (pss haline ulaştığı) görüldü. Fotoreaksiyon öncesi soluk sarı renkte olan çözelti fotoreaksiyon sonrası mavi-yeşil renge dönüştü. Bu bize **1-O** bileşiğinin bir kısmının halka kapanma tepkimesi vererek yüksek konjügasyona sahip C-forma **1-C** dönüştüğünü göstermektedir. Şekil 3.1 de **1-O** bileşiğinin fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası çekilmiş UV-Vis spektrumları görülmektedir. **1-O**'nun halka kapanma tepkimesi sonucunda **1-C** oluşmasından dolayı 315 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlemlendi.





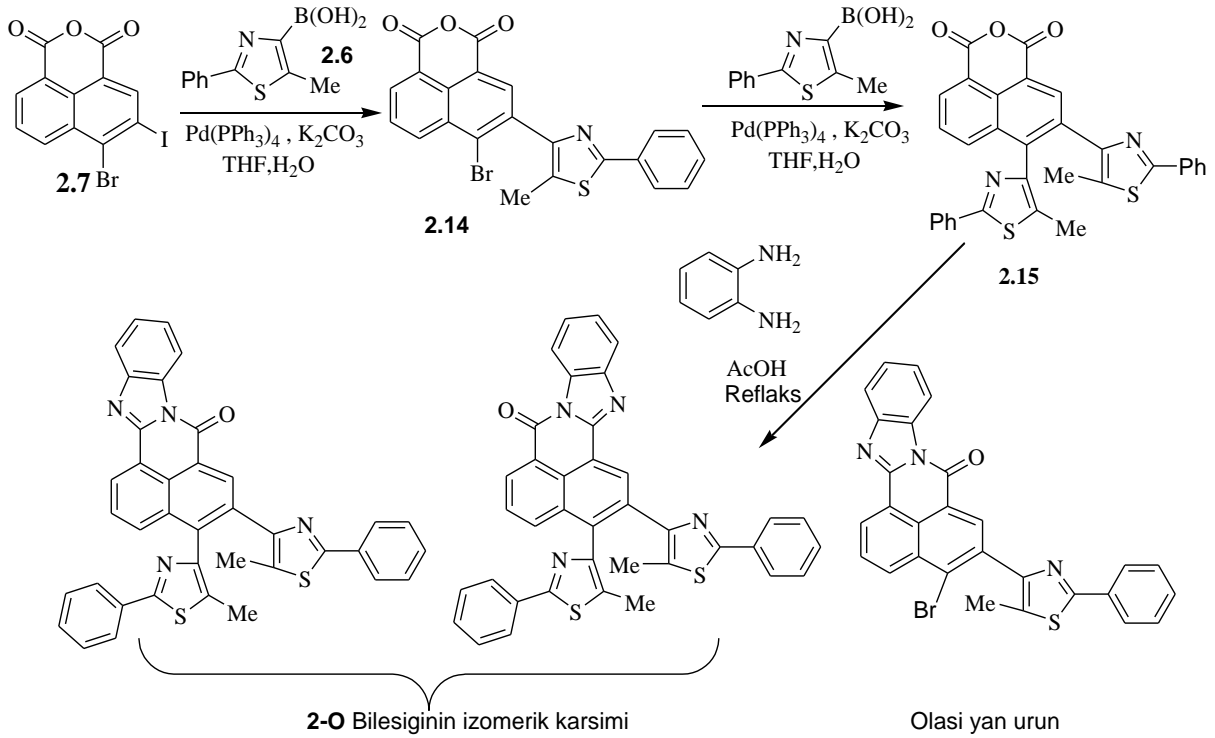
Şekil 3.1 **1-O** Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($\sim 1 \times 10^{-4} \text{M}$) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (365nm) alınmış UV-Vis spektrumları

Fotoreaksiyon sonucunda elde edilen renkli çözelti (C-form, pss halinde) tekrar floresans tüpüne aktarılarak C-formun (pss halindeki) floresans özelliği belirlendi. **1-O** bileşiğinin fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış floresans spektrumu Şekil 3.2 de görülmektedir. Spektrumdan O-form'un **1-O**, C-form'a **1-C** (pss hali), kıyasla daha fazla floresans özellik sergilediği görülmektedir. Aslında **1-O** bileşiği fotoreaksiyon sonunda %100 oranında C-formuna dönüşmemektedir. Bu tepkime için dönüşüm oranı belirlenmemiştir. Saf C-form elde edilebilse belki de C-form'un floresans olmadığı görülebilir.



Şekil 3.2 **1-O** Bileşiminin etilasetat içerisindeki ($\sim 1 \times 10^{-4} \text{M}$) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (300 nm) alınmış emisyon spektrumları

3.2.2 4,5-bis(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-7H-benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1,a]izokinolin-7-on (2-O) Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokromik/Floresans Özellikleri

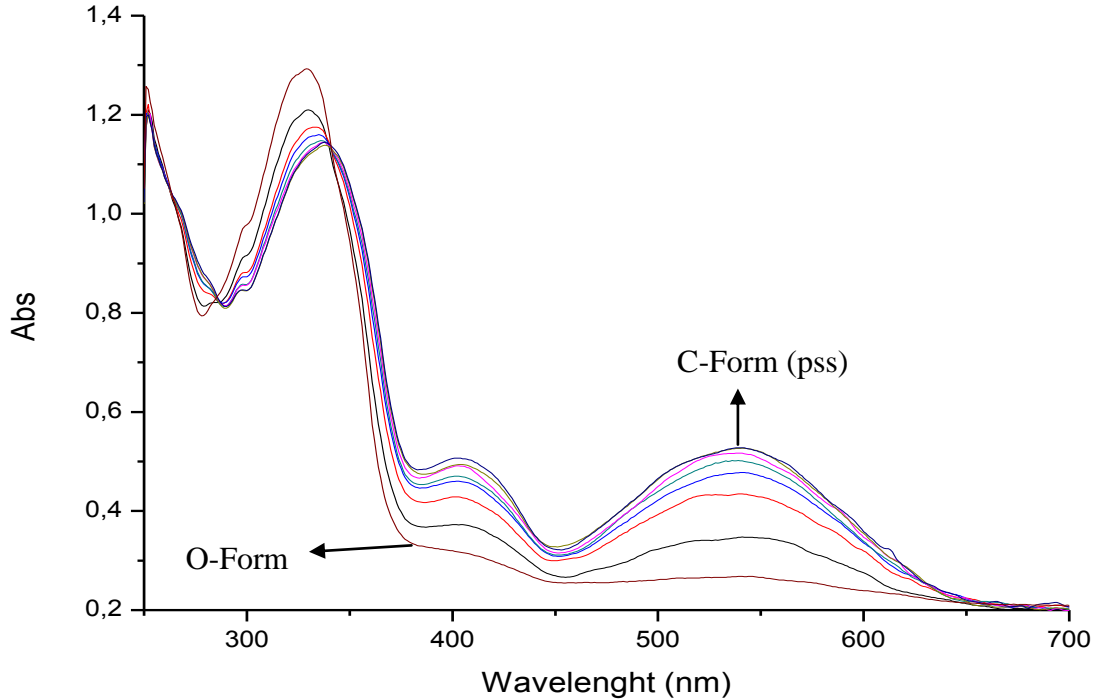
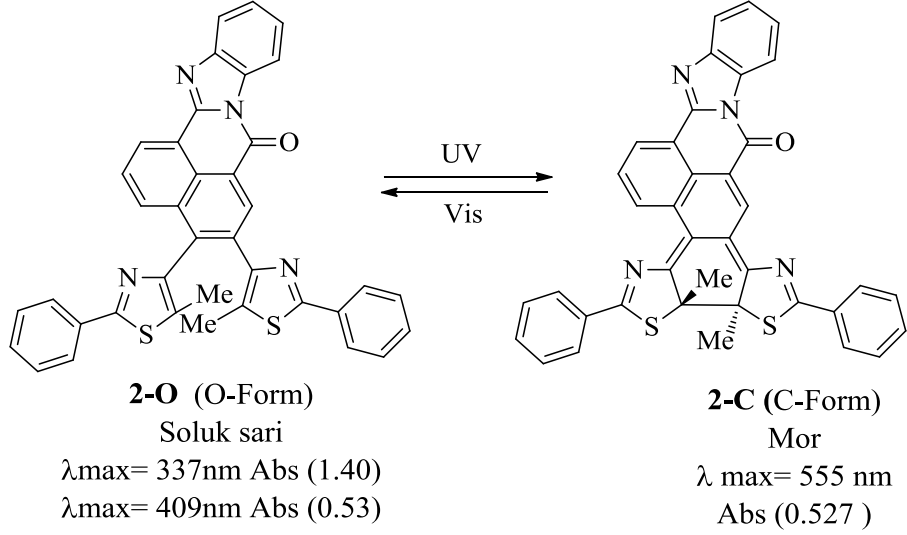


Fotokromik benzoimidazo-izokinolin **2-O** bileşimini sentezlemek için, ilk önce naftalik anhidritten çıkararak, fotokromik bisarilnaftalik anhidrit **2.15** (mavi renkli fotokromik)feniltiyazol boronik asit **2.6** ile art arda iki Suzuki eşleşme tepkimesi ile elde edildi. Sonra elde edilen fotokromik ara ürün **2.15**, saflaştırma yapılmadan, 1,2-diaminobenzen ile asetik asit katalizörlüğünde geri soğutucu altında reflaks yapılarak elde edilmeye çalışıldı. Söz edilen tepkime TLC ile takip edildi. TLC de fotokromik izomere rastlandı. Tepkime sonucunda elde edilen karışım kolon kromatografisi ile saflaştırılmaya çalışıldı. Kromatografi sonucunda 2 ana fraksiyon elde edildi. Bu fraksiyonlar TLC ile kontrol edildiğinde, fraksiyonların ilkinde fotokromik izomerin yanı sıra fotokromik olmayan floresans maddelere de rastlandı. İkinci fraksiyonda ise sadece floresans madde karışımları olduğu görüldü. Fotokromik maddeleri içeren ilk fraksiyon tekrar tekrar kromatografik saflaştırma yapılmasına rağmen, fotokromik madde saf olarak izole edilemedi. Fotokromik izomer içeren karışımın ¹H-NMR spektrumundan karışımın tam emin olunamamakla birlikte fotokromik maddenin izomerik karışım şeklinde olduğu ayrıca yarı bağlı floresans ara ürünlerin olduğu düşünülmektedir. (Sözü edilen karışımın ¹H-NMR spektrumu EK-9 da görülmektedir). Karışımın ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde δ 2.08, 2.32, 2.55, 2.65 ppm de 4 tane Me piki olduğu düşünülmektedir. Bu durum **2-O** bileşiminin izomerik karışım olabileceğini desteklemektedir. Diğer taraftan bu bölgede 2.47 ppm görülen nispeten daha şiddetli Me pikinin ise yarı bağlı ara ürüne ait olduğu sanılmaktadır.

Diğer taraftan **2-O** fotokromik izomerin kütlesini almak için söz konusu fotokromik karışım LC-MS cihazı ile kütle analizi yapıldığında, **2-O** bileşimine ait moleküler iyon piki net bir şekilde gözlenmiştir.

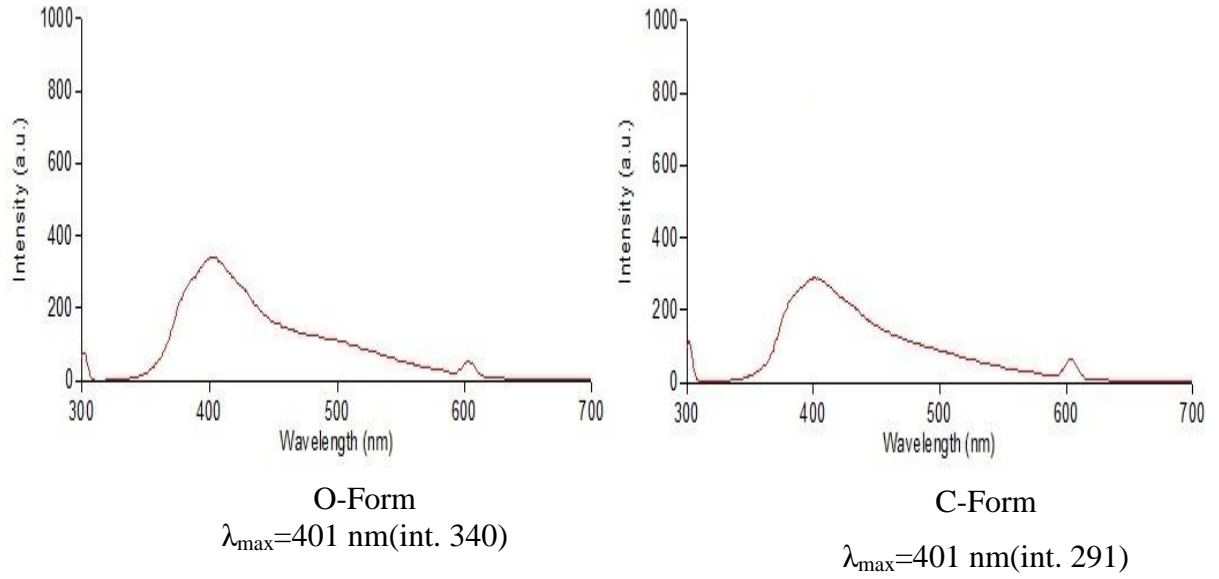
2-O Bileşiminin fotokromik/floresans özelliklerinin aydınlatılması için karışımdan bir miktar tartılarak kabaca yaklaşık 1×10^{-4} M etil asetat çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözülden bir miktar alınıp UV tüpüne transfer edildi. Sonra, ilk olarak soluk sarı renkli O-formun **2-O**, fotoreaksiyon öncesi UV' si alınarak O-formun absorpsiyonu spektrumu belirlendi. Bu aşamada UV tüpündeki **2-O** çözeltinin floresans spektrometresi ile floresans (λ_{ex} = 300 nm) spektrumu da çekildi. Sonra, **2-O** bileşiği içeren çözelti UV tüpüne alınarak, 20 saniye aralıklarla UV ışığına (365 nm) maruz bırakıldı, bu esnada her 20 saniyede bir karışımın UV-Vis spektrumu çekildi.Yaklaşık 7x20 saniye sonra fotoreaksiyon tamamlandı.Fotoreaksiyon sırasında soluk sarı renkteki çözelti C-formun oluşumuyla birlikte mor renge dönüştüğü görüldü. Şekil 3.3 te **2-O** bileşiminin fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası UV-Vis

spektrumları görülmektedir. O-form ($\lambda_{\max}= 409\text{nm}$) ve C-formun ($\lambda_{\max}= 555\text{ nm}$) λ_{\max} ' ları kıyaslandığında C-formun λ_{\max} 'ının O-form'a kıyasla 146 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı görüldü.



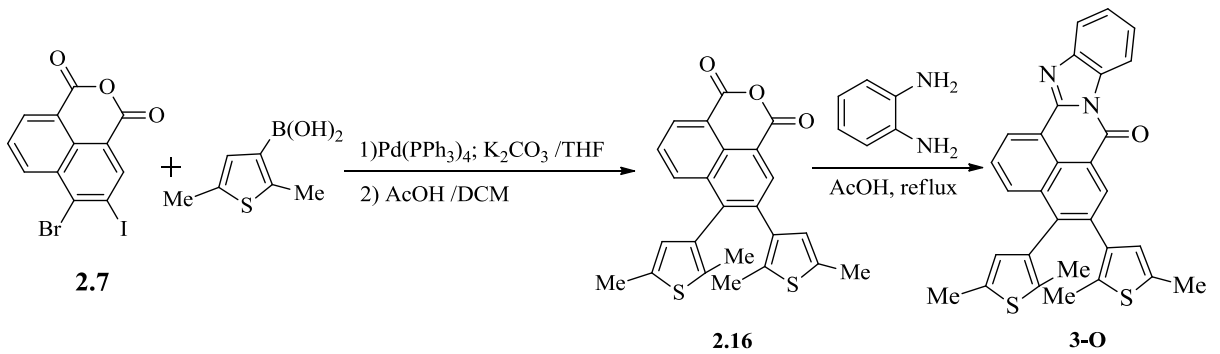
Şekil 3.3 **2-O** Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($\sim 1 \times 10^{-4}\text{M}$) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (365 nm) alınmış UV-Vis spektrumları

C-formun floresans özelliğini belirlemek için fotoreaksiyon ile renkli hale getirilen **2-C** çözeltisi (pss halinde) floresans tüpüne aktarıldı ve floresans spektrumu ($\lambda_{ex}=300$ nm) çekildi. **2-O** Bileşiğinin fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış floresans spektrumu Şekil 3.4 de görülmektedir. Spektrumdan O-form'un (**2-O**), C-form'a (**2-C**, pss hali) kıyasla birazcık daha fazla floresans özellik sergilediği görüldü. **2-O** bileşiğinin fotoreaksiyonu sonucu elde edilen pss halinde belirli oranlarda **2-O** ve **2-C** formlar bulunmaktadır. Saf C-form elde edilebilmiş olsa muhtemelen C-formun floresanslığı ölçülen aralıkta çok daha düşük olabilirdi veya floresans özellik sergilemeyebilirdi.

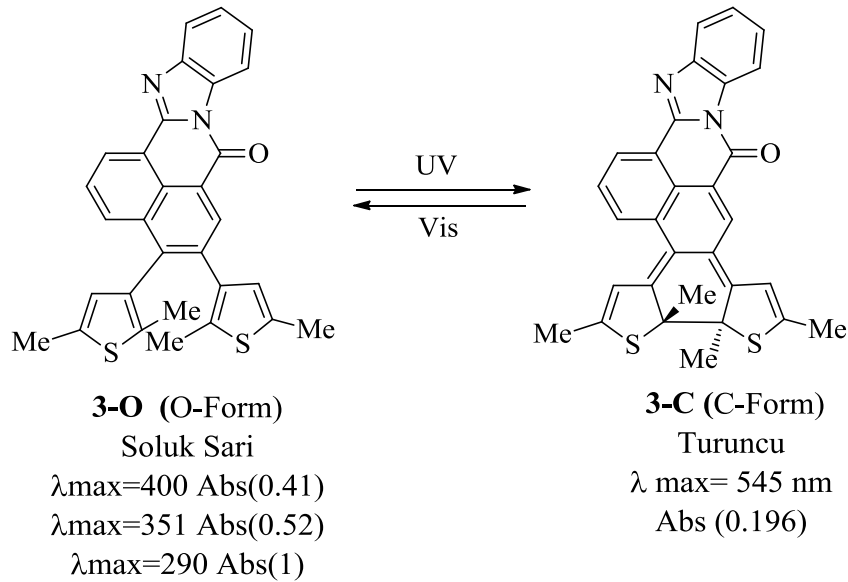


Şekil 3.4 **2-O** bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($\sim 1 \times 10^{-4}$ M) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (300 nm) alınmış emisyon spektrumları.

3.2.3 4,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-7H-benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1,a]izokinolin-7-on(3-O) Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokromik / Floresans Özellikleri



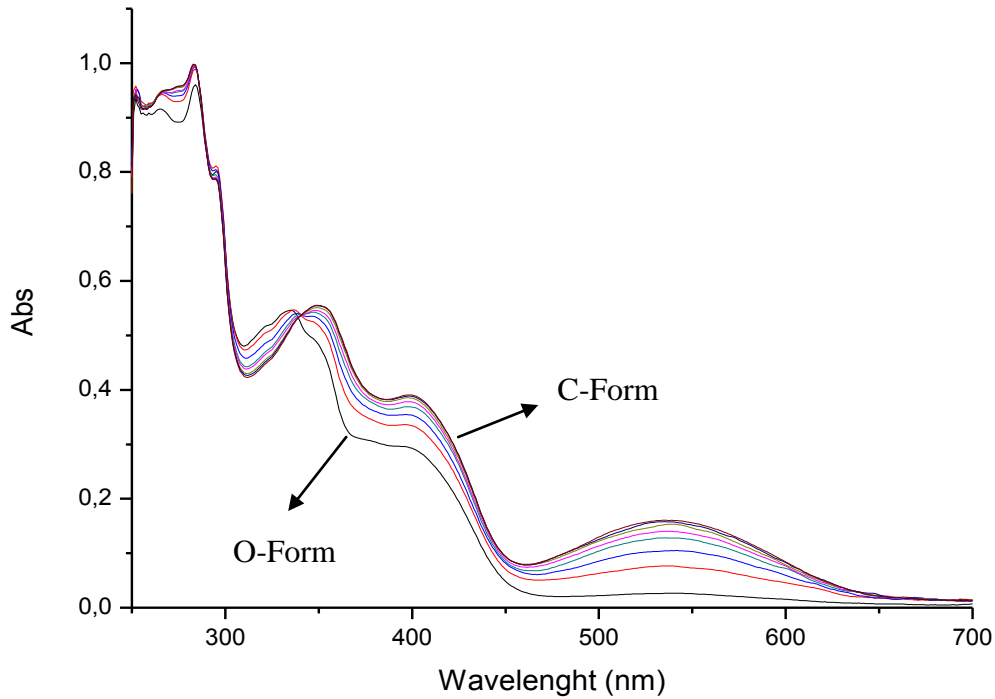
Fotokromik benzoimidazo-izokinolin **3-O** bileşimini sentezlemek için, ilkönce naftalik anhidritten **2.7** yola çıkarak 2,5-dimetil tiyofen boronik asitle **2.6** art arda iki kez Suzuki eşleşme tepkimesi yapılarak **2.16** ara ürünü karışım halinde elde edildi. Bu aşamada kromatografik saflaştırma yapılmadı. Sonra elde edilen ara ürün **2.16**, o-fenilendiamin ile asetik asit katalizörlüğünde geri soğutucu altında reflaks yapılarak fotokromik **3-O** elde edilmeye çalışıldı. Karışım TLC ile kontrol edildiğinde birçok floresans özellik gösteren spot gözlemlendi, bunlar içerisinde aynı zamanda turuncu renge dönüşen fotokromik spota da rastlandı. Fotokromik bileşiği içeren karışım kolon kromatografisi ve preparatif TLC ile saflaştırılmaya çalışıldı ancak TLC' deki spotlarda fotokromik ve floresans maddelerin tam olarak ayrılamadığı görüldü. Bu nedenle fotokromik bileşiği içeren fraksiyontanımlanamayan safsızlıklar içerdiği için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yorumlanamadı. Diğer taraftan bu fraksiyonun LC-MS analizi yapıldığında **3-O**' ya ait moleküler iyon piki net olarak görüldü.



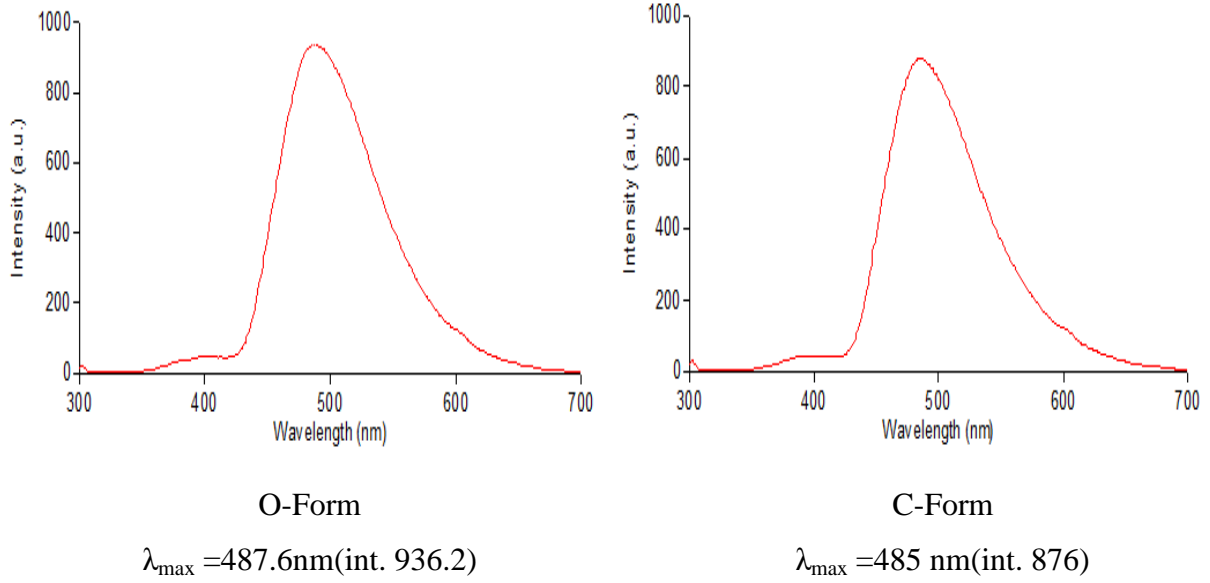
3-O Bileşiminin fotokromik/floresans özelliklerinin aydınlatılması için karışımdan bir miktar alınarak kabaca yaklaşık yaklaşık 1×10^{-4} M etil asetat çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltiden bir miktar alınıp UV tüpüne transfer edildi. Sonra ilk olarak soluk sarı renkli O-formun **3-O**, fotoreaksiyon öncesi UV' si çekildi ve O-formun absorpsiyon spektrumu belirlendi. Bu aşamada UV tüpündeki çözeltinin floresans spektrometresi ile floresans spektrumu ($\lambda_{\text{ex}}=300$ nm) da çekildi. Sonra, tekrar **3-O** bileşimini içeren çözelti UV tüpüne alınarak, 20 saniye aralıklarla UV ışığına (365nm) maruz bırakıldı, bu esnada her 20 saniye de bir karışımın UV-Vis spektrumu çekildi. Yaklaşık 8x20 sn sonra fotoreaksiyon tamamlandı. Fotoreaksiyon sırasında soluk sarı renkteki çözelti C-formun oluşumuyla birlikte turuncu

renge dönüştüğü görüldü. Şekil 3.5 te **3-O** bileşiğinin fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası UV-Vis spektrumları görülmektedir. O-form ($\lambda_{\max}=400\text{nm}$) ve C-formun ($\lambda_{\max}=545\text{ nm}$) λ_{\max} 'ları kıyaslandığında C-formun λ_{\max} 'ının O-form'a kıyasla 145 nm daha batokromik kayma gösterdiği görüldü.

3-Cformun floresans özelliğini belirlemek için fotoreaksiyon ile renkli hale getirilen **3-C** çözeltisi (pss halinde) floresans tüpüne aktarıldı ve floresans spektrumu ($\lambda_{\text{ex}}=300\text{ nm}$) çekildi. **3-O** Bileşiğinin fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış floresans spektrumu şekil 3.6 de görülmektedir. Spektrumdan O-form'un (**3-O**), C-form'a (**3-C**, pss hali) kıyasla biraz daha fazla floresans özellik sergilediği görüldü. Fotoreaksiyon sonucu elde edilen pss halinde belirli oranlarda O ve C-formlar bulunmaktadır. Saf C-form elde edilebilmiş olsa muhtemelen C-formun floresanslığı ölçülen aralıkta çok daha düşük olabilirdi.

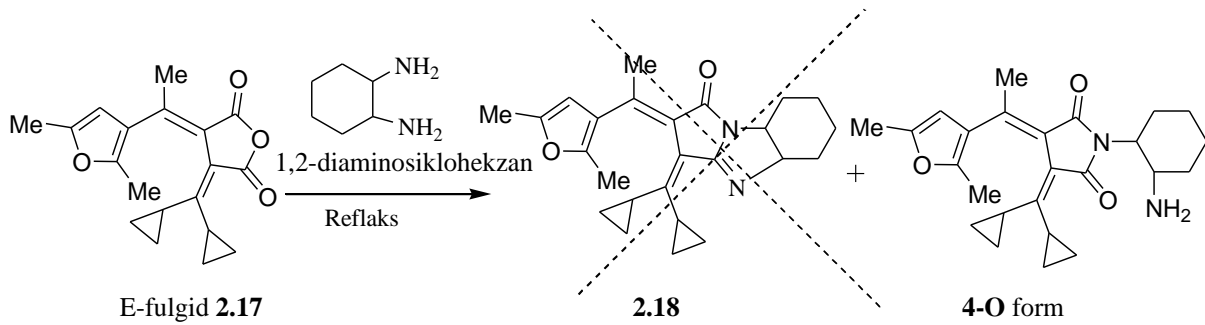


Şekil 3.5 **3-O** Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($\sim 1 \times 10^{-4}\text{M}$) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (365 nm) alınmış UV-Vis spektrumları



Şekil 3.6 **3-O** Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($\sim 1 \times 10^{-4}\text{M}$) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası ($\lambda_{\text{ex}} = 300\text{ nm}$) alınmış emisyon spektrumları

3.2.4 (E)-1-(2-Aminosilloheksil)-3-(disiklopropilmetillene)-4-(1-(2,5-dimetilfuran-3-il)etil)dien pirolidin-2,5-dion'un (4-O) Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokromik/Floresans Özellikleri

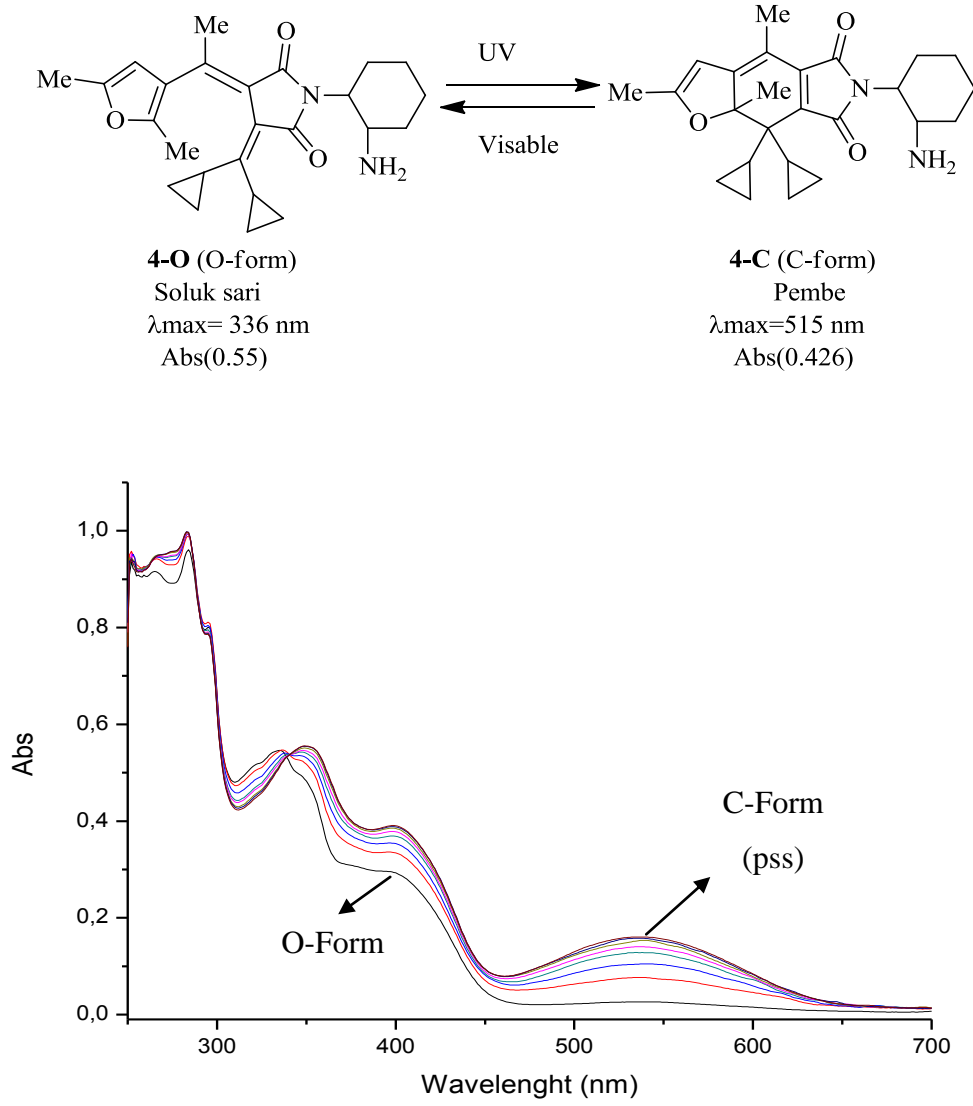


Fotokromik fulgimid **4-O**, E-fulgide **2.17** den çıkılarak 1,2-diaminosikloheksan kondenzasyondan tek basamakta elde edildi. Bu tepkimede 1,2-diaminosikloheksanın her iki amin grubunun da anhidrit grubu ile kondenzasyona girdiği **2.18** bileşiği sentezlenmek istenmesine rağmen, ilgili ürün elde edilemedi, bunun yerine yine fotokromik özellik sergileyen yarı kondenzasyon ürünü **4-O** bileşiği %30 verimle elde edildi. Fotokromik **4-O** bileşiği kolon kromatografisi ile tam olarak saflaştırılabildi. Bileşiğin gerek $^1\text{H-NMR}$ spektrumu gerekse de LC-MS ile elde edilen kütle spektrumu yapıyı tam olarak desteklediği görüldü {Hesaplanan: **408.24** g/mol Bulunan: **407.1** g/mol yapıyı doğruladı (negatif iyon modu)}.

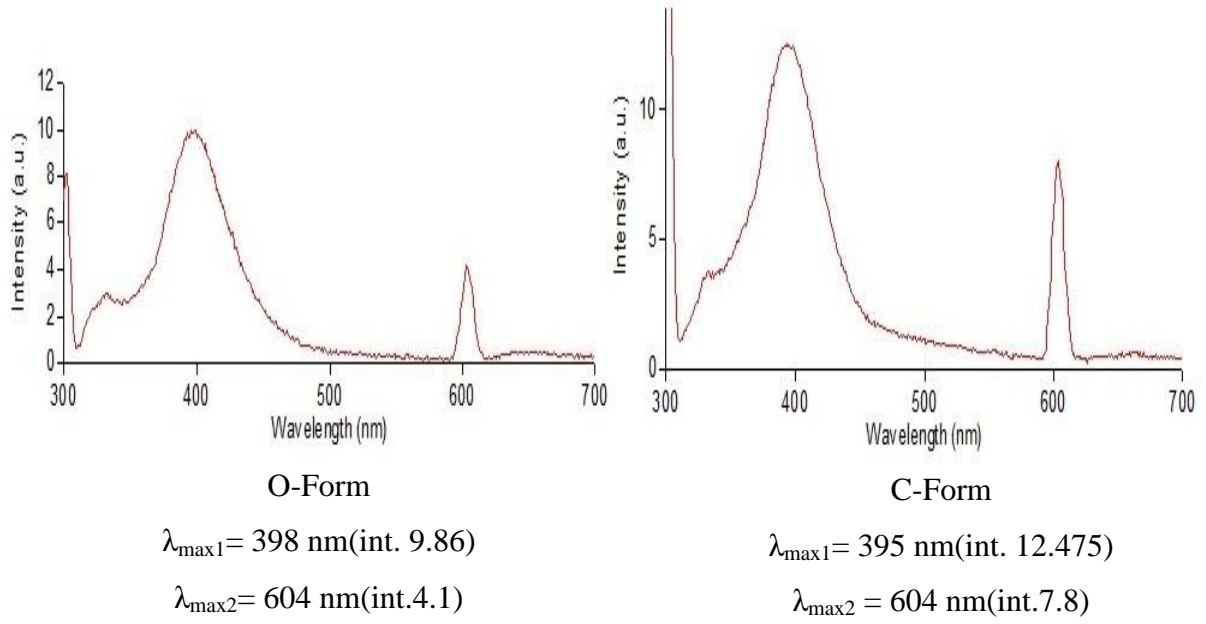
Bileşimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda şüphesiz en belirgin pikler 3 adet Me pikidir (1.99, 2.14, 2.51 ppm) ve ayrıca furan halkasının 1H 'lık aromatik singlet (5.81 ppm) pikidir. Sözü edilen pikler $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yerli yerinde net olarak ayırt edilebildi. Diğer taraftan bileşikteki siklopropil gruplarına ve sikloheksan halkasına ait protonların piklerini tam olarak yorumlamak olası değildir. Bu gruplarda çok sayıda bir birine özdeş olmayan proton olduğundan alifatik bölgede multipler şeklinde rezonansa geleceği açıktır. Diğer taraftan bileşikte heksan halkası üzerinde bir $-\text{NH}_2$ grubu da bulunmaktadır. Bu grup alifatik amin grubu olduğundan ve H-bağı yapabildiğinden, buna ait pik sıcaklık, konsantrasyon, maddenin yapısı v.b etkenlerden etkilenir ve bu yüzden 1-5 ppm aralığında bir yerlerde rezonansa gelmesi beklenir. Spektrumdaki 1.49 ppm deki 2H 'lık yayvan singlet piki bu gruba ait olduğu düşünülmektedir.

Fotokromik **4-O** bileşiminin fotokromik/floresans özelliklerinin aydınlatılması için karışımdan bir miktar alınarak 1×10^{-4} M etil asetat çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerden bir miktar alınıp UV tüpüne transfer edildi. Sonra ilk olarak soluk sarı O-formun **4-O** fotoreaksiyon öncesi UV' si çekilerek O-formun absorpsiyonu spektrumu belirlendi. Bu aşamada UV tüpündeki çözeltinin floresans spektrometresi ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm) ile floresans spektrumu da çekildi. Sonra, tekrar **4-O** bileşimine ait çözelti UV tüpüne alınarak, 1 dakika aralıklarla UV ışığına (365nm) maruz bırakıldı, bu esnada her bir dakika da karışımın UV-Vis spektrumu çekildi. Yaklaşık 7x1 dakika sonra fotoreaksiyon tamamlandı. Fotoreaksiyon sırasında soluk sarı çözelti C-formun oluşumuyla birlikte pembe renge dönüştüğü görüldü. Şekil 3.7' te **4-O** bileşiminin fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası UV-Vis spektrumları görülmektedir. O-Form ($\lambda_{\text{max}} = 336$ nm) ve C-formun ($\lambda_{\text{max}} = 515$ nm) λ_{max} 'ları kıyaslandığında C-formun λ_{max} 'ının O-form'a kıyasla 179 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı görüldü.

4-C-formun floresans özelliğini belirlemek için fotoreaksiyon ile renkli hale getirilen **4-C** çözeltisi (pss halinde) floresans tüpüne aktarıldı ve floresans spektrumu ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm) çekildi. **4-O** Bileşiminin fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış floresans spektrumu Şekil 3.8 de görülmektedir. Spektrumdan C-form'un (**4-C**, pss hali), O-form'a (**4-O**) kıyasla biraz daha fazla floresans özellik sergilediği görüldü. Fotoreaksiyon sonucu elde edilen pss halinde belirli oranlarda O ve C-formlar bulunmaktadır. Saf O-form elde edilebilmiş olsa muhtemelen C-formun floresanslığı ölçülen aralıkta çok daha yüksek olabilirdi.



Şekil 3.7 **4-O** Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (365 nm) alınmış UV-Vis spektrumları.



Şekil 3.8 **4-O** Bileşiğinin etilasetat içerisindeki ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) fotoreaksiyon öncesi ve sonrası (300 nm) alınmış emisyon spektrumları.

BÖLÜM 4

SONUÇ VE YORUM

Bu çalışmada 4 yeni fotokromik bileşik **1-O**, **2-O**, **3-O** ve **4-O** sentezlendi ve fotokromik/floresans özellikleri araştırıldı. Fotokromik bileşiklerden ilki 2-Bütil-5-(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-6-(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-1H-benzo[de]izokinolin-1,3(2H)-dion' un **1-O**, çok basamaklı tepkimelerle elde edilen 4-bromo-3-iyodo-1,8 naftalimit'in **2.7** önce tiyofen boronik asit **2.6**, sonra feniltiyazolil boronik asit **2.4** ile art arda iki Suzuki eşleşme tepkimesi kullanılarak çapraz bağlı fotokromik aynı zamanda floresans özellik sergileyen **1-O** bileşiği karışım olarak (%30 **1-O** ve %70 yan ürün **2.11**) elde edildi, bileşiğin yapısı H NMR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatıldı.

Yeni fotokromik/floresans bileşiklerden 4,5-bis(5-metil-2-feniltiyazol-4-il)-7H-benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1,a]izokinolin-7-on **2-O** ve 4,5-bis(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-7H-benzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1,a]izokinolin-7-on **3-O**, naftalik anhidrit **2.7** ve feniltiyazolil boronik asit **2.4** ve tiyofen boronik asitler **2.6** kullanılarak Suzuki eşleşme tepkimeleriyle önce bisaril-naftalik anhidrit türevlerine (sırasıyla **2.15** ve **2.16**) çok basamaklı tepkimelerle dönüştürüldü. Sonra elde edilen ara ürünler **2.15** ve **2.16**, 1,2-diaminobenzenile asit katalizörlüğünde, anhidrit grupları üzerinden kondenzasyon tepkimesi vererek fotokromik izomerlere dönüştürüldü. Her iki fotokromik izomerde **2-O** ve **3-O** çok saf olarak elde edilemedi, bileşiklerin ¹H-NMR'larında bir takım safsızlıklar görüldü, diğer taraftan ilgili yapılar LC-MS cihazı kullanılarak ESI mass spektrumu alınabildi ve kütlelerin ilgili yapıları desteklediği görüldü.

Yeni fotokromik bileşiklerden (E)-1-(2-aminosikloheksil)-3-(disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetilfuran-3il)etildien)pirolidin-2,5-dion'un **4-O**, karşı geldiği E-fulgide **2.17** den çıkılarak 1,2-diaminosikloheksan ile kondenzasyonundan tek basamakta sentezlendi. Bu çalışmada fulgid'in anhidrit grubu, 1,2-diaminosikloheksan'ın sadece bir amin grubu ile kondense olarak fulgimide dönüştüğü gözlemlendi, oysa beklenen ürün diğer bir fotokromik izomer olan

(E)-1-(2-aminosilloheksil)-3-(disiklopropilmetillene)-4-(1-(2,5-dimetilfuran-3-il)etil)pirolidin-2,5-dion **2.18**'di. Elde edilen yeni fulgimid türevi **4-O**'nun yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve kütle ile tam olarak aydınlatıldı.

Elde edilen yeni fotokromik bileşiklerin **1-O**, **2-O**, **3-O** ve **4-O** etil asetat içerisinde 1×10^{-4} M (saf olmayan izomerlerde yaklaşık 1×10^{-4} M çözeltisi hazırlanmaya çalışıldı) çözeltileri hazırlanarak fotoreaksiyonları yapıldı. Sentezlenen bütün bileşiklerin fotokromik özellik sergilediği gözlemlendi, bu bileşiklerin fotoreaksiyon öncesi O-formları soluk sarı renklerde iken fotoreaksiyon sonrası halka kapanmış formlarının (C-form) yüksek konjugasyondan dolayı renkli oldukları ve görünür bölgelerde ışık absorpladıkları görüldü. Sentezlenen bütün fotokromik bileşiklerin fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (pss halinde) UV ve UV-Vis spektrumları alınarak O ve C-formların absorpsiyon bandlarına ait λ_{max} değerleri belirlendi.

Fotokromik bileşikler için yukarıda hazırlanan 1×10^{-4} M etil asetat çözeltileri aynı zamanda bileşiklerin floresans özelliklerinin aydınlatılmasında da kullanıldı. Bu çalışma için önce bileşiklerin O-formlarına ait ayarlı çözeltilerin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm) belirlendi. Sonrasında fotoreaksiyonları tamamlanan çözeltilerin floresans spektrumları çekilerek, O ve C-formların floresans davranışları belirlenmiş oldu.

Sentezlenen yeni fotokromik bileşiklerden **1-O**, **2-O** ve **3-O**'nun O-formları bu bileşiklerin C-formlarına kıyasla (**1-C**, **2-C**, **3-C**) daha güçlü floresans özellik sergilediği gözlemlendi. Diğer taraftan **4-O** fotokromik bileşiği için tam tersi bir durum gözlemlendi. Bu bileşiğin **4-C** formunun floresans özelliği, O-formuna kıyasla daha güçlü floresans özellik gösterdiği görüldü.

Fotokromik bileşiklerin fotoreaksiyonları sırasında O-formların tamamı C-formlara dönüşmemektedir. C-formlar pss halinde bir miktar O-formuda içerdiği düşünülürse fotokromik bileşiklerin C-formlarına ait floresans davranışlarını tam olarak belirlemek mümkün değildir. C-formların floresans özelliğini tam olarak belirleyebilmek için HPLC gibi cihazlarla önce saf olarak elde edilmesi ve sonra floresansının alınması kuşkusuz daha doğru sonuçlar verecektir.

KAYNAKLAR

- Bouas-Laurent H and Dürr H** (2001) Organic Photochromism. *Pure Appl. Chem.*, (73): 639-665.
- Darcy P J, Heller H G, Strydom P J and Whittall J J** (1981) *Perkin Trans Chem. Soc.*, (1): 202-205.
- Dürr H and Bouas-Laurent** (1990) Photochromism Molecules and Systems, *ELSEVIER*, Cornwall: MPG Books Ltd. Chapter 1.
- Fukaminato T, Doi T, Tamaoki N, Okuno K, Ishibashi Y, Miyasaka H and Irie M** (2011) Single-Molecule Fluorescence Photoswitching of a Diarylethene-Perylenebisimide Dyad: Non-destructive Fluorescence Readout, *Journal of American Chemical Society*, (133): 4984–4990.
- Giordano L, Jovin T M, Irie M, Elizabeth A and Jares-Erijman** (2002) Diheteroarylethenes as Thermally Stable Photoswitchable Acceptors in Photochromic Fluorescence Resonance Energy Transfer, *Journal of the American Chemical Society*, (124): 7481-7489.
- Heller H G** (1994) Fulgides and Related Systems. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, (13).
- Heller H G and Langan J R** (1981) Photochromic Heterocyclic Fulgides, *J. Chem. Soc.* (2): 341-343.
- Heller H G, Oliver S N, Tomlinson I and Whittall J** (1989) Photochromic spiropyran compounds, *The Plessey Company Plc.*
- Irie M** (2000) Diarylethenes for Memories and Switches. *Chem. Rev.*, (100): 1685-1716.
- Jiang G, Wang S, Yuan W, Jiang L, Song Y, Tian H and Zhu D** (2006) Highly Fluorescent Contrast for Rewritable Optical Storage Based on Photochromic Bisthienylethene-Bridged Naphthalimide Dimer, *Chemistry of Materials*, (18): 2.
- Jukes R T F, Adamo V, Hartl F, Belser P and De Cola L** (2004) Photochromic Dithienylethene Derivatives Containing Ru(II) or Os(II) Metal Units. Sensitized Photocyclization from a Triplet State, *Inorg. Chem.* (43): 2779-2792.
- Kawai T, Sasaki T and Irie M** (2001) A Photo Responsive Laser Dye Containing Photochromic Dithienylethene Units, *Chem. Commun.*, 711-712.
- Köse M, Şekerci C Y, Suzuki K and Yokoyama Y** (2011) Synthesis of photochromic 2,3 bis(5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)-1,4-naphthoquinone derivatives. *J.Photochem. and Photobiology.* (219): 58-61.

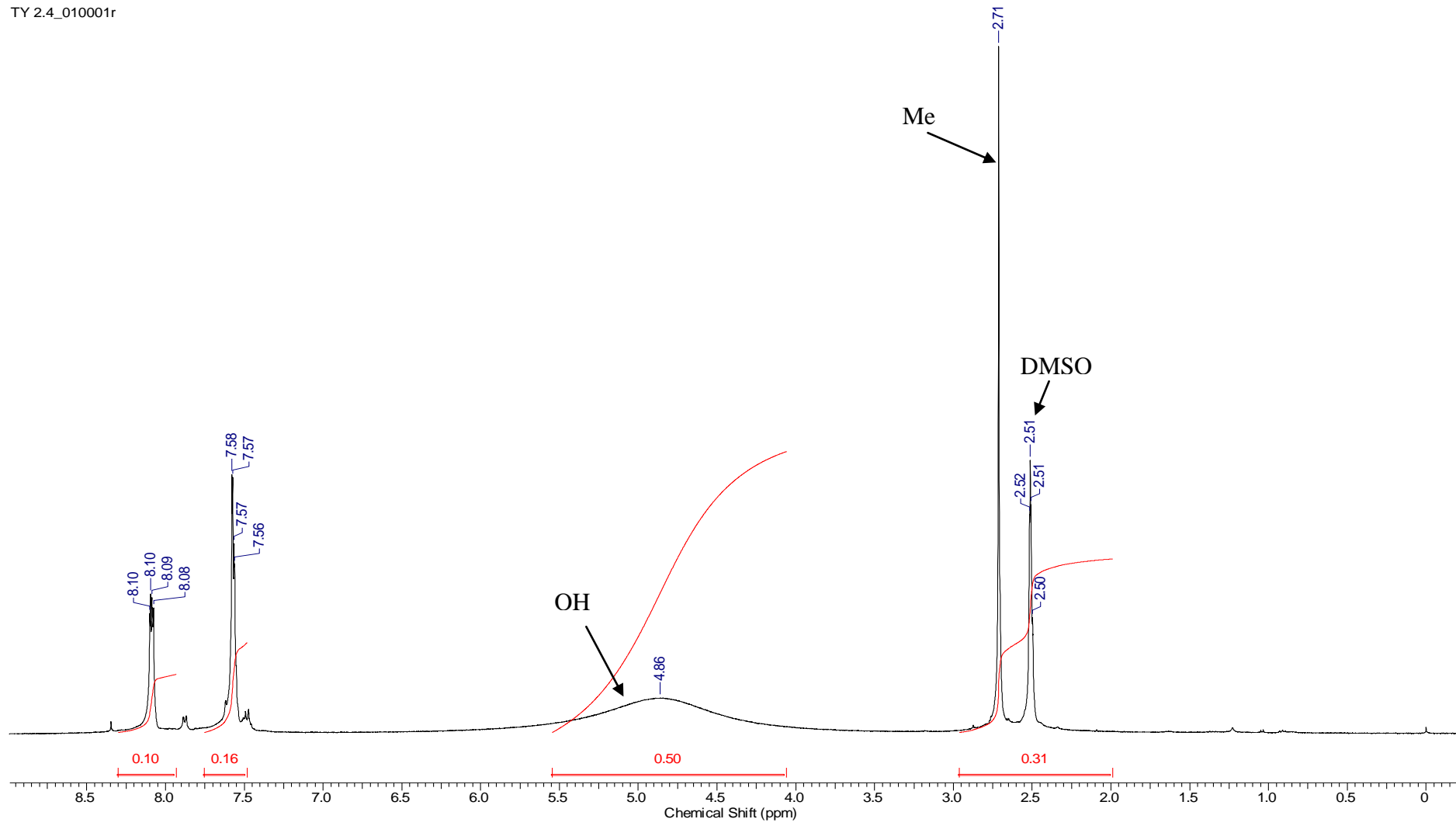
KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Liu H and Chen Y** (2009) The Photochromism and Fluorescence of Diarylethenes with a Imidazole Bridge Unit: A Strategy for the Design of Turn-on Fluorescent Diarylethene System, *J. Phys. Chem. A.* (113): 5550–5553.
- Meng X, Zhu W, Zhang Q, Feng Y, Tan W and Tian H** (2008) Novel Bisthienylethenes Containing Naphthalimide as the Center Ethene Bridge: Photochromism and Solvatochromism for Combined NOR and INHIBIT Logic Gates, *J. Phys. Chem. B.* (112): 15636–15645.
- Mornika K, Ubutaka T and Yokoyama Y** (2009) Structurally versatile novel photochromic bisarylintetone and its acetyl achievement of large cyclization quantum yield. *Organic Letter.* (11): 3890-3893.
- Myles A J and Branda N R** (2002) 1,2-Dithienylethene Photochromes and Non-Destructive Erasable Memory, *Adv. Funct. Mater.*, 12, (167-173).
- Narin M.**(2013) Yeni Bisaril Naftalimit Bileşiklerinin Sentezi ve Fotokromik Floresans Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Düzce Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Norsten T B and Branda N R** (2001) Axially Coordinated Porphyrinic Photochromes for Non-Destructive Information Processing, *Adv. Mater.*, 13, (347-349).
- Osuka A, Fujikane D, Shinmori H, Kobatake S and Irie M** (2001) Synthesis and photoisomerization of dithienylethene-bridgeddiporphyrins, *J. Org. Chem.*, (11): 3913-3923.
- Sánchez R S, Gras-Charles R, Bourdelande J, Guirado G and Hernando J** (2012) Light and Redox-Controlled Fluorescent Switch Based on a Perylenediimide–Dithienylethene Dyad, *The Journal of Physical Chemistry*, (116): 7164–7172.
- Tian H and Yang S** (2004) Recent Progresses on Diarylethene Based Photochromic Switches, *Chemical Society Reviews*, (33): 85–97.
- Tian H, Chen B, Tu H and Müllen K** (2002) Novel Bisthienylethene-Based Photochromic Tetraazaporphyrin with Photoregulating Luminescence, *Adv. Mater.*, (12): 918-923.
- Traven V F, Bochkov A Y, Krayushkin M M, Yarovenko V N, Nabatov B V, Dolotov S M, Barachevsky V A and Beletskaya I P** (2008) Coumarinyl(thienyl)thiazoles: Novel Photochromes with Modulated Fluorescence, *Organic Letters.* (10): 1319-1322.
- Tsvigoulis G M and Lehn J** (1995) Photonic Molecular Devices: Reversibly Photoswitchable Fluorophores for Nondestructive Readout for Optical Memory, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (34): 1119-1112.

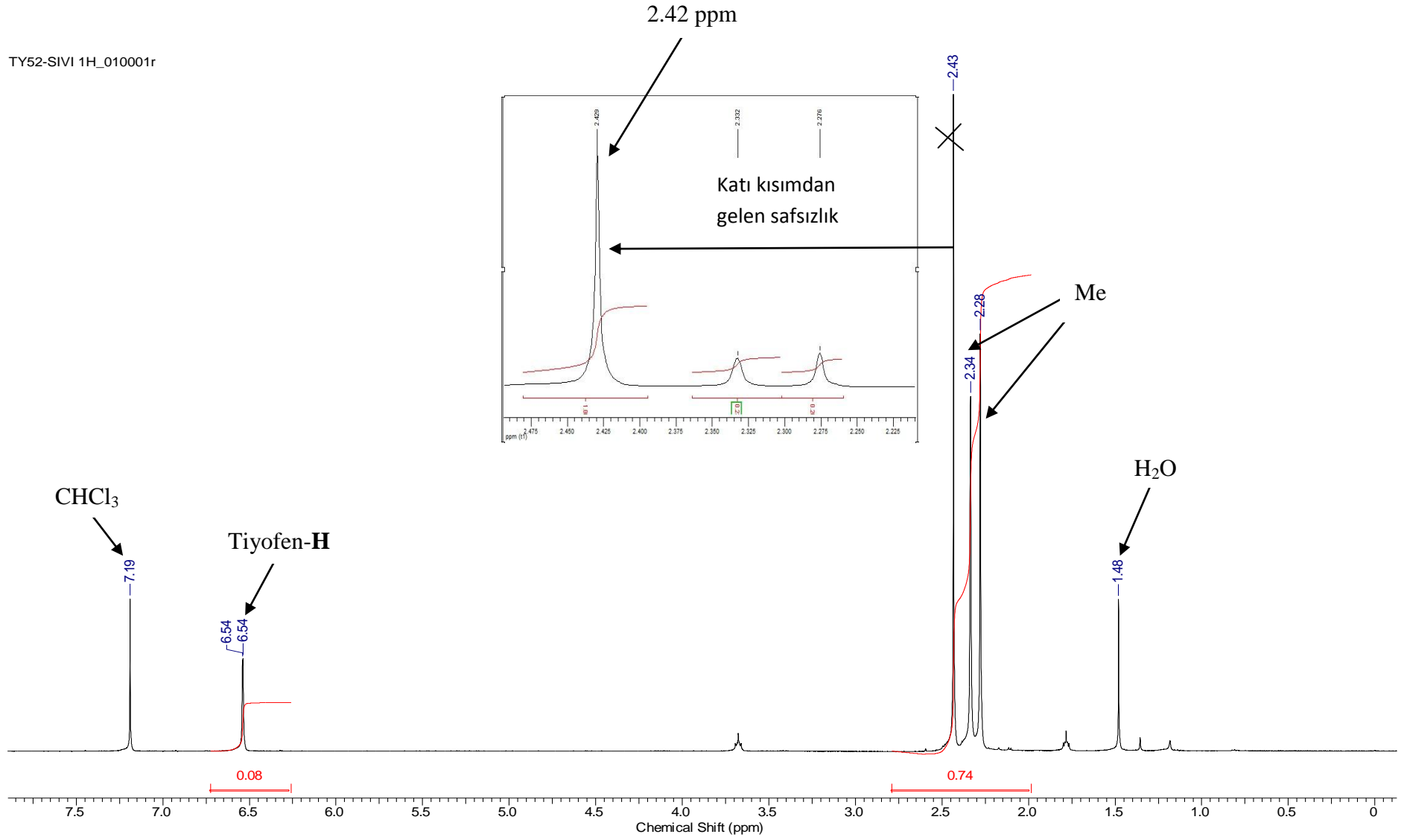
KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Tsivgoulis G M and Lehn J** (1996) Photoswitched and Functionalized Oligothiophenes: *Synthesis and Photochemical and Electrochemical Properties Chem. Eur. J.*, (11): 1399-1406.
- URL-1** (2014) www.denizkaya.net/kolormatikgozluk (Erişim Tarihi:02.01.2014).
- Yagi K, Soong C F and Irie M** (2001) Synthesis of Fluorescent Diarylethenes Having a 2,4,5-triphenylimidazole Chromophore, *J. Org. Chem.*, (16): 5419-5423.
- Yang M Y and Zhou Y** (2013) Study on Novel Photochromic Systems Based on Chromophores with Six-membered Ring as Central Ethene Bridge. *Ecole Doctorale Sciences Pratiques*.
- Yokoyama Y** (2000) Fulgides for Memories and Switches. *Chem. Rev.* (100): 1717-1739.
- Yokoyama Y and Kose M** (2004) Reversiblecontrol of properties of materials by thermally irreversible photochromism, *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, (166): 9–18.

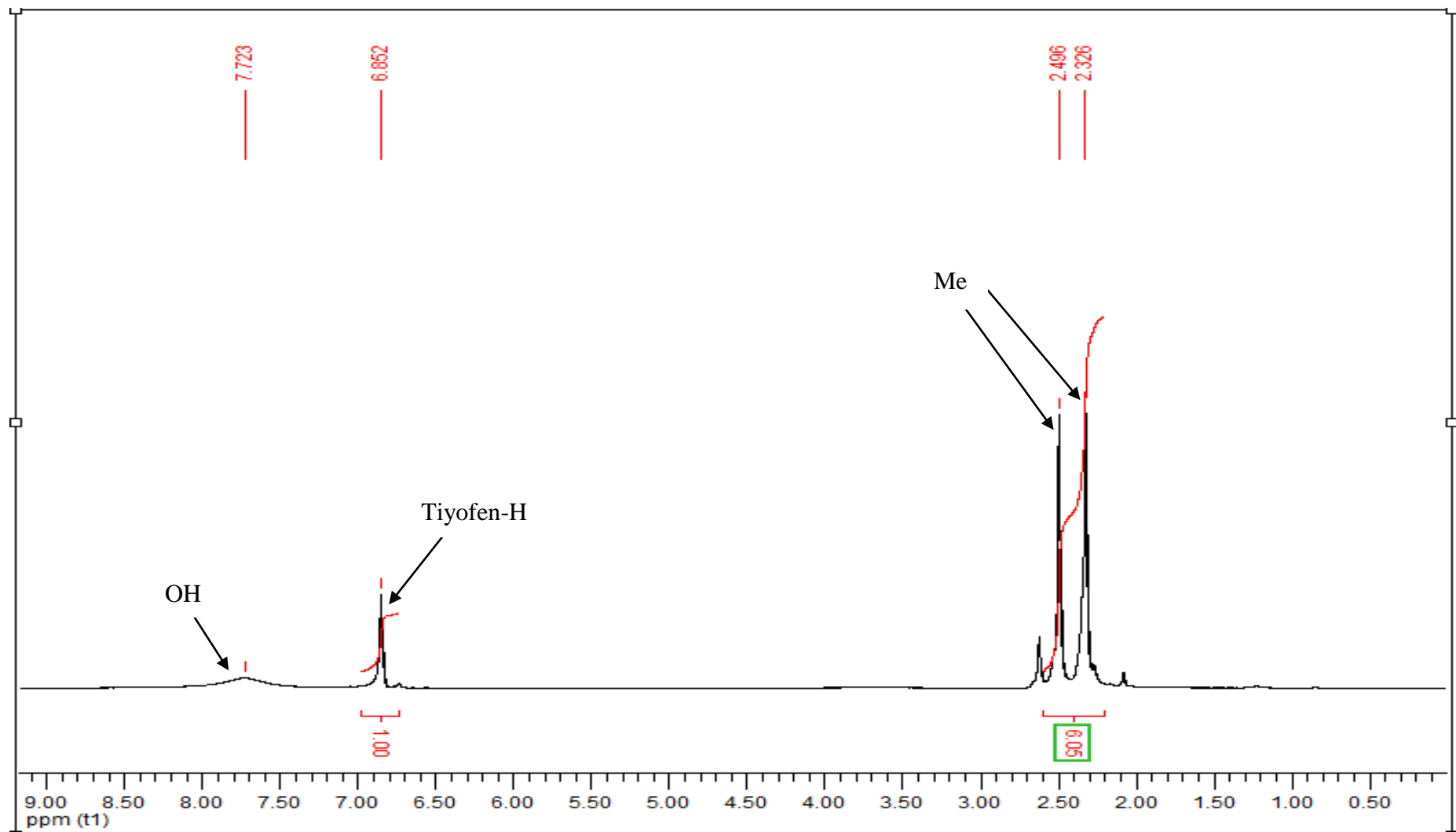
EK A
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹H-NMR VE KÜTLE SPEKTRUMLARI

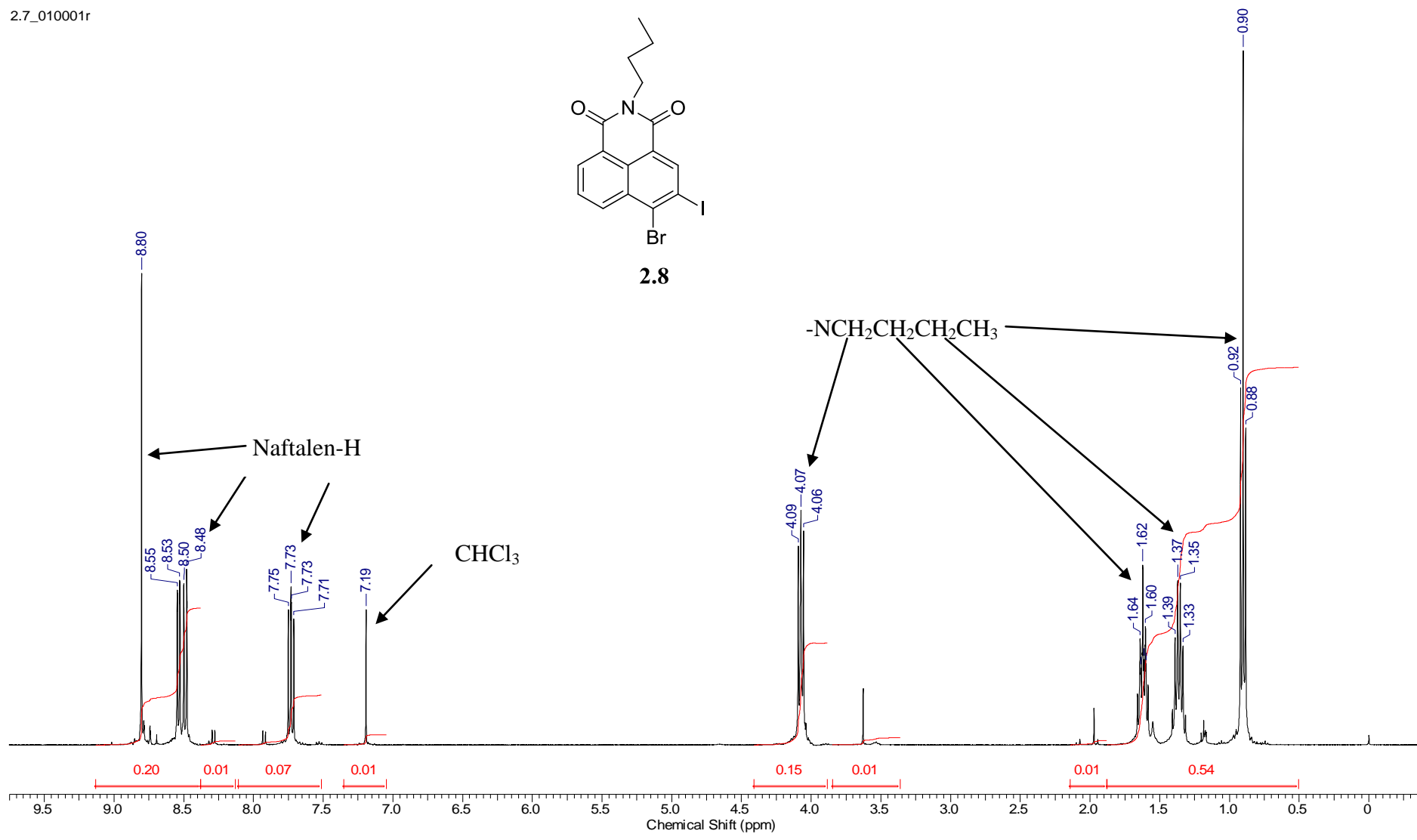
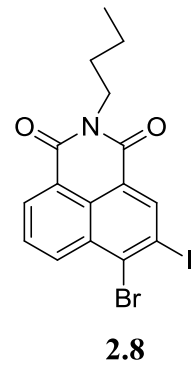


Ek A.1 2.4 ¹H-NMR Spektrumu.

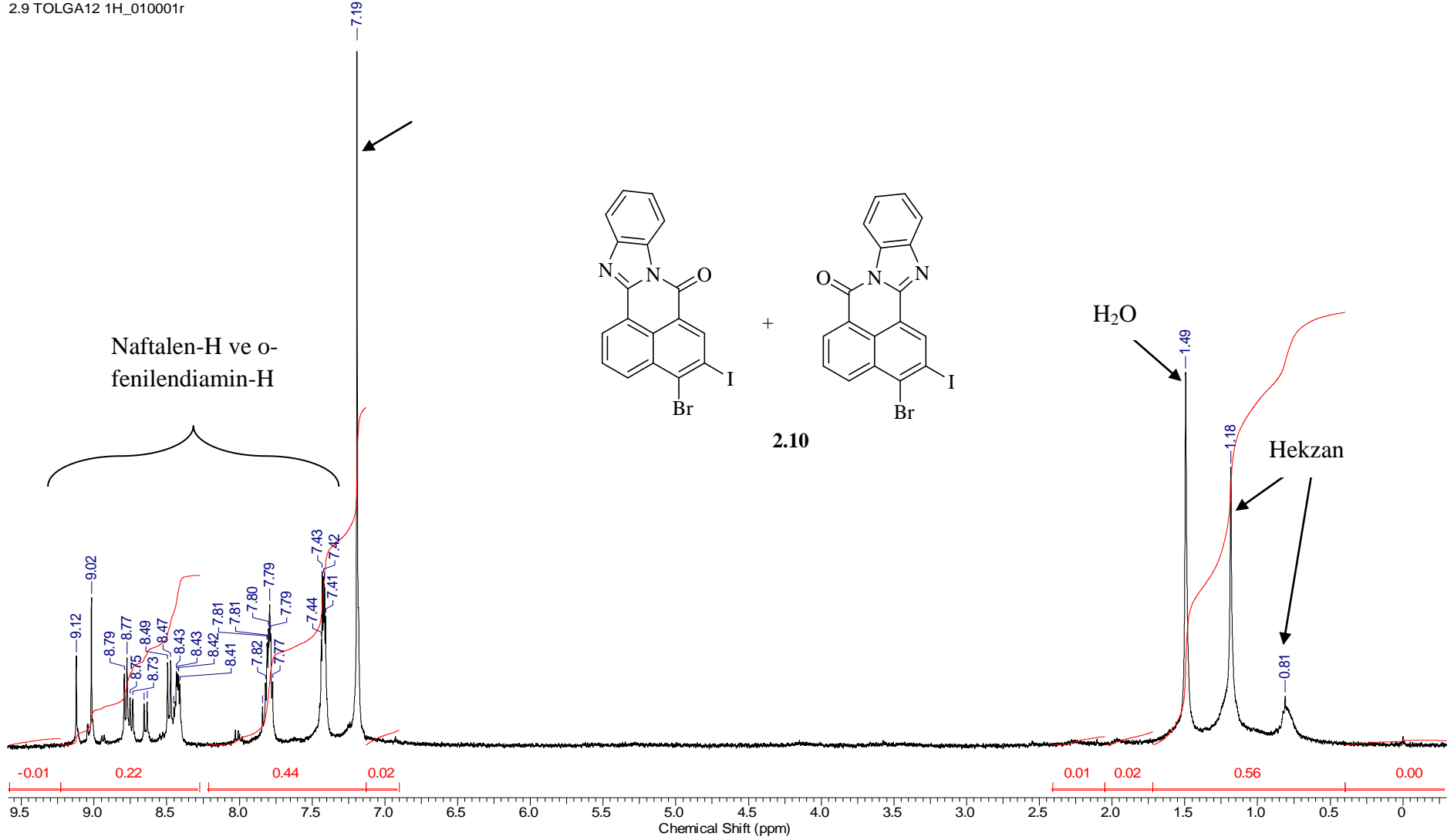


Ek A.2 2.5 ¹H-NMR Spektrumu.

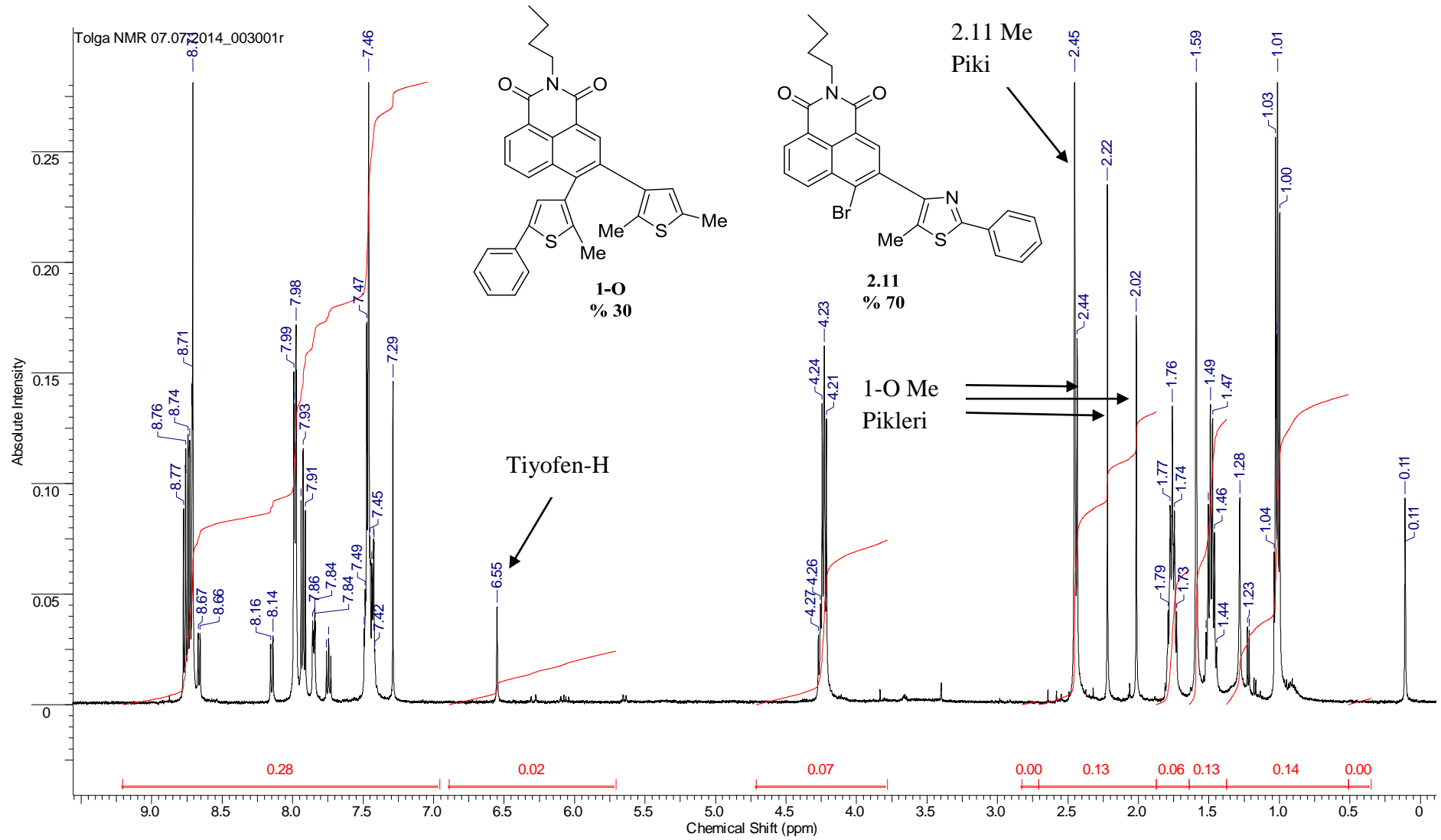
Ek A.3 2.6 $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

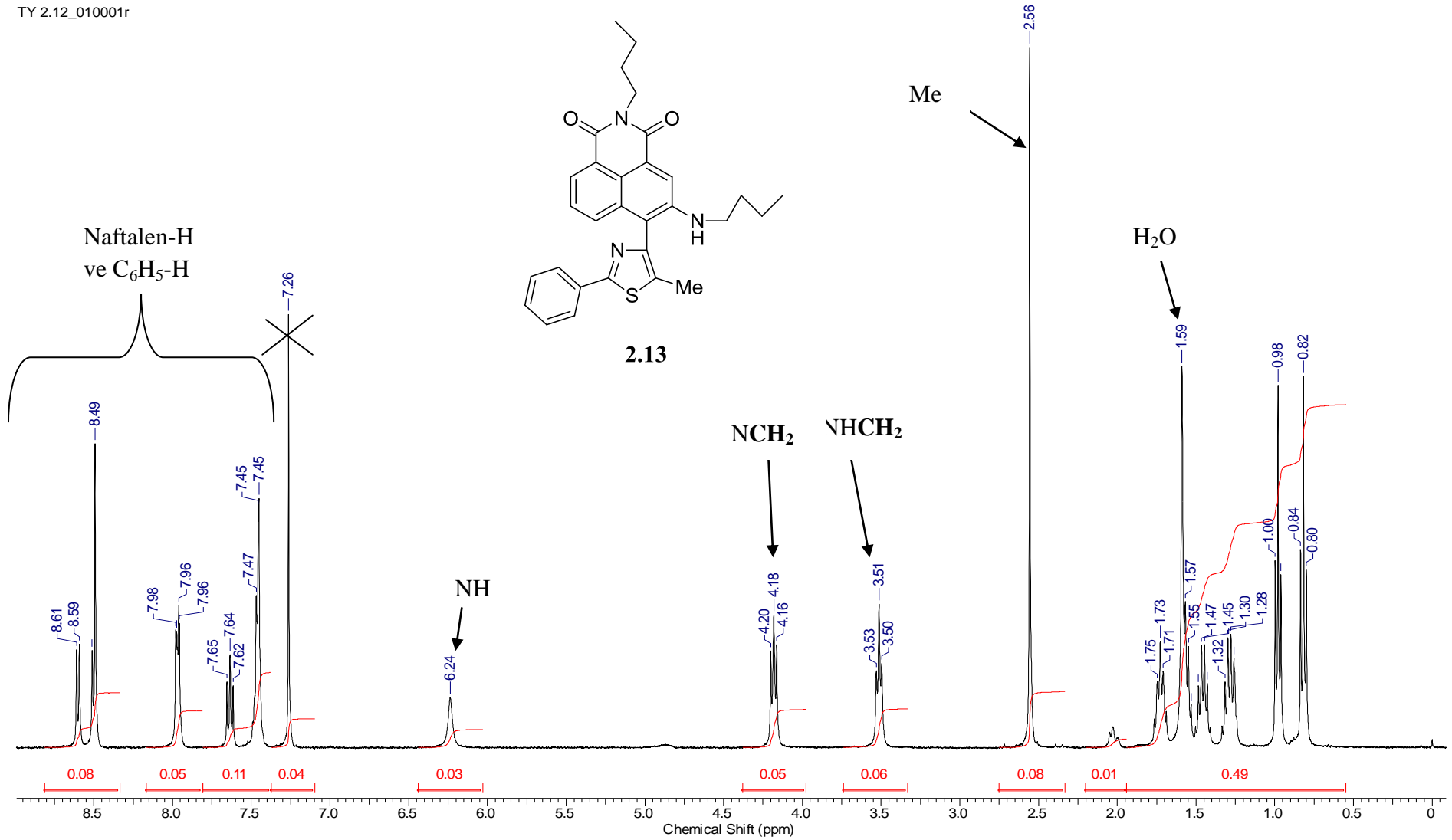


Ek A.4 2.8 ¹H-NMR Spektrumu.

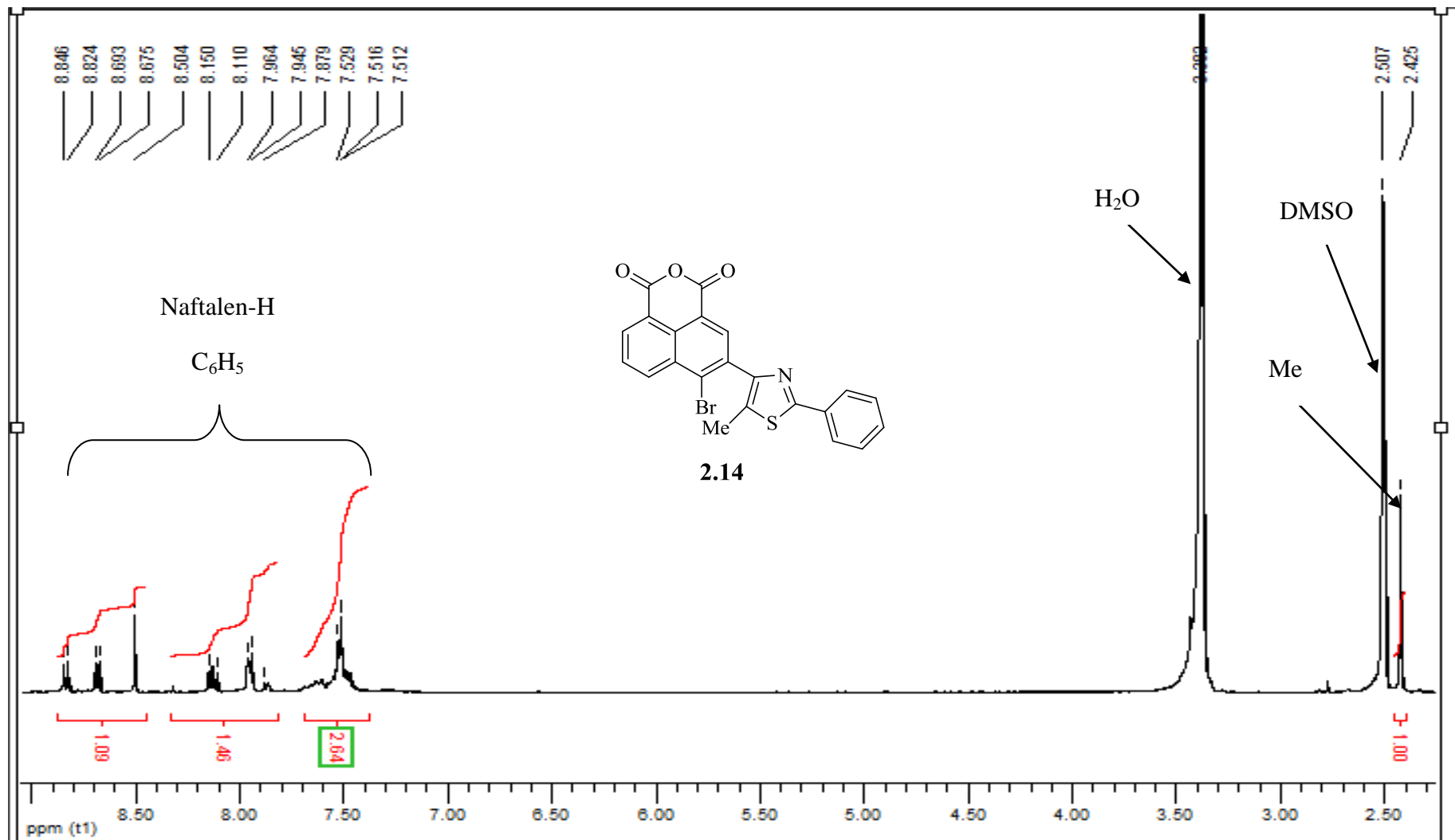


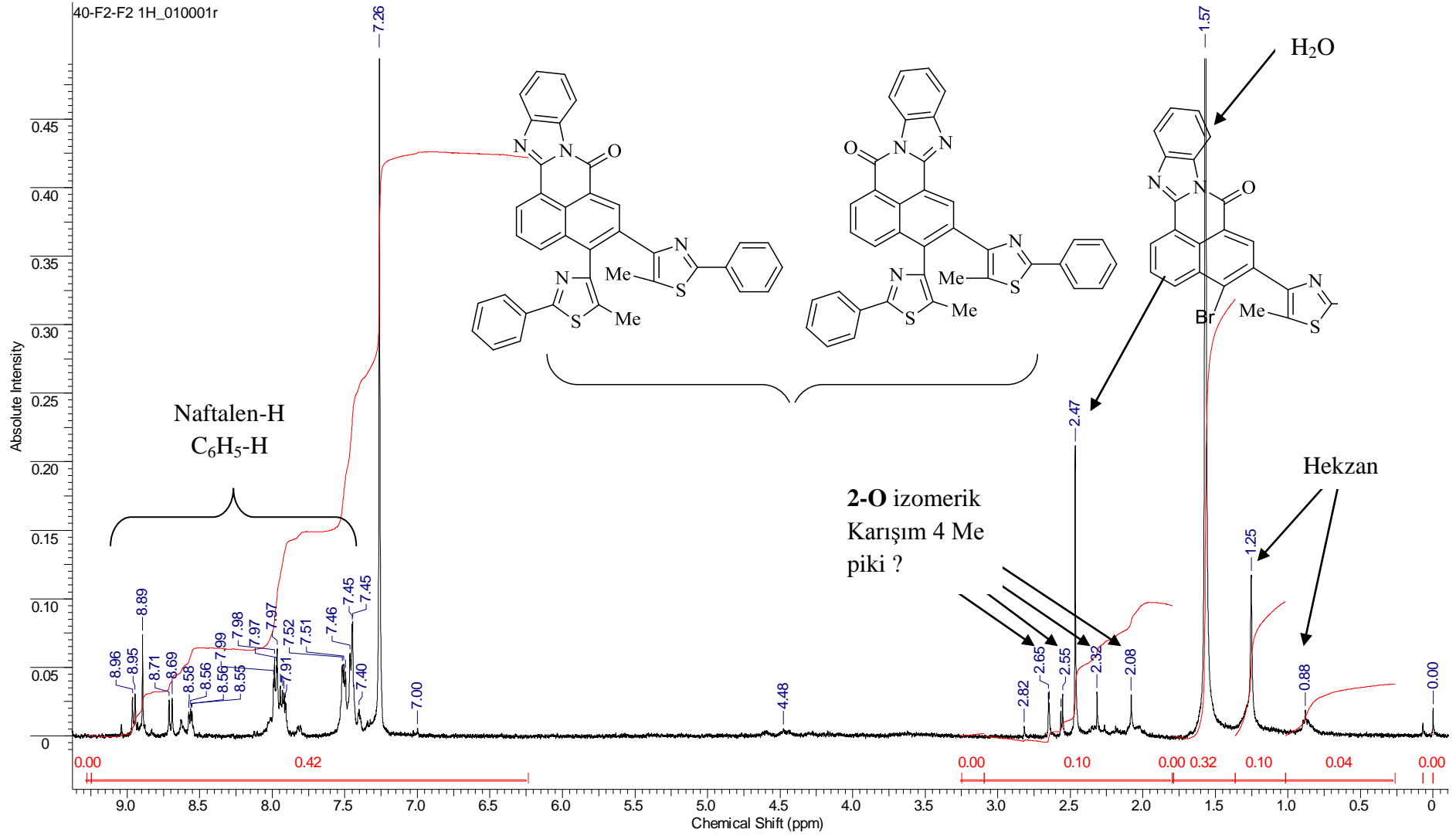
Ek A.5 2.10 ¹H-NMR Spektrumu.

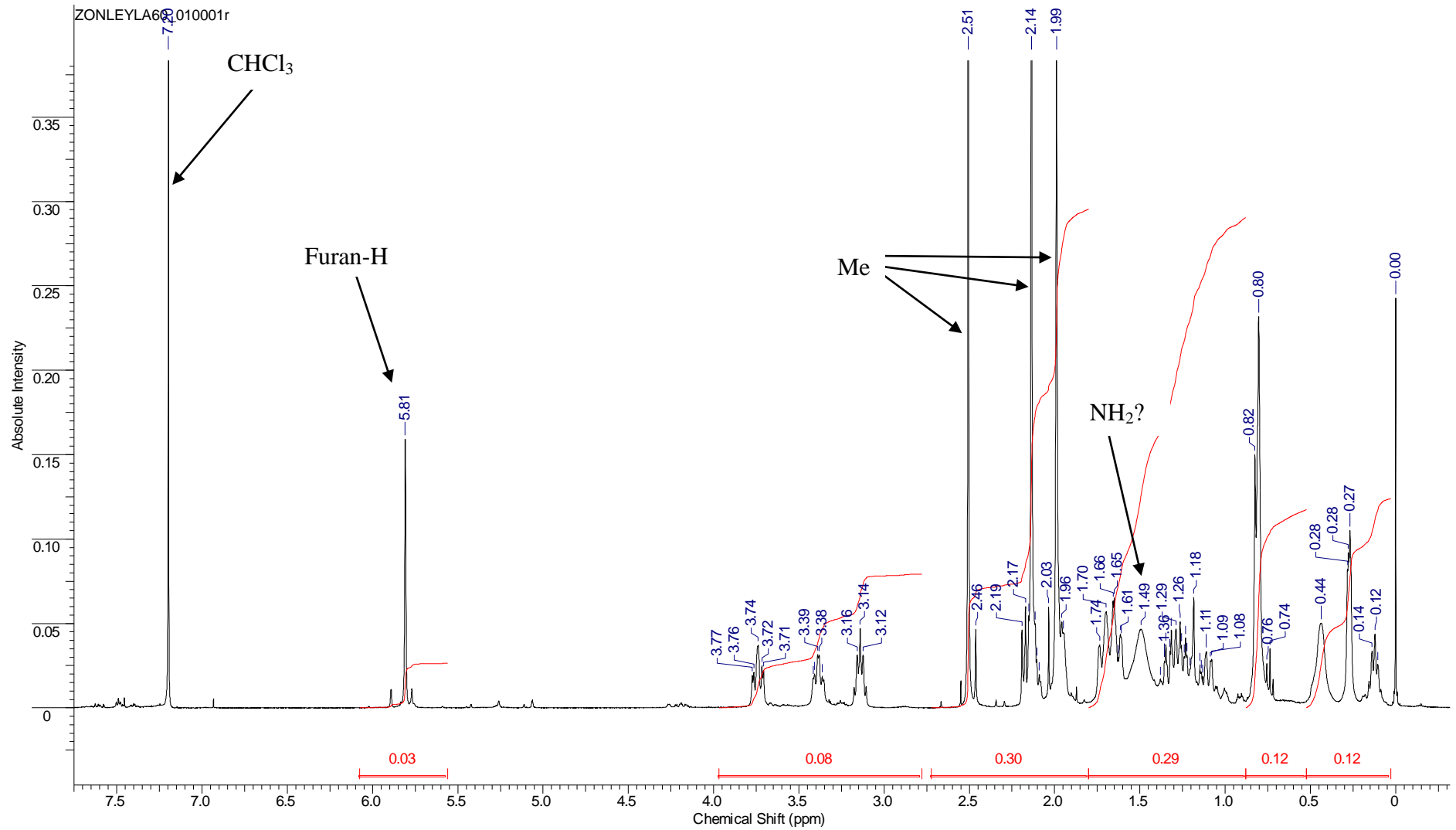
Ek A.6 1-O ¹H-NMR Spektrumu.

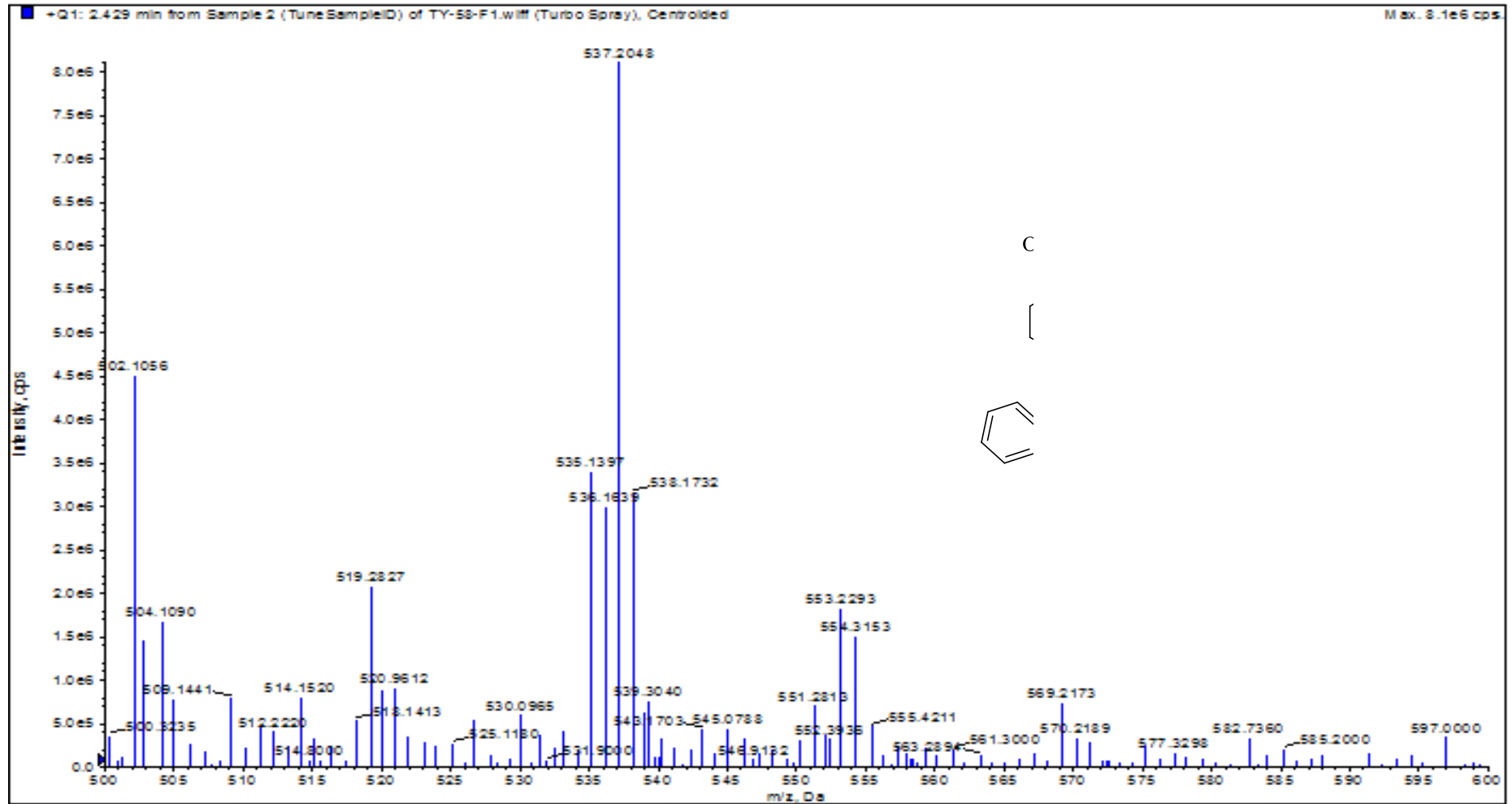


Ek A.7 2.13 ¹H-NMR Spektrumu.

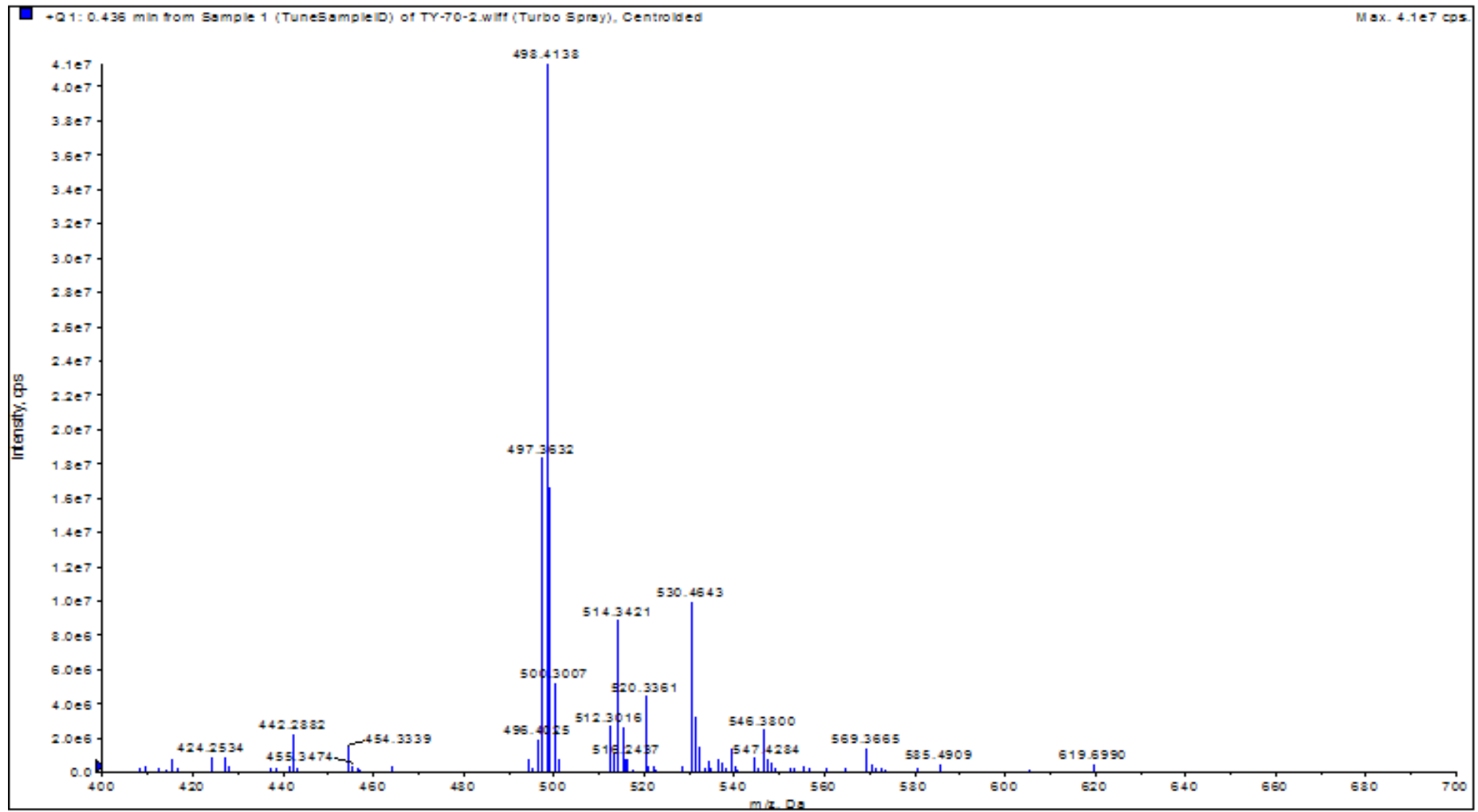
Ek A.8 **2.14** $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

Ek A.9 2-O ¹H-NMR Spektrumu.

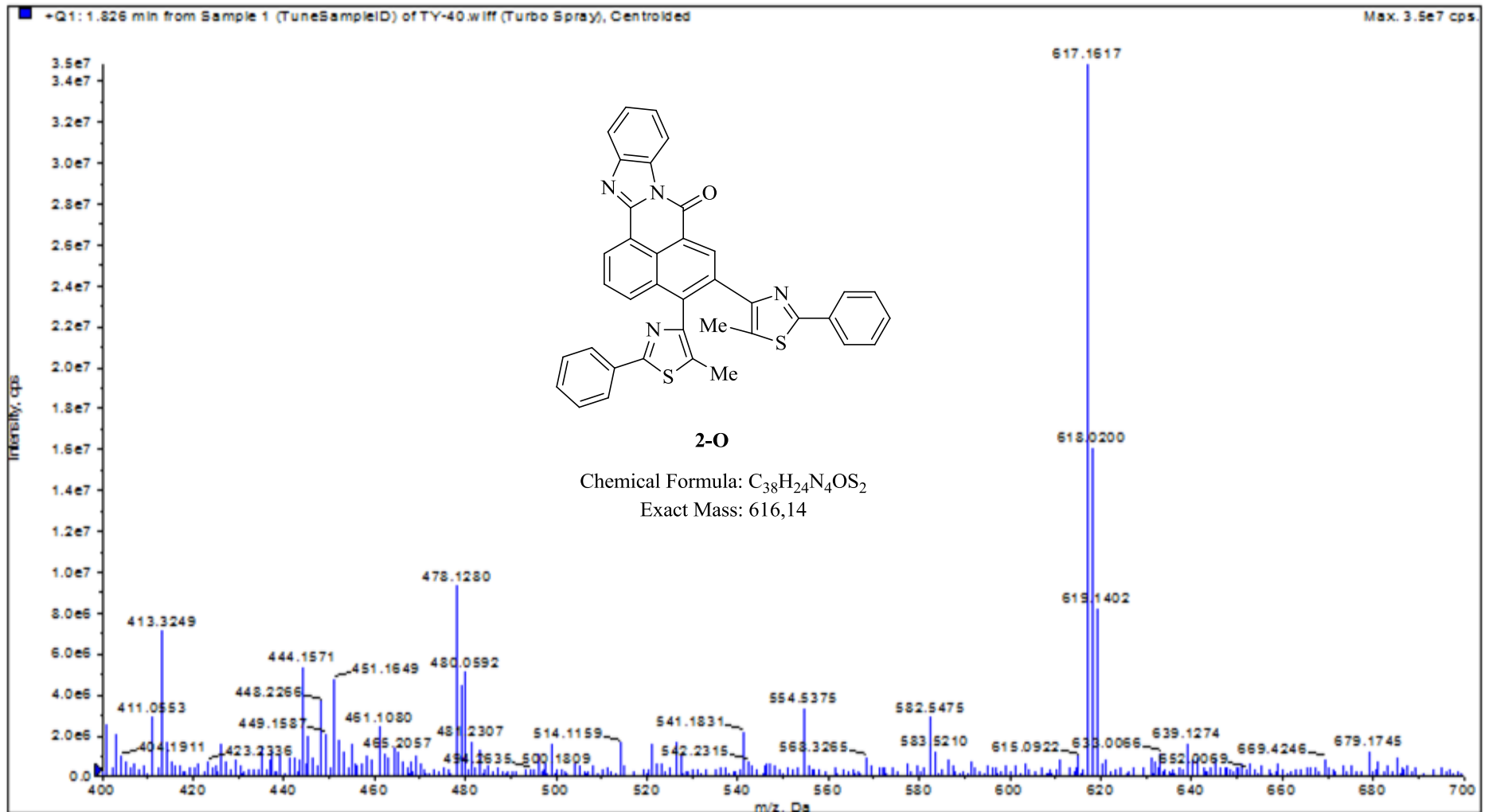
Ek A.10 4-O ¹H-NMR Spektrumu.



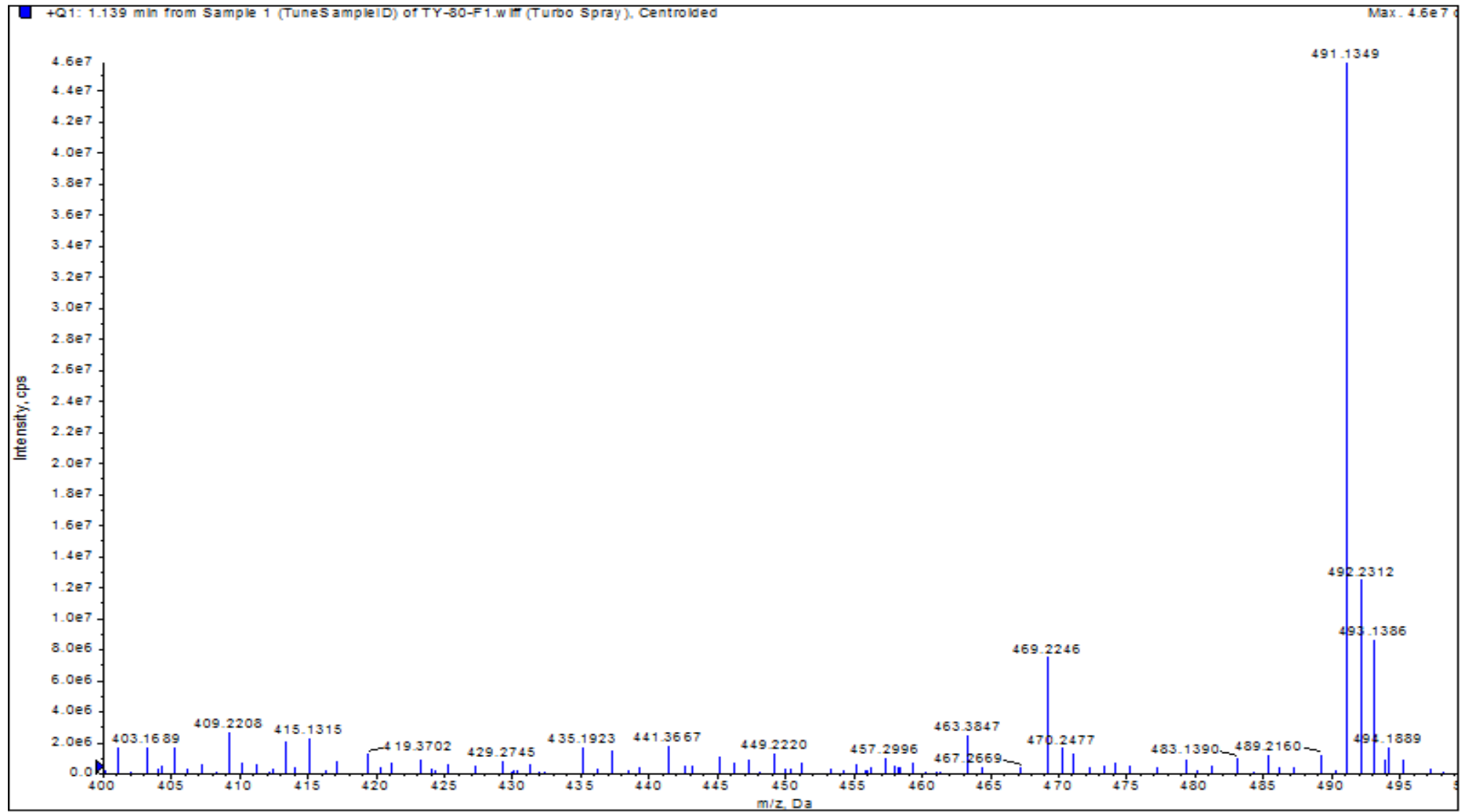
Ek A.11 1-O Kütle Spektrumu.



Ek A.12 2.13 Kütü Spektrumu.



Ek A.13 2-O Kütle Spektrumu.



Ek A.14 3-O Kütle Spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Tolga Yazan 1990 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2008 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazanarak üniversite öğrenimine başladı. 2012 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2012 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitime başladı ve 2014 yılında tamamladı. Halen aynı anabilim dalında doktora programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Seyrantepe Mahallesi Altınay Caddesi
Yazan Apartmanı Kat:3 No:40/6
34418 İSTANBUL

Tel : 0212 2796786
e-posta: tolgayazan90@gmail.com