



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

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ BİSARİL NAFTALİMİT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
FOTOKROMİK FLORESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA NARİN

MAYIS 2013

DÜZCE

KABUL VE ONAY BELGESİ

Mustafa NARİN tarafından hazırlanan Yeni Bisaril Naftalimit Bileşiklerinin Sentezi ve Fotokromik Floresans Özelliklerin İncelenmesi isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13.05.2013 tarih ve 2013/256 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye
(Tez Danışmanı)
Yrd. Doç. Dr. Ersin ORHAN
Düzce Üniversitesi

Üye
Prof. Dr. Mahmut KÖSE
Bülent Ecevit Üniversitesi

Üye
Yrd. Doç. Dr. Benan KILBAŞ
Düzce Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih : 27.05.2013 Pazartesi

ONAY

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Mustafa NARİN'in Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Prof. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

MAYIS 2013

MUSTAFA NARİN

Sevgili Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve bu tezin hazırlanmasında süresince gösterdiği her türlü destek ve yardımından dolayı çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ersin ORHAN'a en içten dileklerimle teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili Eşim Nejla NARİN'e çocuklarım Zeynep, Hamza'ya ve Ablam Ayla NARİN 'e teşekkür ederim.

Yaptığım bu çalışmada bilgi, fikir konusunda her türlü desteklerini gördüğüm, sayın Prof. Dr. Mahmut KÖSE'ye şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında bana destek olan hocalarım Yrd. Doç. Dr. Benan KILBAŞ, Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir ALLI' ya teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım esnasında laboratuvarlarının imkanlarından faydalanmamı sağlayan Düzce Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Doç. Dr. Sefa DURMUŞ ve Uzman Alparslan ATAHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK 111T490 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2012.05.HD.053 numaralı Hızlı Destek Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

Mayıs 2013

Mustafa NARİN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGELER LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
ÖZET	1
ABSTRACT.....	2
EXTENDED ABSTRACT	3
1. GİRİŞ	6
1.1. KROMİZM.....	7
1.1.1. Fototropizm.....	8
1.1.2. Heliokromizm	8
1.1.3. Tribokromizm	8
1.1.4. İyonokromizm	9
1.1.5. Kirokromizm ve Diastereoseçici Fotokromizm	9
1.1.6. Solvatokromizm	9
1.1.7. Halosolvatokromizm	10
1.1.8. Termokromizm	10
1.1.9. Elektrokromizm	11
1.2. FOTOKROMİZM	11
1.2.1. Fotokromizm Tarihine Kısa Bir Bakış	12
1.2.2. Genel Tanımlar ve Kavramlar	13
1.2.3. Çift Yollu Fotokromizm	13
1.2.4. Renklenebilme	14
1.2.5. Karasızlık(Bozunma)	15
1.2.6. Halkalaşma(Dönme)Sayısı	15
1.2.7. Halkalaşabilme	15

1.2.8. YarıÖmür($T_{1/2}$).....	15
1.2.9. Okunma Numarası	15
1.2.10. Organik Fotokromik Bileşiklerin Ailesi	16
1.3. ORGANİK FOTOKROMİZM İÇEREN KİMYASAL YÖNTEMLER	18
1.3.1. Fotokromik Bileşiklerde Fotokromizmin Mekanizması	18
1.4. MEKANİSTİK GÖRÜŞ	21
1.4.1. Fotokromik Bileşiklerin Kinetiği	21
1.5. UYGULAMA ALANLARI	22
1.5.1. Genel Uygulamalar	22
1.5.2. Aktinometre	22
1.6. FLORESANS SPEKTROSKOPİSİNİN TANIMI	23
1.6.1. Floresansı Etkileyen Yapılar	24
1.6.2. Yapısal Faktörler	24
1.6.3. Moleküler Bükülmezlik (Rijitlik)	25
1.6.4. Sıcaklık ve Viskozite	25
1.6.5. Çözücü	25
1.6.6. pH	26
1.6.7. Çözünmüş Oksijen Paramagnetikler ve Ağır Atomlar	26
1.6.8. Floresans Şiddeti İle Derişim Arasındaki İlişki	27
1.6.8. Floresans Yayma Yönü	29
1.7. FOTOKROMİK FLORESANS DİARİLETENLER	30
1.7.1. Floresans Fotoanahtarlama (Photoswitching).....	32
1.7.2. Metal Kompleks İle Gelen Emisyon	40
1.7.3. Floresans Rezonans Enerji Transferi (FRET).....	42
1.7.4. Tek Molekül Seviyesinde Fotokromizm	44
1.7.5. Elektriksel İletkenlik Olarak Fotoanahtarlama	46
1.7.6. Diariletelerde Moleküllüçü Manyetik Etkileşim(photoswitching)	47
1.7.7. Diariletlen Kullanarak Manyetik Fotoanahtarlama(photoswitching)....	48
1.7.8. Fotoanahtarlama Kullanarak Diariletlenlerin Dizilimi	49
1.7.9. Fotokromik Floresans Moleküllerin Oksidasyonu	50

1.7.10. Fotokromik Floresans Maddelerin Biyolojik Uygulamaları	51
2. MATERYAL VE YÖNTEM_	56
2.1. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ.....	57
2.1.1. 4-Bromo-3-Nitro-1,8-Naftalikanhidrit (2.1) Sentezi	57
2.1.2. 3-Amino-4-Bromo-1,8-Naftalikanhidrit Hidroklorikasit Tuzu (2.2) Sentezi	58
2.1.3. 4-Bromo-3-İyodo-1,8-Naftalikanhidrit (2.3) Sentezi	58
2.1.4. 4-Bromo-N-Bütil-3-İyodo-1,8-Naftalimit (2.4) Sentezi	59
2.1.5. 2-Feniltiyazol (2.5) Sentezi	59
2.1.6. 5-Metil-2-Feniltiyazol (2.6) Sentezi	60
2.1.7. 4-Bromo-5-Metil-2-Feniltiyazol (2.7) Sentezi	60
2.1.8. 5-Metil-2-Fenil-4-Tiyazolil Boronikasit (2.8)Sentezi	61
2.2. YENİ BİSARİL NAFTALİMİT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	61
2.2.1. 3-(2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.9) Sentezi	61
2.2.2. 3,4-Bis(2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-bütil-1,8-Naftalimit Sentezi (2.10)	62
2.2.3. 3-(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.11) Sentezi	63
2.2.4. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-bütil-1,8-Naftalimit (2.12)Sentezi ..	64
2.2.5. 3-(3,5-dimetil-4-pirazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.13) Sentezi	65
2.2.6. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.14)Sentezi	66
2.2.7. 3-(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-4-Bromo-1,8-Naftalimit (2.15)Sentezi	67
2.2.8. 3,4-Bis(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.16)Sentezi ..	68
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	69
3.1. KİMYASAL ANALİZLERE AİT BULGULAR VE İRDELEME_.....	69
3.1.1. 3-(2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.9) Yapısının Karakterizasyonu	69
3.1.2. 3,4-Bis(2 fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-bütil-1,8-Naftalimit (2.10) Bileşiğinin Sentezi ve Fotokromik Floresans Özelliklerinin İncelenmesi	70
3.1.3. 3-(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.11) Yapısının Karakterizasyonu	76

3.1.4. 3,4-Bis-(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.12)	
Bileşiminin Sentezi ve Fotokromik Floresans Özelliklerinin İncelenmesi	77
3.1.5. 3-(3,5-dimetil-4-pirazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.13)	
Yapısının Karakterizasyonu	80
3.1.6. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.14) Bileşiminin	
Sentezi ve Fotokromik Floresans Özelliklerinin İncelenmesi	81
3.1.7. 3-(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.15)	
Yapısının Karakterizasyonu	83
3.1.8. 3,4-Bis(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.16)	
Bileşiminin Sentezi ve Fotokromik Floresans Özelliklerinin İncelenmesi	84
3.1.9. Bisaril Naftalimit Bileşiklerinin Aynı Konsantrasyon ve	
Aynı Dalgaboyunda Emisyon Şiddetlerinin Karşılaştırılması	87
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	88
5. KAYNAKLAR.....	89
6. EKLER.....	98
EK-1. 4-Bromo-N-Bütil-3-İyodo-1,8-Naftalimit (2.1) ¹ H-NMR.....	99
EK-2. 5-Metil-2-Feniltiyazol (2.6) ¹ H-NMR Spektrumu	100
EK-3. 4-Bromo-5-Metil-2-Feniltiyazol (2.7) ¹ H-NMR Spektrumu	101
EK-4. 5-Metil-2-Fenil-4-Tiyazolilboronikasit (2.8) ¹ H-NMR spektrumu	102
EK-5. 3-(2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-4-Bromo-N-bütil-1,8-Naftalimit (2.9)	
¹ H-NMR.....	103
EK-6. 3,4-Bis (2 fenil-5-metil-4 tiyazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.10) ¹ H-NMR.	104
EK-7. 3-(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-4-Bromo-N-bütil-1,8-Naftalimit (2.11)	
¹ H-NMR	105
EK-8. 3,4-Bis (3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.12) ¹ H-NMR.	106
EK-9. 3-Amino-4-Bromo-1,8-Naftalikanhidrit Hidroklorikasit Tuzunun (2.2)	
¹³ C-NMR Spektrumu	107
EK-10. 4-Bromo-3-İyodo-1,8-Naftalikanhidrit (2.3) ¹³ C-NMR	108
EK-11. 5-Metil-2-Feniltiyazol (2.6) ¹³ C-NMR Spektrumu	109
EK-12. 4-Bromo-5-Metil-2-Feniltiyazol (2.7) ¹³ C-NMR Spektrumu	110
EK-13. 3,4-Bis (2 fenil-5-metil-4 tiyazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.10)	
¹³ C-NMR.....	111
EK-14. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.12) ¹³ C-NMR	112

EK-15. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütil-1,8-Naftalimit (2.14) ¹³ C-NMR ..	113
EK-16. 3,4-Bis(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.16)	
¹³ C-NMR	114
EK-17. 3-(2 fenil-5-metil-4-tiyazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8 Naftalimit (2.9) MS ..	115
EK-18. 3,4-bis(2 fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.10) MS.....	116
EK-19. 3-(3,5-dimetil-4-İzoksazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.11) MS	117
EK-20. 4-Bis(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.12) MS	118
EK-21. 3-(3,5-dimetil-4-pirazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.13) MS	119
EK-22. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.14) MS	120
EK-23. 3-(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.15) MS	121
EK-24. 3,4-Bis(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.16) MS	122
EK-25. 3-(2 fenil-5-metil-4-tiyazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8 Naftalimit (2.9) IR ...	123
EK-26. 3,4-Bis(2 fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.10) IR	124
EK-27. (3,5-dimetil-4-izoksazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.11) IR	125
EK-28. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.12) IR	126
EK-29. 3-(3,5-dimetil-4-pirazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.13) IR	127
EK-30. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.14) IR	128
EK-31. 3-(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-4-Bromo-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.15) IR ..	129
EK-32. 3,4-Bis(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-Bütil-1,8-Naftalimit (2.16) IR	130
ÖZGEÇMİŞ.....	131

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şema 1.1. Bazı tribokromik bileşiklerin genel formülleri	8
Şema 1.2. Kiral fotokromik özellik gösteren bir yapı	9
Şema 1.3. 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridino)fenoksit, (Betain)	10
Şema 1.4. 9,9-Bikanteniliden.....	10
Şekil 1.1. Fotokromizm sonucu oluşan farklı yapıların absorpsiyonları.....	13
Şema 1.5. Çift yöllü fotokromizm sergileyen bir bileşik.....	14
Şema 1.6. Spiropiranlar	16
Şema 1.7. Spirooxazinler.....	16
Şema 1.8. Kromenler.....	16
Şema 1.9. Fulgid ve fulgimidler.....	17
Şema 1.10. Diariletten ve Benzeri bileşikleri.....	17
Şema 1.11. Azo bileşikleri.....	17
Şema 1.12. Anil bileşikleri	17
Şema 1.13. Polisiklik kinonlar	18
Şema 1.14. Perimidinspirosikloheksadienonlar.....	18
Şema 1.15. Triarilmetanlar	18
Şekil 1.2. 1,3,5-Hekzatrienin bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı pi orbitalleri	19
Şekil 1.3. Temel haldeki ve Uyarılmış haldeki HOMO'larda uç orbitallerin halkalı yapı oluşturmak üzere örtüşmeleri	20
Şekil 1.4. Fotokromik ara ürün oluşumu	21
Şema 1.16. Kuvvetli floresans gösteren fluresin bileşiği	25
Şekil 1.5. Molekül üzerine düşen enerjinin dağılımı	28
Şema 1.17. Diarilettenler arasındaki Fotokromizm	30
Şema 1.18. Diarilettenlerin konformasyonları.....	31
Şema 1.19. Fotoanahtarlama gösteren diarilettenler	33
Şema 1.20. 4-formiltiyofen ile diariletenden oluşan fotoanahtarlama yapısı.....	33
Şema 1.21. Tri Diariletten 4 bileşiği Trifenilimidazol ile elde edilen fotoanahtarlama yapısı.....	34
Şema 1.22. Tetrafenilporfirin ile floresans gösteren diariletten 5 yapısı	36
Şema 1.23. Bis-(feniletinil)antrasen ile bis (diariletten) 6 yapısı	36

Şema 1.24. Tetraazaporfirinile diariletenden oluşan yapı.....	37
Şema 1.25. Diarileteler	37
Şema 1.26. Diarileteler üzerine sübtitüe olmuş antrasen yapısı.....	37
Şema 1.27. 1-{4-(5-metoksi-2-(2-piridil)tiyazolil)}-2-{3-(2-metilbenzo-[b]tiyofenil)} bileşiği.	38
Şema 1.28. 1,2-bis[6-(3,4-etilendioksitenil)-2-metil-1-benzotiyofen-3-il] perflorosiklopenten fotopolimerizasyonu.....	39
Şekil 1.6. Güvenlik ortamı için BTFTT içeren çok fonksiyonlu bir fotopolimer film üzerine kaydedilen bilgilerin belirlenmesi	39
Şema 1.29. İki piridil ile diarileteler düşey olarak rutenyum porfirinler ile koordinasyonu... ..	41
Şema 1.30. Diarileteler 12O ile 12C arasındaki fotokromizm	42
Şema 1.31. Lusifer Sarı bir floresans vericinin diarileteler fotokromik halkasına bağlı olduğu yapı.....	43
Şema 1.32. Bir antrasen diarileteler ve piridinyum içeren fotokromik yapı üçlüsü	44
Şema 1.33. Diarileteler 15 floresans bis (fenil etinil) antrasen adamantan köprülü fotokromik bileşik	44
Şekil 1.7. a) Floresans görüntüler, b) fotoanahtarlama moleküllerinin zamanla değişimi	46
Şema 1.34. Diarileteler bileşiğinin fotodenge durumu.....	47
Şema 1.35. Radikal sübtitüe diariletelerinin 17O açık halka izomeri , 17C. kapalı halka izomeri.....	48
Şema 1.36. Oligotiyofenler	49
Şekil 1.8. Fotokromik reaksiyon ve diariletelerinin şematik gösterimi	49
Şema 1.37. Bileşik 20 O oksidasyonu.....	50
Şekil 1.9. a) ve b) için Proteinlerin floresans etiketlemeleri ve. diarileteler türevleri fluorofor dan diarileteler halkasına gelen molekül içi enerji transferi yoluyla floresans dönüşüm göstermektedir ve c) ve d) UV ve görülebilir ışığa maruz kaldığında arileteler- fluorofor-etiketli ERK proteininin floresans spektral değişikliklerine ait absorpsiyon ve emisyonu spektrumu	53

Şekil 1.10. Şekil 1.10 (a). Diariletan kısmının her iki ucunda, hidrofilik(suyu seven) ve hidrofobik(suyu sevmeyen) zincirlerden oluşan amfifilik diariletan molekül göstermektedir. Bu molekül sulu çözeltide kararlı nanoyapıları oluşturur. (b) UV ışığı (365 nm) ile renksiz bir bileşik 23O bileşiği ışığa maruz kaldığında 640 nm'de absorpsiyon bandı	55
Şema 3.1. Bistienil Naftalikanhidrit bileşiğinin eldesi.....	69
Şekil 3.1. 2.10 bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda 400 nm dalgaboyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu.	71
Şekil 3.2. 2.10 bileşiğinin hekzan çözeltisi içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda 400 nm dalgaboyunda uyarılarak asetonun belli miktarlarda artırılmasıyla emisyon üzerine çözücü etkisine bağlı emisyon spektrumu	72
Şekil 3.3. 2.10 bileşiğinin hekzan içindeki (1×10^{-5} M) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365nm) alınmış UV-VIS Spektrumları.....	73
Şekil 3.4. 2.10 bileşiğinin etilasetat içindeki (1×10^{-5} M) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365nm) alınmış emisyon spektrumları.....	74
Şekil 3.5. a) Bileşik (2.10)'nun fotoreaksiyon öncesi HPLC sonuçları b) Bileşik (2.10)'nun 365 nm ışık ile fotoreaksiyon sonrası (30dk) PSS durumunda HPLC sonuçları %50 asetonitril, %50 H ₂ O akış hızı 0.7ml/dk'da dedektör dalgaboyu 320 nm (izobestik noktada).....	76
Şekil 3.6. 2.12 bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu	78
Şema 3.2. Fotokromik olmayan 2.12 bileşiğinin olası O- form ve C-formları.....	79
Şekil 3.7. 2.12 bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda hekzan ve aseton çözücülerindeki 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu	79
Şekil 3.8. 2.14 bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu	82
Şema 3.3. Fotokromik olmayan 2.14 bileşiğinin olası O- form ve C-formları	82
Şekil 3.9. 2.14 bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda hekzan ve aseton çözücülerindeki 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu	83

Şekil 3.10. 2.16 bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu	85
Şema 3.4. Fotokromik olmayan 2.16 bileşiğinin olası O- form ve C- formları.....	86
Şekil 3.11. 2.16 bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda hekzan ve aseton çözücülerindeki 400 nm dalgaboyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu.....	87
Şekil 3.12. 2.10 , 2.12 , 2.14 , 2.16 bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda etilasetat çözücüsündeki 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Diarileten türevlerinin biyolojik uygulamaları.....	52
Çizelge 2.2. (2.10 O-form) ve Onun halka kapanmış formu (2.10 C-form) değişik çözücüler içerisindeki UV-VIS absorpsiyon maksimumları ve molar absorpsiyon katsayıları.....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ar	:	Aril
^t Bu	:	tert-Bütil
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
⁰ C	:	Santigrat derece
cm ⁻¹	:	Dalga sayısı
d	:	Dublet
FL	:	Floresans
Et	:	Etil
H	:	Proton
off	:	Kapalı
hν	:	Elektromanyetik ışın
IR	:	Kızıl ötesi (İnfrared)
J	:	Eşleşme sabiti
M	:	Molar (mol.dm ⁻³)
m	:	Multiplet
Me	:	Metil
nm	:	nanometre
Ph	:	Fenil
q	:	Kuartet
t	:	Triplet
s	:	Singlet
UV	:	Ultraviyole
VIS	:	Görünür (Visible)
<i>p</i>	:	Para pozisyonu
Δ	:	Isı
δ	:	Kimyasal kayma
ε	:	Molar absorpsiyon katsayısı
λ	:	Dalgaboyu
¹³ C NMR	:	¹³ Karbon nükleer magnetik rezonans
EtOH	:	Etanol
¹ H NMR	:	Proton nükleer magnetik rezonans
HOMO	:	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital

LUMO	:	En düşük enerjili boş moleküler orbital
Max.	:	Maksimum
On	:	Açık
O-Form	:	Halka açık
C-Form	:	Halkalaşmış
THF	:	Tetrahidrofuran
Sa	:	saat
Dk	:	dakika

ÖZET

YENİ BİSARİL NAFTALİMİT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK FLORESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa NARİN
Düzce Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ersin ORHAN
Mayıs 2013, 131 sayfa

Bu çalışmanın amacı ışık ile dönüşüm gösterebilen yeni fotokromik floresans bileşikler sentezlemektir. 4-Bromo-N-butil-3-iodo-1,8-naftalimit'den çıkarak dört yeni bileşik: 3,4-Bis(2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-butil-1,8-naftalimit **2.10**, 3,4-bis(3,5-dimetil-4-isoksazolil)-N-butil-1,8-naftalimit **2.12**, 3,4-bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-butil-1,8-naftalimit **2.14** ve 3,4-bis(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-butil-1,8-naftalimit **2.16**, aril boronik asit ve aril boronik asit esterlerinin iki basamaklı Suzuki eşleşme reaksiyonları ile sentezlendi ve onların fotokromik flüoresans özellikleri araştırıldı. Sentezlenen bütün bisaril naftalimitler, naftalimit grubu nedeniyle, flüoresans olmalarına rağmen, onlar arasında sadece fotokrom **2.10** fotokromizm sergiledi. Fotokrom **2.10** ultraviyole ışığına maruz bırakıldığında, halka kapanmış forma **2.10 C** dönüşmesi nedeniyle, soluk sarı renkten mavi-yeşil renge dönüştü, halka kapanmış form görünür ışığa maruz bırakıldığında tekrar halka açık formuna **2.10** dönüştü. **2.10**'nun (O formundan C formuna ait fotoreaksiyonunun) dönüşüm oranı ve kuantum verimi de belirlendi.

İlave olarak, **2.10**'nun floresans özelliğine çözücü polaritesinin etkisi de araştırıldı. Çözücü polaritenin artırılması floresans emisyonlarına ait dalga boylarının kırmızıya kaymasına (daha uzun dalga boylarına) neden oldu.

Anahtar sözcükler: Fotokromizm, Floresans, Naftalimit, Çözücü etkisi

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NOVEL BISARYL NAPHTHALIMIDE COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCHROMIC FLUORESCENCE PROPERTIES

Mustafa NARİN

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ersin ORHAN

May 2013, 131 pages

The objective of the research was to synthesise new photo switchable photochromic fluorescence compounds. Starting from 4-bromo-N-butyl-3-iodo-1,8-naphthalimide four new compound: 3,4-Bis(2-phenyl-5-methyl-4-thiazolyl)-N-butyl-1,8-naphthalimide **2.10**, 3,4-Bis(3,5-dimethyl-4-isoxazolyl)-N-butyl-1,8-naphthalimide **2.12**, 3,4-Bis(3,5-dimethyl-4-pyrazolyl)-N-butyl-1,8-naphthalimide **2.14** and 3,4-Bis(1,3,5-trimethyl-4-pyrazolyl)-N-butyl-1,8-naphthalimide **2.16** were prepared via two step Suzuki coupling reaction of aryl boronic acid and esters, and their photochromic fluorescence properties were investigated. Although all prepared bisaryl naphthlimides were fluorescence due to the naphthlimide moiety, among them only photochrome **2.10** displayed photochromism. On exposure to ultraviolet light, the photochrome **2.10** showed a pale yellow to blue-green colour change due to the formation of ring closed form **2.10 C**, which reversed to the ring opened form **2.10** on exposure to visible light. Conversion ratio and quantum efficiency (from O to C form) for **2.10** were also determined.

Additionally, a solvent effect on the fluorescence properties of **2.10** was investigated. Increase of solvent polarity results in a red shift (to longer wavelengths) of the fluorescence emissions.

Keywords: Photochromism, Fluorescence, Naphthalimide, Solvent effect

EXTENDED ABSTRACT

SYNTHESIS OF NOVEL BISARYL NAPHTHALIMIDE COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCHROMIC-FLUORESCENCE PROPERTIES

Mustafa NARİN

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ersin ORHAN

May 2013, 131 pages

1. INTRODUCTION:

Photochromism is defined as a reversible change in colour of a chemical species upon irradiation with the appropriate wavelength of light. The colour change is caused by a reversible isomerisation of the molecule [73]. Organic photochromic molecules have raised considerable interest owing to their potential applications to optical memory and molecular systems; diarylethene is one of the most promising organic photochromic molecules because of its high fatigue resistance and thermal stability [74]. Photochromic compounds reversibly change not only the absorption spectra but also their geometrical and electronic structures. The molecule structure changes induce physical property changes of the molecules such as fluorescence, refractive index, polarizability, electrical conductivity and magnetism [17]. In particular fluorescent modulation associated with isomerization of diarylethenes is regarded as a promising means to achieve nondestructive readouts and security recordings [67]. So our aim is to synthesize a number of new diarylethenes type photochromic fluorescence compounds that contains bisaryl naphthalimide moieties.

2. MATERIAL AND METHODS:

Some parts of solvent were of analytical grade and purified by distillation before use. Other reagents were used as received without further purification. Some part of studies of naphthalimide derivatives were performed under argon using standart schlenk techniques and dry solvents. All chemicals were purchased from Merck, Acros Organics, ABCR and Aldich Chemical Company. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on Bruker 400 MHz

spectrometers for samples in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ or CDCl_3 . The signals are expressed as parts per million down fields from tetramethylsilane, used as an internal standard (δ value). Splitting patterns are indicated as s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; m, multiplet. FT-IR spectra were measured using a SHIMADZU FT-IR spectrometer. Luminescence spectra were measured on a SHIMADZU RF-5301PC fluorescence spectrophotometer. UV-Vis spectra were recorded on a T80+ UV-VIS spectrophotometer. Melting points were measured in open capillary tubes with an Thermo Scientific 9200 melting point apparatus and are not corrected. Solvents were dried over anhydrous sodium sulphate. Flash column chromatographic separation was carried out on Merck Kieselgel 60 (230-400 mesh) using ethyl acetate and hexane as the eluent. Analytical thin-layer chromatography was performed on Merck pre-coated silica gel 60 F-254, 0.25-mm thick TLC plates.

Bisaryl naphthalimide derivatives were synthesized from the Suzuki coupling reaction of 4-bromo-N-butyl-3-iodo-1,8-naphthalimide and heteroaryl boronic acid or heteroaryl boronic acid pinacol ester.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS:

In this work 4-bromo-N-butyl-3-iodo-1,8-naphthalimide and thiazole group containing aryl boronic acid were prepared via a multi step reaction with the procedure reported by the group of the authors [42].

3,4-Bisaryl-N-butyl-1,8-naphthalimides were synthesized from the two steps Suzuki coupling reaction of 4-bromo-N-butyl-3-iodo-1,8-naphthalimide and aryl boronic acid or pinacol ester of aryl boronic acid in good yield.

Irradiation of bisthiazole group containing N-butyl-1,8-naphthalimide **2.10** in ethyl acetate with 365 nm light caused a pale yellow to vivid blue-green colour change, due to the formation of close form. The coloured form (at pss) returned to the initial pale yellow solution of **2.10** upon exposure to visible light (530 nm). Ring closure and ring opening with appropriate wavelength of light is a common behaviour of most organic photochromic systems. Also this compound showed a good level fluorescence property.

Other synthesized 3,4-bisaryl-N-butyl-1,8-naphthalimides (**2.12**, **2.14**, and **2.16**) were not photochromic. On the other hand, all the prepared 3,4-bisaryl-N-butyl-1,8-naphthalimides (**2.10**, **2.12**, **2.14**, and **2.16**) displayed certain amount of fluorescence properties.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK:

Starting compound '4-bromo-N-butyl-3-iodo-1,8-naphthalimide' was prepared from 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride with multi steps reactions.

From 4-bromo-N-butyl-3-iodo-1,8-naphthalimide two symmetrical isoxazole, thiazole and pyrazole group containing N-butyl-1,8-naphthalimides were prepared by Suzuki coupling reaction. Among them, only thiazole group containing N-butyl-1,8-naphthalimides **2.10** displayed photochromism. Detailed photochromic and fluorescence property of **2.10** was investigated.

1.GİRİŞ

Fotokromik bileşikler fotoreaksiyon tiplerine göre birçok gruba ayrılabilirler. Üzerinde en çok çalışılan fotokromik seriler fulgideler, spiropiranlar ve diariletlenlerdir. Bunlar arasında diariletlenler yorulmaya karşı dirençleri ve üstün termal kararlılıkları nedeniyle birçok endüstriyel uygulama için en fazla gelecek vaat eden bileşiklerdir.

Floresans olmayan fotokromik diariltlenler üzerinde gerek sentez gerekse de fotokromik özelliklerinin değişik ortamlarda incelenmesi bakımından birçok çalışma mevcuttur. Fotokromik floresans diariletlenler, moleküler anahtar ve optik hafıza sistemleri, optik-elektronik araçların geliştirilmesi gibi olası kullanım alanları nedeniyle son yıllarda oldukça dikkat çekmiştir. [1-8]

Bu çalışmanın amaçları:

Fotokromik floresans diariletlenlerin endüstriyel uygulama alanı bulabilmesi için yorulmaya karşı dirençleri, termal kararlılıkları, yüksek kuantum verimleri(hem fotokromik hemde floresans davranışları için) v.b gibi birçok önemli özelliğe sahip olması gerekir.

Endüstriyel uygulamaları için gerekli bütün özelliklere sahip mükemmel fotokromik floresans bileşikler sentezlemek zordur. Bileşiklerin ayrıntılı fotokromik ve aynı zamanda floresans özelliklerini sentezlemeden önce öngörmek neredeyse imkansızdır. Bu floresans özelliği sergileyebilecek yeni fotokromik bileşikler sentezlemek oldukça önemlidir.

Diğer taraftan fotokromik floresans diariletlenler üzerinde araştırmalar oldukça sınırlıdır. Fotokromik floresans diariletlenlerin uygulama alanı bulabilmesi için birçok önemli kriteri karşılaması gerekmektedir. Moleküle ait bu kriterler şöyle sıralanabilir. Fotokromik özelliklerine ait kriterler: halka açılma ve kapanma tepkimelerine ilişkin kuantum verileri, halka açılma ve kapanma tepkimelerinin moleküler yapının bozunmadan defalarca tekrarlanabilirliği, buna kısaca yorulmaya karşı direnç denilmektedir. Halka açık ve kapalı formlarının termal kararlılıkları normal sıcaklıklarda bozunmamalıdır v.b sayılabilir. Buna ilaveten ilgili moleküllerin floresans özelliklerine ait kriterlerde mevcuttur.

Floresans özellikleri ile ilgili kriterlerde ise kuşkusuz en önemli özelliklerin başında floresans kuantum verimlerinin yüksek olması gelir. Fotokromik floresans moleküllerde halka açık ve kapalı formlarının her ikisinin de floresans özellikleri ölçülmekte ve bazı durumlarda halka

açık form daha çok floresans gösterirken bazı durumlarda ise halka kapalı form daha güçlü floresans özellik sergilediği bilinmektedir. Burada önemli olan fotokromik molekülün halka açık veya kapalı form arasındaki floresans özellik bakımından kayda değer bir fark olmasıdır.

Yukarıda bahsedilen gerek fotokromik gerekse de floresans özelliklerinin bir önemli noktası da kuşkusuz halka açık ve kapalı formlarının absorpsiyon bantlarıdır. Halka açık formlar fotokromik bileşiklerde daha çok UV ışığına duyarlı iken halka kapalı formlar (genelde renklidirler) görünür bölgedeki ışığa duyarlıdır. Halka açık ve kapalı formlar arasındaki maksimum dalgaboyu farkı büyük olması da önemlidir. Benzer şekilde floresans özellikleri bakımından da molekülün absorpsiyon dalgaboyu ile emisyon dalga boyları değerleri bir çok uygulama alanı için önem arz eder. Kısaca ideal özelliklerde fotokromik floresans diatril etenleri sentezlemek zor iştir ve çoğu zaman bahsedilen tüm özellikleri öngörmek mümkün değildir. Floresans özellik seçilebilecek değişik yapılarda fotokromik bileşik sentezlemek önemlidir.

Bu çalışma dört bölümden oluşmakta olup, şu şekilde özetlenebilir;

Çalışmanın birinci kısmı olan “Giriş” bölümünde, çalışmanın amaçları ortaya konularak çalışma kapsamındaki çeşitli konular ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Ayrıca çalışma ile ilgili ulusal ve uluslararası ölçekte literatür irdelemesi yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmını “Materyal ve Yöntem” bölümü oluşturmaktadır. Bu bölümde çalışmanın tüm aşamalarında kullanılan materyaller tanımlanmıştır. Ayrıca çalışma kapsamında yararlanılan yöntemler hakkında ayrıntılı bilgiler verilmiştir.

Üçüncü kısım olan “Bulgular ve Tartışma” bölümünde ise, çalışma kapsamında yapılan kimyasal sentez ve analizler değerlendirilmiştir.

Çalışmanın son kısmında ise “Sonuç ve Öneriler” bölümü oluşturmaktadır. Bu bölümde çalışmadan elde edilen sonuçlar ve sonuçlara dayalı çeşitli öneriler ortaya konmuştur.

1.1. KROMİZM

Kromizm sonek olarak rengin tersinir değişimi ve molekül değişimi ile diğer fiziksel özelliklerin tersinir değişimi anlamına gelir. Kromizm uyarıcının bazı formlarının sebep olduğu bir metotla maddenin renginde tersinir bir değişiklik gösterir.

İnorganik ve organik bileşikler, iletken polimerler ve birçok farklı mekanizmadan kaynaklanan özellikler içeren bir çok madde kromiktir [9]. Literatürlerde birçok kromizm türü vardır. Bu çalışmamızda en önemli türleri hakkında bilgi verilecektir.

1.1.1. Fototropizm

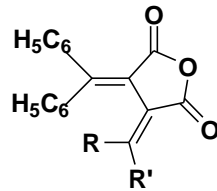
Fototropizm, bitkilerde gözlenir, bir ışığın sebep olduğu büyümede direkt ışığa doğru yönelme veya ışıktan uzağa (ışiksız ortama) yönelme olarak tanımlanır[9].

1.1.2. Heliokromizm

Heliokromizm Heller tarafından tanımlanmıştır. Heliokromik bileşikler yakın UV ışınımı ile renklenmede yüksek bir etkiye sahiptir. Görünür ışık ile renk açılmasında düşük bir etkiye sahiptir ama belirli sıcaklıklarda termal renk değişimi (renk kaybolması) için ılımlı bir etkiye sahiptir. Bu bileşikler doğrudan güneş ışığı ile (filtresiz) temasında aktiftirler. Güneş ışığının yansıdığı durumlarda (gölgede) aktif değildirler. Bu yüzden bu bileşikler güneş lensleri yapımında kullanılmak için uygun özellikler sergilerler ve kullanılırlar[9].

1.1.3. Tribokromizm

Tribokromizm, kristallerin mekanik parçalanması sonucu renkte oluşan büyük değişikliktir. Ancak oluşan renk değişikliği, parçalanmış kristaller karanlıkta bekletilir veya bir organik çözücüde çözünseler bile orijinal rengine dönmez. Parçalanmadan önceki kristaller çok kararlı durumdadır[9].



R,R': Alkil veya Sikloalkil

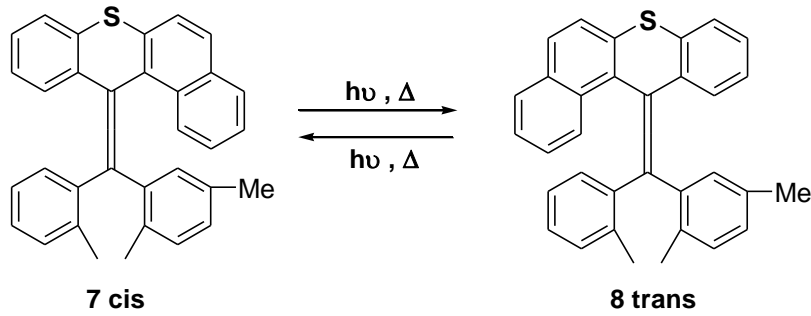
Şema 1.1. Bazı tribokromik bileşiklerin genel formülü

1.1.4. İyonokromizm

İyonokromizm, çözeltilerde iyonların artması sonucunda renkte meydana gelen tersinir değişimdir. Fotokromizmde eklenen iyonlarla bir değişiklik olur ve iletkenlikte bir değişim başlar. İyonokromizm, fotokromizm tarafı boyunca meydana gelmişse, uyarılmış ve temel hal iyonokromik özellik gösterebilir [9,10].

1.1.5. Kirokromizm ve Diastereoseçici Fotokromizm (Diastereofotokromizm)

Kirokromizm, bir fotokromik bileşiğin iki farklı kiral diastereomeri arasında polarize ışığın etkisiyle bir düzlemde dönmesindeki tersinir değişikliktir. Diastereoseçici fotokromizm, iki diastereomer arasında absorpsiyon spektrumundaki ışığın neden olduğu tersinir değişikliktir. Diastereomer ışık etkisinde kalarak kendine özgü dalgaboylu ışık ile etkileşmesi sonucu seçilebilir[9-10].



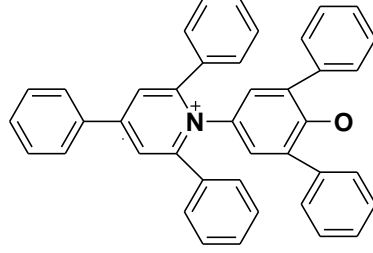
Şema 1.2. Kiral fotokromik özellik gösteren bir yapı [9-10]

1.1.6. Solvatokromizm

Solvatokromizm, çözücülerin neden olduğu, kimyasal bir yapının elektronik spektroskopik özelliklerindeki (absorpsiyon, emisyon) tersinir değişimdir. Bu değişiklik çoğu kez çözelti çözücülerinin polaritelerindeki değişikliklerden kaynaklanır. Bu durum solvatokromik bileşiklerin yük transfer mekanizmalarını etkiler ve renk değişimine neden olur. Poli(3-alkiltiyofen)'ler solvatokromik olarak bilinirler. Çözücünün artan polaritesinin polimerlerin rengindeki etkisi, benzer polimerin ısı azalması ile verdiği etkiye çok benzerdir, absorpsiyon spektrumu kırmızıya kaymıştır [9-10]

1.1.7. Halosolvatokromizm

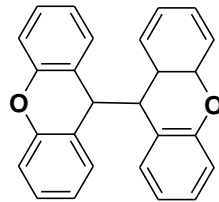
Halosolvatokromizm, kromoforun yapısında bir değişiklik olmaksızın, iyonik kuvvetteki tersinir değişiklikle renkte meydana gelen tersinir değişikliklerdir. Kromoforun kimyasal bir değişikliği olmaksızın, iyonik dayanıklılığının artması renkliliğe neden olur. Bir halosolvatokromik bileşik olan, 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridino)fenoksit (Betain), halosolvatokromik boyalara bir örnektir[9-10].



Şema 1.3. 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridino)fenoksit, (Betain) [9-10]

1.1.8. Termokromizm

Termokromizm bir maddede ısı farkının neden olduğu tersinir renk değişikliğidir. Maddelerin geniş bir kısmı örneğin; organik, inorganik, organometalik ve makromoleküler sistemler (politiyofenler) veya supramoleküler sistemler (sıvı kristaller) bu olayı sergilerler. Spiroheterohalkalılar (spiropiranlar, spirooxazinler), schiff bazlar, biantronlar, poli(3-alkiltiyofen), 1,4-difenil-1,3-butadien'in zirkonosan kompleksi ve kobalt hekzasiyanoferrate termokromik organik bileşikler olarak bilinir. Isıtma, polimerlerin görünüşünde değişime neden olur. Bu durum polimer yapısında konformasyonel değişiklikten kaynaklanır. Polimerin yapısındaki bağın açılmasındaki bir değişiklik buna sebep olur. Termokromik özellik gösteren yapıların ticari önemi büyüktür, çünkü ısı değişikliği ile görsel işaret verirler. 9,9'-Bikanteniliden tipik bir termokromik moleküldür.



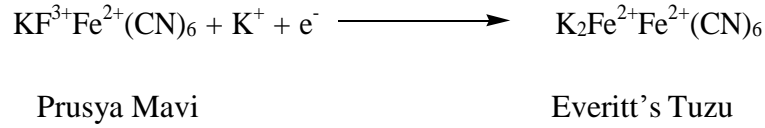
Şema 1.4. 9,9'-bikanteniliden

Bu bileşik sıvı azot 90 K sıcaklığında, renksiz iken oda sıcaklığında, 298 K, sarı-yeşil renk tonunda ve 592 K sıcaklıkta eridiğinde koyu-mavi renktedir[9-11].

1.1.9. Elektrokromizm

Elektrokromizm, elektrokimyasal reaksiyonlar (yükseltgenme-indirgenme)'ın neden olduğu iki yapı arasındaki, A ve B, absorpsiyon spektrumunun tersinir değişimidir. Bu kromizm çeşidi, kromizmin en önemli ticari kullanım alanını oluşturur. Elektrokromik maddeler 1968 yılından beri üç sınıfı bilinmektedir. Bunlar, metal oksit filmleri, moleküler boyalar ve polimer davranışında olanlardır. Bu sistemlerin bazıları tamamen çözelti (sulu) halinde iken, bazı elektrokromlar çözelti katı halde ve çoğu elektrokromlar da tamamen katı sistemlerdir. Bu sistemlerin potansiyel kullanımları, akıllı yansıtıcılarda ve pencerelerde, aktif optik filtrelerde, ışık gösterimlerinde ve bilgisayar veri depolamalarını içerir [9-10].

Elektrokromik metal sistemlerin bilinen en sağlam bileşiği Prusya mavisidir. Bu hazır bulunan alkali metal iyonlarının varlığında beyaz Everitt's tuzuna indirgenebilir.



1.2. FOTOKROMİZM

Fotokromizm kısaca rengin ışığa duyarlı (UV) tersinir değişimi olarak tanımlanabilir. Fotokromizm ismi bir çok insan tarafından bilinmeye başlanmıştır. Çünkü insanlar güneş ışığı altında koyulaşan ve gözü zararlı ışınlara karşı koruyan, gölgede de (güneş ışığı etkisi kalkınca) normal, renksiz yapıya geri dönen fotokromik camlı gözlükleri günlük hayatlarında kullanmaktadırlar. İlk ticari camlar inorganik tuzlardan (özellikle gümüş) hazırlanmış cam lensler olmuştur. Son yıllarda organik fotokromik lensler dünya pazarlarında önemli bir paya sahip olmuştur. Bazı kimyasal özellikler tersinir fotokromik reaksiyonların etkisi altında, değişken optik geçişlerin varlığında oluşur ve tersinir fiziksel bir görünüm içerirler.

Örneğin optik hafızalar ve optik değişkenler, değişken elektriksel akım, membranlar arası iyon transferi vb. Organik fotokromik bileşikler sık sık polimerlerin, sıvı kristalinlerin veya diğer matrikslerin yapısını içerirler.

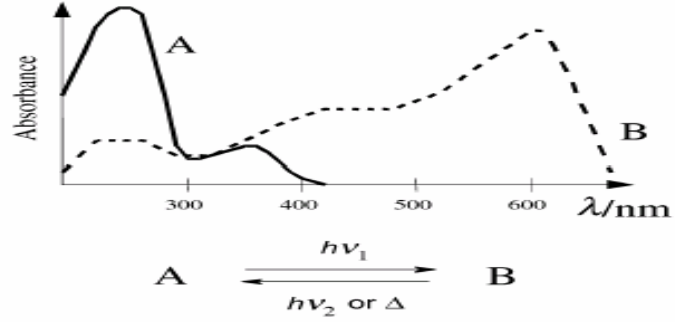
1.2.1. Fotokromizm Tarihine Kısa Bir Bakış

Güneş ışığı altında tetrasen'in turuncu renkli çözeltisinin beyazlamasını ve karanlıkta rengin değişimini 1867 yılında Fritzsche yazmıştır. Meer, katı fazda dinitroetan'ın potasyum tuzunun renginin değiştiğini bulmuştur (karanlıkta sarı, gün ışığında kırmızı). Diğer bir örnek de Phipson tarafından yayınlanmıştır. Phipson boyalı bir posta kutusunun bütün gün siyah ve bütün gece de beyaz görüldüğünü kaydetmiştir (çinko pigmentler yüzünden). 1899'da Markwald, katı fazda 2,3,4,4- tetrakloronaftalen-1(4H)-one(β -TCDHN)'in renginin tersinir değişikliğini çalışmıştır [9-11], Kusursuz bir fiziksel olay olduğunu düşünmüş ve fototropi olarak isimlendirmiştir. O zamanlarda kullanılmasına karşın bu terim zamanımızda kullanılmamaktadır.

Fotokromizm ile ilgili merak 1940'lı yıllara kadar giderilemedi. 1940-1960 yılları arasındaki periyotta mekanistik ve sentetik çalışmalarda bir artma göstermiştir. Bu çalışmalara özellikle Fischer ve Hirshberg'in araştırma grupları öncülük etmiştir [9-11]. 1950'de Hirshberg bu olağanüstü renk değişimi olayını tanımlamak için fotokromizm sözcüğünü önermiştir (Yunanca; phos (light), ışık; chroma (color), renk anlamına gelen). Bu isim günümüzde de kullanılmaktadır. Ancak bu isim renkli bileşiklerle sınırlı değildir. Uzak UV'den IR'e kadar ışığı absorplayan sistemlere ve çok hızlı veya yavaş devam eden reaksiyonlara da uygulanabilir. Organik sentezler ve fiziksel metotların (IR, NMR, X-Ray, UV, Alev Spektroskopisi) gelişmesine paralel olarak fotokromizm 1960'lı yıllarda gelişmiştir. Fotokromik camlar bu periyotta elde edilmiş ve ilerideki araştırmalara ortam hazırlamıştır. Uygulama alanlarından fotokromik mikro görüntüleme (resim) yöntemi (PCMI) oldukça ilgi çekmiştir. 1980'lerde yeniden bir canlanma başlamış, spirooksazin ve kromon türevlerinin gelişmesi buna neden olmuştur. Bu yapıların gelişmesi fotokromik görsel lenslerin ticari kullanımının doğmasını da beraberinde getirmiştir. Daha sonra diğer ticari sistemler gelişti ve yeni fotokromik sistemler keşfedilmiş ve incelenmiştir. Bunun paralelinde bir çok kitap yazılmış ve uluslararası bir fotokromizm sempozyumu organize edilmiştir[9].

1.2.2. Genel Tanımlar ve Kavramlar

Fotokromizm bir kimyasal yapının iki formu arasında elektromagnetik ışınının absorplanması sonucu oluşan tek veya çift yönlü tersinir değişimdir. Oluşan A ve B yapıları farklı absorpsiyon spektrumlarına sahiptirler [9-11].



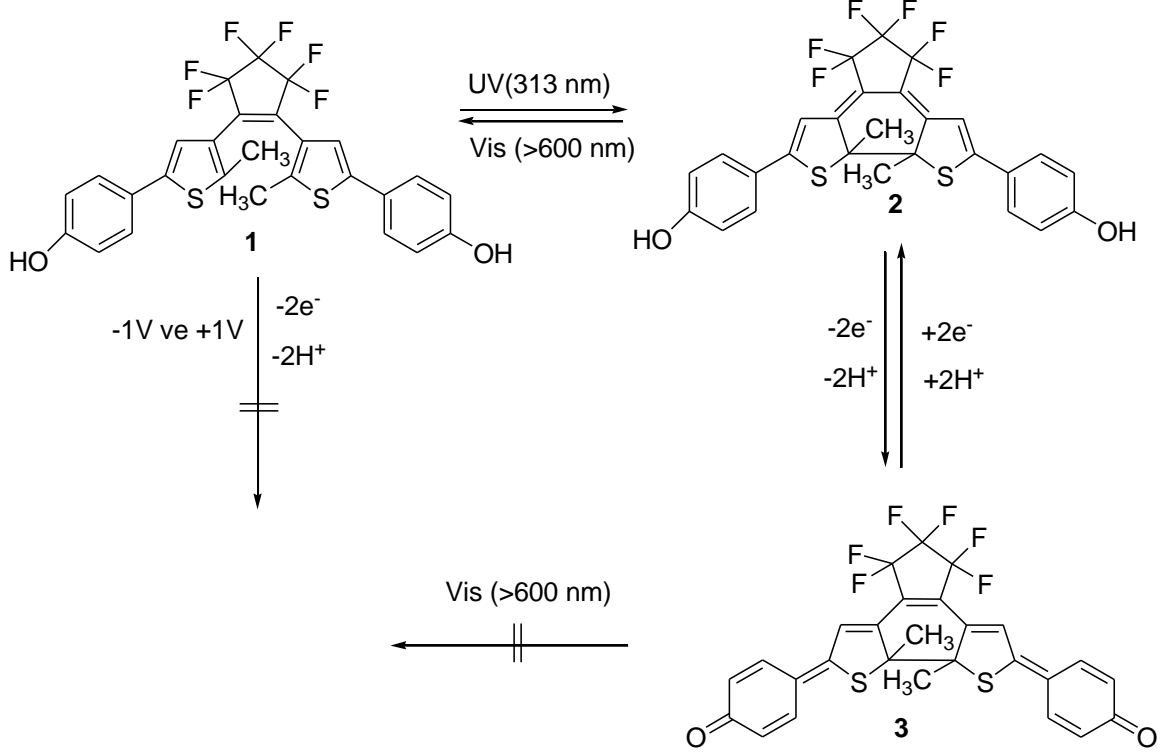
Şekil 1.1. Fotokromizm sonucu oluşan iki farklı yapının absorpsiyon spektrumları[9-11].

Termodinamiksel olarak kararlı olan A formu ışınla uyarılmanın etkisi sonucu B yapısına döner. Ters reaksiyon, termal veya fotokimyasal olarak meydana gelir. En yaygın organik fotokromik sistemler unimoleküler reaksiyonlar içerir. En yaygın fotokromik moleküller renksiz veya soluk sarı renkli A yapısına ve renkli bir B yapısına sahiptir (kırmızı, mavi gibi). Bu olağanüstü olay pozitif fotokromizm olarak adlandırılır. Diğer sistemler bimoleküllerdir. Bunlar fotohalka katılma reaksiyonları içerirler. $\lambda_{\max}(A) > \lambda_{\max}(B)$ olduğunda fotokromizm negatif veya ters yöndedir. Katı fotokromik spiropiranlar veya çözeltileri (etanol, toluen, eter, keton, ester'deki) renksiz veya çok hafif renklidir. UV ışının etkisi altında renkli yapıya dönerler. Renkli çözeltiler ısıtılarak orijinal renklerine dönerler. Ne olursa olsun UV ışın etkisi kalkınca (görünür ışık altında) eski renklerine dönerler. Birkaç spiropiran molekülü negatif fotokromizm gösterir. Bu moleküller karanlıkta renklidirler ve UV ışığı etkisiyle renkleri kaybolur. Birçok spiropiran molekülü aynı zamanda termokromiktir ve renkli yapılarının spektrumu, fotokimyasal yöntemle oluşan yapıları ile özdeştir.

1.2.3. Çift Yollu Fotokromizm

Çift yönlü fotokromizm, iki farklı dış etkinin alternatifsel başlattığı kompleks sistemlerinde oluşur. Örneğin ışık ve elektrik akım. Bunun sonucunda, fotokromizm ve elektrokromizm ortak olarak yapıyı değiştirir.

Aşağıdaki substratlar bir çift yönlü opto elektronik moleküler değişim aletleri için uygun olarak önerilmiştir. Yapılar az bir miktar **1**, **2** ve **3** yapılarına tersinir dönüşebilir. Bu yapılar termal olarak kararlıdır ve birbirinden farklı absorpsiyon spektrumları sergilerler[9-10].



Şema 1.5. Çift yönlü fotokromizm sergileyen bir bileşik[9-10]

1.2.4. Renklenebilme

Renklenebilme renksiz veya çok az renkli olan fotokromik maddelerin renklerinin değişebilme özelliğidir. Seyreltik çözeltilerde ilk absorbans aşağıdaki formüldeki gibi bulunur. Formül ışınlanma dalga boyunu verir [9-11].

$$A_0(\lambda) = k \Phi_{col} \epsilon_B C_A$$

$A_0(\lambda)$: İlk absorbans (fotolizden sonraki)

Φ_{col} : renklenme kuantum alanı

ϵ_B : renkli yapının molar absorpsiyon katsayısı

C_A : renksiz yapının derişimi (konsantrasyonu)

k : orantı sabiti (foton değişimine bağlıdır).

1.2.5. Kararsızlık (Bozulma)

Fotokromizm zararsız bir yöntemdir ama yan reaksiyonlar oluşabilir. Fotokromizmin zamanla gözlenmemesi maddenin kimyasal bozulmasından kaynaklanır ve kararsızlık olarak adlandırılır. Genellikle fotokromik maddelerin bozulmasının (kararsızlığının) ana sebebi yükseltgenmedir [9-11].

1.2.6. Halkalaşma (Dönme) Sayısı

Bir sistemin dönme sayısı bazı durumlara bağlı olabilir. Bu durumlar çözelti ortamı, karışım, derişim ve sıcaklıktır. Bunlar önemli deneysel parametrelerdir. Bir dönmede (değişim) A sistemi fotokimyasal olarak B sistemine döner, B sistemi de termal veya fotokimyasal yolla tekrar A sistemine geri döner. Bu ifadeler yapı açılması ve yapı kapanması olarak kullanılır [9-11].

1.2.7 Halkalaşabilme

ilk absorbans değerinin belirli bir dalgaboyuna % 50 oranında azaltılması için gerekli olan dönme sayısıdır [9-11]

1.2.8.Yarı Ömür ($T_{1/2}$)

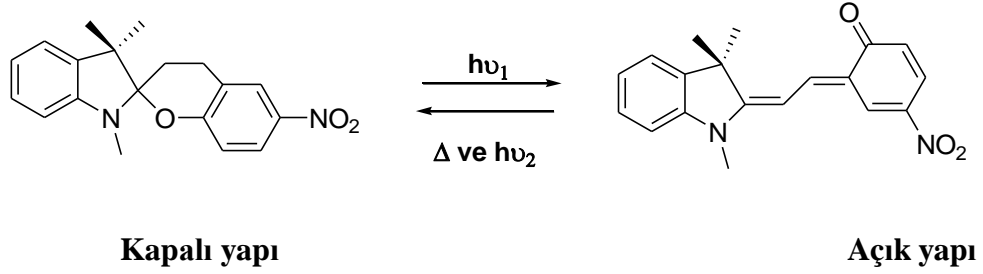
$T_{1/2}$, termal olarak halka açılma için gerekli olan zamandır. Bu zaman, dönme boyunca belirli bir dalga boyunda renkli yapının absorbansının yarıya düşmesi için gereklidir [11]

1.2.9.Okunma Numarası

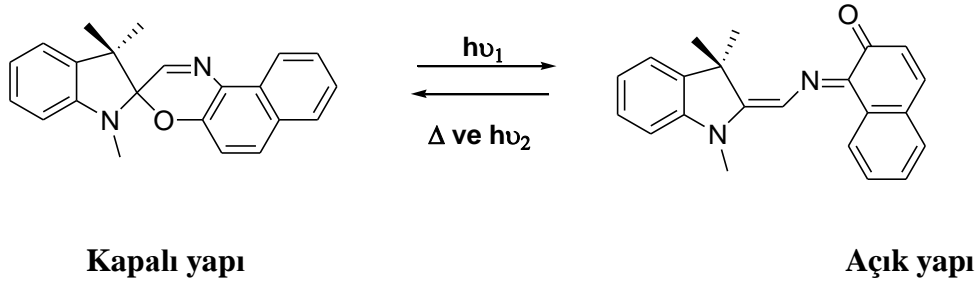
ROM (read only memory) aletlerinin uygulamaları için kullanılan yararlı bir parametredir ve devam eden ışınlanma altında okuma numarasıdır. Okuma zamanını $\approx 10 \mu\text{s}$ olarak kabul edersek günde 8×10^9 okunma yapılabilir [9-11]

1.2.10. Organik Fotokromik Bileşiklerin Ailesi

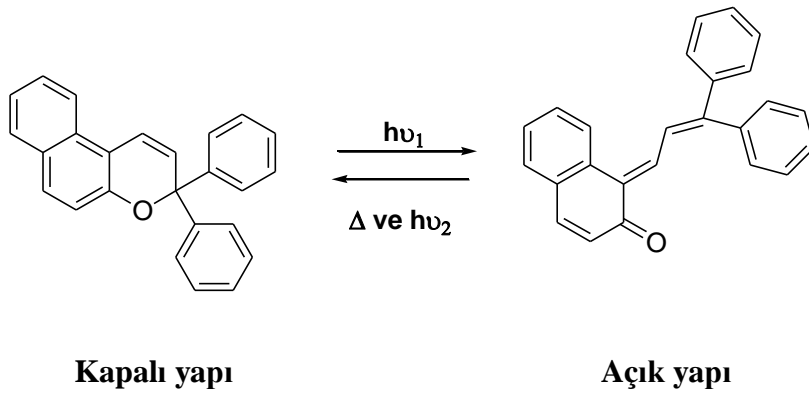
Bütün durumlar için; $h\nu_2 < h\nu_1$



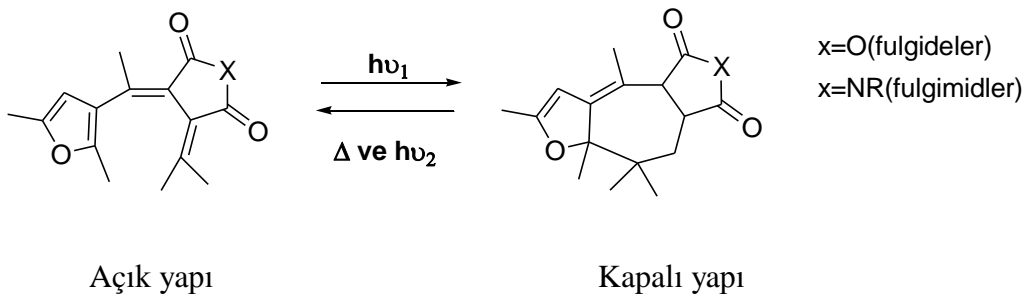
Şema 1.6. Spiropiranlar [9-11]



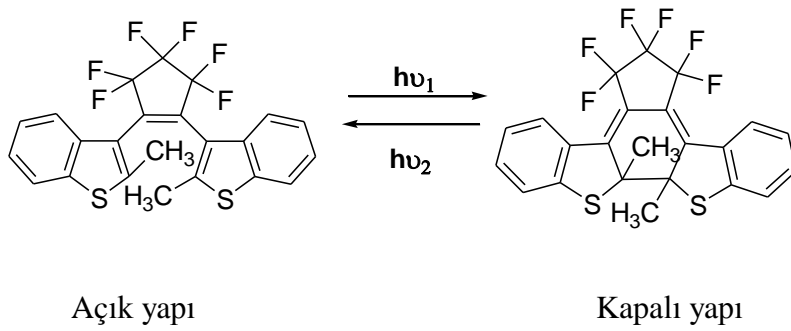
Şema 1.7. Spirooxazinler [9-11]



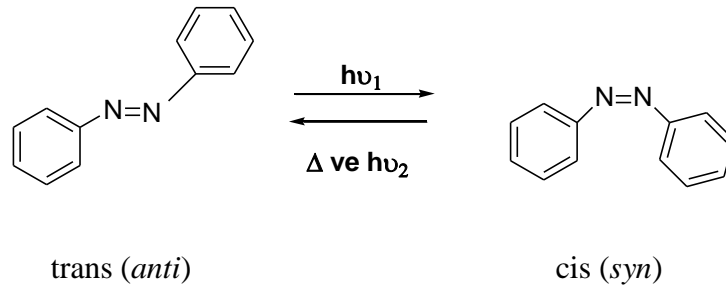
Şema 1.8. Kromenler [9-11]



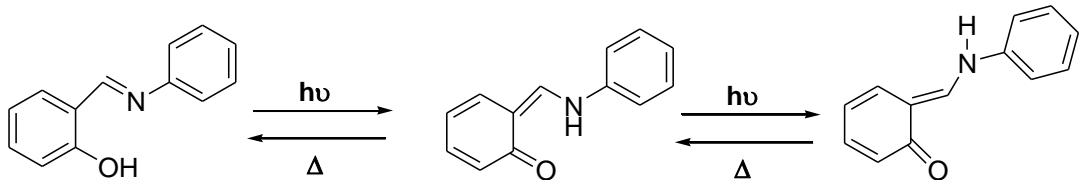
Şema 1.9. Fulgid ve Fulgimidler [9-11]



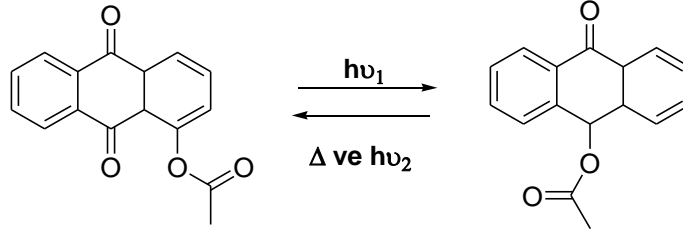
Şema 1.10. Diariletan ve Benzeri Bileşikler [9-11]



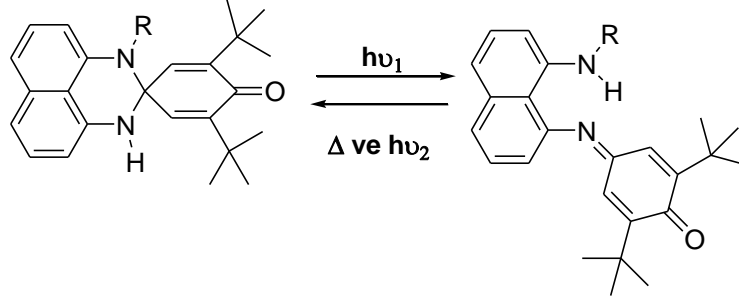
Şema 1.11. Azo bileşikleri [9-11]



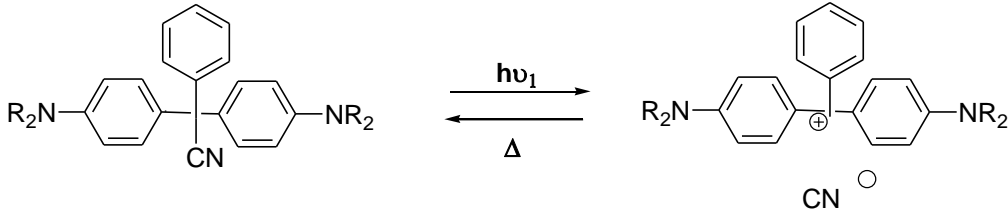
Şema 1.12. Aniler ve Benzeri Bileşikler [9-11]



Şema 1.13. Polisiklik Kinonlar (Periariloksikinonlar) [9-11]



Şema 1.14. Perimidinspirosikloheksadienonlar [9-11]



Şema 1.15. Triarilmetanlar [9-11]

1.3. ORGANİK FOTOKROMİZM İÇEREN KİMYASAL YÖNTEMLER

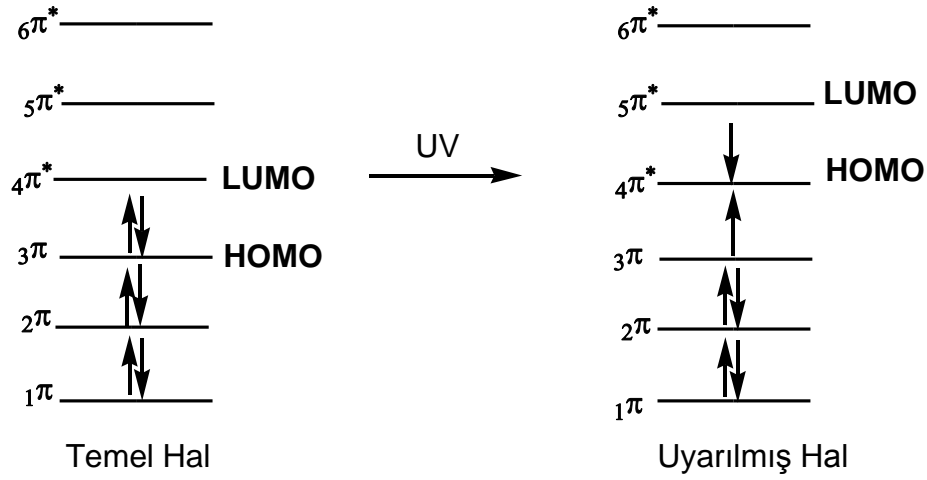
1.3.1. Fotokromik Bileşiklerde Fotokromizmin Mekanizması (Woodward-Hoffman kuralı)

Fulgidlerin UV ışığına maruz bırakılmaları sonucu oluşan renkli form, elektrosiklik tepkime sonucu oluşan halkalı yapıdan kaynaklanmaktadır. Fulgid ve benzeri bileşiklerde halkalaşmanın olduğu kısım bir heksatrien sistemidir. Heksatrienlerde $(4n+2)$ kadar π elektronu mevcuttur. Elektrosiklik tepkimeler ısısal veya elektrokimyasal yolla olabilir.

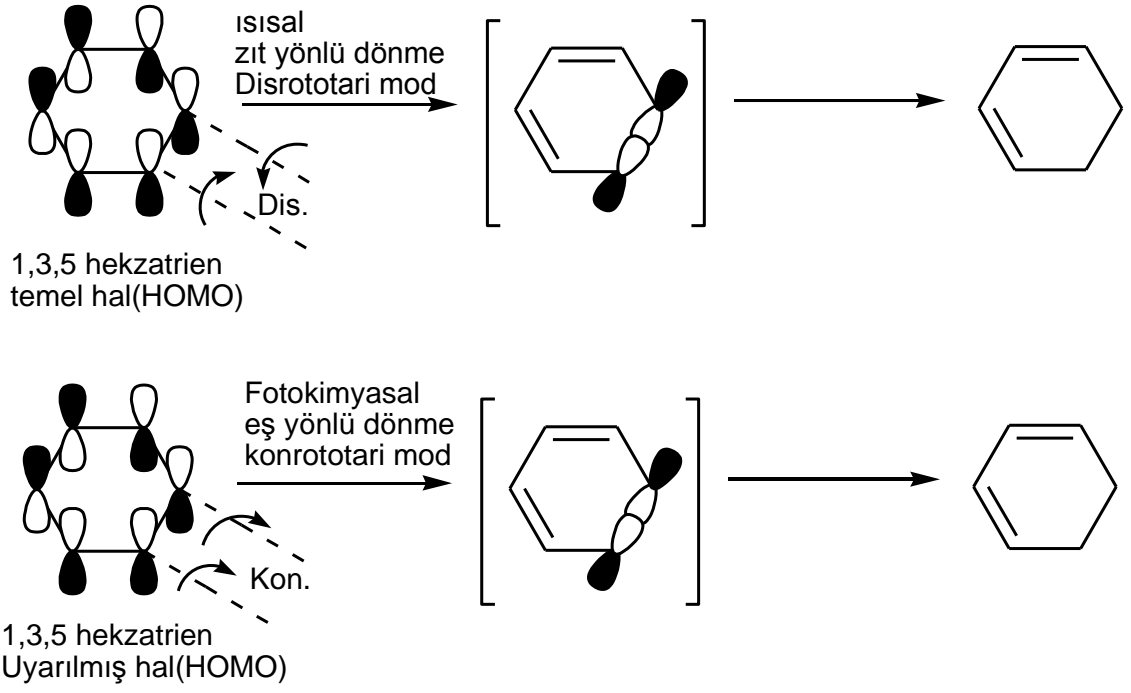
$(4n+2)\pi$ içeren polien sistemlerinde elektrosiklik tepkime termal yolla zıt yönlü (disrotatorik), fotokimyasal yolla eşyönlü dönme hareketi ile (konrotatorik) gerçekleşir. $(4n+2)\pi$ Sistemlerinde ısısal elektrosiklik tepkime temel haldeki en yüksek dolmuş bağlayıcı orbitalde (3π) (HOMO da) gerçekleşir. [11]

Hekzatrien sistemi uygun dalgaboyunda (bu genelde UV ışığıdır) bir foton soğursa HOMO'dan bir elektron LUMO ya aktarılır. Bu durumda, temel haldeki LUMO, uyarılma sonunda yeni HOMO olacaktır (Şekil 1.2). Fotokimyasal elektrosiklik tepkimeler uyarılma sonucu oluşan yeni HOMO'daki uç orbitallerin örtüşmesiyle oluşur.

Aşağıda bir hekzatrien sistemi için temel haldeki ve uyarılmış haldeki HOMO'larda uç orbitallerin halkalı yapı oluşturmak üzere örtüşmeleri görülmektedir (Şekil 1.3).



Şekil 1.2 1,3,5-Hekzatrienin bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı π orbitalleri[11].

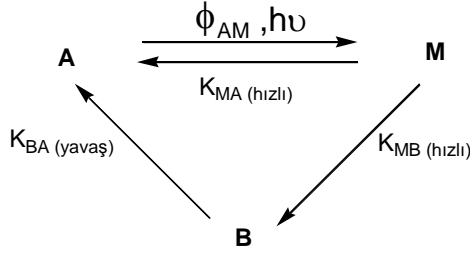


Şekil 1.3 Temel haldeki ve Uyarılmış haldeki HOMO'larda uç orbitallerin halkalı yapı oluşturmak üzere örtüşmeleri verilmiştir[11].

1.4. MEKANİSTİK GÖRÜNÜŞ

1.4.1. Fotokromik Bileşiklerin Kinetiği

Fotokromik parametrelerin kararlılığı, UV ışığının etkisi altında oluşan ara ürün (geçiş) türlerinin spektral ve kinetik özellikleri, önemsiz olarak düşünülemez. Çünkü foto etki sonucu oluşan ürünler bir çok yönden ayırt edilebilirler. Örnek olarak, tek moleküler sistemlerin kinetik davranışları dikkate alınmıştır (örn; spiropiran, spirooxazinler, dihidroindolizinler ki bu moleküller göz lensleri yapısında büyük bir öneme sahiptir). Bu özellikleri ile aşağıdaki şekilde özetlenebilirler.



Şekil 1.4. Fotokromik ara ürün oluşumu [9-10].

A yapısı renksiz kapalı formdadır; M, bir ara geçiş ürünüdür ve kısa ömürlüdür (bir singlet veya bir triplet uyarılmış halde veya bir çok labile fotoizomer) ve B de uzun ömürlüdür ama kararlı renkleri “açık” formda değildir. Analiz kesik kesik veya devamlı ışınlanma metotları kullanılarak ölçülebilir. Aralıklı (nabız) ışınlama; Bir ışıkla uyarılmasından (kesik kesik) hemen sonra sadece M oluşur ve ayırt edilebilir. Devamlı ışınlamada (Kesiksiz); düşük güçte foton akışı kullanılarak, B ürünü (foto izomer) oluşur ve ayırt edilebilir. Bu foton akışı 10^{-2} - 10^{+6} s skala arasında devam etmelidir. Tahminlerimizin ışığında bazı parametreler foto izomer B ile ilgilidir (kuantum alan ile beraber UV / Vis.), özellikle dikkatle çalışılmış kinetik deneyle dikkatle incelenmelidir. Monokromatik ışınımın devam etmesi durumunda bir fotokromik sistemin dengede olmadığı ve açık formda olduğu dikkate alınmalıdır.

Reaksiyona giren türlerin derişiminin değişimi, (başlangıç bileşikleri, foto izomerler ve oluşan ürünler) farklı denklemlerin uygun bir saptaması ile bulunur. Bu tür reaksiyonlar gerçekleşirken kullanılan basit hipotezler, iyi karışmış karışımlar, Beer's kanunu olarak bilinir. Zamana karşı absorbansın UV / Vis. dalgaboyu analizinin eğrileri monokromatik ışınımın etkisi altında kaydedilir. Bu eğriler değişen konsantrasyon hakkında bilgi verir.

1.5. Uygulama Alanları

1.5.1.Genel Uygulamalar

Fotokromizmin genel uygulamaları iki kategoriye ayrılabilir. İlk kategoride absorpsiyon ve emisyon spektrumların değişmesiyle yakından ilgilidir. Örneğin değişken geçişli optik materyaller, optik bilgi depolama, simülasyon aletlerinde, kozmetikte kullanım alanları bulurlar. Diğer kategoride diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerin değişmesi ile yakından ilgilidir. Örneğin kırılma göstergeler, dielektrik sabiti, elektrik iletkenliği, faz geçişleri, çözünürlük, viskozite ve ara yüzey geçirgenliği gibi.

Fotokromizm sergileyen boyarmaddeler, göz lensleri için kullanılan polimer bileşiklerin yapısı, güvenlik sistemleri, kartuş boyası, veri depolama tercihli boya sistemleri, silinebilir kompakt diskler, kamuflaj ve sahte imza belirlenmesinde kullanılan boyaların üretiminde kullanılır[12].

1.5.2. Aktinometre

Bir aktinometre, fotonların numarasını bir zaman biriminde belirlemek için kullanılan kimyasal bir sistem veya bir fiziksel alettir. Kimyasal aktinometre çözelti içerisinde fiziksel aktinometrenin üstünde bir avantaja sahiptir. Fotokromik aktinometreler tekrar tekrar kullanılabilirler, böylece her ölçüm için yeni örnek hazırlama sorununun önüne geçilmiş olur[9,10].

1.6. FLORESANS SPEKTROSKOPİSİNİN TANIMI

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır[13-14].

Elektromanyetik ışımaya, hem dalga hem tanecik özelliğine sahiptir. İnterferans (girişim) ve difraksiyon (kırınım) davranışları dalga özelliğiyle açıklanır. Bir metal yüzeyinden ışımaya ile elektronların koparılması (fotoelektrik olay), ışımaya enerjisinin bir madde tarafından soğurulması ve emisyonu (yayınımı) olayları ışımının tanecik özelliği (foton) ile açıklanır[13-15].

Moleküler floresans spektroskopisi, optik yöntemlerden bir olan spektrofotometri ile ilgili analitik bir yöntemdir. Üzerine uygun dalga boyunda ışın yollanan molekül bu enerjiyi 10^{-15} saniye gibi çok kısa bir sürede soğurmakta ve uyarılmış duruma gelmektedir. Bu uyarılmış durumda molekül kararsızdır. Uyarılmış haldeki molekül fazla enerjisinin bir kısmını yada tamamını kaybetmeden ancak 10^{-7} - 10^{-8} saniye kadar bu halde kalabilir. Uyarılmış durumundaki birçok molekül fazla enerjilerini komşu moleküllerle çarpışarak ısısal dağıtım ile harcar. Bazı moleküller ise bu fazla enerjilerini ışımaya yaparak harcar ve temel duruma dönerler. Soğurulmuş ışımının yeniden yayınması genel olarak fotolüminesans veya lüminesans olarak tanımlanır[13].



Molekülün uyarılmış durumundan temel duruma dönüş şekline göre floresans veya fosforesans yayma oluşur. Bir molekül soğurum ile temel elektronik ve titreşimsel durumdan uyarılmış haline geçer. Molekül uyarılmış durumda iken titreşimsel enerjisinin fazlası moleküller arası çarpışmalarla dağıtılır. Daha sonra molekül temel enerji seviyesine ya doğrudan doğruya bir ışın yayarak **floresans** oluşturur veya bir triplet seviyeye geçtikten sonra bir ışın yayarak döner.

Bu seviyeden yayılan ışına ise **fosforesans** denir. Bu iki ışın yayma olayının ortaya çıkması için geçen zaman da farklıdır. Floresans yayılması, molekülün enerjisi soğurmasından hemen sonra (yaklaşık 10^{-4} - 10^{-8} saniye) olur. Fosforesans gösteren birçok madde enerji kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra görülmezken, fosforesans gösteren maddeler ışımaya devam edebilirler. Maddenin yaydığı floresans ışınının dalga boyu, madde için karakteristik olmasından yararlanılarak kalitatif analizi yapılır. Diğer taraftan yöntemin daha yaygın olarak kullanma alanı kantitatif tayinlerdir [13,16].

1.6.1. Floresansı Etkileyen Yapılar

Bir bileşiğin floresans gösterip göstermemesi ve floresans ışınının şiddeti, hem molekül hem de kimyasal çevreye bağlıdır.

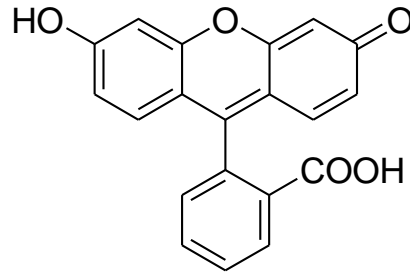
1.6.2. Yapısal Faktörler

Bir molekülün floresans gösterebilmesi için ilk koşul UV veya görünür alandaki ışınımı soğurmasıdır. Bu soğurum ne kadar yüksek olursa yayılan floresansın şiddeti o kadar kuvvetli olur. Basit alifatik yapılu bileşikler soğurdukları enerjisi ışın yaymaksızın harcarlar ve floresans göstermezler. Ketonlar, aldehitler, karboksilli asitler, amidler, esterler gibi $\pi(\pi)$ bağlı heteroatom içeren bileşikler az floresans gösterirler. Polienler ve aromatik bileşikler ve türevleri ise floresans gösteren bileşiklerdir. Özellikle bunların düzlemsel ve katı (rijit) yapıda olanlarının floresans etkinliği yüksektir. Benzenin kendisi zayıf floresans gösterir. Benzen halkasının sübtütüsüyonu floresansı olumlu ya da olumsuz etkiler [13].

-OH, -NH₂, -NHR, -NRR', -OR, gibi sübtütientler floresansa ya etkili olmazlar yada arttırırlar. -COOH, -NO, -RCO, -RHO, -N=N-, -Br, -Cl, gibi yapılar floresansı azaltıcı etki gösterirler.

1.6.3. Moleküler Bükülmezlik (rijitlik)

Moleküler katılık (rijitlik), hareket serbestliğini azalttığından, triplet duruma sistemler arası geçişler ve moleküller arası çarpışmalar gibi ışın yaymadan geçiş olasılıkları azdır. Örneğin; Fluresin çözelti içinde kuvvetli floresans göstermesine karşılık moleküler katılık göstermeyen fenolftaleinin böyle bir özelliği yoktur.



Fluresin

Şema 1.16 Kuvvetli floresans gösteren fluresin bileşiği

Metal iyonları ile kelat oluşturmada titreşimleri azaltan moleküler katılık saptandığından floresansı artırır. Örneğin alüminyum ile kelat oluşturmadan önce naftalen grupları azo grubu etrafında serbestçe dönebilmektedir. kelat oluşumundan sonra molekül düzlemsel ve katı bir duruma geçer.

1.6.4. Sıcaklık ve Viskozite

Sıcaklığın artması ve çözücünün viskozitesinin azalması, uyarılmış molekül ile diğer moleküllerin çarpışması ve ayrıca sistemler arası geçişlerin olasılığını arttırmaktadır. Düşük sıcaklıkta ve yüksek viskoziteli ortamda ise dinlenme zamanı uyarılmış durumun ömründen daha uzun olmakta ve floresans artmaktadır.

1.6.5. Çözücü

Kullanılan çözücüler floresans şiddetinin veya floresansın görüldüğü dalgaboyunun değişmesine neden olabilir. Çözücünün genellikle uyarılmış durumundaki moleküller ile H-bağı oluşturması temel hale ışımsız dönüş işleminin hızını arttırdığından floresansın şiddetinde azalma olur. -OH, -COOH, -NH₂ bağı oluşturabilecek gruplar içeren maddelerin analizinde çözücü seçimine dikkat edilmelidir. Bir veya daha çok sayıda ağır atom içeren çözücüler, sistemler arası geçiş olasılığını arttırdıklarından floresansı azaltırlar.

1.6.6. pH

Asidik ve bazik grup içeren bir bileşiğin floresansı ortamın pH'ına bağlıdır. Örneğin nötr ortamda fenol floresans gösterirken, bazik ortamda floresans etki göstermeyen anyonuna dönüşür. Anilin, nötr ve bazik ortamda iken görünür alanda floresans gösterir. Çözelti asitlendirildiğinde bu floresans kaybolur. Bu şekilde ortamın pH'ına bağlı olarak floresans gösterebilen asit-baz titrasyonlarında indikatör olarak yararlanılabilir.

1.6.7. Çözünmüş Oksijen, Paramagnetikler ve Ağır Atomlar

Floresans gösteren bir çözeltinin floresans şiddeti, çözünmüş halde bulunan oksijenin etkisi ile azalır. Bu etki organik maddenin fotokimyasal yolla oksitlenmesi sonucu olabileceği gibi oksijenin paramagnetik yapısı da bu duruma neden olabilir. Oksijenin bu yapısı nedeniyle uyarılmış durumundaki moleküllerin sistemler arası geçişleri ile triplet duruma geçmelerine neden olur ve sonucunda floresans azalır. Bu nedenle analizden önce çözeltiden çözünmüş havanın uzaklaştırılması uygun olur. Oksijenden başka Fe⁺², CO⁺², N⁺², Cu⁺² gibi paramagnetik ve dış d orbitalleri dolmamış geçiş elementleri de floresansı söndürmektedir. Bunların etkileri de oksijende olduğu gibidir. Paramagnetik maddelerde mıknatıslanma çok zayıftır ve mıknatıslayıcı magnetik alan yönündedir. Paramagnetik maddeler kuvvetli mıknatıs tarafından hafifçe çekilirler. Örneğin; O₂, N₂O, Al, ozon, Pt gibi [13].

1.6.8. Floresans Şiddeti ile Derişim Arasındaki İlişki

Bir molekülün floresans etki gösterebilmesi için önce üzerine gönderilen ışımayı soğurması gerekmektedir. Floresans ışının şiddeti maddenin derişimi ile ancak düşük derişimlerde doğru orantılıdır. Yüksek derişimde gelen ışının tümü çözeltinin ilk tabakaları tarafından soğurulur ve çözeltinin uzak kısımlarına ulaşamaz.

Beer yasasına göre, çözeltiden geçen ışının soğurulan ışına oranı (T)

$$T = \frac{I_t}{I_0} = e^{-abC}$$

I_0 = Gelen ışının şiddeti

I_t = Geçen ışının şiddeti

a = Molar soğurum katsayısı

b = Tabaka kalınlığı

C = Derişim

Ölçülen floresans ışının şiddeti I_t , soğurulan ışının miktarına bağlıdır.

$$I_t = k \cdot Q_f \cdot I_{ab}$$

k : Kullanılan alete ait bir sabittir. Floresans yayma her yöne olmasına rağmen ancak belirli bir bölümü ölçülebilmektedir. Bu nedenle k, ölçülen fotonların yayılan fotonlara oranıdır.

Q_f : Floresans kuantum verimidir ve belirli bir ışık soğurumu sonucu yayılan foton sayısının soğurulana oranıdır[19].

$$\text{Kuantum Verimi} = \frac{\text{Floresans gösteren kuantum sayısı}}{\text{Toplam uyarılmış kuantum sayısı}}$$

Kuantum Verimi, yayılan foton sayısının soğurulmuş olan foton sayısına oranıdır ve Q_F ile ifade edilir. Çalışmada kullanılan probun kuantum veriminin yüksek olması özellikle dikkat edilen hususlardandır[13,19].

A: Örnek,

B: Söndürme sonrası örnek,

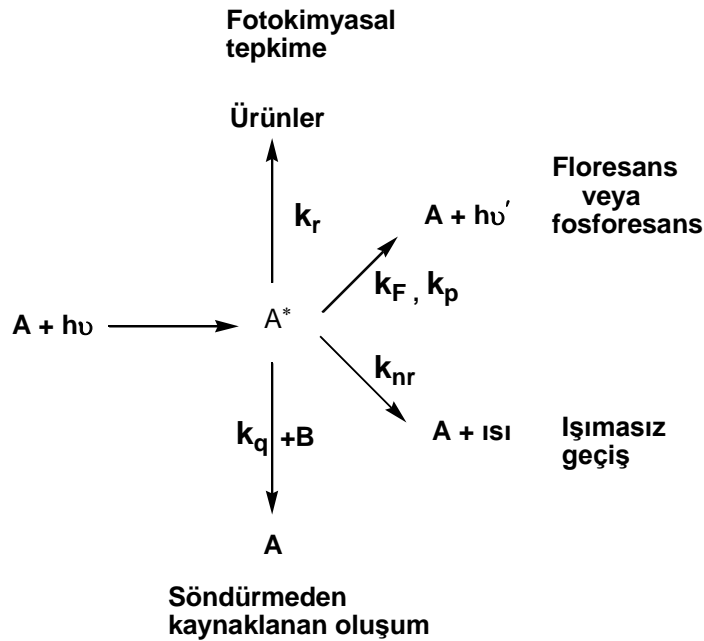
A^* : Uyarılmış örnek

h: Plank sabiti

ν : Frekans

ν' : Enerji salınımı sırasındaki frekans,

k: kuantum sayısı



Şekil 1.5. Molekül üzerine düşen enerjinin dağılımı [13,20]

Floresans ışınının şiddeti ile floresans yayan maddenin derişimi arasında çizilecek grafik düşük derişimler için doğrusaldır. Gelen ışının şiddetine doğrudan bağlıdır. Gelen ışının şiddetinin artırılması ile duyarlılık kolayca artırılabilir. Fakat gelen ışının şiddeti arttırıldıkça çözücü ve bazı kirliliklerden oluşan **fotobozunma** olabilir.

Floresans da artar. Molar soğurum katsayısı ile orantılıdır. Bu nedenle uyarma ışınının dalga boyunun, maksimum soğurum dalgaboyunda olması gereklidir[13,18].

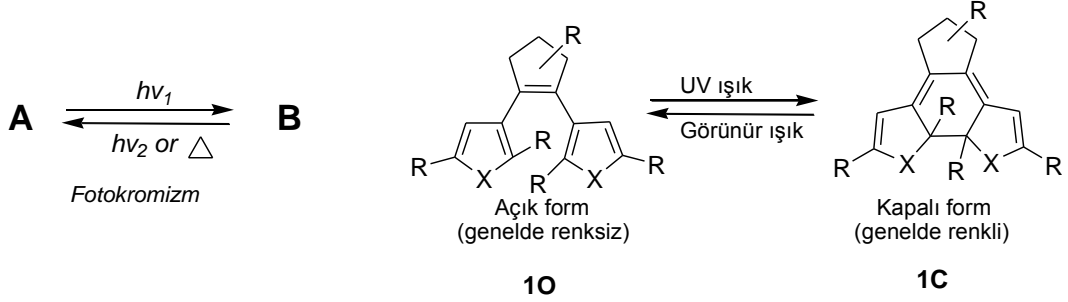
Yayılan floresans ışının çözeltideki bileşenler tarafından soğurulması nedeniyle şiddetinin azalması olayına **söndürme (Quenching)** denir. Maddenin kendi kendini söndürmesi olayına çevreye bağlı sönme (self quenching) denir. Derişim artması ile bu durum ortaya çıkar[21]. Söndürme; uyarılmış durumundaki moleküllerin safsızlık olarak bulunan yabancı moleküller ile çarpışması sonucu ışınmasız enerji kaybı ile de olabilir. (safsızlık söndürmesi: impurity quenching). Ayrıca ortamda bulunan çözünmüş haldeki oksijen, ağır metaller veya paramagnetik sistemler arası geçiş hızını etkilediklerinden sönmeye neden olabilirler. Sıcaklık ve pH değişimleri de sönmeye neden olabilir. Maddenin uzun süre UV ışına maruz bırakılması sonucu fotokimyasal reaksiyon olabileceğinden floresans azalır.

1.6.9. Floresans Yayma Yönü

Floresans çözeltisinin içerisinde her yöne doğru olduğundan herhangi bir yönden ölçülebilir. Fakat en çok kullanılan yön gelen ışın ile 90^0 açı oluşturan yöndür. Böylece uyarma kaynağının doğrudan doğruya aydınlattığı küvet yüzeyinden olabilecek floresans yayması veya ışın yansması yayınım monokromatörüne gelmez. Floresans ışının şiddeti gelen ışının şiddetine bağlı olduğundan ışık kaynağının kuvveti önemlidir. En çok kullanılan ışık kaynakları civa ark lambası veya ksenon ark lambasıdır. Ksenon lamba değişik dalga boylarında çok fazla değişmeyen bir yayınım gösterirken, civa lamba belirli dalga boylarında yüksek şiddette bandlar halinde yayınım yapmaktadır. Ksenon lamba genellikle farklı dalga boylarında çalışıldığında tercih edilir. Civa lamba ile daha hassas analizlerin yapılması mümkündür [13].

1.7. FOTOKROMİK FLORESANS DİARİLETENLER

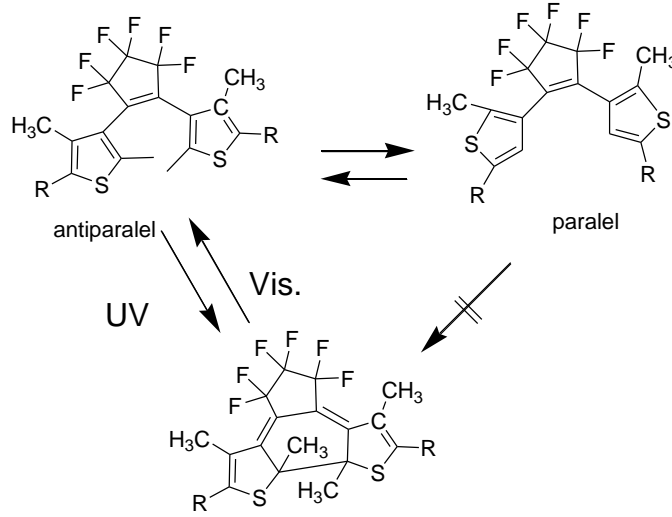
Fotokromizm farklı A, B soğurma spektruma sahip olan iki form arasında kimyasal türün tersinir fototransformasyonu anlamına gelir. Fotokromik bileşiklerinin geri dönülebilir absorpsiyon spektrumlarını, aynı zamanda kendi geometrik ve elektronik yapılarını değiştirebiliriz[22-25,67]. Moleküler yapı değişiklikleri floresans, kırılma indisi, elektriksel iletkenlik ve manyetizma gibi moleküllerin fiziksel özellik değişikliklerine neden olur. Fotoanahtarlama (Photoswitching) moleküller, fiziksel özellikleri uygun moleküler tasarımlar ile başarılabilir. Moleküler tasarımı için fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesi geri bildirimle daha ayrıntılı ışığa duyarlı moleküler sistemleri tasarlanabilmiştir.



Şema 1.17. Diariletenerler arasındaki fotokromizm[67].

Heterosiklik aril grupları ile diariletenerler, termal olarak geri dönüşümsüz ve çok hassas olarak bilinen yorgunluğa karşı dirençli fotokromik bileşiklerdir[26-27,42]. Fotokromik reaksiyon Woodward-Hoffmann kuralına (Şema 1.17) göre, heksatrien yapısı ile açık halka izomer ve sikloheksadien yapı kapalı halka izomeri arasında tersinir bir dönüşüm temeline dayanmaktadır. Açık halka izomeri **10** genelde renksiz iken, kapalı halka izomeri molekül yapısına bağlı olarak, **1C** sarı, kırmızı, yeşil veya mavi bir renk alır. Renkteki değişim geometrik ve elektronik yapılar arasındaki fark nedeniyle oluşmuştur. Açık halka izomerindeki serbest dönme, etilen halkası ve bir aril grubu arasında mümkündür. Bu nedenle, açık halka izomeri düzlemsel olmayan pi-elektronları iki aril grupları içinde lokalizedir (yerleşiktir). Üstelik, açık halka izomeri ayna simetrisi iki halka (paralel konformasyon) ve C2 simetri (antiparalel konformasyon)[28], olmak üzere iki

konformasyona sahiptir. Fotohalkalaşma reaksiyonu sadece antiparalel konformasyon (Şema 1.18) üzerinden yürür. Kapalı-halka izomer, düzlemsel bir yapıya sahip olan ve iki asimetric karbon atomu içeren iki Enantiomer (*R, R* ve *S, S*) da vardır. Kapalı halka izomeri çok sayıda polien olarak kabul edilir ve pi-elektronlar molekülü boyunca delokalizedir. Bu yapı değişimleri fiziksel özelliklerinde farklılık ile sonuçlanmıştır. Kapalı halka izomeri pi-elektronlar daha yüksek bir polarizasyona sahiptir[29,30]. Çünkü kapalı halka izomeri daha fazla delokalize olur. Fotokromik malzemeler işlevsel olarak tek molekül yapısındaki değişikliklere dayalı karakteristik özellikleri vardır. Bu nedenle, fotokromik reaksiyon sadece fiziksel özelliklerini kontrol etmek için değil, aynı zamanda tek molekülü cihazlarda da kullanılabilir. Moleküler elektronik bileşenleri için anahtarlama düzeneklerinin değişik türlerini geliştirmek için çalışmalar devam etmektedir[31-33]. Bu anlamda, fotokromik diarieten moleküller elektronikteki uygulamaları için en umut verici adaylardan biridir.

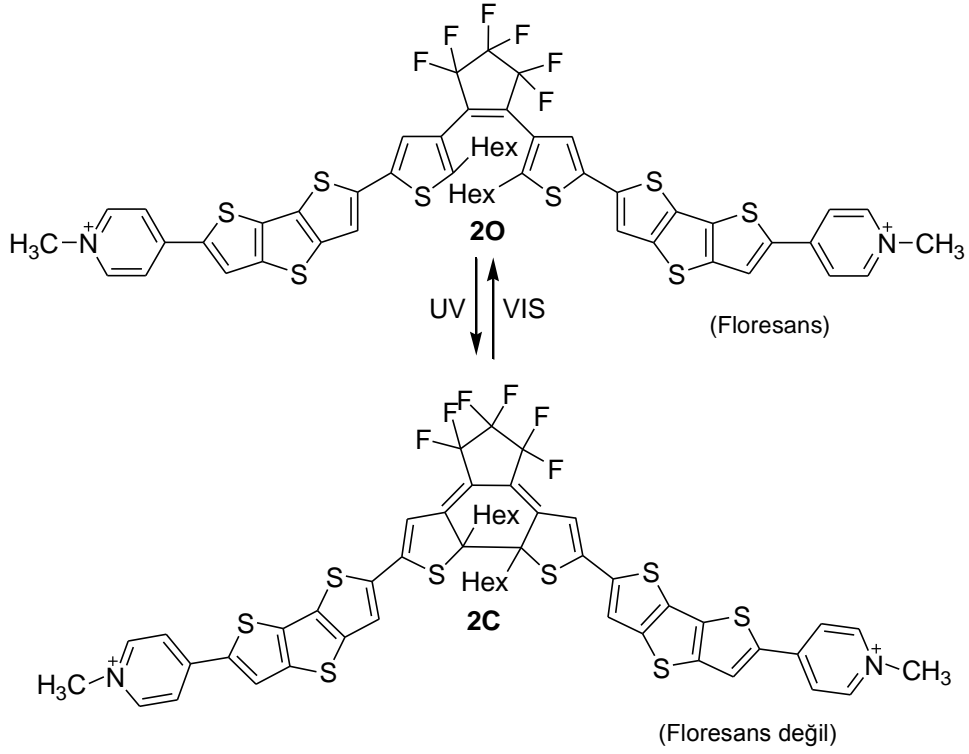


Şema 1.18. Diarietenlerin konformasyonları [28,67]

Bu bölümde, ışığa maruz kalmış fotokromik fotoanahtarlama (photoswitching) ünitesi, floresans değişimi gösteren molekülleri, elektriksel iletkenlik ve manyetizma gibi diarietenler kullanılarak ışıkla tersinir dönüşümlü fiziksel özellikler açıklanmıştır.

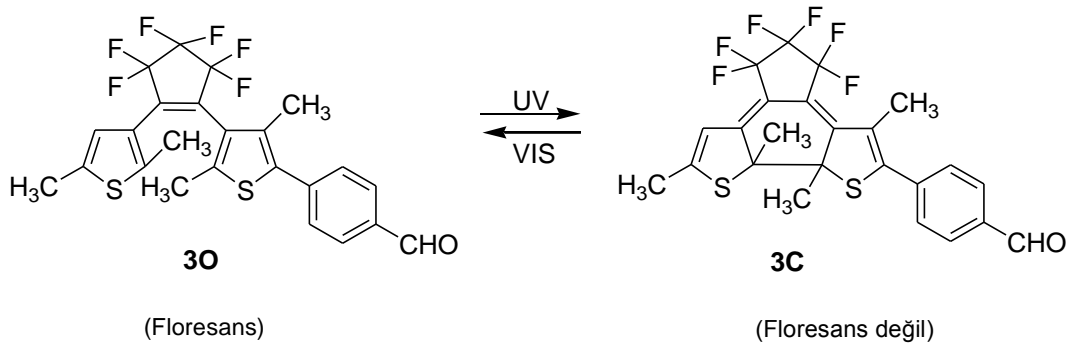
1.7.1. Floresans Fotoanahtarlama (Photoswitching)

Fotokromik bileşiklerin uygulamalarında kayıt edilebilir ortamda en önemli özelliklerinden biri silmeden okuma yeteneğidir. Bilinen iletimsel okuma metodunda, okuma ışığı bir dereceye kadar fotokromik reaksiyonu daima indükler. Bu nedenle, kaydedilen bilgiler birçok okuma işlemlerinden sonra bozunmaya uğrar. Diğer yandan, bir floresans okuma metodu iletimsel okuma metodundan daha duyarlı ve daha hızlıdır. Ne kadar çok zayıf ışık gücü kullanırsak kaydedilen bilginin bozulması o oranda minimuma düşebilir. Çeşitli floresans fotoanahtarlama (photoswitching) özelliklerine sahip moleküller sentezlemiştir. Diariletten **2** Tsivgoulis ve Lehn (Şema 1.19) tarafından sentezlenen bir floresans fotoanahtarlama (photoswitching) molekülüdür[34,35]. Açık halka izomeri **2O** % 92 dönüşüm ile ışık ($\lambda < 400$ nm) ışığa maruz bırakılma ile metanol içinde kapalı halka izomeri **2C** ye dönüştürülmüştür. Açık halka izomeri **2O** kapalı halka izomeri **2C** ile visible ışık ($\lambda > 600$ nm) ışığa maruz bırakıldığında **2C**, **2O'** ya dönüşür. Her iki izomer de ortaya 459 nm'de absorpsiyon bandı, piridil-ditinyanotiyofen-tiyofen kısmının absorpsiyonu ile belirlenir. 400-500 nm bölgede uyarıldığı zaman, açık halka izomeri **2O**, 589 nm'de maksimum emisyon ile floresans göstermiş, ama kapalı halka izomeri **2C** floresanslık göstermemiştir. Halka açık izomer “on “ durum halka kapalı izomer “off” durum denir. İki izomer oranını etkilemeksizin, floresans belirlenebildiğinde floresans okuma yöntemi, silmeden okuma için uygundur. Molekülünün dalgaboyu (450-460 nm) dar bir aralık ile uyarıldığında halkalaşma reaksiyonları yeniden gerçekleşir. Oluşan molekül hemen hemen silmeden okuma yeteneğine sahiptir.



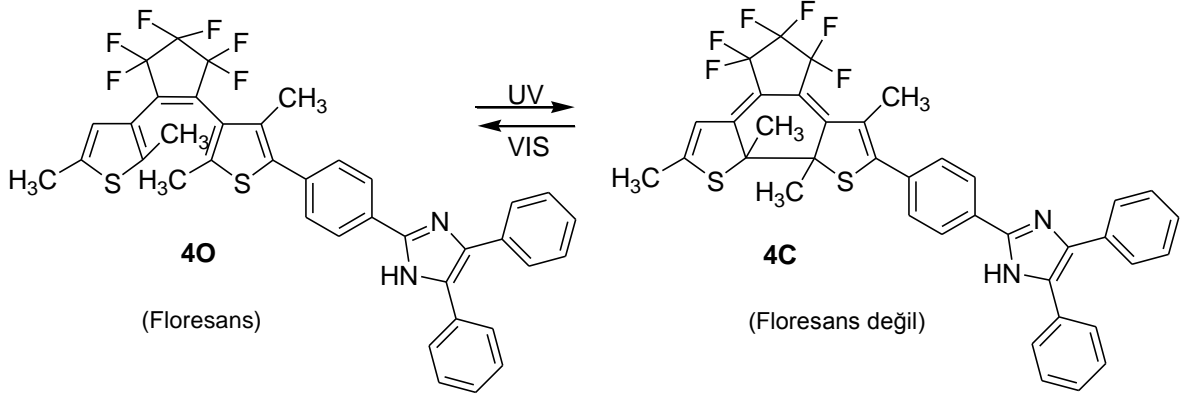
Şema 1.19. Fotoanahtarlama gösteren diarietenler[34-35,67]

4-formiltiyofen grup ile diarieten **3**, floresans fotoanahtarlama (photoswitching) özellik sergilemektedir (Şema 1.20) [36]. 301 nm ışık ile, açık halka izomeri **30** 420 nm'de maksimum emisyonla, floresans gösterirken kapalı halka izomeri **3C** floresans göstermemiştir.



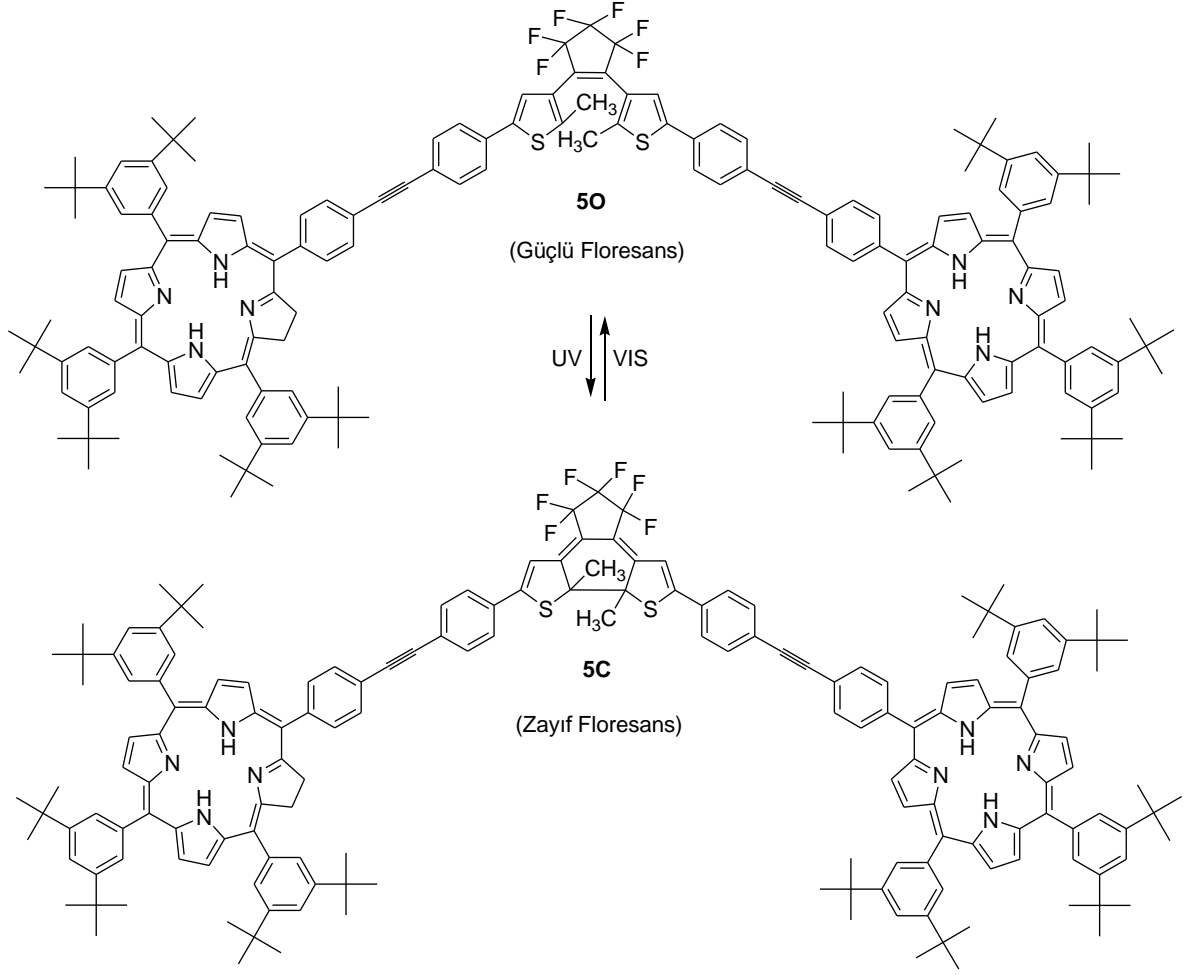
Şema 1.20. 4- formiltiyofen ile diarietenden oluşan fotoanahtarlama yapısı[36].

Trifenilimidazol yüksek floresans kuantum verimine sahip bileşik olarak bilinmektedir. Trifenildiariletan **4** bileşiği trifenilimidazol gruptan elde edilmiştir (Şema 1.21) [37]. Açık halka izomeri **4O** güçlü floresans kuantum verimi ile 390 ve 410 nm'de floresans göstermiştir. 313 nm'de ışık uyarıldığı zaman kapalı halka izomeri **4C** herhangi floresans göstermemiştir.



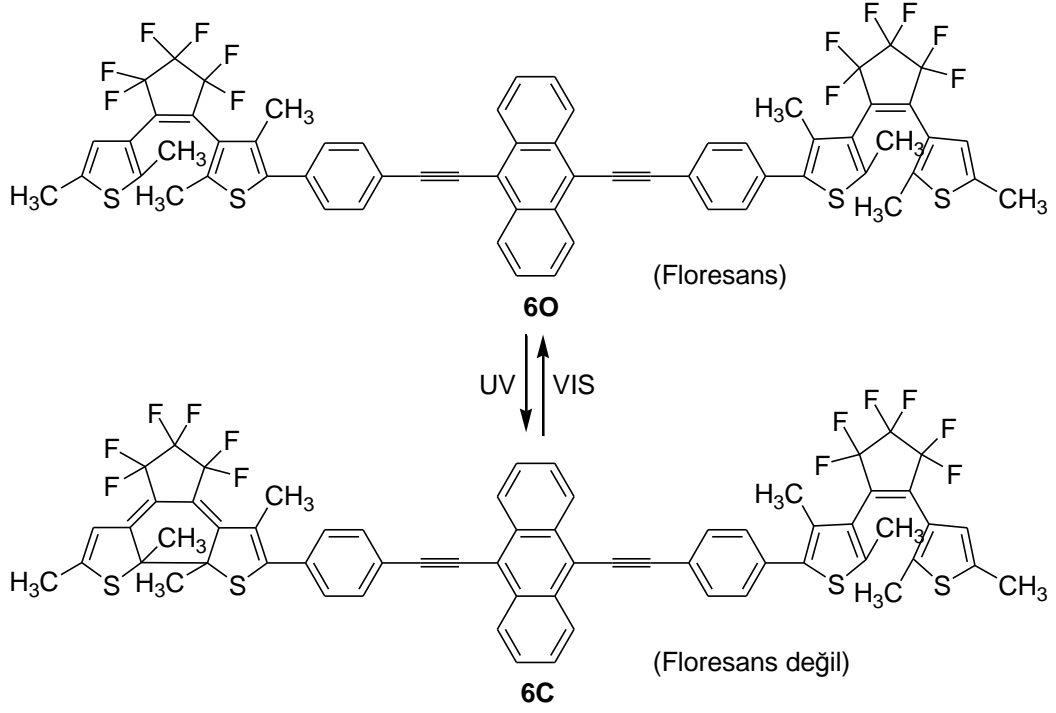
Şema 1.21. Trifenildiariletan **4** bileşiği Trifenilimidazol ile elde edilen fotoanahtarlama yapısı[37].

Osuka ve arkadaşları bir tetrafenilporfirin grubu ile floresans özellik gösteren diariletan **5** sentezlediler(Şema 1.22)[38]. 420 nm'de uyarıldığı zaman **5O** açık halka izomeri 650 ve 717 nm güçlü floresans özellik gösterirken, kapalı halka izomeri **5C** zayıf floresans özellik göstermiştir. Uyarılmış porfirinden gelen enerji transferi diariletanların kapalı halka izomerinin floresans özellik göstermesine neden olmuştur. 330 nm ışık ile açık halkadan kapalı halka izomerlerine dönüşüm oranı % 75 tir.



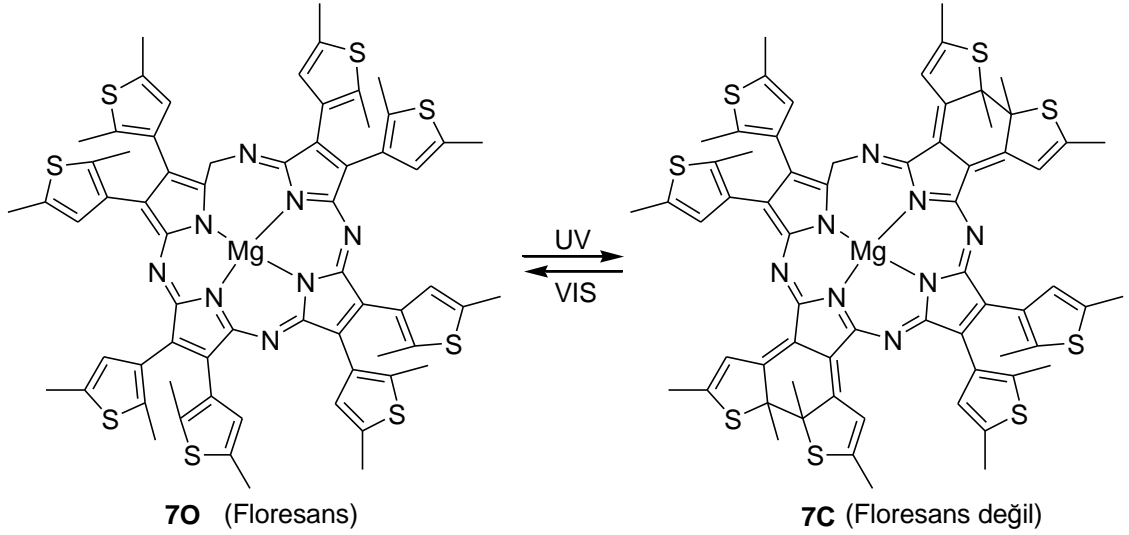
Şema 1.22. Tetrafenilporfirin grubu ile floresans özellik gösteren diariletene **5** yapısı[38].

Bis (diariletene) **6** bileşiği iki diariletene sahiptir. Bis (feniletinil) antrasen floresans özelliğe sahiptir (Şema1.23) [39]. Bis (feniletinil) antrasenin Floresans açık halka izomeri **6O** için var iken kapalı halka izomeri **6C** için floresans yoktur. Bu molekülde oldukça büyük floresans anahtarlama gözlemlenmiştir.



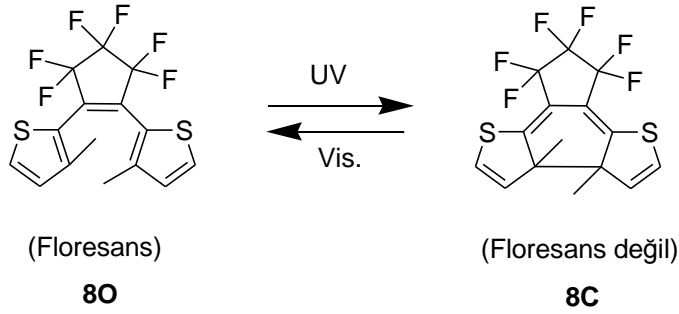
Şema 1.23. Bis (feniletinil) antrasen ile bis (diariletinil) **6** yapısı [39].

Tian ve arkadaşları tetraazaporfirin- diariletinil kullanarak (Şema 1.24) [40] floresans fotoanahtarlama (photoswitching) sistemleri bildirmiştir. Bu molekül, dört diariletinil birimine sahip, UV ve görünür ışık ile fotokromik özellik sergiler. Bu halkalaşma reaksiyonu tetraazaporpirininin iki zıt konumlarda oluştuğu önerilmiştir. Açık halka izomer **70** floresans iken, ancak kapalı-halka izomer **7C** floresans değildir. 480 nm'de uyarıldığı zaman açık halka izomerinin maksimum emisyonu 689 nm'de gözlenmiştir.

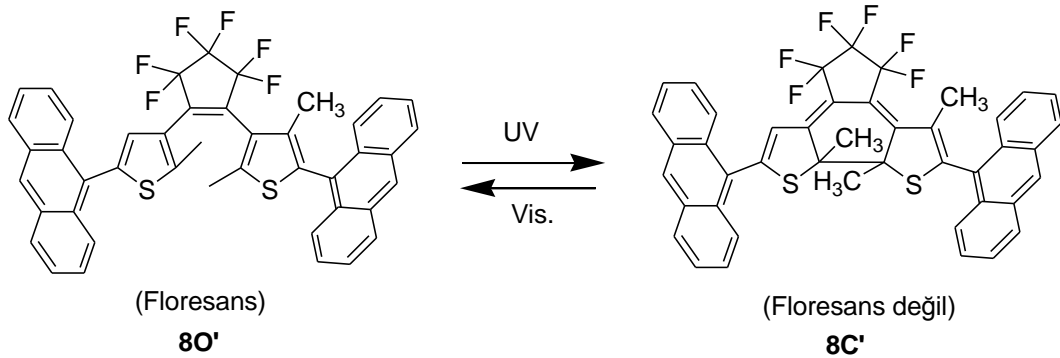


Şema 1.24. Tetraazaporfirin ile diariletenden oluşan yapı [40]

Krysch ve arkadaşları floresans hareketlilik oluşturan antrasen sübtitüe olmuş diariletten üzerindeki dinamikliği bildirmişlerdir. **80** ya antrasen bağlandığında oluşan **80'** molekülünde (Şema 1.25-1.26) paralel konformer olduğu zaman floresans artmıştır[41].

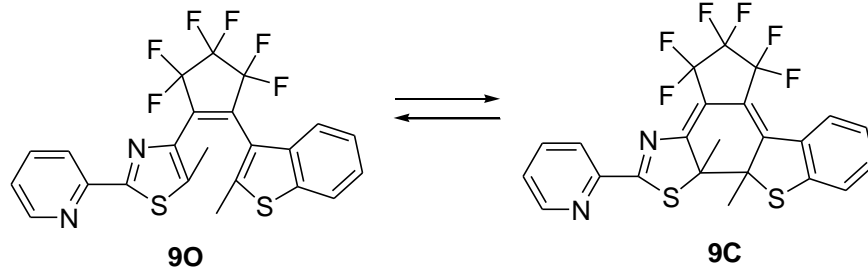


Şema 1.25 Diarilettenler[41]



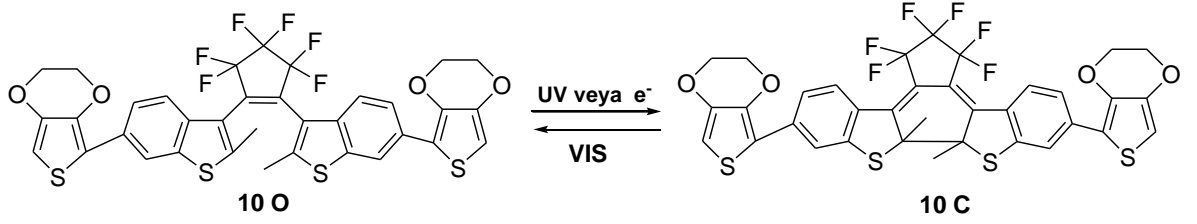
Şema 1.26. Diarilettenler üzerine sübtitüe olmuş antrasen yapısı[41]

Yeni bir Simetrik olmayan diarileten türevi bileşik **9**, 1 - {4 - (5-metoksi-2 - (2-piridil) tiyazolil)} -2 - {3 - (2-metilbenzo-[b] tiyofenil)}hekzafluorosiklopenten (Şema 1.27) fotoindüklenen floresans değişimler [42] gösterdiği bildirilmiştir. Yeni bir simetrik olmayan diarileten türevinin, 1 - {4 - (5-metoksi-2 - (2-piridil) tiyazolil)} -2 - {3 - (2-metilbenzo-[b] tiyofenil)} (Şema 1.27) Floresans davranışları çok faktörlere bağlıdır. Çoklu bağlanma bölgelerinden dolayı protonlama, koordinasyon ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi çeşitli etkenlerle artabilir.



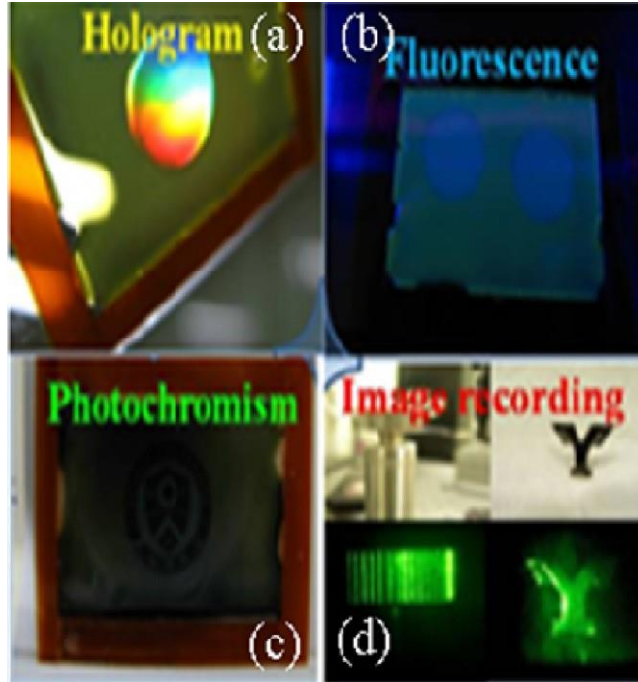
Şema 1.27. 1-{4-(5-metoksi-2-(2-piridil) tiyazolil)}-2-{3-(2-metilbenzo-[b] tiyofenil)} bileşiği[42]

Hologram (3 boyutlu görüntü oluşturma) ortam güvenlik uygulamaları, gerçek ile sahteyi ayırt etmek için kullanılmaktadır. Hologramlar içerisine digitalleştirilmiş veriler iki veya üç boyutlu kaydedildiği zaman kolayca kopyalanamaz. Çok fonksiyonlu fotopolimer görüntü oluşturmak için, fotokromik veya floresans bu çalışmalar fotopolimer hologram güvenlik sistemi olarak değerlendirilmiştir. Diarileten türevi, 1,2-bis [6 - (3,4-etilendioksitienil) - 2- metil-1-benzotiyofen-3-il] perflorosiklopenten (BTFTT, **10**), bir fotokromofor (renklenmeyi sağlayan moleküle kromofor denir) olarak ele alınmıştır [43]. Bileşik **10** görünür ışık altında renklidir. UV ışık kaynağına maruz kalarak polimerizasyona uğrayarak koyu mavi rengi alır(Şema 1.28) [43].



Şema 1.28. 1,2-bis[6-(3,4-etilendioksitenil)-2-metil-1-benzotiyofen-3-il] perfluorosiklopenten fotopolimerizasyonu (BTFTT, 10)[43].

Açık form floresanstır, fakat kapalı form çok daha az floresanslık gösterir. Fotoreaktif monomerler ve bileşik **10** rengi fotopolimer film içeren (içeriğine emdirilmiş) kumarin duyarlılığından dolayı rengi sarı-turuncudur. UV ışığına maruz bırakılmadan önce, filmin UV spektrumu ışığa duyarlılığından dolayı 463 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon göstermiştir. Fotopolimer içeren kromoforlar hologram görüntülerini iyi bir şekilde kaydedilmesini sağlamak için, 491 nm lazer ışıkla bir holografik kayıt sistemi altında yüksek verimlilikte ve hızda tepkime vermiştir.

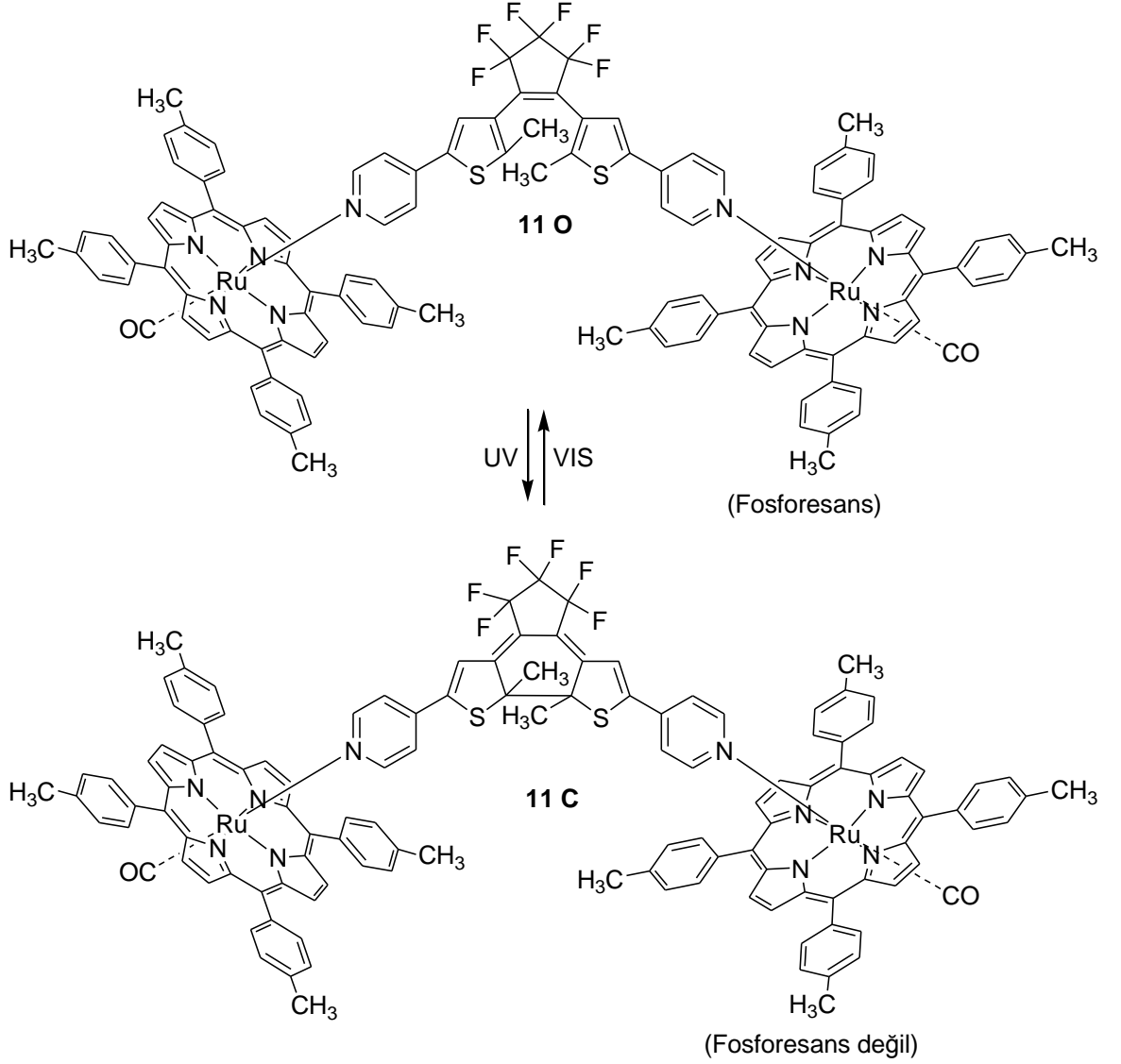


Şekil 1.6. Güvenlik ortamı için BTFTT içeren çok fonksiyonlu bir fotopolimer film üzerine kaydedilen bilgilerin belirlenmesi [67].

Bir hologram kayıt şekil 1.5. (a). İlginç şekilde fotopolimer film içeren bileşik **10** floresansı, hologram kayıt üzerinde geliştirilmiştir. Böylece, floresans göstergesi şekil 1.5. (b) de gösterildiği gibi lazer ucuyla film üzerinde kaydedilebilmiştir. Floresans göstergesi UV ışığına maruz kaldıktan sonra silinmiş ama görünür ışığa maruz kaldığında yeniden kurtarılmıştır. Önemli ölçüde fotopolimer film içeren bileşik **10**, UV-VİS ışık kaynağı altında, Fotokromizme ek olarak floresans değişimde göstermiştir. Bu nedenle, Şekil 1.5. (c)'de görüldüğü gibi film UV ışınması altında koyu hale gelir, güvenli görüntü gizlenir. Gizlenen görüntü görünür ışığa maruz kaldığında görüntü yeniden elde edilir. Gerçek nesnelerin görüntü kayıtları 15 dakika içinde fotopolimer film üzerine kaydedilmiştir. Görüntüler ve gerçek nesnelerin fotoğrafları (vida ve "Y" harfi) Şekil 1.5. (d) 'de gösterilmiştir. Holografik görüntüler dijital kamera tarafından yakalanır ve görünür ışık aydınlatma altında tespit edilebilir. Bu sonuçlar fotopolimer film içeren fotokromik floresans kromoforların güvenli ortamda gerçekleri, sahtelerinden ayırt etmede kullanılabileceğini göstermektedir.

1.7.2. Metal Kompleksleri İle Gelen Emisyon

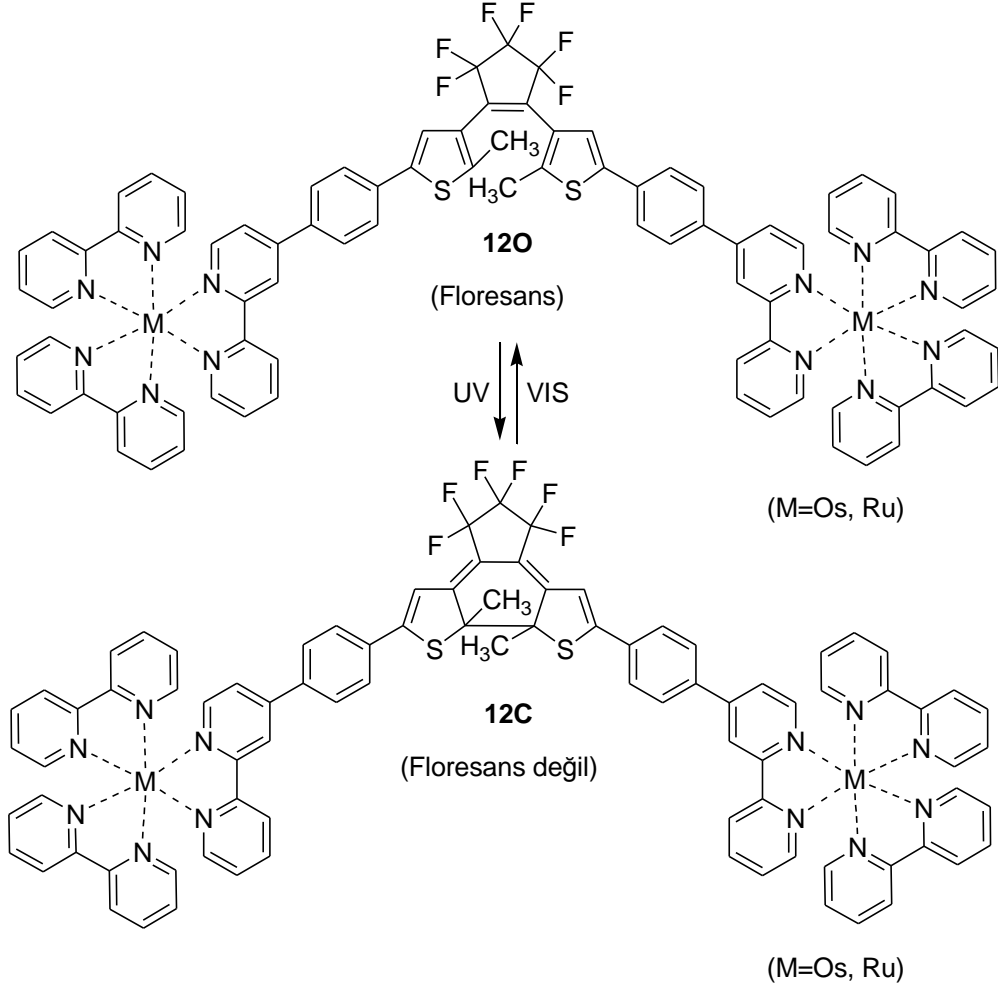
Branda ve arkadaşları geçiş metalleri ile fosforesans anahtarlama(photoswitching) molekülleri bildirilmiştir(Şema 1.29) [44-45]. Molekül **110**, iki piridil grupları ile bir diarieten düşey olarak rutenyum porfirinler ile koordine edildiğini göstermektedir.



Şema 1.29. İki piridil grupları ile bir diariletken düşey olarak rutenyum porfirinler ile koordinasyonu.

Açık halka izomer **11O** 365 nm ışık ile % 95 oranında, kapalı halka izomer **11C** ye dönüşmüştür. Kapalı halka izomeri **11C** görünür ışıkla (470 nm $<\lambda$ <685 nm) ışığa maruz bırakıldığında tamamen açık halka izomerine geri dönüşmüştür. Görünür ışık (400 nm $<\lambda$ <480 nm) ile uyarıldığında açık halka izomeri **11O** 730 nm'de fosforesans özellik göstermiştir. Diğer taraftan, kapalı halka izomer **11C** herhangi bir fosforesans göstermemiştir.

Bu nedenle, dalgaboyu aralığında ($400 \text{ nm} < \lambda < 480 \text{ nm}$) ışığa maruz kaldığında, iki yönde fotokimyasal dönüşümü nadiren indüklemektedir. Silmeden okuma bu molekül için mümkündür. Şema 1.30'te görüldüğü gibi Diariletin **12** de kapalı halka izomer[46] emisyonu gösterilmiştir. **12O**, **12C'** ye dönüştürüldüğünde kapalı halka izomer(**12C**) maksimum emisyon 650 nm 'de floresans gösterirken açık halka izomer **12O**, 450 nm dalgaboyunda floresans göstermiştir.

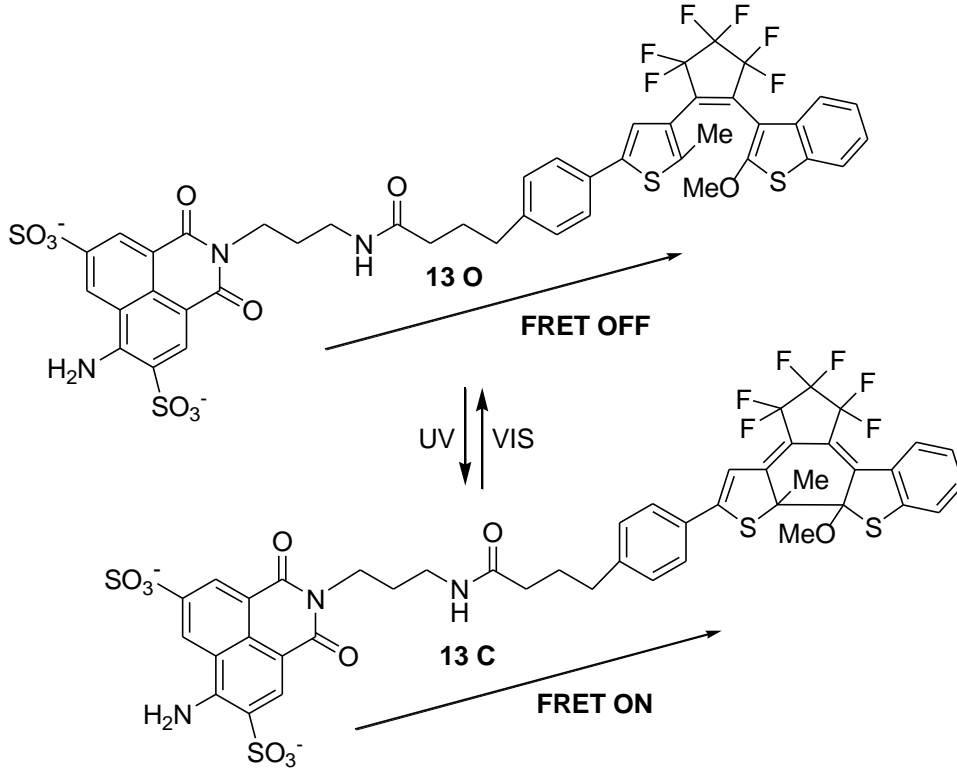


Şema 1.30. Diariletin **12O** ile **12C** arasındaki fotokromizm[46].

1.7.3. Floresans Rezonans Enerji Transferi (FRET)

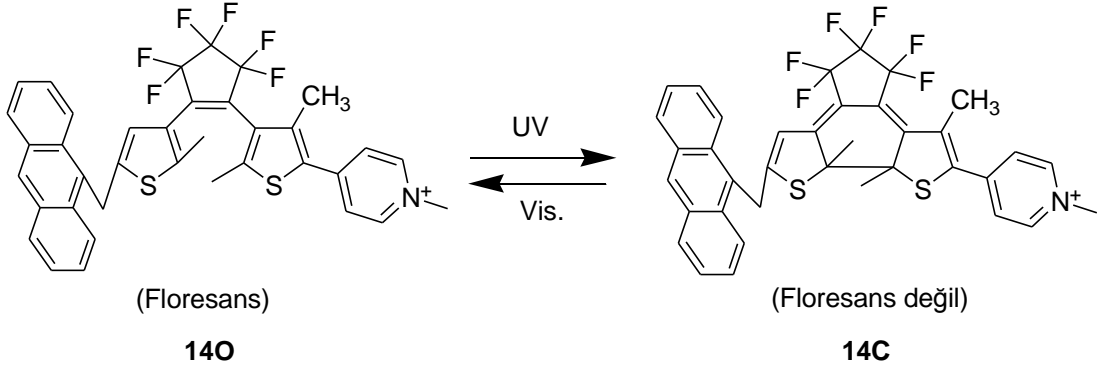
FRET biyolojik reaksiyon işlemleri görüntüleme ve analiz için yaygın olarak kullanılmıştır. Jares-Erijman ve arkadaşları diariletinler (Şema 1.31) [47]

kullanılarak fotoanahtarlama (photoswitchable) FRET sistemleri olarak bildirmiştir. Biyolojik sistemlerde ayrıntılı olarak reaksiyon kinetiği analiz etmek için de FRET'ten yararlanılır. Bu sistemlerde, lusifer Sarı gibi bir floresans verici(dönör) kısım kullanılır ve bir diarileyen fotokromik halkasına bağlıdır. Bileşik **13**, tipik bir FRET örneğini gösterir. **13C** diarileyen absorpsiyon bandı ile kapalı halka izomer vericinin (donör) emisyon bandı çakışır. Diarileyen açık halka formu olduğu zaman, verici gruplar (lusifer sarı) diarileyen ile floresans vermez. Güçlü bir akseptör olduğu zaman serbest floresans verir. Diğer taraftan, diarileyen kapalı halka formuna dönüştüğünde, diarileyen için kapalı halka formu enerji transferi vericiden alıcıya doğru yer alır. Bu şekilde floresans özelliğini kaybeder. Floresansın etkinliğini kaybetmesi, verici ve alıcı kromofor arasındaki mesafeye (veya moleküller arası zincir uzunluğu) bağlıdır. Bu FRET sistemler, nano düzeyde ölçüm olarak kullanılabilirler.



Şema 1.31. Lusifer Sarı bir floresans vericinin diarileyen fotokromik halkasına bağlı olduğu yapı[47].

Bir antrasen diariletten piridinyum 3'lüsü **14O** Port ve arkadaşları tarafından foto başlatıcılar ile elektron transferi açısından incelenmiştir. (Şema 1.32) [48]. Açık halka izomeri antrasen karakteristik titreşimsel yapıları floresans göstermiştir. Fotobaşlatıcı ile elektron transferine dönüşümü, antrasen radikal katyon absorpsiyon görünümü sürekli olmayan geçici spektral ölçümleri göstermiştir. Kapalı-halka izomer antrasen radikal katyonu hem floresans, hemde absorpsiyon bandı göstermemiştir. Kapalı halka izomeriyle floresansın kaybolması elektron transferini etkilediği kabul edilmiştir.

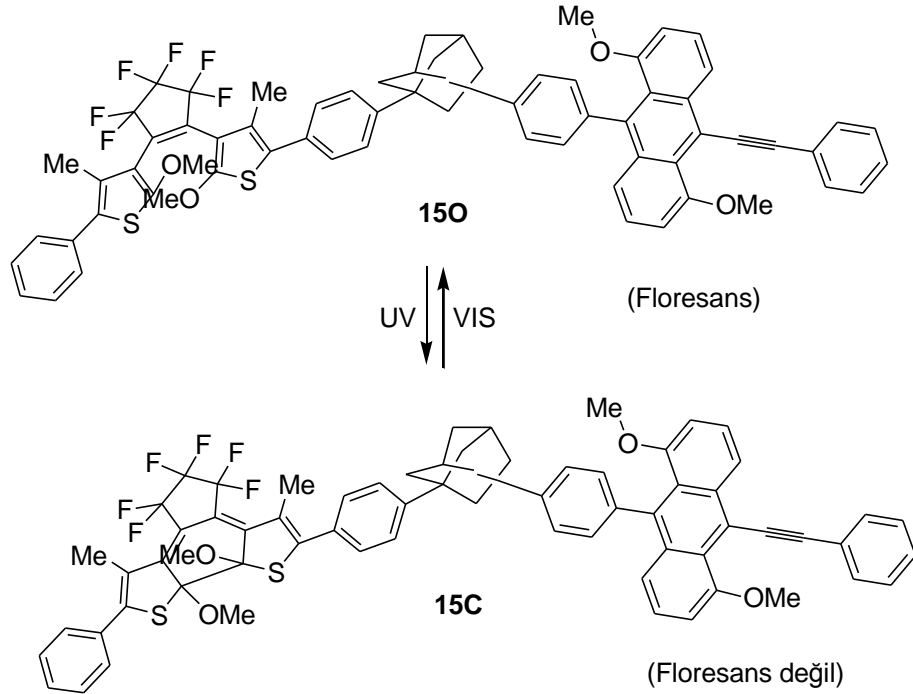


Şema 1.32. Bir antrasen diariletten piridinyum üçlüsü içeren fotokromik yapı[48].

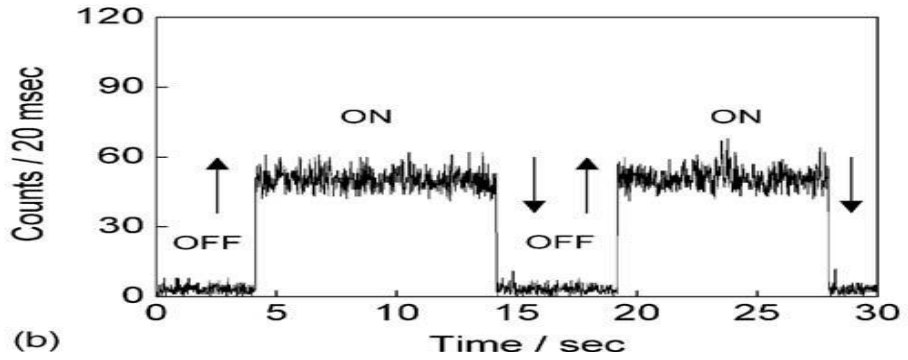
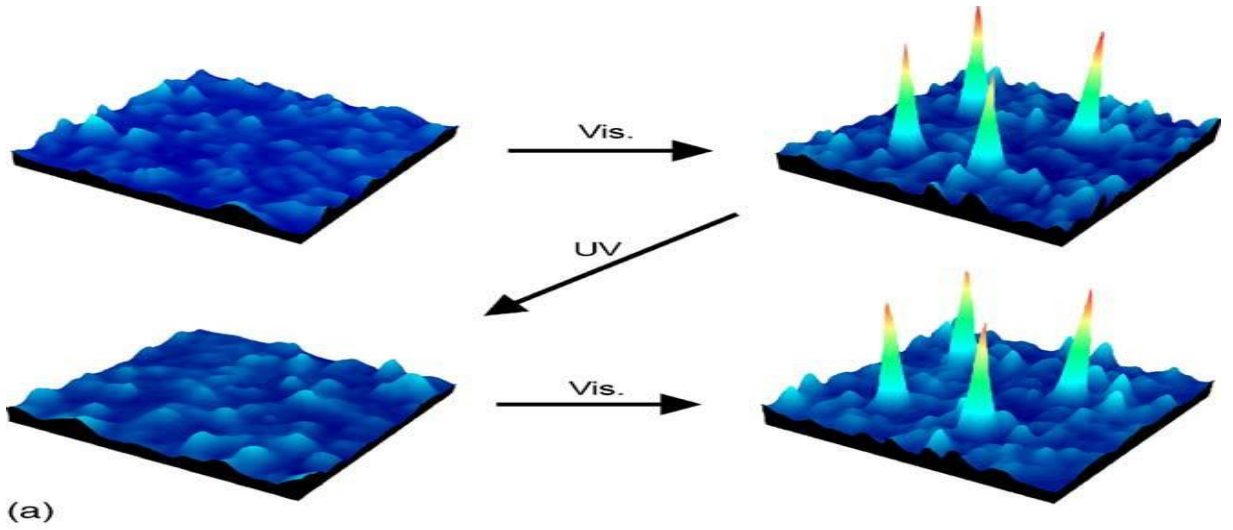
1.7.4. Tek Molekül Seviyesinde Fotokromizm

Fotokromik bileşikler performansının bir tek molekül seviyesinde belirlenebilir özelliği vardır. Tek bir molekülden bellek bir bit olarak çalışır, yüksek yoğunluklu bir optik bellek içinde gerçekleştirilebilir. Fotokromik moleküllerin floresans fotoanahtarlama (photoswitching) bu amaçla bir ilk adım, UV ve görünür ışığa maruz bırakılarak tek moleküller düzeyinde izlenmiştir[49]. Bilinen fotokromik moleküller kolaylıkla yüksek güçteki lazer ışığı altında bozunabilir. Tek molekülün fotoanahtarlama (Photoswitching) özelliği henüz gözlenmemiştir. Diariletten **15**, yüksek düzeyde yorulmaya karşı dirençli bir moleküldür. Diariletten **15** floresans bis (fenil etinil) antrasen adamantan köprülü olduğu (Şema 1.33) verilmiştir. Diariletten molekülü halka açık izomer durumunda olduğu zaman, bis (fenil etinil) antrasen güçlü floresans kuantum verimi yayar.

UV ışığına maruz kaldığında, diariyeten molekülü kapalı halka izomeri vermek üzere bir halkalaşma reaksiyonuna uğrar. Kapalı halka izomer durumunda, floresans kuantum verimi ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Toluen çözeltilisinde floresans şiddeti bir UV veya görünür ışığa maruz kaldığında aşamalı olarak değişir. Şekil 1.7 de floresans görüntü ve konfokal mikroskopla ortaya bir polimer filme emdirilmiş tek moleküllerin dijital anahtarlama davranışını göstermektedir. İlk olarak, bir film içeren floresans olmayan **15C** moleküller karanlıkta belli aralıklarda görünür ışığa maruz kaldığı zaman, dört moleküller yapı "ON"(açık) floresans özellik göstermiştir. Belirli aralıklarda zayıf UV ışığa maruz kaldığında, floresans molekül floresans olmayan "OFF"(kapalı) durumuna geçer. Bu dijital tersinir anahtarlama fotokromik reaksiyonlar nedeniyle, tek bir molekülün ışığa verdiği tepki olarak bir süre daha izlenmiştir. Şekil 1.7 (b). başlama"OFF" durumunda, floresans olmayan molekül gelen ışık (Fotokromizm) nedeniyle floresans **15C** den **15O** haline geçer. Floresans diariyetenler yüksek yoğunluklu silinebilir ortamda optik veri depolama uygulama alanı bulabilirler.



Şema 1.33. Diariyeten 15 floresans bis(fenil etinil)antrasen adamantan köprülü fotokromik bileşik[49].

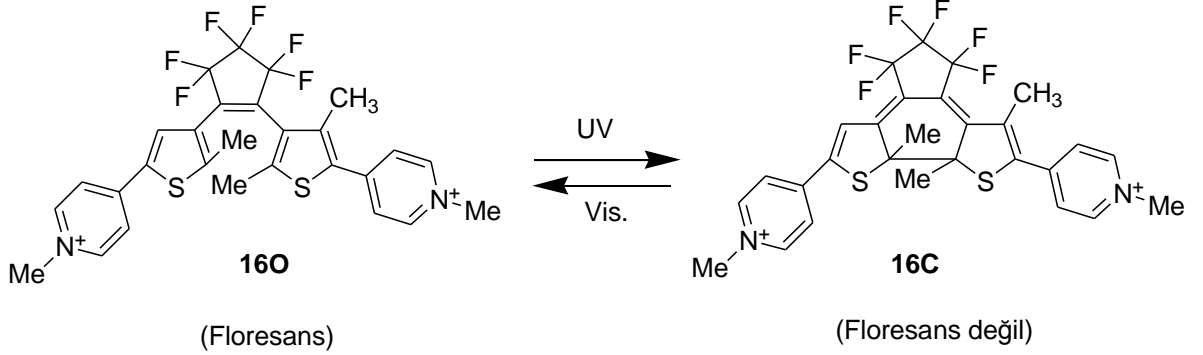


Şekil 1.7. a) Floresans görüntüler, b) fotoanahtarlama moleküllerinin zamanla değişimi verilmiştir.

1.7.5. Elektriksel İletkenlik Olarak Fotoanahtarlama (Photoswitching)

İletken moleküler tellerde, pi elektron sistemi delokalize olmaktadır. Komşu moleküller arasındaki pi-konjuge uzunluğu veya pi-örtüşmesi kontrol ediliyorsa, elektriksel iletkenlik gerçekleşebilir. Fotokromik bileşikler kullanılarak elektriksel iletkenlik kontrolü fikri ilk Lehn ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır.[50,51]. Bu işlemi açıklamak için diariyeten **16O** bileşiği (Şema 1.34) kullanıldı. Açık-halka izomeri **16O**, 365 nm ışığa maruz bırakılarak kapalı halka izomeri **16C**'ye dönüştürülmüştür. Kapalı halka izomeri **16C** görünür ışığa maruz kalarak ($\lambda > 600$ nm) açık-halka izomeri **16O** geri dönüştürülmüştür. Açık halka izomeri **16O** halkalı voltamogram ile ölçüm yapıldı. Konjugasyon, kapalı halka içinde iki pozitif yüklü

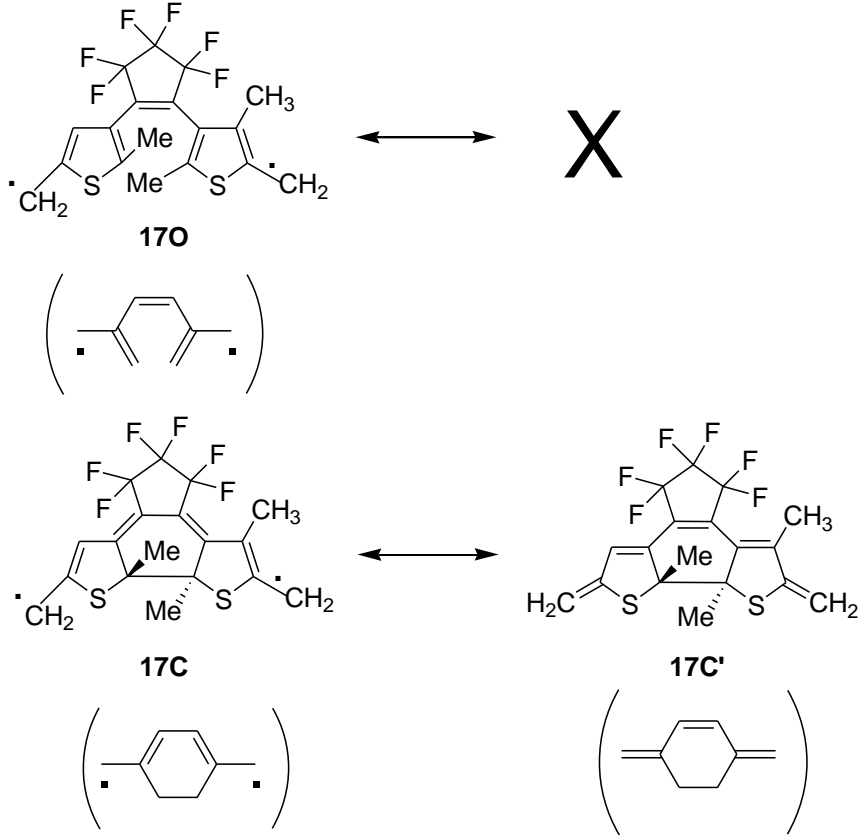
kısımlar arasında izomer **16C** çok daha az negatif değer ile indirgeme potansiyeli gösterdi. Kapalı halka izomer daha iletken olduğu görülmüştür. Pi konjugasyon sistemdeki değişim iletkenlikteki değişikliklerle sonuçlanmıştır.



Şema 1.34 Diariletlen bileşiğinin fotodenge durumu[50,51].

1.7.6. Diariletlenlerde Moleküllü Manyetik Etkileşim

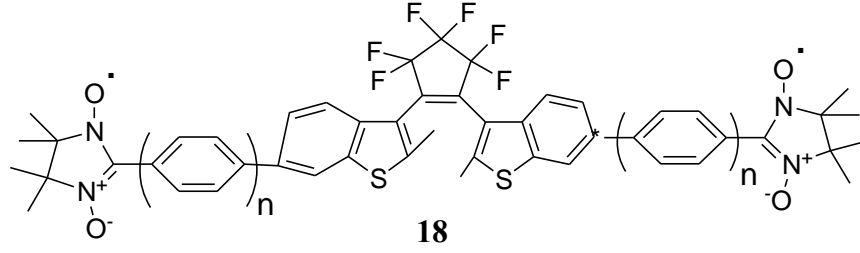
Manyetik etkileşimleri açısından [52] diariletlenler arasında elektronik yapısında değişiklikler önemli bir karakteristik özellik gösterir. Şema 1.35 açık-halka izomeri **17O** basitleştirilmiş yapısı ile radikal süstitüe diariletlenler kapalı halka izomeri **17C** gösterilmiştir. Kapalı Halka formu **17C** için rezonans yapısı var iken **17O** rezonans yapısı yoktur. Açık halka izomeri **17O** Kekule biradikal yapısı yokken kapalı halka izomeri **17C** normal Kekule molekülü olarak vardır. Bu konfigürasyon molekül içi radikal-radikal etkileşim [53-54] zayıf olduğu için tipik bir radikal kopması gerçekleşir. Açık halka izomerdeki bağ, tiyofen halkalarının C-3 pozisyonunda kopar. Bu olay **17O** elektronik konfigürasyonunun kopmasının kaynağıdır. Kapalı halka izomer **17C** durumunda temel elektronik durum ortaklanmamış elektronu yoktur. Bu singlet temel haldeki durumu, manyetik etkileşim güçlü antiferromanyetik olduğunu gösterir. Antiferromanyetik etkileşim kapalı halka izomerinde yer alan diariletlen, açık halka izomer arasındaki zayıf etkileşim spinlerinleri olduğu anlaşılmaktadır. Diğer bir deyişle, açık halka izomeri "OFF" durumunda olduğunu ve kapalı halka izomeri "ON" durumunda olduğunu gösterir.



Şema 1.35. Radikal sübstütie diariletinin **17O** Açık halka izomeri, **17C** kapalı halka izomeri[52].

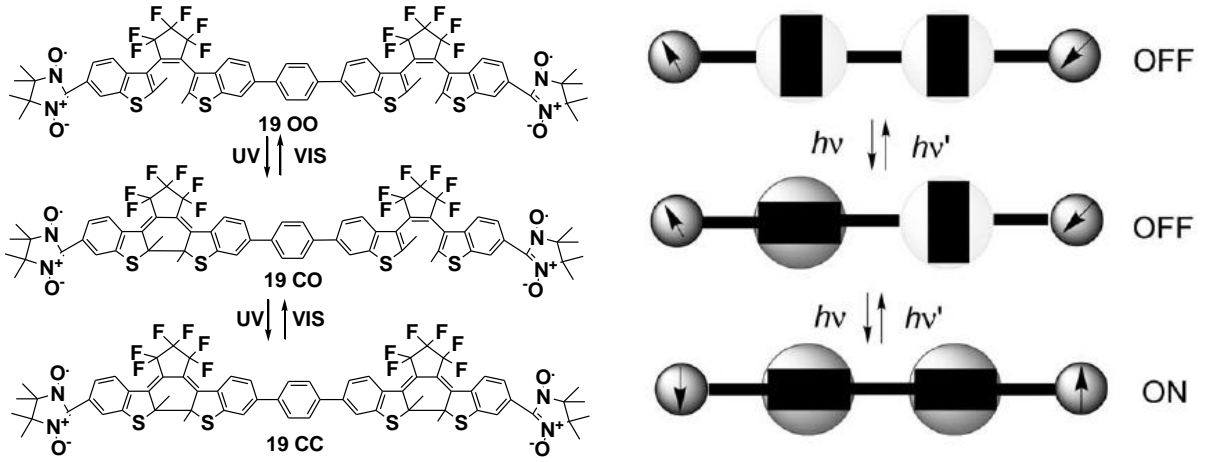
1.7.7. Diariletener Kullanarak Manyetik Fotoanahtarlama (Photoswitching)

İki radikal etkileşim değişimini **18** bileşiğinde ($n = 1, 2$) azaltmak için *p*-fenilen köprüsü eklenmiştir (Şema 1.36) [67]. Oligotiyofenler iletken moleküler teller için iyi adaylardır. Tiyofen-2,5-diil enerji ve elektron transferi için moleküler bir tel birim olarak kullanılan ve *p*-fenilene göre daha güçlü bir manyetik bağlantı molekülü olarak çalışır.



Şema 1.36.Oligotiyofenler[67].

1.7.8. Fotoanahtarlama (Photoswitching) Kullanarak Diariletlenlerin Dizilimi



Şekil. 1.8. Fotokromik reaksiyon ve diariletlenlerin şematik gösterimi[55].

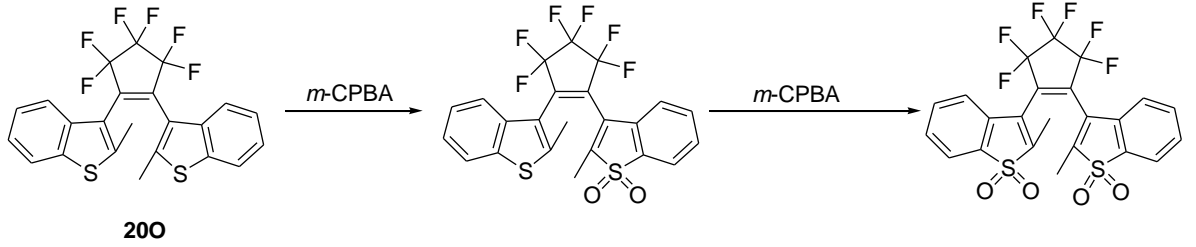
Bir diariletten dimeri **19**, bir anahtarlama cihazı [55] gibi kullanıldığı zaman, fotokromik üç çeşit hal vardır: açık açık (OO), (CO) kapalı-açık ve kapalı-kapalı (CC). Bir elektrik devresi ardışık olarak, dimer seride iki anahtarlama birimleri var olduğu anlaşılmaktadır. İki nitronil Nitroksit radikalleri arasında 28 karbon atomuna sahip olan dimer **19**, (Şekil 1.7) hazırlanmıştır. Bir *p-fenilen* köprülü halkalaşma reaksiyonu, diariletlenlerin her ikisinde de olmaktadır. Bağ dizilimi açık halka formları **19(OO)** ve **19(CO)** şeklinde kısımlara ayrılır. Sonuç olarak, iki adet **19(OO)** ve **19(CO)** her iki ucunda da döndürme her biriyle etkileşimde değildirler.

19 (CC) konjuge sistem molekül boyunca delokalize olduğu zaman, iki radikal arasındaki etkileşim değişiminin oluşması beklenmiştir.

19(OO) UV ve görünür VIS alternatif ışığa maruz kalma ile bir fotokromik reaksiyona uğrar. 313 nm 560 nm dalga boyunda **19(OO)** etil asetat çözeltisi içinde ışığa maruz bırakılmış ve fotokromizm gerçekleşmiştir. Çözeltinin rengi donuk mavi den kırmızı mora, daha sonra mavi mora dönüşür. Kırmızı spektral kayması **19(CC)** oluşumunu göstermektedir. Izobestik noktası ışığa maruz kaldığında başlangıçta birinci aşamada devam ettiği, ancak daha sonra sapmış olduğu gözlenmiştir. Mavi mor bir çözelti tamamen 578 nm ışık ile rengsiz hale dönüşmüştür. **19(CO)**, **19(CC)** HPLC ile mavi mor saflaştırılmıştır. **19(CC)**, **19(CO)** ile karşılaştırmalı olarak 16 nm kadar kırmızıya kaydırmış(batokromik) ve 576 nm 'de absorpsiyon maksimumuna ulaşmıştır. Bu sonuç gösteriyor ki her bir diariyeten kromofor etkileşimi manyetizma ile kontrol etmek için bir geçiş birimi olarak görev yapmaktadır. Uç nitroniller arasındaki manyetik etkileşim Nitroksit radikal serisindeki anahtarlama birimleri tarafından kontrol edilmiştir.

1.7.9. Fotokromik Floresans Moleküllerin Oksidasyonu

Şema 1.36'da gösterildiği gibi diariyetenlerdeki sülfür, sülfoksitler ve sülfonlar vermek üzere yükseltgenmiştir. Diariyeten oksitleyici reaktif, m-kloroperbenzoik asit (MCPBA) gibi oksitleyici reaktifler yardımıyla yapılmıştır. Örneğin, bileşik 20 deki, her iki sülfür atomu MCPBA aşırısının bulunduğu ortamda sülfoksitlere okside edilmiştir. Böylece oksidasyon seviyesini değiştirerek, floresans ve fotokromik özellikleri [56-57] kontrol etmek mümkün olmuştur. Okside diariyetenler arasında kapalı formunun maksimum absorpsiyon göstergesi, okside diariyetenler maviye kaymasıdır.



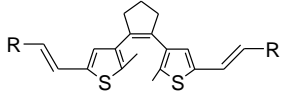
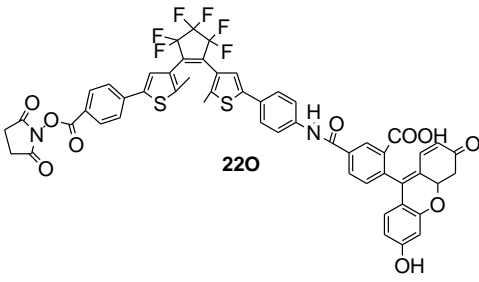
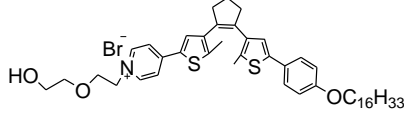
Şema 1.37. Bileşik **200** oksidasyonu[67,83].

1.7.10. Fotokromik Floresans Maddelerin Biyolojik Uygulamaları

Fotokromik bileşikler tersinir ve termal kararlı (bozunmayan) optik özellikleri ve fotonik düzeneklerde potansiyel uygulamalarının yanında biyolojik analizleri de çok ilgi çekmiştir. Fotonik düzeneklerde diareletenler optik elektronik uygulamalarının aksine, birkaç biyolojik araştırma analizi biyomateryal sensörleri, biyolojik dinamikler ve canlı hücre görüntüleme olarak biyolojik uygulamaları araştırılmıştır. Son zamanlarda, Matsubara ve arkadaşları fotokromik molekül sıcaklığa duyarlı Polimer jel katkılı ışıkla hafif şişme gösteren polimerik jel geliştirmiştir[58]. N-izopropilakril amit (NIPA) monomer ısıya ve ışığa duyarlı 4-akriloilaminoazobenzen (Aab) monomerin kopolimerleridir. İlginçtir, bu polimer jel sıcaklık kontrollü bir ortamda ışığa maruz bırakılmasıyla Azobenzen yapısı trans-cis fotoizomerizasyon ile uyumlu iki renk arasında hızlı iki durum arasında dönüşüme uğramıştır.

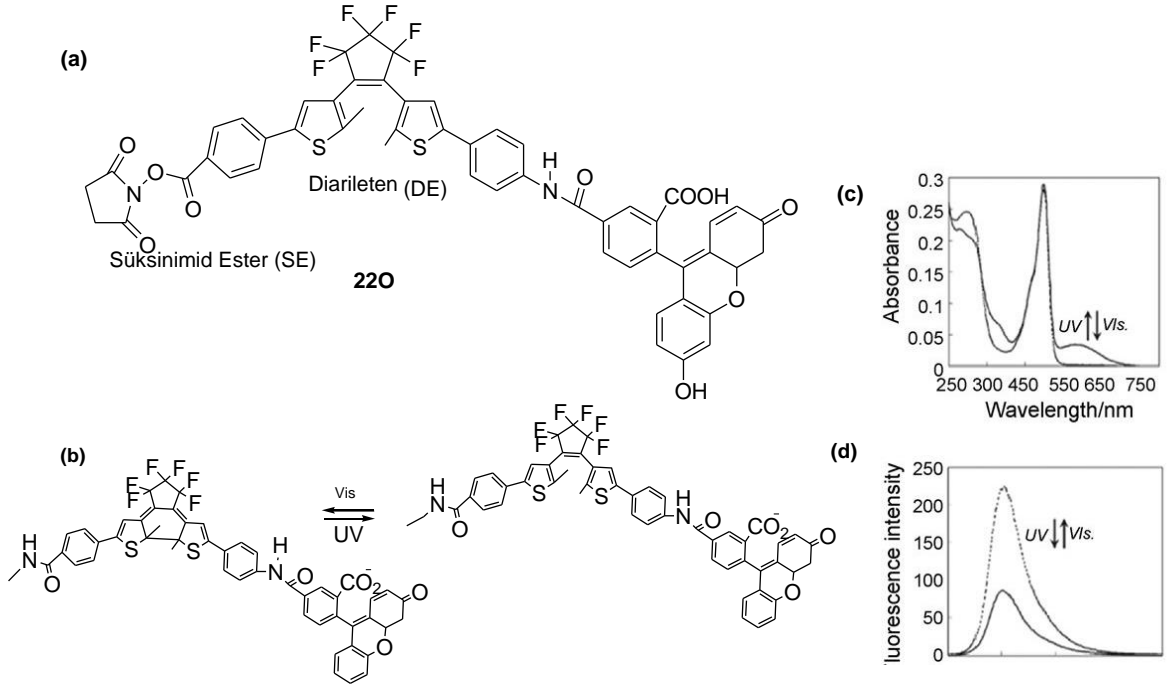
4t-asetamidoflavylium ve 4t-aminoflavylium, tersinir moleküller arasında değişim göstermiştir. Bu değişimler ışık, pH, yerdeğiştirme, ısı ile[59] gerçekleşir. Bu çalışma fotoizomerizasyon ve asit reaksiyonu ile kayıt ve okuma sistemi olarak gerçekleştirilmiştir. Işıklı dönüşüm gösteren floresans moleküller floresans uçlar ile metal iyonlar metal koordinasyonu ile değişime yol açar emisyon şiddeti ve emisyon dalgaboyu geri dönüşümlü bir yapı geliştirir. Bir başka çalışmada, bir schift bazlı diareletenler ligantı sentezlenmiştir [60]. Bu sistemler, çinko gibi gerekli metal iyonlarının esas olduğu çevresel ve biyolojik işlemler için de

geçerlidir. Rodamin ve siyanin grubu içeren boyalar gibi, bilinen floresans uçlar (problar) molekül içi hallerde görüntüleme için floresans uçlar kullanılmıştır, ancak bu moleküller tersinir(geri dönüşüm) bir yanıt [61-62] vermemiştir. Son zamanlarda, birçok fotoaktif floresans proteinler, moleküler etiketleme ve protein uçları olarak geliştirilmiştir. Fotokromik floresans moleküllerde açma / kapama, protein, floresans anahtarlama ışıkla kontrol edilmektedir. Bu reaktifler, hedef proteinlerin [63-65] davranış ve fonksiyonlarının çalışması, teşhis ve biyolojik görüntüleme ilgi çekmiştir. Molekül içinde fotoaktif grupların varlığından dolayı floresans işaretleyici[66] anahtarlama yapabilmektedir. Bu nedenle, hücre içinde protein etiketlemede ışıkla dönüşüm küçük moleküller için floresansın geliştirilmesi ihtiyaçtır. Çizelge 1.1 biyolojik uygulamaları için geliştirilmiş bazı örnek diarileteler türevleri verilmiştir[67]. Buradaki tartışma ışığa maruz bırakılmasıyla başlayan floresans diarileteler türevlerinin dönüşümlerinin uygulanmasına odaklanmıştır.

BİLEŞİKLER	MAX. EMİSYON (nm)	BİYO UYGULAMASI
 <p>210</p>	467	metal iyonlarının ölçümü
 <p>220</p>	520	biyo molekülleri etiketleme
 <p>230</p>	520	canlı hücre görüntüleme

Çizelge 1.1. Diarileteler türevlerinin biyolojik uygulamaları [67]

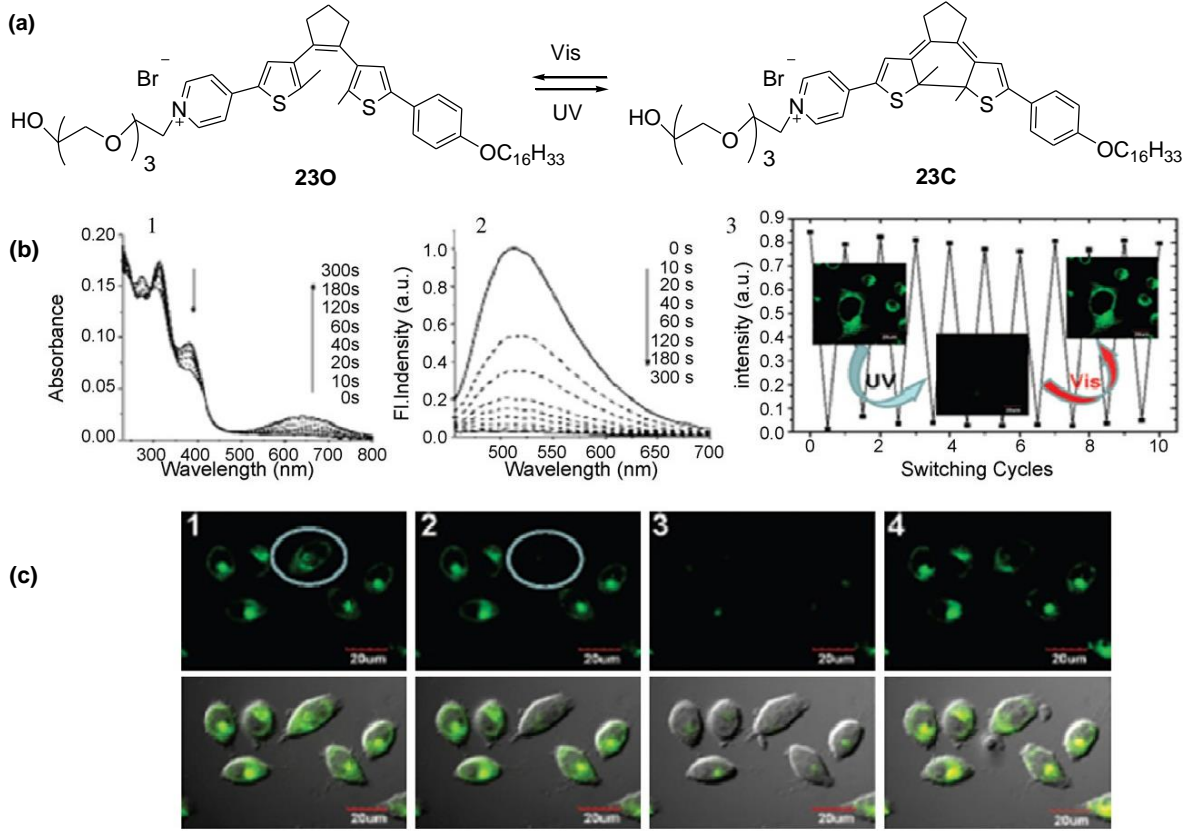
Yeni bir fotokromik bileşik, bir fotokromik diariletten halkası içeren proteinlerin floresain türevli florofor (FL) içeren ve bir amin reaktif süksinimid ester (SE) içeren halkanın (Şekil 1.9 (a)) [68] proteinleri floresans etiketlemeleri için bildirilmiştir. Bu diariletten türevleri florofor'dan diarilettenler halkasına gelen molekül içi enerji transferi yoluyla floresans dönüşüm göstermektedir. Şekil. 1.9 (c) ve (d) UV görülebilir ışığa maruz kaldığında Diariletten-florofor-etiketli ERK proteininin floresans spektral değişiklikler, UV ve görünür absorpsiyon ve emisyon spektrumunu göstermektedir.



Şekil 1.9 (a) ve (b) için proteinlerin floresans etiketlemeleri ve diariletten türevleri florofor'dan diarilettenler halkasına gelen molekül içi enerji transferi yoluyla floresans dönüşümü göstermektedir. (c) ve (d) UV ve görülebilir ışığa maruz kaldığında Diariletten-florofor-etiketli ERK proteininin floresans spektral değişikliklerine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumu[68].

UV ışığına maruz kaldıktan sonra yeni absorpsiyon bandı 580 nm'de gözlenmiştir. VIS ışığından sonrada halka tekrar açılmıştır. Bu bant diariletten kısmınının kapalı halka izomeri absorpsiyonunu desteklemektedir. Açık-halka izomeri tarafından

520 nm'deki floresans emisyonuna karşılık gelir. UV ışığına maruz bırakıldığında, floresans şiddeti önemli ölçüde azalmıştır. Emisyon şiddeti, görünür ışık ile geri kazanılmıştır. Bu sonuçlar, diarile ten-florofor-SE biyomoleküllerin ışıkla kontrol edilebilir floresans etiketleme için kullanılabileceği görülmüştür. Son zamanlarda, amfifilik(hem suyu seven hemde sevmeyen) diarileten (bileşik **23O**) canlı hücreler görüntüleme için bir foto anahtarlama uç olarak rapor edilmiştir[69]. Şekil. 1.10 (a) diarileten kısmının her iki ucunda(prob), hidrofilik(suyu seven) ve hidrofobik(suyu sevmeyen) zincirlerden oluşan amfifilik diarileten molekül göstermektedir. Bu molekül sulu çözeltide kararlı nano yapıları oluşturur. Şekil.1.10.(b), 640 nm dalga boyunda bir absorpsiyon bandı yeni UV ışığı (365 nm) ile renksiz bir bileşik **23O** bileşiği ışığa maruz kaldığında 640 nm'de absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Absorpsiyon bandı UV ışığa maruz kaldıktan sonra floresans özellik kazanmıştır. Renklenme (halka kapanması) pi-elektron delokalizasyonu uzaması nedeniyle % 98 oranında floresansın düştüğü görülmüştür.



Şekil 1.10.(a) diariyeten kısmının uçlarında, hidrofilik(suyu seven) ve hidrofobik(suyu sevmeyen) zincirlerden oluşan amfifilik diariyeten molekülü göstermektedir. Bu molekül sulu çözeltide kararlı nanoyapıları oluşturur. (b) UV ışığı (365 nm) ile renksiz bir bileşik **230** ışığa maruz kaldığında 640 nm'de absorpsiyon bandı göstermektedir[69].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Organik bileşiklerin ^1H NMR, ^{13}C NMR spektrumları ODTÜ kimya bölümü NMR laboratuvarında Bruker 400 Mhz NMR spektroskopisinde alındı. İç standart olarak TMS (tetrametilasilan), çözücü olarak ise CDCl_3 , DMSO kullanıldı. Kimyasal kaymalar ppm olarak verildi. Numunelerin İnfrared spektrumları Düzce üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi (DÜBİT) laboratuvarında (FT-IR) için SHIMADZU Prestige-21 spektrometre cihazı kullanıldı. IR spektrumları ATR metodu kullanılarak alındı. HPLC spektrumları (HPLC kolon C8-3 mikrometre 4,6x150mm) SHIMADZU RID-10A cihazında alındı. Kütle spektrumu Bülent Ecevit Üniversitesi Merkezi Araştırma (ARTMER) Laboratuvarında (MS) AB SCIEX 4000 Q TRAP LC/MS/MS spektrometre cihazında alındı. Erime noktası Thermo Scientific 9200 melting point cihazında alındı.

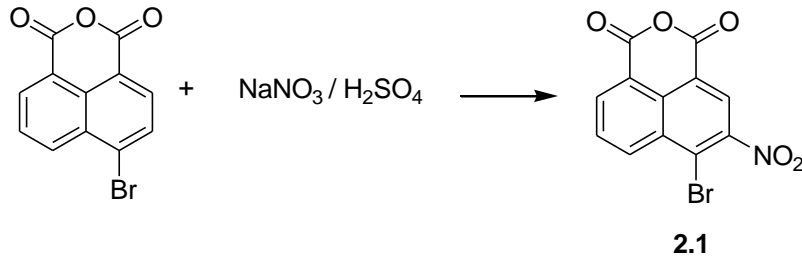
Floresans ölçümleri organik kimya araştırma laboratuvarında SHIMADZU RF-5301PC Spektroflorofotmetre cihazı ile ölçüldü. Kimya Bölümü araştırma laboratuvarında UV-VIS spektrumu T80+ UV/ VİS spektrometre cihazı ile kaydedildi. Halka kapanmaya (O→C) ait Fotokimyasal reaksiyonlar 365 nm dalga boyunda etilasetat, aseton, hekzan ve toluen içerisinde (1.10^{-5} M) 10 mm uzunluğunda kuartz hücre kullanılarak short/long wave UV lamp, 4 Watts 254/365 nm wavelength cihazı ile yürütüldü. Halka açılmaya (C→O) ait fotokimyasal reaksiyonlar ise 530 nm dalga boyunda Obelux CR9-BCG-A2 forensic ışık kaynağı kullanıldı. Fotoreaksiyon süresince hücredeki çözeltiler düzenli olarak karıştırıldı. Fotokromik örneklerin 365 nm deki ışığa maruz bırakılması ile oluşan halkalaşma formu, fotodenge(PSS) durumundaki maksimum absorpsiyona ulaşana kadar sürdürüldü.

Kimyasal reaksiyonların bir kısmı, havanın nemi ve oksijene duyarlı olduklarından dolayı deneysel çalışmalar kuru argon atmosferi altında inert ortamda yürütüldü. Bu nedenle kullanılan cam malzemeler deneysel çalışmalara başlamadan önce vakum altında cam malzemelerin içerisindeki nem ve hava uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile dolduruldu. Çözücüler ve raktifler kullanılmadan önce literatürde verilen

yöntemlere göre saflaştırıldı ve kurutuldu. THF sodyum metali üzerinden damıtıldı. Çözeltiler ise susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Bu çalışmada kullanılan başlangıç maddenin bir bölümü literatürde belirtilen yöntemlere göre laboratuvarımızda sentezlendi. Kullanılan kimyasallar Fluka, Merck, Riedel-dehaen, Carlo Erba ve Aldirch Co. Firmalarından satın alındı. Yüksek saflıkta olduğu için herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. Tüm kolon kromatografik ayırma işlemleri, Merck Kiesegel 60 (230-400 mesh) kullanılarak etilasetat-hekzan (%10-50) karışımında yürütüldü. Reaksiyon takibi için ince tabaka kromatografisi (Merck silicagel 60 F-254 kaplı 0.25 mm TLC plaka) kullanılarak yapıldı.

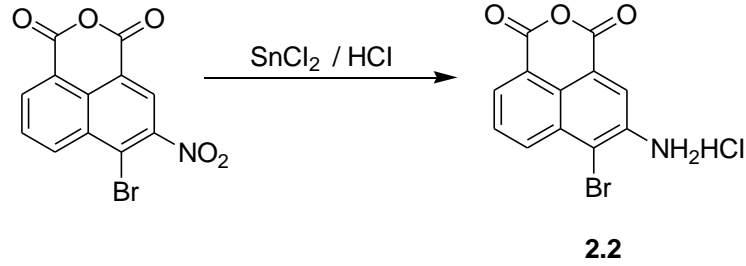
2.1. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

2.1.1. 4-Bromo-3- nitro-1,8 naftalik anhidrit(2.1) Sentezi



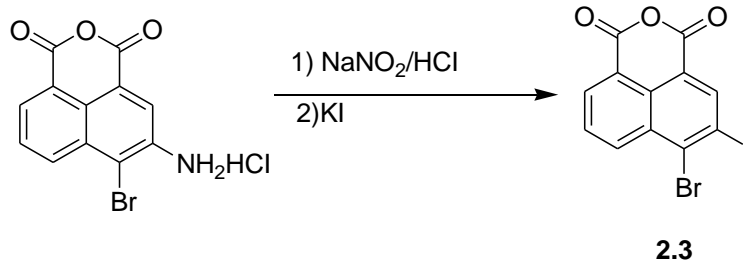
4-Bromo-1,8-naftalik anhidrit (3.2 g, 11.6 mmol) buz banyosunda 30 mL derişik sülfürik asit içinde çözüldü. NaNO₃ (1.05 g, 12.35 mmol) 1 sa içinde parça parça eklendi. Reaksiyon karışımı 0-5 °C'de 2 sa karıştırıldı ve sonra 30 dk'da oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra bu karışım üzerine buzlu su eklendi. Oluşan sarımsı katı süzülerek asetik asit içinde yeniden kristallendirildi. Elde edilen kristal katı bir sonraki reaksiyon için doğrudan kullanıldı. Sarı katı 2.76 g, %75 [42]. E.N:220-223 °C.

2.1.2. 3-Amino-4-bromo-1,8-naftalik anhidrit hidroklorik asit tuzu (2.2) Sentezi



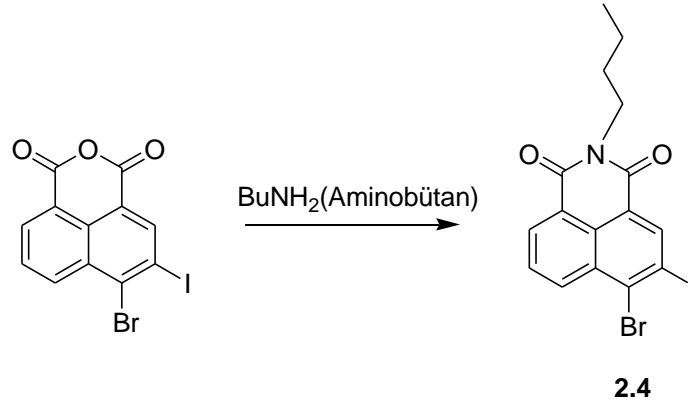
Buz banyosunda hidrojen klorürle doygun hale getirilen 4-Bromo-3-nitro-1,8-naftalik anhidrit (**2.1**) (4 g, 12.4 mmol) bileşğinin üzerine 35 mL asetik asit içinde hazırlanmış olan SnCl₂ (12.35 g, 65.3 mmol) çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı buz banyosunda 1 sa karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek su ile yıkandı. Ürün bir sonraki basamak için saflaştırılmaksızın kullanıldı. Kırmızı katı 3.1 g %82 [42]. E.N:290-292 °C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 6.4 (s, N-H), 7.8 (t, 1H, naftalen-H), 8.1 (s, 1H, naftalen-H), 8.2 (d, 1H, naftalen-H), 8.3 (d, 1H, naftalen-H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ 161.07, 160.89, 146.08, 132.20, 131.78, 131.35, 129.31, 127.95, 123.52, 119.68, 119.39, 107.91.

2.1.3. 4-Bromo- 3-iyodo-1,8 naftalik anhidrit (2.3) Sentezi



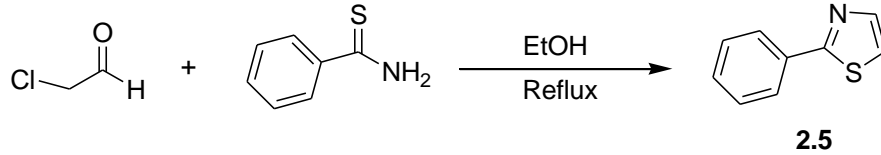
2.2 bileşğii (3.01 g, 10 mmol) buz banyosunda %30'luk HCl (100 mL) çözeltisi içinde, üzerine 25 mL su içindeki NaNO₂ (1.05 g, 16 mmol) çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı 2 sa buz banyosunda karıştırıldı. Daha sonra üzerine 50 mL su içindeki KI (8.1 g, 51 mmol) çözeltisi eklendi ve 1 sa karıştırıldı. Bu reaksiyon karışımına NaHSO₃ 'ın sulu çözeltisi eklendi. Oluşan katı süzülerek asetonitril içinde 3 sa geri soğutucu altında kaynatıldı ve kolon kromatografisi yapıldı. Turuncu katı 2.6 g, %64 [42]. E.N:300> °C . ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 7.9 (t, 1H, naftalen-H), 8.6 (d, 1H, naftalen-H), 8.7 (d, 1H, naftalen-H), 8.8 (s, 1H, naftalen-H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ 160.28, 159.36, 142.81,141.18, 133.42, 132.39, 130.30, 130.0, 129.44, 120.41, 119.45, 100.17.

2.1.4. 4-Bromo-N-bütül-3-iyodo-1,8 naftalimit (2.4) Sentezi



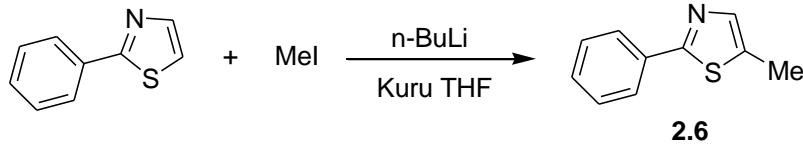
4-Bromo-3-iyodo-1,8-naftalik anhidrit (**2.3**) (1.0 g, 2.5 mmol) ve 1-bütül amin (0.75 mL) karışımı, dioksan (20 mL) içerisinde argon atmosferinde 3 sa geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Kalan katı madde kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Sarı katı 0.7 g, % 55 [42]. E.N:154-156 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 0.99 (t, 3H, -CH₂CH₃), 1.35-1.41 (m, 2H, -CH₂CH₃), 1.59-1.70 (m, 2H, -NCH₂CH₂-), 4.1 (t, 2H, -NCH₂-) 7.75 (t, 1H, naftalen-H), 8.46-8.57 (m, 2H, naftalen-H), 8.9 (s, 1H, naftalen-H).

2.1.5. 2-Feniltiyazol (2.5) Sentezi



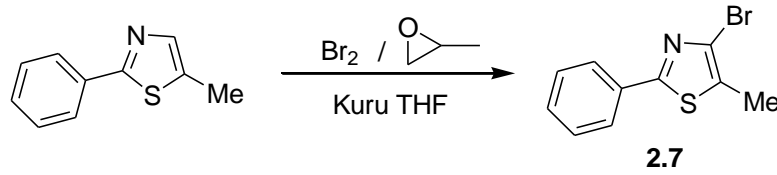
Benzotiyamoamit (20 g, 145.8 mmol) ile 2-kloroasetaldehit (23 mL, 174.9 mmol, % 50_(aq)) 100 mL etanol içinde 15 sa geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra çözücü indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına su eklenerek etil asetat ile ekstraksiyon edildi. Organik faz susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücüsü vakumda uçuruldu. Kalan madde kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden %100 hekzan sonra etilasetat-hekzan (% 5-10) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Sarı sıvı 20.60 g, % 85 [70,71].

2.1.6. 5-Metil -2-feniltiyazol (2.6) Sentezi



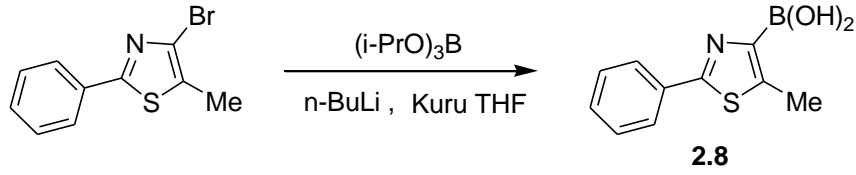
-63 °C'de (kloroform ve sıvı azot karışımı) Kuru THF (250 mL) içinde karışan 2-feniltiyazol (**2.5**) (10.33 g, 64 mmol) çözeltisine n-Bütillityum (48 mL, 1.6 M, 77 mmol) argon gazı altında yavaşça eklendi. Oluşan süspansiyon, koyu kırmızı rengini aldı. Süspansiyon 45 dk. karıştıktan sonra MeI (4.79 mL, 77 mmol) eklendi. Süspansiyon bir gece karıştıktan sonra su ile yıkandı. Su fazı etil asetat ile 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 9.14 g, % 84 [70,71]. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ 2.46 ppm (s, 3H), 7.41 (s, 1H), 7.80-8.0(m, 5H). ¹³C NMR (CDCl₃, TMS) δ 12.2, 125.7, 126.4, 128.7, 129.7, 130.8, 134.1, 140.1, 166.6

2.1.7. 4-Bromo-5-metil-2-fenil tiyazol (2.7) Sentezi



Kuru THF(150 mL) içinde argon gazı altında 0 °C'de karışan 5-metil-2-feniltiyazol (**2.6**) (9.14 g, 52.15 mmol) çözeltisine metiloksiran (2 mL) ve brom çözeltisi (3.5 mL, 67.79 mmol) eklendi. Çözelti bir gece karıştıktan sonra %10'luk Na₂S₂O₃ sulu çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı etil asetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücüsü vakumda uçuruldu. Kalan ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan (% 5-10) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Sarı katı 5.80 g, % 44 [70,71]. E.N: 56-58 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ 2.49 ppm (s, 3H), 7.45-8.0(m, 5H). ¹³C NMR (CDCl₃, TMS) δ 13.2, 125.0, 126.1, 126.9, 128.6, 129.2, 130.3, 132.8, 133.2, 165.2

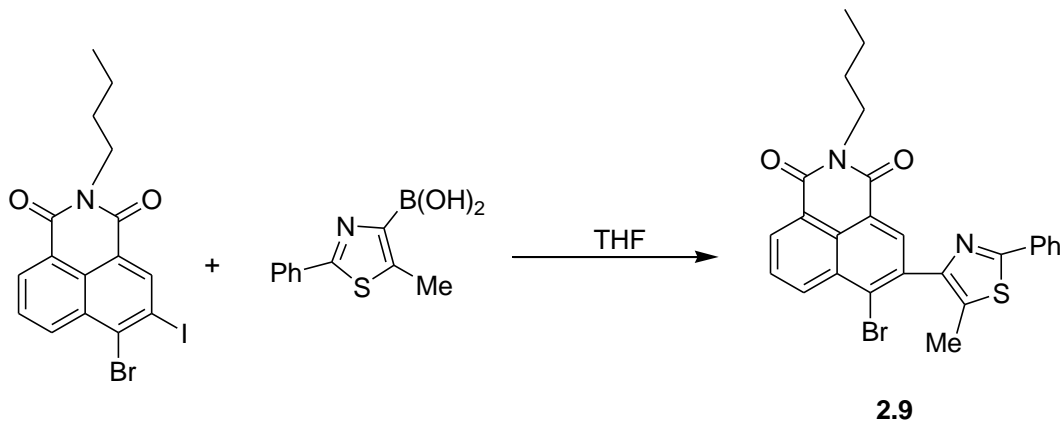
2.1.8. 5-Metil-2-fenil-4-tiyazolil boronik asit (2.8) Sentezi



-78 °C'de kuru THF (100 mL) içinde karışan 4-bromo-5-metil-2-feniltiyazol (**2.7**) (3.45 g, 13.6 mmol) çözeltilisine n-Bütillityum (17 mL, 1.6 M, 27.2 mmol) argon gazı altında yavaşça eklendi. -78 °C'de 45 dk. karıştıktan sonra triizopropilborat (3.73 mL, 16.3 mmol) eklendi. Reaksiyon bir gece oda sıcaklığında karıştıktan sonra karışım 0 °C'ye soğutulurak 6 M HCl (pH: 2) ile hidroliz edildi ve 0 °C'de 30 dk. karıştırıldı. Oluşan katı madde soğuk su ile yıkanarak süzöldü. Sulu fazda kalan maddenin alınması için sulu faz dietileter ile (3xV) ekstraksiyon yapıldı. Organik faz 3 M NaOH ile (3xV) ekstraksiyon yapıldı. Sulu fazlar birleştirilerek 0 °C'de asitlendirildi (pH : 2). Birleştirilen sulu fazlar diklorometan ile (3xV) ekstraksiyon yapıldı. Organik fazdaki çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Beyaz katı 1.78 g, %60 [70,71].E.N: 160-163 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ 2.47 ppm (s, 3H), 2.75 (s,2H), 7. 40-8.95 (m, 5H).

2.2. YENİ BİSARİL NAFTALİMİT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

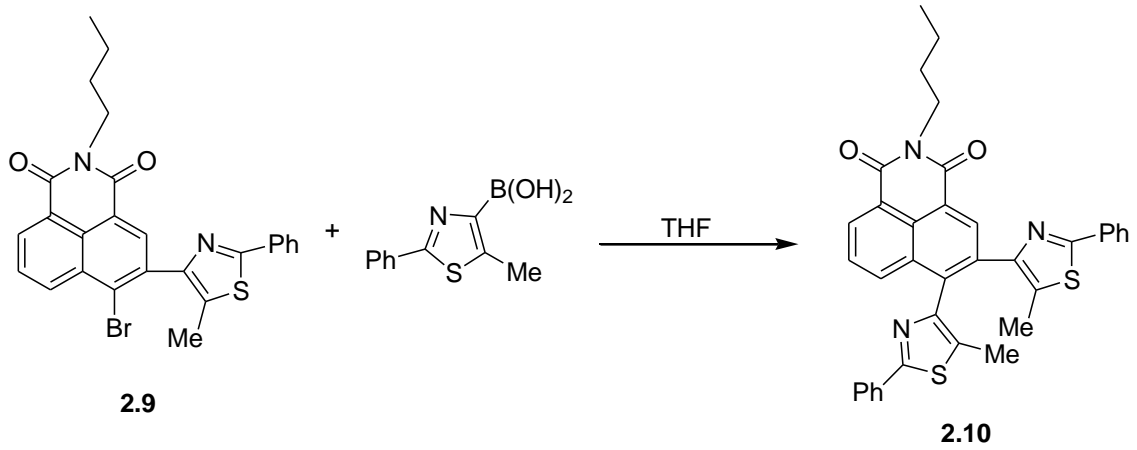
2.2.1. 3-(2-fenil-5- metil-4-tiyazolil)-4-Bromo-N-bütül-1,8-Naftalimit (2.9) Sentezi



25 ml tek boyunlu balona 3-iyodo-4-bromo-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.4**) (0.1g, 0.021 mmol), 5-metil-2-fenil-4-tiyozolil boronik asit (**2.8**) (0.14 g, 0.63 mmol), Potasyum karbonat (0.29 g, 2.1 mmol), tetrakistrifenilfosfin palladyum(0)(0.024 g, 0.021 mmol) ve katalitik miktarda tris(dibenzilidenaseton)dipalladyum(0), THF (15 ml) ile su (5 ml)

oda sıcaklığında 4 saat karıştı. TLC kontrol yapıldığında fotokromiklik gözlenmedi. 2 saat 60 °C'de kaynatıldıktan sonra TLC kontrolü yapılarak reaksiyon tamamlandı. %10'luk sodyumbikarbonat çözeltisi eklendi. Etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Daha sonra solvent uçuruldu. Kalan ham ürün kolon kromatografisi ile etilasetat-hekzan (%5-20) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. ¹H NMR analizi sonucu Solgun sarı katı 0.08 g, % 72, E.N:164-166 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 0.89 (t, 3H, -CH₂CH₃), 1.25-1.40 (m, 2H, -CH₂CH₃), 1.56-1.69 (m, 2H, -NCH₂CH₂-), 2.30 (s, 3H, -CH₃, tiyazol), 4.09 (t, 2H, -NCH₂-), 7.75 (t, 1H, naftalen-H), 7.66 (s, 1H, naftalen-H), 7.26-7.70 (m, 3H, fenil-H), 7.78 (d, 2H, fenil-H), 8.51-8.60 (m, 2H, naftalen-H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 13.90, 19.92, 20.41, 30.35, 40.47, 122.12, 124.28, 126.34, 127.46, 129.41, 129.04, 129.66, 130.88, 130.73, 131.14, 131.75, 132.32, 132.89, 133.05, 133.47, 133.93, 134.26, 134.81, 152.62, 164.84, 165.36. MS (ESI (+) pozitif iyon modu [M+]) C₂₆H₂₁BrN₂O₂S Bulunan : 505,4261; Hesaplanan : 506,8928. IR (ATR) ν_{max}(cm⁻¹) 2920, 2854, 2312, 1815, 1734 (C=O), 1695 (C=O), 1654, 1575, 1435, 1354, 1301, 1226, 1184, 1093, 1033, 995, 744, 695.

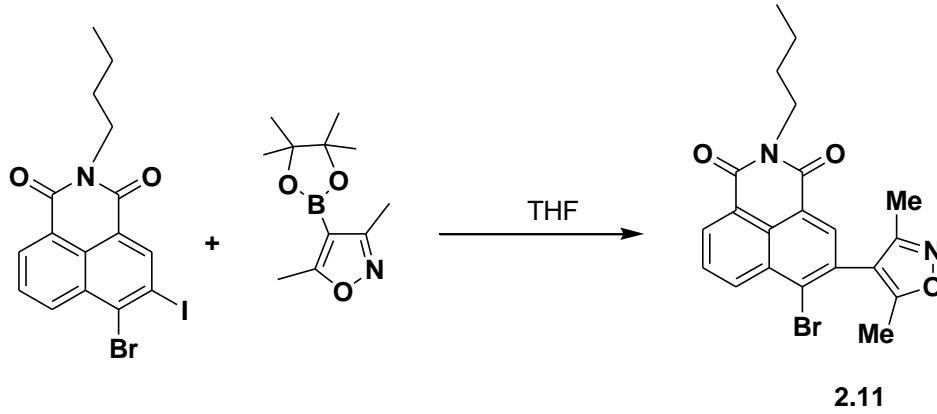
2.2.2. 3,4-Bis (2 fenil-5- metil-4 tiyazolil)-N-bütül-1,8-Naftalimit (2.10) Sentezi



25 ml tek boyunlu balona 3-(2-Fenil-5- metil-4-tiyazolil)-4-bromo-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.9**) (0.08 g, 0.15 mmol), 5-metil-2-fenil-4-tiyozolil boronik (**2.8**) (0.10 g ,0.46 mmol) , Potasyum karbonat (0.20 g , 1.5 mmol), tetrakstrifenilfosfin palladyum(0) (0.017 g, 0.015 mmol), katalitik miktarda tris(dibenzilidenaseton)dipalladyum(0), THF (15 ml), su (5 ml) oda sıcaklığında 4 saat karıştı. TLC kontrol yapıldığında fotokromik gözlenmedi. 2 saat 60 °C ısıtıldıktan sonra TLC kontrol yapıldığında mavi fotokromik renk gözlemlendi. %10'luk sodyumbikarbonat

çözeltisi eklendi. Etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Daha sonra solvent uçuruldu. Kolon kromatografi ile etilasetat-hekzan (%5-20) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. ^1H NMR alındı. Sarımsı-yeşilimtrak katı 0.04 g, % 41, E.N:212-214 ^0C . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.85 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.27-1.41 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.58-1.70 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2.34 (s, 3H, $-\text{CH}_3$, tiyazol), 2.38 (s, 3H, $-\text{CH}_3$, tiyazol), 4.12 (t, 2H, $-\text{NCH}_2-$), 7.73 (t, 1H, naftalen-H), 7.60 (s, 1H, naftalen-H), 7.20-7.69 (m, 6H, fenil-H), 7.80 (m, 4H, fenil-H), 8.55-8.65 (m, 2H, naftalen-H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 11.10, 12.91, 19.22, 28.64, 29.33, 39.15, 119.83, 121.43, 124.09, 124.72, 125.65, 126.14, 126.58, 126.91, 127.36, 127.62, 128.27, 128.52, 128.87, 129.11, 129.48, 129.92, 130.16, 130.49, 131.21, 131.63, 131.89, 132.34, 132.57, 132.90, 133.66, 136.12, 140.02, 147.45, 164.20, 166.35. MS (ESI (+) pozitif iyon modu $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ Bulunan : 599,7644; Hesaplanan : 600,2996. IR (ATR) $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 2954, 2924, 2862, 1695 (C=O), 1656 (C=O), 1633, 1614, 1595, 1579, 1519, 1456, 1435, 1394, 1348, 1315, 1228, 1257, 1192, 1118, 1072, 1029, 972, 781, 761, 717.

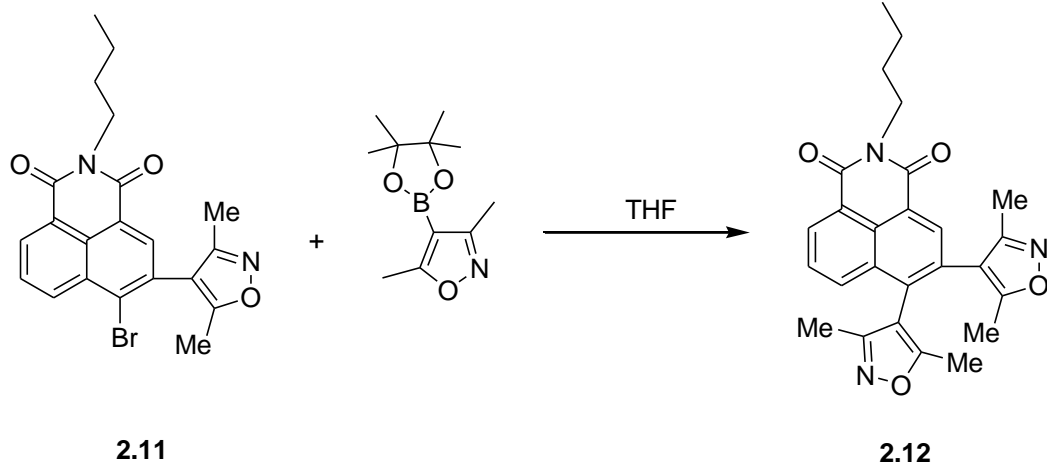
2.2.3. 3-(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-4-Bromo-N-bütül-1,8-Naftalimit (2.11) Sentezi



50 ml tek boyunlu balona 4-Bromo-N-bütül-3-iyodo-1,8-naftalimit (**2.4**) (0.2 g, 0.43 mmol), 3,5-dimetil-izoksazol-4-boronik asit pinakol ester (0.28 g, 1.29 mmol), potasyum karbonat (0.59 g, 4.3 mmol), tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) (0.049 g, 0.043 mmol), katalitik miktarda tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), THF (20 ml), su (5 ml) oda sıcaklığında 4 saat karıştı. 2 saat 60^0C 'de ısıtıldıktan sonra TLC kontrolü yapılarak reaksiyon sonlandırıldı. %10'luk sodyumbikarbonat çözeltisi eklendi. Etilasetat ile 3xV ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Çözücü uçurulduktan sonra kalan ham ürün kolon kromatografi ile etilasetat-hekzan (%5-20) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Ürünün ^1H NMR'ı alındı. Sarımsı katı

0.14 g, % 77, E.N:113-116 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 0.90 (t, 3H, -CH₂CH₃), 1.30-1.42 (m, 2H, -CH₂CH₃), 1.59-1.71 (m, 2H, -NCH₂CH₂-), 2.11 (s, 3H, -CH₃, izoksazol), 2.32 (s, 3H, -CH₃, izoksazol), 4.09 (t, 2H, -NCH₂-), 7.84 (t, 1H, naftalen-H), 8.32 (s, 1H, naftalen-H), 8.62 (d, 2H, naftalen-H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 10.74, 11.91, 13.61, 20.40, 30.18, 40.50, 114.15, 121.72, 123.20, 128.40, 128.46, 128.53, 128.59, 128.65, 130.00, 131.11, 132.18, 133.28, 138.96, 159.01, 163.23. MS (ESI (+) pozitif iyon modu [M+]) C₂₁H₁₉BrN₂O₃ Bulunan : 426,0579; Hesaplanan : 426,8548. IR (ATR) ν_{max}(cm⁻¹) 2927, 2862, 1697 (C=O), 1649 (C=O), 1600, 1498, 1431, 1377, 1342, 1307, 1261, 1220, 1155, 1076, 1045, 972, 854, 821, 785, 665, 632.

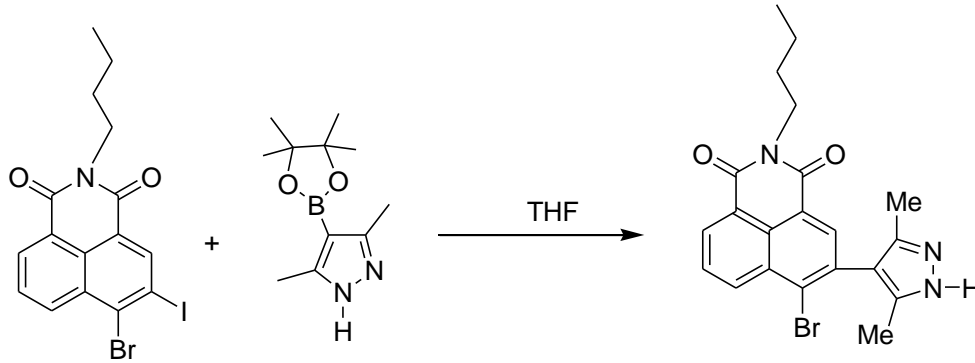
2.2.4. 3,4-Bis (3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-bütül-1,8-Naftalimit(2.12) Sentezi



50 ml tek boyunlu balona 3-(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-4-bromo-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.11**) (0.14 g, 0.32 mmol), 3,5 dimetil-izoksazol-4-boronik asit pinakol ester (0.14 g, 0.65 mmol), potasyum karbonat (0.44 g, 3.2 mmol), tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) (0.036 g, 0.032 mmol), katalitik miktar tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), THF (20 ml), su (5 ml) oda sıcaklığında 4 saat karıştı. 2 saat 60 °C'de ısıtıldıktan sonra TLC ile kontrol yapılarak reaksiyon sonlandırıldı. %10'luk sodyumbikarbonat çözeltisi eklendi. Etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Daha sonra çözücü vakumda uçurularak kalan ham ürün kolon kromatografisi ile etilasetat-hekzan (%5-20) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Ürünün ¹H NMR'ı alındı. Sarı katı 0.08 g, % 54, E.N:128-130 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 0.91 (t, 3H, -CH₂CH₃), 1.32-1.40 (m, 2H, -CH₂CH₃), 1.60-1.68 (m, 2H, -NCH₂CH₂-), 2.19 (s, 6H, -CH₃, izoksazol), 2.30 (s, 6H, -CH₃, izoksazol), 4.12 (t, 2H, -NCH₂-), 7.85 (t, 1H, naftalen-H), 8.33 (s, 1H, naftalen-H), 8.63 (d, 2H, naftalen-H). ¹³C NMR (100

MHz, CDCl₃, ppm): δ = 11.71, 11.91, 13.95, 20.27, 20.47, 24.96, 30.06, 40.46, 114.07, 114.27, 121.62, 121.82, 123.25, 128.34, 128.55, 129.98, 131.00, 131.20, 132.02, 132.19, 132.22, 133.24, 138.95, 158.93, 166.98, 163.57. MS (ESI (+) pozitif iyon modu [M+]) C₂₆H₂₅N₃O₄ Bulunan : 443,4944; Hesaplanan : 444,1030. IR (ATR) ν_{\max} (cm⁻¹) 3084, 3051, 2929, 2862, 1697 (C=O), 1647 (C=O), 1589, 1500, 1435, 1382, 1348, 1305, 1261, 1224, 1161, 1078, 1043, 1002, 945, 856, 821, 783, 742, 665, 632.

2.2.5. 3-(3,5-dimetil-4-pirazolil)-4-Bromo-N-bütil-1,8-Naftalimit (2.13) Sentezi

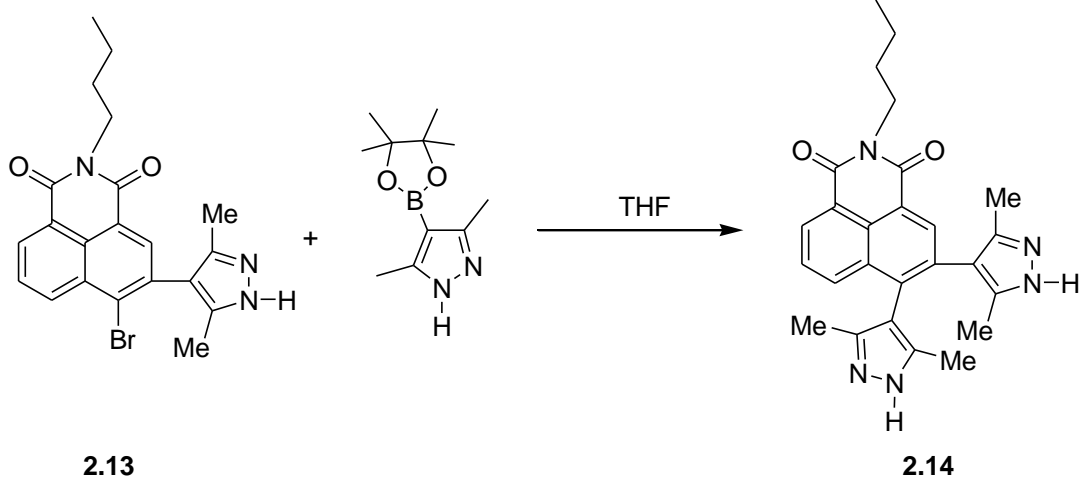


2.13

50 ml tek boyunlu balona 4-Bromo-N-bütil-3-iyodo-1,8-naftalimit (**2.4**) (0.2g, 0.43 mmol), 3,5 dimetil-pirazol-4-boronik asit pinakol ester (0.25 g, 1.29 mmol), potasyum karbonat (0.59 g, 4.3 mmol), tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) (0.049 g, 0.043 mmol), katalitik miktarda tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), THF (30 ml), su (10 ml) oda sıcaklığında 4 saat karıştı. TLC kontrol yapıldığında fotokromiklik gözlenmedi. 2 saat 60 °C'de kaynatıldıktan sonra TLC kontrolü yapılarak reaksiyon tamamlandı. %10'luk sodyumbikarbonat çözeltisi eklendi. Etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz, sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Daha sonra çözücü uçuruldu. Kalan ham ürün kolon kromatografisi ile etilasetat-hekzan(%5-20) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. ¹H NMR analizi sonucu 1 mol bağlandığı görüldü. Açık kahverengi katı 0.09 g, % 50, E.N:141-144 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 0.83 (t, 3H, -CH₂CH₃), 1.30-1.40 (m, 2H, -CH₂CH₃), 1.57-1.63 (m, 2H, -NCH₂CH₂-), 1.98 (s, 3H, -CH₃, pirazol), 2.10 (s, 3H, -CH₃, pirazol), 4.10 (t, 2H, -NCH₂-), 7.02-8.80 (m, 4H, naftalen-H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 13.86, 20.02, 22.18, 29.34, 30.63, 39.99, 125.09, 128.16, 128.35, 129.17, 129.52, 130.25, 130.89, 131.58, 132.43, 134.91, 141.65, 143.34, 143.76, 188.96, 189.04. MS (ESI (+) pozitif iyon modu [M+]) C₂₁H₂₀BrN₃O₂

Bulunan : 426,3064; Hesaplanan : 426,8538. IR (ATR) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 2920, 2854, 1695 (C=O), 1653 (C=O), 1608, 1575, 1435, 1384, 1352, 1303, 1269, 1226, 1182, 1093, 1033, 995, 958, 918, 823, 779, 744, 691.

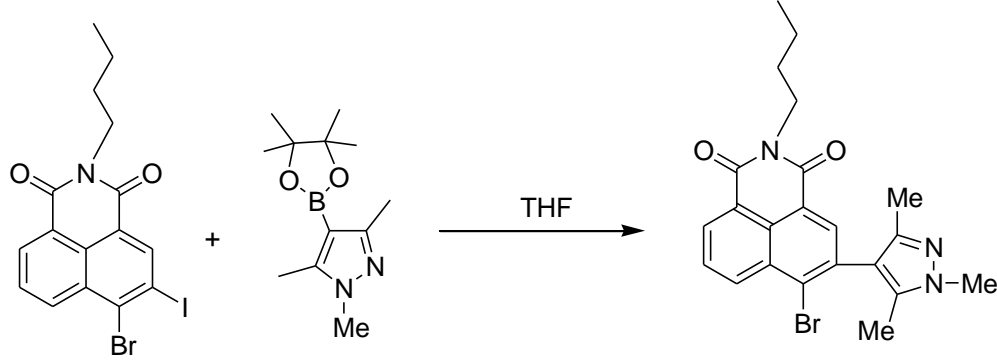
2.2.6. 3,4-Bis (3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-Naftalimit (2.14) Sentezi



50 ml tek boyunlu balona 3-(3,5-dimetil-4-pirazolil)-4-bromo-1,8-naftalimit (**2.13**) (0.09 g, 0.21 mmol), 3,5 dimetil-pirazol-4-boronik asit pinakol ester(0.094 g, 0.42 mmol), potasyum karbonat (0.29 g, 2.1 mmol), tetrakis(trifenilfosfın)palladyum(0) (0.024 g, 0.021 mmol), katalitik miktar tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), THF (30 ml), su (10 ml) oda sıcaklığında 4 saat karıştı. TLC kontrol yapıldığında ürünün oluştuğu fakat fotokromik olmadığı gözlemlendi. 2 saat 60 °C'de ısıtıldıktan sonra TLC ile kontrol yapılarak reaksiyon sonlandırıldı. %10'luk sodyumbikarbonat çözeltisi eklendi. Etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Daha sonra çözücü vakumda uçurularak kalan ham ürün kolon kromatografisi ile etilasetat-hekzan (%5-20) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Ürünün ^1H NMR'ı alındı Sarı-turuncu katı 0.03 g, % 33, E.N:160-162 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.81 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.30-1.38 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.55-1.60 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1.99 (s, 6H, $-\text{CH}_3$, pirazol), 2.12 (s, 6H, $-\text{CH}_3$, pirazol), 4.06 (t, 2H, $-\text{NCH}_2-$), 7.01-8.80 (m, 4H, naftalen-H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 13.84, 14.05, 20.03, 20.32, 29.06, 29.41, 30.08, 40.49, 121.40, 125.14, 125.62, 128.10, 128.46, 129.21, 129.53, 130.18, 130.65, 131.73, 132.28, 132.84, 134.07, 134.35, 141.19, 143.57, 189.04, 189.24. MS (ESI (+) pozitif iyon modu $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_2$ Bulunan : 441,5249; Hesaplanan : 441,5629. IR (ATR) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 3051, 2954, 2924, 2856, 1697

(C=O), 1649 (C=O), 1622, 1583, 1492, 1444, 1390, 1336, 1309, 1261, 1224, 1188, 1101, 1074, 1039, 981, 921, 883, 850, 825, 756, 688, 624.

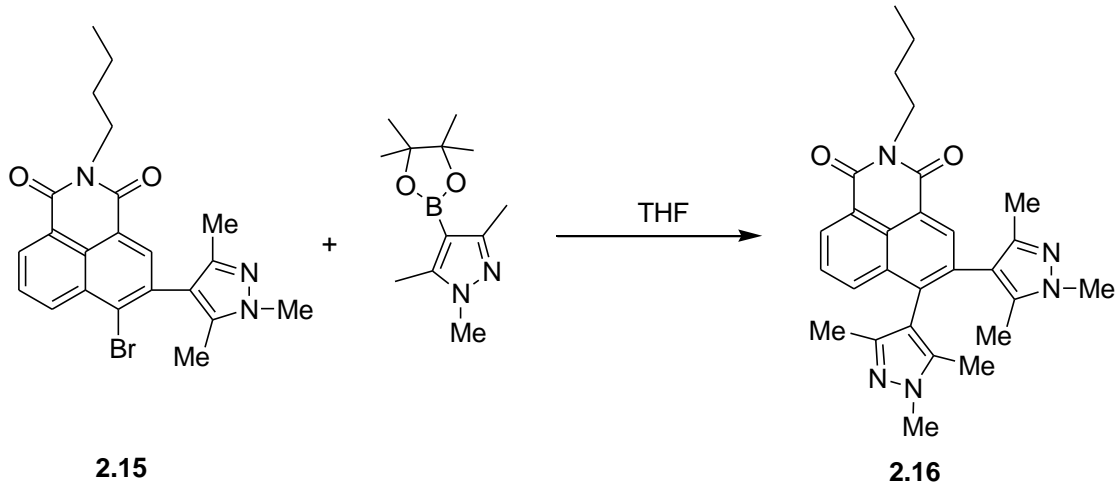
2.2.7. 3-(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-4-Bromo-N-bütül-1,8-Naftalimit (2.15) Sentezi



2.15

50 ml tek boyunlu balona 4-Bromo-N-bütül-3iyodo-1,8 naftalimit (**2.4**) (0.2 g, 0.43 mmol), 1,3,5 trimetil-pirazol-4-boronik asit pinacol ester(0.9 g, 1.3mmol),potasyum karbonat (0.59g, 4.3mmol), tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) (0.049 g, 0.043 mmol), katalitik miktar tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), THF (30 ml), su(10 ml) oda sıcaklığında 4 saat karıştı. TLC kontrol yapıldığında ürünün oluştuğu fotokromik olmadığı gözlemlendi. 2saat 60 °C ısıtıldıktan sonra TLC kontrol yapıldı. Ekstraksiyon yapıldı. (etilasetat-su) eklendi. Sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Kolon kromatografi ile etilasetat- hekzan karışımında yürütülerek saflaştırıldı. NMR alındı 1mol bağlandığı görüldü. Solgun sarı katı 0.12 g, % 63, E.N:157-160 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 0.83 (t, 3H, -CH₂CH₃), 1.29-1.37 (m, 2H, -CH₂CH₃), 1.51-1.64 (m, 2H, -NCH₂CH₂-), 2.02 (s, 3H, -CH₃, pirazol), 2.34 (s, 3H, -CH₃, pirazol), 3.50(s, 3H, -CH₃, pirazol), 4.01 (t, 2H, -NCH₂-), 7.00-8.50 (m, 4H, naftalen-H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 13.67, 14.32, 20.07, 23.13, 29.46, 30.25, 40.18, 125.10, 125.33, 128.24, 128.61, 129.30, 129.73, 130.15, 130.47, 131.51, 131.83, 134.16, 134.38, 143.55, 189.03, 189.13. MS (ESI (+) pozitif iyon modu [M+]) C₂₂H₂₂BrN₃O₂ Bulunan : 440,3330; Hesaplanan : 440,0051. IR (ATR) ν_{max}(cm⁻¹) 2925, 2884, 1701 (C=O), 1667 (C=O), 1613, 1556, 1438, 1377, 1355, 1315, 1267, 1226, 1145, 1078, 1041, 996, 947, 854, 785, 746, 698, 634.

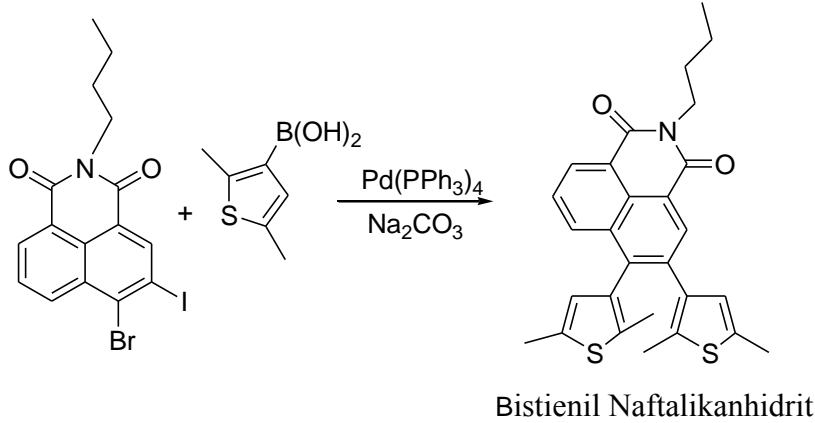
2.2.8. 3,4-Bis(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-Naftalimit (2.16) Sentezi



50 ml tek boyunlu balona 3-(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-4-bromo-1,8 naftalimit (**2.15**) (0.12 g, 0.27 mmol), 1,3,5 trimetil-pirazol-4-boronik asit pinacol ester (0.12 g, 0.54 mmol), potasyum karbonat (0.37 g, 2.7 mmol), tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) (0.031 g, 0.027 mmol), katalitik miktar tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), THF (30 ml), su (10 ml) oda sıcaklığında 4 saat karıştı. TLC kontrol yapıldığında ürünün oluştuğu fotokromik olmadığı gözlemlendi. 2 saat 60 °C'de ısıtıldıktan sonra TLC ile kontrol yapılarak reaksiyon sonlandırıldı. %10'luk sodyumbikarbonat çözeltisi eklendi. Etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Daha sonra çözücü vakumda uçurularak kalan ham ürün kolon kromatografisi ile etilasetat-hekzan (%5-20) karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Ürünün ¹H NMR'ı alındı. Açık kahverengi katı 0.05 g, % 42, E.N:169-171 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 0.82 (t, 3H, -CH₂CH₃), 1.28-1.36 (m, 2H, -CH₂CH₃), 1.50-1.62 (m, 2H, -NCH₂CH₂-), 2.06 (s, 6H, -CH₃, pirazol), 2.33 (s, 6H, -CH₃, pirazol), 3.57(s, 6H, -CH₃, pirazol), 4.09 (t, 2H, -NCH₂-), 7.20-8.60 (m, 4H, naftalen-H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ= 13.75, 14.21, 20.46, 23.06, 29.17, 29.74, 30.38, 32.10, 40.24, 40.69, 118.81, 119.09, 121.77, 122.15, 126.36, 127.67, 128.54, 128.73, 129.39, 129.71, 130.22, 130.48, 131.32, 131.55, 135.28, 141.34, 164.37, 166.82. MS (ESI (+) pozitif iyon modu [M+]) C₂₈H₃₁N₅O₂ Bulunan : 469,2478; Hesaplanan : 469,0253. IR (ATR) ν_{max}(cm⁻¹) 3053, 3026, 2954, 2922, 2854, 1697 (C=O), 1649 (C=O), 1620, 1585, 1490, 1440, 1390, 1336, 1286, 1261, 1222, 1188, 1097, 1076, 1029, 983, 921, 883, 848, 754, 679, 623.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tian ve grubu [42] floresans kromofor bulunduran naftalimit anhidrit grubunun 3,4 pozisyonunu dihalojenür yapısına dönüştürerek Suzuki eşleşme reaksiyonu ile bistienil grubu içeren eten köprülü floresans fotokromik bileşikler sentezlemişlerdir.



Şema 3.1. Bistienil Naftalihanhidrit bileşiğinin eldesi[42]

Bu çalışmada Tian ve grubu [42] 'den esinlenerek naftalimitlerin daha önce hiç sentezlenmemiş yeni türevleri sentezlendi. Fotokromik ve floresans özellikleri incelendi.

3.1. KİMYASAL ANALİZLERE AİT BULGULAR VE İRDELEME

3.1.1. 3-(2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-4-bromo-N-bütül-1,8-naftalimit (2.9) Yapısının Karakterizasyonu

4-Bromo-N-bütül-3-iyodo-N-bütül-1,8-naftalimit(2.4), 5-metil-2-fenil-4-tiyazolil boronik asit, Potasyum karbonat, tetrakistrifenilfosfin palladyum(0) ve tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), oda sıcaklığında Suzuki eşleşme reaksiyonu gerçekleştirildi. TLC kontrol yapıldığında fotokromik gözlenmedi. Kolon kromatografi ile etilasetat-hekzan karışımında yürütülerek saflaştırıldı. ¹H NMR spektrumlarına göre 1 mol bağlandığı görüldü. %72 verimle elde edildi.

¹H NMR (400 Mhz, CDCl₃ δ ppm) spektrumu incelendiğinde CH₂CH₃ grubuna ait metil protonların pikleri 0.89 ppm de triplet ve metilen 1.25 – 1.40 ppm de multipler olarak gözlenmektedir. Azota bağlı -NCH₂CH₂- protonlarına ait pikler 1.56 ve 1.69 ppm de multipler verdiği görülmektedir. Tiyazole bağlı metil protonlarına ait pikler 2.30 ppm de

singlet olarak ortaya çıkmaktadır.-NCH₂ ye bağı protonlara ait pikler 4.09 ppm de triplet olarak görülür. Naftalenlerde protonlara ait pikler 7.75 ppm de triplet, 7.66 ppm de singlet ve 8.51 ve 8.60 ppm de multipler olarak gözlenir. Fenildeki proton pikleri 7.26, 7.70 ppm de multipler, 7.78 ppm de dublet olarak yorumlanmıştır.

3-(2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-4-bromo--N-bütül-1,8-naftalimit bileşiğine ait ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) spektrumu incelendiğinde Alifatik karbonlar δ =13.90, 19.92, 20.41, 30.35 ppm'de gözlenirken N-atomuna bağı karbonu da δ =40.47 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları δ =122.12, 124.28, 126.34, 127.46, 129.41, 129.04, 129.66, 130.88, 130.73, 131.14, 131.75, 132.32, 132.89, 133.05, 133.47, 133.93, 134.26, 134.81, 152.62 ppm, görülmektedir. Karbonil karbonları δ =164.84, 165.36 ppm'de görülmektedir.

3-(2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-4-bromo--N-bütül-1,8-naftalimit bileşiğine ait IR spektrumunda (C=O) grubu 1697 cm⁻¹ ve 1649 cm⁻¹ gözlendi.

3.1.2. 3,4-Bis (2 fenil-5- metil-4 tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (2.10) Bileşiğinin Sentezi ve Fotokromik Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

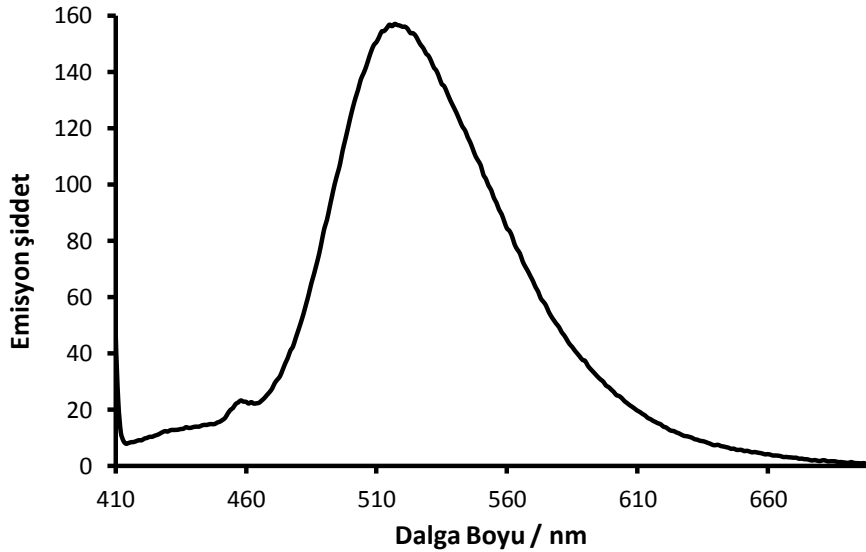
3-(2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-4-bromo-1,8 naftalimit (**2.9**) ile 5-metil-2-fenil-4-tiyozolil boronik asit, Potasyum karbonat tetrakistrifenilfosfin palladyum(0) katalitik miktar tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), THF oda sıcaklığında karıştı. 4 saat 60 °C kaynatıldıktan sonra TLC kontrol yapıldığında mavi fotokromik renk gözlendi. Kolon kromatografi ile saflaştırıldı. NMR alındı. % 41 verimle elde edildi.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃ δ ppm) spektrumu incelendiğinde CH₂CH₃ grubuna ait metil protonların pikleri 0.85 ppm de triplet ve metilen proton pikleri 1.27 – 1.41 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. Azota bağı -NCH₂CH₂- protonlarına ait pikler 1.58 ve 1.70 ppm de multipler verdiği görülmektedir. Tiyazol'e bağı metil protonlarına ait pikler 2.34 ve 2.38 ppm de singlet olarak ortaya çıkmaktadır. NCH₂ye bağı protonlara ait pikler 4.12 ppm de triplet olarak görülür. Naftalenlerde protonlara ait pikler 7.73 ppm de triplet, 7.60 ppm de singlet ve 8.55 ve 8.65 ppm de multipler olarak gözlendi. Fenildeki proton pikleri 7.20, 7.69 ppm de multipler, 7.80 ppm de dublet olarak yorumlanmıştır.

3,4-Bis (2 fenil-5- metil-4 tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit bileşiğine ait ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm) spektrumu incelendiğinde Alifatik karbonlar $\delta=11.10, 12.91, 19.22, 28.64, 29.33\text{ppm}$ 'de gözlenirken N-atomuna bağlı karbonu da $\delta=39.15\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları $\delta=119.83, 121.43, 124.09, 124.72, 125.65, 126.14, 126.58, 126.91, 127.36, 127.62, 128.27, 128.52, 128.87, 129.11, 129.48, 129.92, 130.16, 130.49, 131.21, 131.63, 131.89, 132.34, 132.57, 132.90, 133.66, 136.12, 140.02, 147.45\text{ ppm}$, görülmektedir. Karbonil karbonları $\delta=164.20, 166.35\text{ ppm}$ 'de görülmektedir

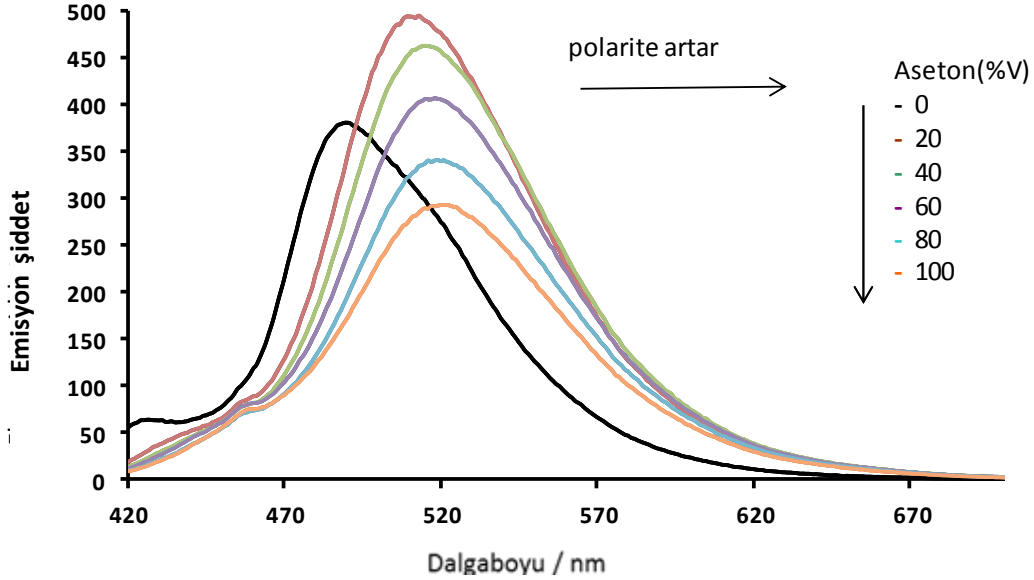
3,4-Bis (2 fenil-5- metil-4 tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.10**) bileşiğine ait IR spektrumunda (C=O) grubu 1697 cm^{-1} ve 1649 cm^{-1} gözlemlendi.

Şekil 3.1. de verilen 3,4-Bis (2 fenil-5- metil-4 tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit'in (**2.10**) emisyon spektrumu ($1 \times 10^{-5}\text{ M}$, AcOEt), $\lambda_{\text{ex}} = 400\text{ nm}$ gerçekleşti. Dalgaboyuna karşı floresans şiddeti grafiği elde edildi. Floresansın maksimum değerleri etilasetat çözücüsü ile numune için $\lambda_{\text{max}} = 520\text{ nm}$ elde edildi.



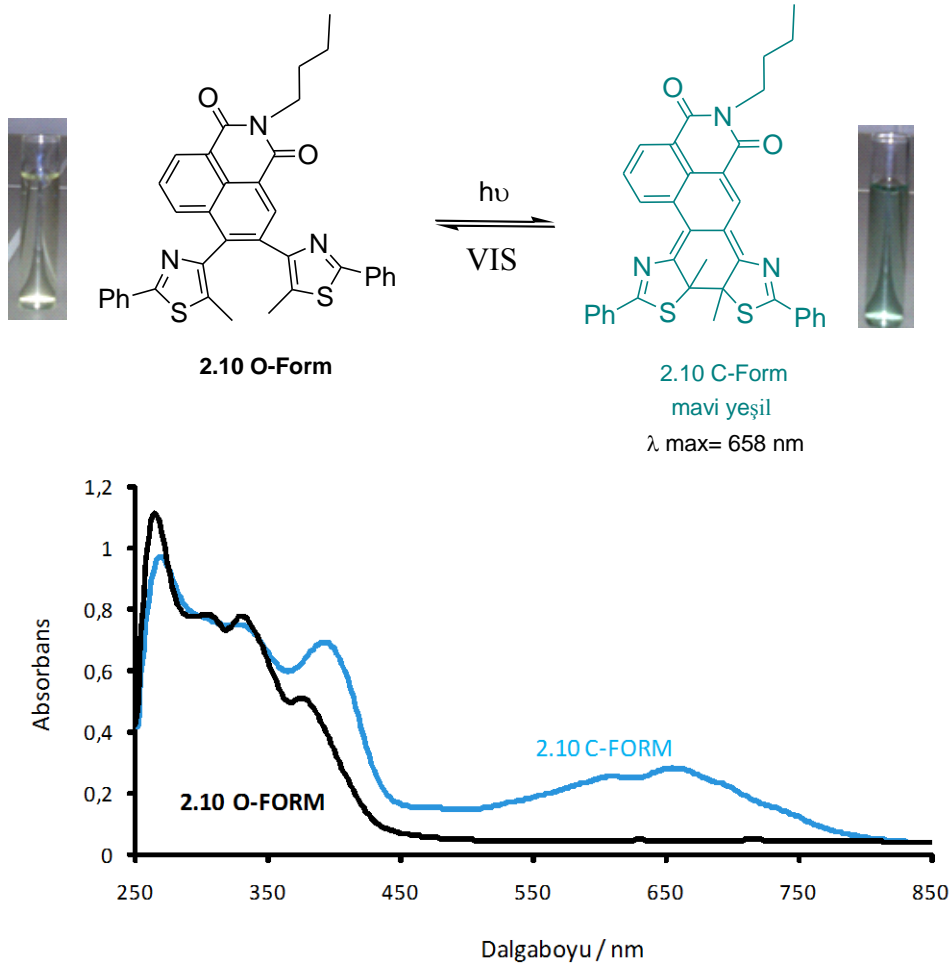
Şekil 3.1. (**2.10**) bileşiğinin $1 \times 10^{-5}\text{ M}$, 400 nm dalgaboyunda uyarılmasıyla elde edilen emisyon spektrumu

Şekil 3.2 'de farklı çözücü ile dalga boyu arasında polaritenin önemli rol oynadığı görüldü. Hacimsel olarak % 0-100 arasında aseton artırılarak floresans şiddetine karşı polarite artışı ile emisyon şiddetinin uzun dalga boyuna kaydığı izlendi. Polar olmayan heksandaki dalga boyu 480 nm'den, polaritesi yüksek olan aseton ile 520 nm'ye kırmızıya kaydılmaktadır. Litaretürle kıyaslandığında çalışma [42] 40 nm kadar daha uzun dalga boyunda emisyon şiddeti verdiği gözlemlendi.



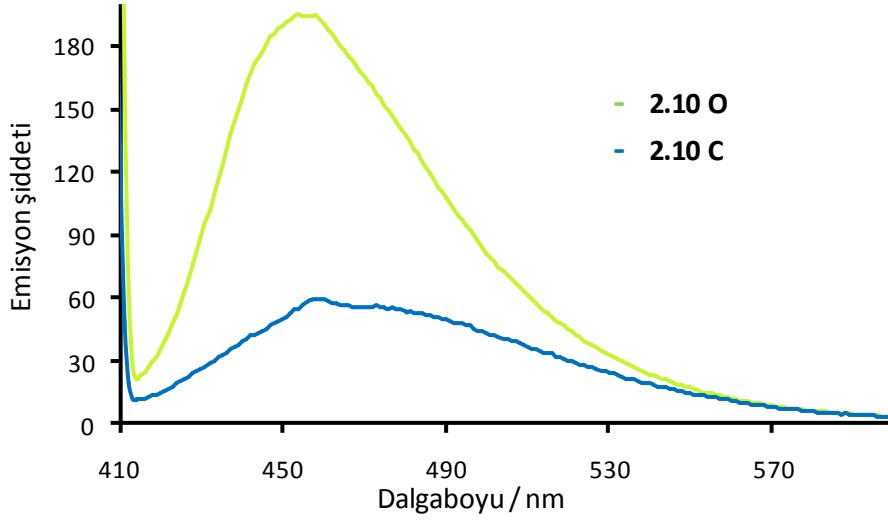
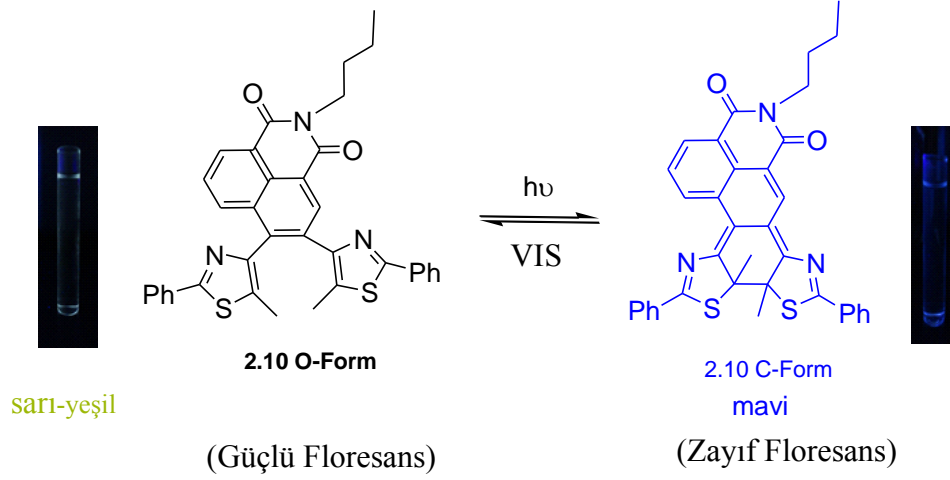
Şekil 3.2. (2.10) bileşiği heksan çözücüsünde 1×10^{-5} M 400 nm dalgaboyunda uyarılarak asetonun belli miktarlarda artırılmasıyla floresans üzerine çözücü etkisine bağlı emisyon spektrumu

3,4-Bis (2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.10**) bileşiği ve bunun halka kapanmış formu etil asetat çözeltisi UV (365 nm) ışığı altında renksizden mavi yeşil renge dönüştü. Bu durum halka kapanma reaksiyonu vererek C-forma dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. C-form düzlemsel yapıda ve yüksek konjugasyona sahip olması nedeniyle uzundalga boylarında absorpsiyon vermektedir. Max absorpsiyon O-form için 268 nm ve 302 nm 338nm, 378nm dalga boylarında pik verdiği gözlemlendi. C-form'un (fotodenge durumunda) $\lambda_{max} = 658$ nm'dir. Litaretüre göre benzer çalışmalara [42] göre kıyaslandığında sonuçlar daha uzun dalgaboyuna kaydığı görüldü.



Şekil 3.3. (2.10) bileşiğinin etilasetat içindeki (1×10^{-5} M) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365nm) alınmış UV-VIS spektrumları

Silmeden okuma olabilmesi için fotokromik bileşiklerin **O** form ve **C** formları arasında floresans farkı olmadığıdır. 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan 3,4-Bis (2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit bileşiğinin(2.10) **O** form ve (2.10) **C** formları arasında floresans farkı (şekil 3.4) sonucu silmeden okumada kullanılması mümkün olduğu düşünülmektedir



Şekil 3.4. (2.10) bileşiğinin etilasetat içindeki (1×10^{-5} M) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365nm) alınmış emisyon spektrumları

Ayrıca 3,4-Bis (2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.10 O-** form) ve bu bileşiğin halka kapanmış formu (**2.10 C-Form**) üzerine 4 farklı çözücünün etkisi incelendi ve toplanan veriler Çizelge 3.1’de listelendi. Elde edilen sonuçlardan çözücü polaritesinin hem halka açık, hem de halka kapalı formun absorpsiyonunu uzun dalgaboyuna kaydıracağı gözlemlendi

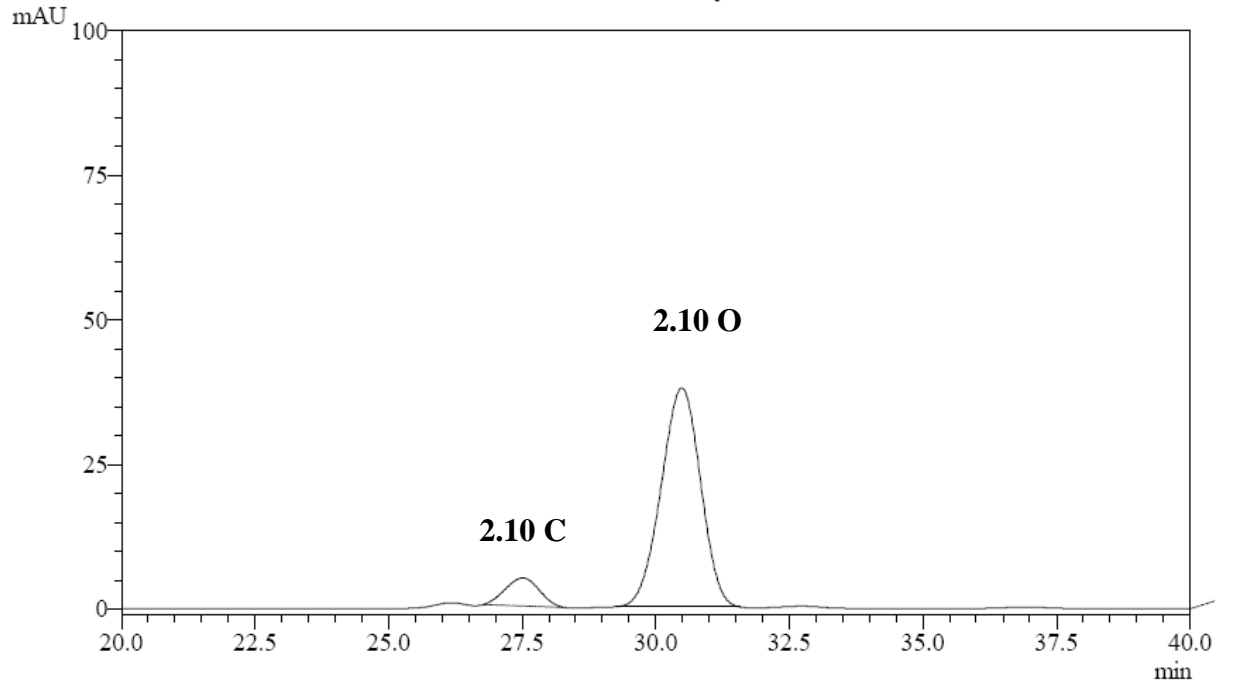
	O-FORM		C-FORM	
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Absorbans (Pss)
Hekzan	328	36800	651	0.276
Toluen	336	37500	657	0.266
Etilasetat	342	29900	658	0.283
Asetonitril	361	32000	672	0.998

Çizelge 3.1. (2.10 O-form) ve Onun halka kapanmış formu (2.10 C-Form) değişik çözücüler içerisindeki UV-VIS absorpsiyon maksimumları ve molar absorpsiyon katsayıları

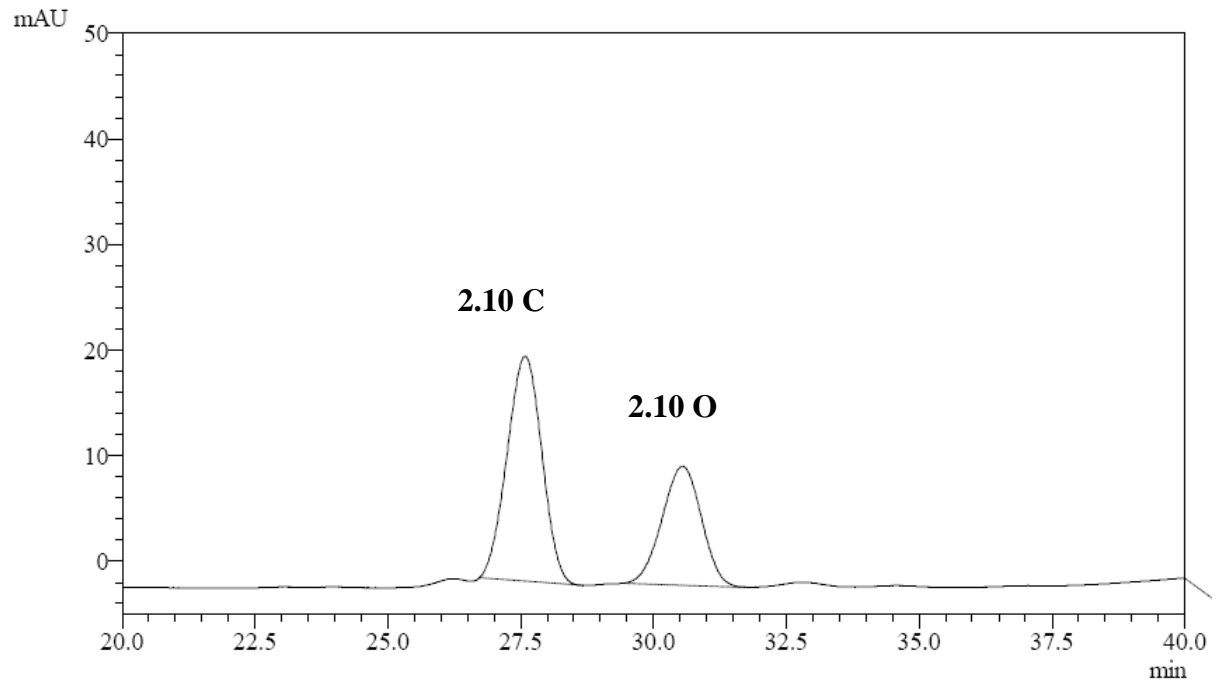
3,4-Bis (2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (2.10) 365 nm'de halka kapanma ($\Phi_{O \rightarrow C}$) ve 530 nm'de halka açılma kuantum verimleri ($\Phi_{C \rightarrow O}$) kimyasal aktinometre olarak kullanılan Aberchrome 540 bileşiği ile kıyaslanarak belirlendi. Halka kapanmaya ait kuantum verimi ($\Phi_{O \rightarrow C} = 0.44$) değerinde iken halka açılmaya ilişkin kuantum verimi $\Phi_{C \rightarrow O} = 0.09$ ölçüldü.

2.10 Bileşiğinin (3,4-Bis (2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit) (2.10) HPLC analizi asetonitrilde yürütülerek alındı. HPLC fotohalkalaşma(O-form'dan C-forma dönüşüm) incelendi. HPLC ile C-forma dönüşüm oranı bulundu. HPLC pikin integral alanlarının hesaplanmasından fotodenge durumunda dönüşüm asetonitril içerisinde % 71 oranında C-form oluştuğu görüldü. O-form'dan C-forma dönüşüm ışıkla arttığı gözlemlendi. 2.10 O'nun 2.10 C'ye dönüşüm oranı 320 nm dalgaboyundaki İzobestik noktadan HPLC ile bulundu.

a)



b)



Şekil 3.5. a) Bileşik (2.10)'nun fotoreaksiyon öncesi HPLC sonuçları b) Bileşik (2.10)'nun 365 nm ışık ile fotoreaksiyon sonrası (30dk) PSS durumunda HPLC sonuçları %50 asetonitril, %50 H₂O akış hızı 0.7ml/dk'da dedektör dalgaboyu 320 nm (izobestik noktada).

3.1.3. 3-(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-4-bromo-N-bütül-1,8-naftalimit(2.11) Yapısının Karakterizasyonu

4-Bromo-N-bütül-3iyodo-1,8 naftalimit, 3,5 dimetil-izoksazol-4-boronik asit pinakol ester, potasyumkarbonat,tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0),tris(dibenzilidenaston)dipalladyum THF ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Kolon kromatografi saflaştırıldı. Ürünün ¹H NMR ı alındı. 1 mol bağlandığı gözlemlendi. % 77 verimle elde edildi

(2.11) bileşiğinin ¹H NMR (400 Mhz, CDCl₃ δ ppm) spektrumu incelendiğinde CH₂CH₃ grubuna ait metil protonların pikleri 0.90 ppm de triplet ve metilen protonların pikleri 1.30 – 1.42 ppm de multipler olarak gözlenmektedir. Azota bağlı -NCH₂CH₂- protonlarına ait pikler 1.59 ve 1.71 ppm de multipler verdiğini görülmektedir. izoksazole bağlı metil protonlarına ait pikler 2.11, 2.32 ppm de singlet olarak ortaya çıkmaktadır. NCH₂ ye bağlı protonlara ait pikler 4.09 ppm de triplet olarak görülür. Naftalenlerde protonlara ait pikler 7.84 ppm de triplet, 8.32 ppm de singlet 8.62 ppm de dublet olarak yorumlanmıştır.

3-(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-4-bromo-N-bütül-1,8-naftalimit bileşiğine (2.11) ait ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) spektrumu incelendiğinde Alifatik karbonlar δ=10.74, 11.91, 13.61, 20.40, 30.18 ppm'de gözlenirken N-atomuna bağlı karbonu da δ=40.50 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları δ=114.15, 121.72, 123.20, 128.40, 128.46, 128.53, 128.59, 128.65, 130.00, 131.11, 132.18, 133.28, 138.96 ppm, görülmektedir. Karbonil karbonları δ=159.01, 163.23 ppm'de görülmektedir

3-(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-4-bromo-N-bütül-1,8-naftalimit (2.11) bileşiğine ait IR spektrumunda (C=O) grubu 1697 cm⁻¹ ve 1649 cm⁻¹ gözlemlendi.

3.1.4. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (2.12) Sentezi ve Fotokromik Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

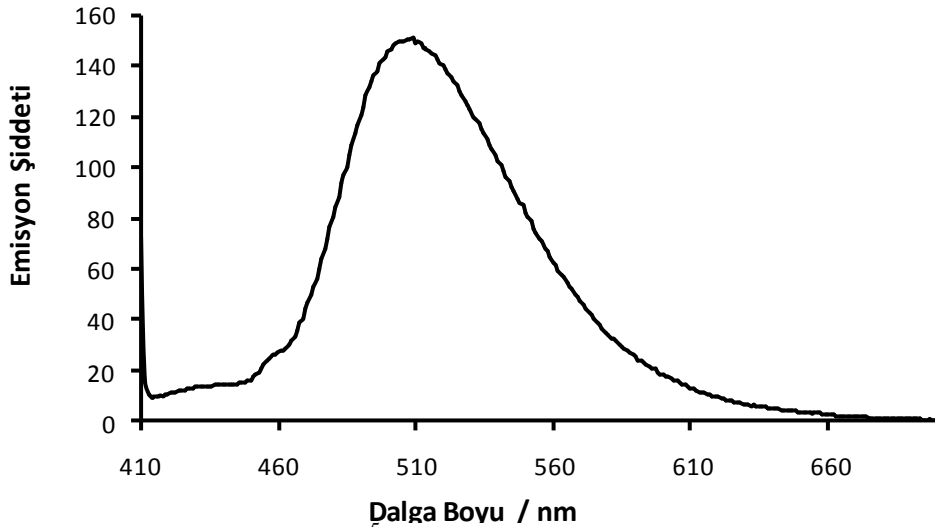
3-(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-4-bromo-1,8-naftalimit (2.11), 3,5 dimetil-izoksazol-4-boronik asit pinakol ester, potasyum karbonat, tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0), tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), THF oda sıcaklığında karıştırıldı. Kolon kromatografi saflaştırıldı. Ürünün ¹H NMR ı alındı. İkinci molün bağlandığı gözlemlendi. % 54 verimle elde edildi.¹H NMR (400 Mhz, CDCl₃ δ ppm) spektrumu incelendiğinde CH₂CH₃ grubuna ait metil protonların pikleri 0.90 ppm de triplet ve metilen protonların

pikleri 1.30 – 1.42 ppm de multipler olarak gözlenmektedir. Azota bağı -NCH₂CH₂- protonlarına ait pikler 1.59 ve 1.71 ppm de multipler verdiğı görülmektedir. izoksazole bağı metil protonlarına ait pikler 2.11, 2.32 ppm de singlet olarak ortaya çıkmaktadır. NCH₂ ye bağı protonlara ait pikler 4.09 ppm de triplet olarak görülür. Naftalenlerde protonlara ait pikler 7.84 ppm de triplet, 8.32 ppm de singlet 8.62 ppm de dublet olarak yorumlanmıştır.

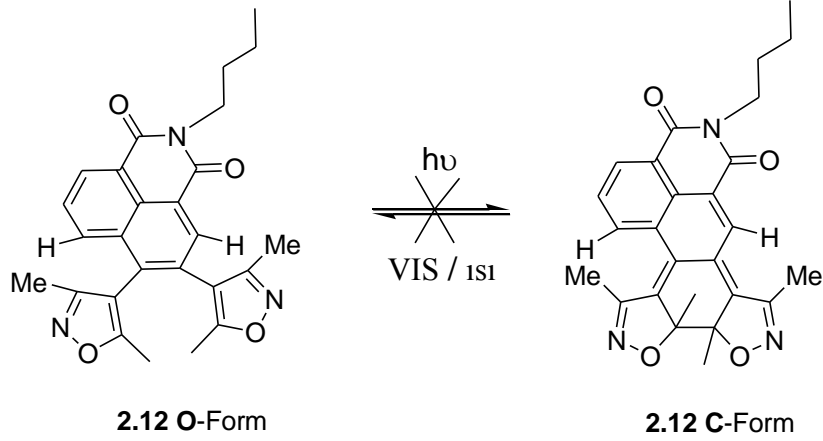
3,4-Bis(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.12**) bileşiğine ait ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) spektrumu incelendiğinde Alifatik karbonlar δ=11.71, 11.91, 13.95, 20.27, 20.47, 24.96, 30.06 ppm'de gözlenirken N-atomuna bağı karbonu da δ=40.46 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları δ=114.07, 114.27, 121.62, 121.82, 123.25, 128.34, 128.55, 129.98, 131.00, 131.20, 132.02, 132.19, 132.22, 133.24, 138.95, 158.93 ppm, görülmektedir. Karbonil karbonları δ=166.98, 163.57 ppm'de görülmektedir.

3,4-Bis(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.12**) bileşiğine ait IR spektrumunda (C=O) grubu 1697 cm⁻¹ ve 1649 cm⁻¹ gözlendi.

Şekil 3.6. de verilen 3,4-Bis (3,5-dimetil-4-izoksazolil)-1,8 naftalimit'in (**2.12**) emisyon spektrumu (1x10⁻⁵ M, AcOEt), λ_{ex} =400 nm gerçekleşti. Dalgaboyuna karşı floresans şiddeti grafiğı elde edildi. Floresansın maksimum değerleri etilasetat çözücüsü ile numune için λ_{max} = 510 nm elde edildi.

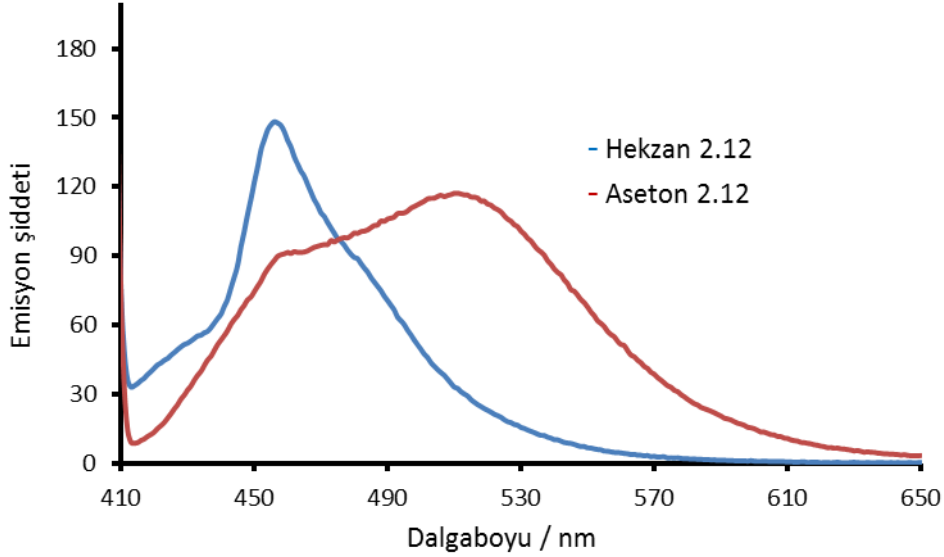


Şekil 3.6 (**2.12**) bileşiğinin 1x10⁻⁵ M, 400 nm dalgaboyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu



Şema 3.2. Fotokromik olmayan **2.12** bileşiğinin olası **2.12 O-** form ve **2.12 C-**formları

3,4-Bis(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit(**2.12**) bileşiği parlak sarı renkte gözlemlendi. 365 nm dalga boyunda UV ışığına maruz bırakıldığında renk değişikliği gözlemlenmedi. Görünür bölgede spektrum vermedi. Fotokromiklik göstermedi. Bu durum naftalin hidrojenlerinin izoksazolil metil grupları ile sterik etki oluşturması ile açıklanabilir. Fotoreaksiyon da halkalaşma süresince naftalin hidrojenleri pirazolil metil gruplarının birbiriyle çakıştığındanda olabilir.



Şekil 3.7. (**2.12**) bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda hekzan ve aseton çözücülerindeki 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu

Şekil 3.7 da verilen 3,4-Bis (3,5-dimetil-4-izoksazolil)-1,8 naftalimit (**2.12**) bileşiğinin apolar hekzan ile polar aseton çözücülerindeki dalgaboyuna karşı emisyon ölçümleri alınarak Emisyon şiddeti dalgaboyu grafiği elde edildi Hekzan apolar çözücüsünde max.

dalgaboyu 450 nm iken, daha polar aseton çözeltilisinde max. dalgaboyu 520 nm gerçekleşti. Emisyon şiddetini dalgaboyuna göre polarite arttıkça max. dalga boyu artıyor. 70 nm dalgaboyu kayıyor. Daha polar çözücüde uzun dalgaboylu emisyon şiddeti veriyor.

3.1.5. 3-(3,5-dimetil-4-pirazolil)-4-bromo-N-bütil-1,8-naftalimit (2.13) Yapısının Karakterizasyonu

4-Bromo-N-bütil-3-iyodo-1,8-naftalimit, 3,5-dimetil-pirazol-4-boronik asit pinakol ester potasyum karbonat tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0), tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), THF oda sıcaklığında karıştı. Kolon kromatografi ile saflaştırıldı. TLC kontrol yapıldı. Ürünün ¹H NMR ı alındı. 1 mol bağlandığı görüldü. % 50 verimle elde edildi.

(2.13) bileşiğine ait ¹H NMR (400 Mhz, CDCl₃ δ ppm) spektrumu incelendiğinde CH₂CH₃ grubuna ait metil protonların pikleri 0.83 ppm de triplet ve metilen protonların pikleri 1.30–1.40 ppm de multipler olarak gözlenmektedir. Azota bağlı -NCH₂CH₂- protonlarına ait pikler 1.57 ve 1.63 ppm de multipler verdiği görülmektedir. Pirazole bağlı metil protonlarına ait pikler 1.98, 2.10, ppm de singlet olarak ortaya çıkmaktadır. NCH₂ ye bağlı protonlara ait pikler 4.10 ppm de triplet olarak görülür. Naftalenlerde protonlara ait pikler 7.02 ve 8.80 ppm de multipet olarak yorumlanmıştır.

3-(3,5-dimetil-4-pirazolil)-4-bromo-N-bütil-1,8-naftalimit (2.13) bileşiğine ait ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) spektrumu incelendiğinde Alifatik karbonlar δ=13.86, 20.02, 22.18, 29.34, 30.63 ppm'de gözlenirken N-atomuna bağlı karbonu da δ=39.99 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları δ=125.09, 128.16, 128.35, 129.17, 129.52, 130.25, 130.89, 131.58, 132.43, 134.91, 141.65, 143.34, 143.76 ppm, görülmektedir. karbonil karbonları δ=188.96, 189.04 ppm'de görülmektedir

3-(3,5-dimetil-4-pirazolil)-4-bromo-N-bütil-1,8-naftalimit bileşiğine ait IR spektrumunda (C=O) grubu 1697 cm⁻¹ ve 1649 cm⁻¹ gözlemlendi.

3.1.6. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (2.14) Sentezi ve Fotokromik Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

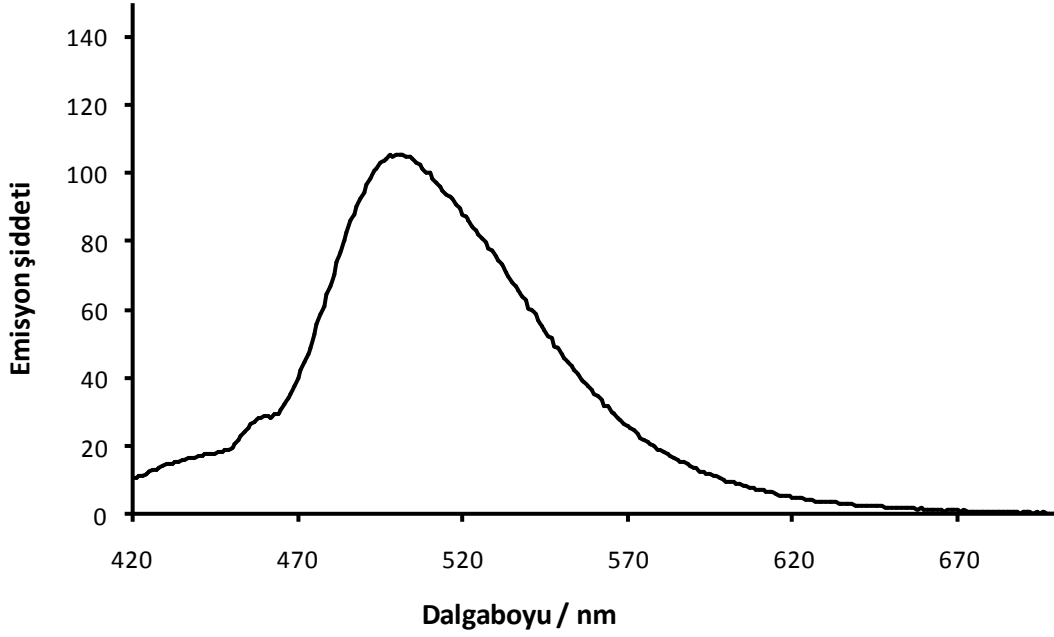
3-(3,5-dimetil-4-pirazolil)-4-bromo-1,8-naftalimit, 3,5-dimetil-pirazol-4-boronik asit pinakol ester, potasyum karbonat tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), THF oda sıcaklığında karıştı. Kolon kromatografi ile yürütülerek saflaştırıldı. Ürünün ^1H NMR ı alındı. % 33 verimle elde edildi.

(2.14) bileşiğine ait ^1H NMR (400 Mhz, CDCl_3 δ ppm) spektrumu incelendiğinde CH_2CH_3 grubuna ait metil protonların pikleri 0.81 ppm de triplet ve metilen protonların pikleri 1.30 – 1.38 ppm de multipler olarak gözlenmektedir. Azota bağlı $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ protonlarına ait pikler 1.55 ve 1.60 ppm de multipler verdiği görülmektedir. Pirazole bağlı metil protonlarına ait pikler 1.99(6H), 2.12(6H), ppm de singlet olarak ortaya çıkmaktadır. NCH_2 ye bağlı protonlara ait pikler 4.06 ppm de triplet olarak görülür. Naftalenlerde protonlara ait pikler 7.01 ve 8.80 ppm de multipler olarak yorumlanmıştır.

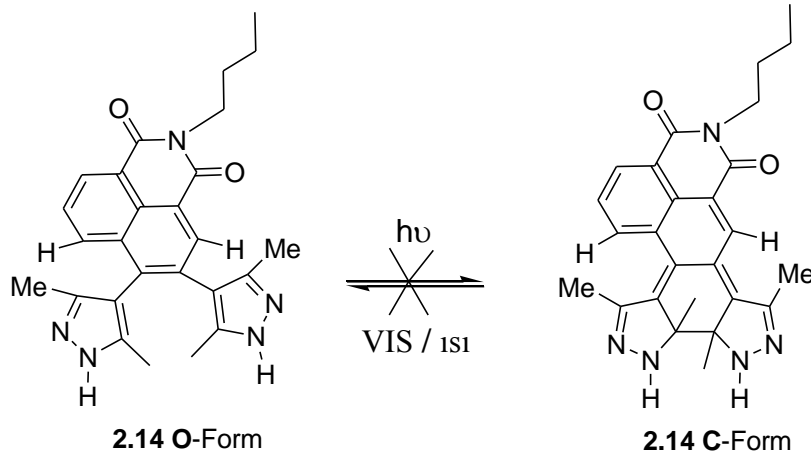
3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (2.14) bileşiğine ait ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm) spektrumu incelendiğinde Alifatik karbonlar $\delta=13.84, 14.05, 20.03, 20.32, 29.06, 29.41, 30.08$ ppm'de gözlenirken N-atomuna bağlı metilen karbonu da $\delta=$, 40.49 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları $\delta=121.40, 125.14, 125.62, 128.10, 128.46, 129.21, 129.53, 130.18, 130.65, 131.73, 132.28, 132.84, 134.07, 134.35, 141.19, 143.57$ ppm, görülmektedir. Karbonil karbonları $\delta=189.04, 189.24$ ppm'de görülmektedir

3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (2.14) bileşiğine ait IR spektrumunda (C=O) grubu 1697 cm^{-1} ve 1649 cm^{-1} gözlemlendi.

Şekil 3.8. de verilen 3,4-Bis (3,5-dimetil-4-pirazolil)-1,8-naftalimit'in (2.14) emisyon spektrumu (1×10^{-5} M, AcOEt), $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm de gerçekleşti. Dalgaboyuna karşı floresans şiddeti grafiği elde edildi. Floresansın maksimum değerleri etilasetat çözücüsü ile numune için $\lambda_{\text{max}} = 496$ nm elde edildi.

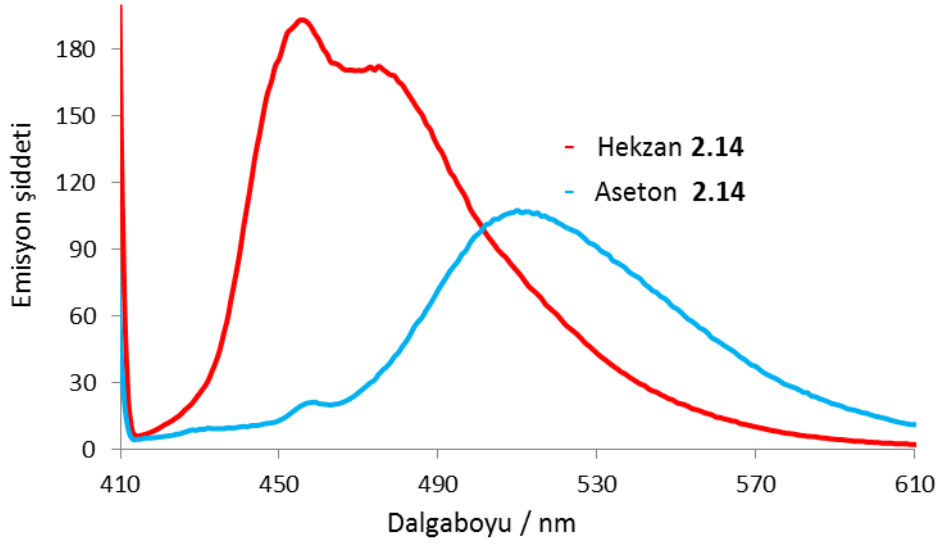


Şekil 3.8. (2.14) bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu



Şema 3.3. Fotokromik olmayan 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit bileşiğinin olası **2.14 O-** form ve **2.14 C-**formları verilmiştir.

3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.14**) bileşiği parlak sarı renkte gözlemlendi. 365 nm dalga boyunda UV ışığına maruz bırakıldığında renk değişikliği gözlemlenmedi. Görünür bölgede spektrum vermedi. Fotokromiklik göstermedi. Bu durum naftalin hidrojenlerinin pirazolil metil grupları ile sterik etki oluşturması ile açıklanabilir. Fotoreaksiyon da halkalaşma süresince naftalin hidrojenleri pirazolil metil gruplarının birbiriyle çakıştığında olabilir.



Şekil 3.9. (2.14) bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda hekzan ve aseton çözücülerindeki 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu

Şekil 3.9 da verilen 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütil-1,8-naftalimit (2.14) apolar hekzan ile polar aseton çözücülerindeki dalgaboyuna karşı emisyon ölçümleri alınarak Emisyon şiddeti dalgaboyu grafiği elde edildi. Hekzan apolar çözücüsünde max. dalgaboyu 460 nm iken, polar aseton çözücüsünde max. dalgaboyu 520 nm gerçekleşti. Emisyon şiddetini dalgaboyuna göre polarite arttıkça max. dalga boyu artmaktadır Daha polar çözücüde . 60 nm daha uzun dalgaboylu emisyon şiddeti vermektedir.

3.1.7. 3-(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-4-bromo-N-bütil-1,8-naftalimit (2.15) Yapısının Karakterizasyonu

4-Bromo-N-bütil-3-iyodo-1,8 naftalimit, 1,3,5-trimetil-1H-pirazol-4-boronik asit pinakol ester, potasyum karbonat, tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0), tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), THF oda sıcaklığında karıştı. TLC kontrol yapıldığında ürünün oluştuğu fotokromik olmadığı gözlemlendi. Kolon kromatografi ile yürütülerek saflaştırıldı.¹H NMR alındı 1mol bağlandığı görüldü. % 63 verimle elde edildi.

(2.15) bileşiğine ait ¹H NMR (400 Mhz, CDCl₃ δ ppm) spektrumu incelendiğinde CH₂CH₃ grubuna ait metil protonların pikleri 0.83 ppm de triplet ve metilen protonlarının pikleri 1.29 – 1.37 ppm de multipler olarak gözlenmektedir. Azota bağlı -NCH₂CH₂-

protonlarına ait pikler 1.51 ve 1.64 ppm de multipler verdiği görülmektedir. Pirazole bağlı metil protonlarına ait pikler 2.02, 2.34, 3.50 ppm de singlet olarak ortaya çıkmaktadır. NCH₂ ye bağlı protonlara ait pikler 4.01 ppm de triplet olarak görülür. Naftalenlerde protonlara ait pikler 7.00 ve 8.50 ppm de multipler olarak yorumlanmıştır.

3-(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-4-bromo-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.15**) bileşiğine ait ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) spektrumu incelendiğinde Alifatik karbonları δ =13.67, 14.32, 20.07, 23.13, 29.46, 30.25 ppm'de gözlenirken N-atomuna bağlı karbonu da δ =40.18 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları δ =125.10, 125.33, 128.24, 128.61, 129.30, 129.73, 130.15, 130.47, 131.51, 131.83, 134.16, 134.38, 143.55 ppm, görülmektedir. Karbonil karbonları δ =189.03, 189.13 ppm'de görülmektedir

3-(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-4-bromo-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.15**) bileşiğine ait IR spektrumunda (C=O) grubu 1697 cm⁻¹ ve 1649 cm⁻¹ gözlemlendi.

3.1.8. 3,4-Bis (1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit(2.16) Sentezi ve Fotokromik Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

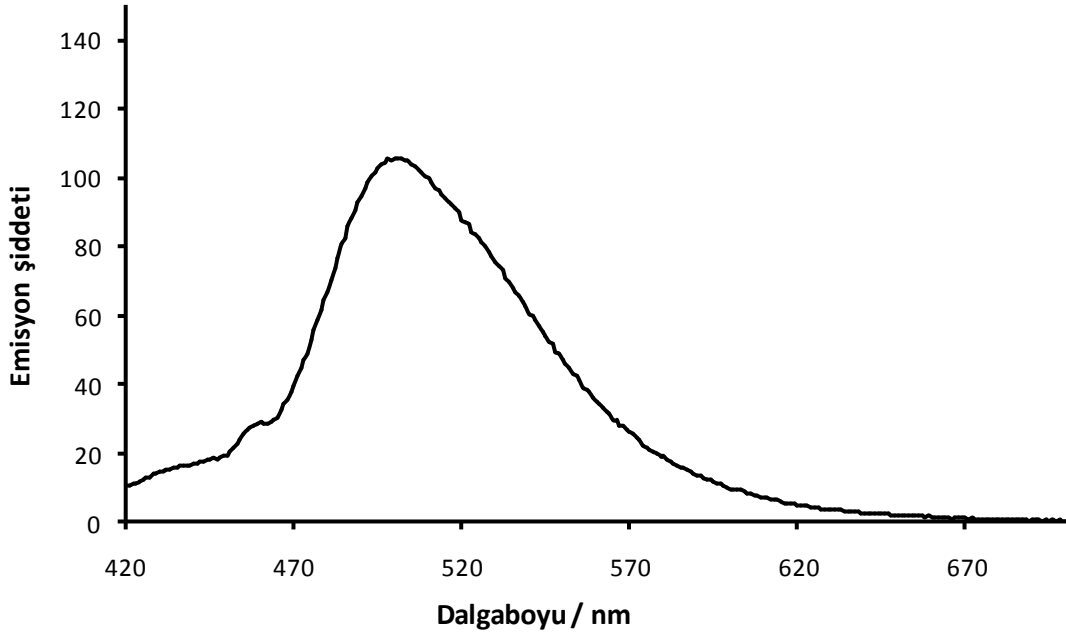
3-(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-4-bromo-1,8-naftalimit (**2.15**), 1,3,5 trimetil-1H-pirazol-4-boronik asit pinakol ester, potasyum karbonat (tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0), tris(dibenzilidenaston)dipalladyum(0), THF ile oda sıcaklığında karıştı. TLC kontrol yapıldığında ürünün oluştuğu fotokromik olmadığı gözlemlendi. Kolon kromatografi ile saflaştırıldı. NMR alındı. İkinci molün bağlandığı görüldü. % 42 verimle elde edildi.

(**2.16**) bileşiğine ait ¹H NMR (400 Mhz, CDCl₃ δ ppm) spektrumu incelendiğinde CH₂CH₃ grubuna ait metil protonların pikleri 0.82 ppm de triplet ve metilen protonlarının pikleri 1.28 – 1.36 ppm de multipler olarak gözlenmektedir. Azota bağlı -NCH₂CH₂- protonlarına ait pikler 1.50 ve 1.62 ppm de multipler verdiği görülmektedir. Pirazole bağlı metil protonlarına ait pikler 2.06, 2.33, 3.57 ppm de singlet olarak ortaya çıkmaktadır. NCH₂ ye bağlı protonlara ait pikler 4.09 ppm de triplet olarak görülür. Naftalenlerde protonlara ait pikler 7.20 ve 8.60 ppm de multipler olarak yorumlanmıştır.

3,4-Bis (1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.16**) bileşiğine ait ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) spektrumu incelendiğinde Alifatik karbonları δ =13.75, 14.21,

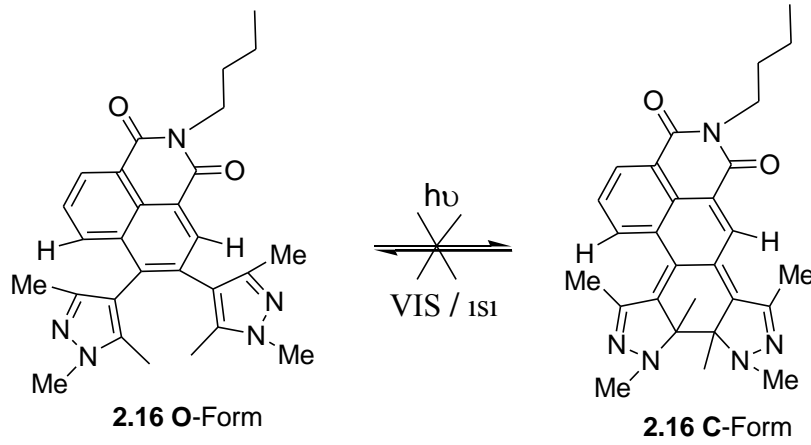
20.46, 23.06, 29.17, 29.74, 30.38, 32.10, 40.24 ppm'de gözlenirken N-atomuna bağlı metilen karbonu da $\delta=40.69$ ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları $\delta=118.81, 119.09, 121.77, 122.15, 126.36, 127.67, 128.54, 128.73, 129.39, 129.71, 130.22, 130.48, 131.32, 131.55, 135.28, 141.34$ ppm, görülmektedir. Karbonil karbonları $\delta=164.37, 166.82$ ppm'de görülmektedir.

3,4-Bis (1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.16**) bileşiğine ait IR spektrumunda (C=O) grubu 1697 cm^{-1} ve 1649 cm^{-1} gözlemlendi.



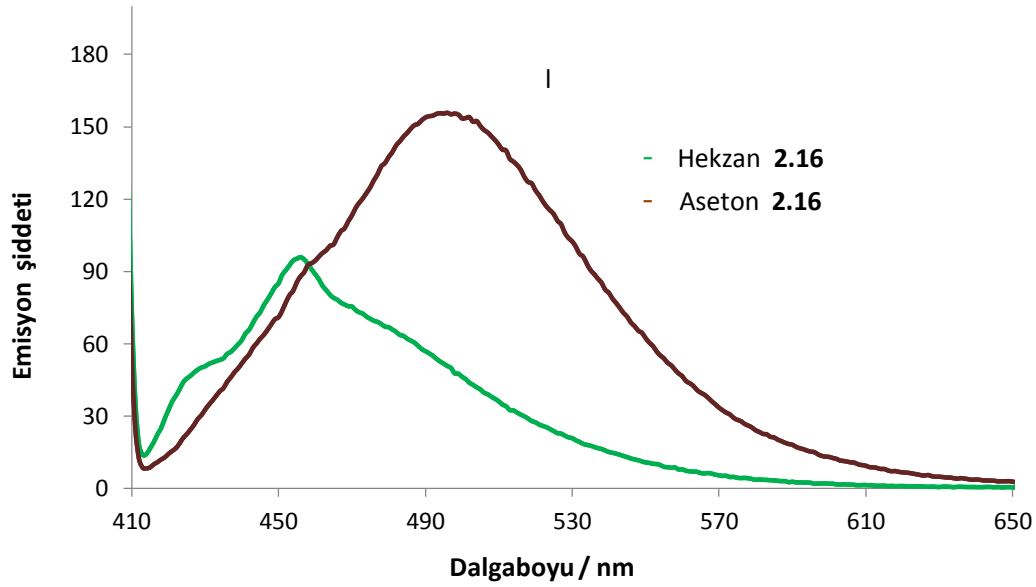
Şekil 3.10. (**2.16**) bileşiğine ait 1×10^{-5} M konsantrasyonda 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu

Şekil 3.10. de verilen 3,4-Bis (3,5-dimetil-4-pirazolil)-1,8-naftalimit'in emisyon spektrumu (1×10^{-5} M, AcOEt), $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm gerçekleşti. Dalgaboyuna karşı floresans şiddeti grafiği elde edildi. Emisyon maksimum değerleri etilasetat çözücüsü ile numune için $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm elde edildi.



Şema 3.4. Fotokromik olmayan (**2.16**) bileşiğinin olası **2.16 O-form** ve **2.16 C-form**ları

3,4-Bis (1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.16**) bileşiği etil asetat çözeltisinde parlak sarı idi. 365 nm dalga boyunda UV ışığına maruz bırakıldığında renk değişikliği gözlenmedi. Görünür bölgede spektrum vermedi. Fotokromiklik göstermedi. Bu durum naftalin hidrojenlerinin pirazolil metil grupları ile sterik etki oluşturması ile açıklanabilir. Fotoreaksiyon da halkalaşma süresince naftalin hidrojenleri pirazolil metil gruplarının birbiriyle çakıştığında olabilir.



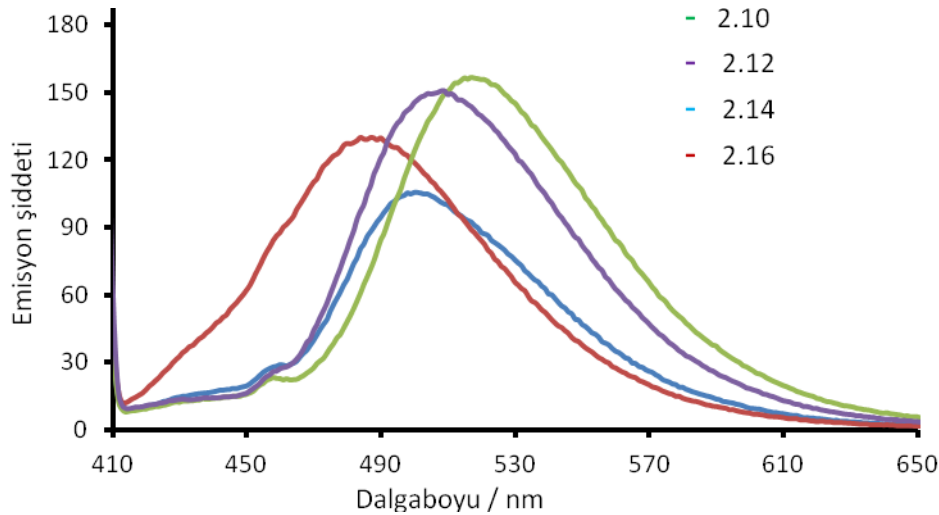
Şekil 3.11. **2.16** bileşiğinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda hekzan ve aseton çözücülerindeki 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu

Şekil 3.5 da verilen 3,4-Bis (1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.16**) bileşiğinin apolar hekzan ile polar aseton çözücülerindeki dalgaboyuna karşı emisyon

ölçümleri alınarak Emisyon şiddeti dalgaboyu grafiği elde edildi Hekzan apolar çözücüsünde max. dalgaboyu 460 nm iken, polar aseton çözeltilisinde max. dalgaboyu 510 nm gerçekleşti. Emisyon şiddetini dalgaboyuna göre polarite arttıkça max. dalga boyu artıyor. 50 nm dalgaboyu kayıyor. Polar çözücüde uzun dalgaboylu emisyon şiddeti verdi.

3.1.9. Bisaril Naftalimit Bileşiklerinin Aynı Konsantrasyon ve Aynı Dalgaboyunda Emisyon Şiddetlerinin Karşılaştırılması

4 farklı bileşiğin 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.12**), 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.14**), 3,4-Bis (1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.16**), 3,4-Bis (2 fenil-5- metil-4 tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.10**), emisyon şiddeti ile dalgaboyu arasında 1×10^{-5} M konsantrasyonda etilasetat çözücüsündeki 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan Emisyon spektrumu şekil 3.11' de verilmiştir. Aynı konsantrasyonda max. dalgaboyunlarında en yüksek 3,4-Bis (2 fenil-5- metil-4 tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.10**) emisyon şiddeti verirken en düşük 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.14**) emisyon şiddeti vermektedir. Aynı konsantrasyondaki bileşikler de metil pirazolde 480 nm dalgaboyunda emisyon şiddeti verirken tiyazolilde 520 nm emisyon şiddeti vermektedir. Bileşiklerin emisyon spektrumu 40 nm uzundalga boyuna kaydığı gözlenmektedir



Şekil 3.12. Farklı **2.10**, **2.12**, **2.14** ve **2.16** bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda etilasetat çözücüsündeki 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla oluşan emisyon spektrumu

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yeni fotokromik bisaril naftalimit (**2.10**) bileşiğine ait halka kapanmış formlarına ait λ_{max} değerleri başlangıç λ_{max} değerlerine kıyasla 57-83 nm daha uzun dalgalarda absorpsiyon vermektedir. Bu grupta yer alan 3,4-Bis-(2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit bileşiğine ait absorpsiyonun λ_{max} dalgalı boyu 658 nm ye kadar uzanmaktadır. (**2.10**) Bileşiğine ait halka kapanma $\Phi_{o \rightarrow c} = 0.44$ ve açılma $\Phi_{c \rightarrow o} = 0.09$ kuantum verimleri standart olarak kullanılan fulgid'e (A540) göre daha yüksek olduğu görüldü. Sentezlenen yeni fotokromik 3,4-Bis (2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit halka kapanmış formlarının λ_{max} değeri literatüre [42] kıyasla 4-32 nm arasında daha yüksek dalgalarda absorpsiyon verdiği gözlemlendi.

3,4-Bis(2-fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (**2.10**) bileşiği ve bunun halka kapanmış formu etil asetat çözeltisi UV (365 nm) ışığı altında renksizden mavi yeşil renge dönüştü. Bu durum halka kapanma reaksiyonu vererek C-forma dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. C-form düzlemsel yapıda ve yüksek konjugasyona sahip olması nedeniyle uzundalga boylarında absorpsiyon vermektedir. Literatüre göre benzer çalışmalara [42] göre kıyaslandığında sonuçları daha iyi olduğu görüldü

Çözücü etkisi ile dalgalı boyu arasında polarite önemli rol oynar. Hacimsel olarak % 0-100 arasında aseton artırılarak floresans şiddetine karşı polarite artışı ile dalgalı boyunun kaydığı izlenebilir. Polar olmayan heksan'dan dalgalı boyu 480 nm'den, polaritesi yüksek olan aseton ile 520 nm de kırmızıya kaydırır. Literatüre göre benzer çalışmada[42] 40 nm kadar daha uzun dalgalı boyunda emisyon şiddeti verdiği gözlemlendi.

Çalışılan numunenin floresans ölçümleri alındı. Uyarılma 400 nm dalgalı boyunda gerçekleşti. Dalgalı boyuna göre floresans şiddeti grafiği elde edildi. Floresansın maksimum değerleri etilasetat çözücüsü ile elde edilen numune için 510 nm dalgalı boylarında elde edilmektedir

Ülkemizde konu ile ilgili yapılan çalışmalar sınırlı sayıda olduğundan sonuç ve yorumlarımız bizden sonraki araştırmalarda da kullanılabilir

5. KAYNAKLAR

- [1]. Cipolloni M., Ortica F., Bougdid L., Moustrou C., Mazzucato U. and Favaro G., New Thermally Irreversible and Fluorescent Photochromic Diarylethenes, *J. Phys. Chem. A*, 112, (2008). 4765–4771,
- [2]. Yamaguchi H., Matsuda K. and Irie M., Excited-State Behavior of a Fluorescent and Photochromic Diarylethene on Silver Nano particles, *J. Phys. Chem. C*, 111, (2007). 3853-3862,
- [3]. Liu H. and Chen Y., 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, (2009).5550–5553,
- [4]. Yagi K., Soong C. F. and Irie M., Synthesis of Fluorescent Diarylethenes Having a 2,4,5-Triphenylimidazole Chromophore, *J. Org. Chem.*, 66, (2001). 5419-5423,
- [5]. Fukaminato T., Sasaki T., Kawai T., Tamai N. and Irie M., Digital Photoswitching of Fluorescence Based on the Photochromism of Diarylethene Derivatives at a Single-Molecule Level, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, , (2004). 14843-14849
- [6]. Uchida K., Nakamura S., Irie M., Photochromism of dinaphthylethene derivatives. Stability of the closed-ring forms, *Res. Chem. Intermed.*, 21, 8-9, (1995) 861-876,
- [7]. Milder M. T. W. and Herek J. L., Tunable Aggregation and Luminescence of Bis(diarylethene)sexithiophenes, *J. Phys. Chem. A*, 113, (2009). 7717–7724,
- [8]. Nakagawa T., Hasegawa Y. and Kawai T., Photoresponsive Europium(III) Complex Based on Photochromic Reaction, *J. Phys. Chem. A*, 112, (2008). 5096–5103,
- [9] LAURENT, H.B., DURR, H., Organic Photochromism, *Iupac Technical Report*, 73, (2001) 639-665.

- [10] BOZKURT,G Fotokromik bileşiklerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi *Yüksek Lisans Tezi* Çukurova üniversitesi(2007)
- [11] ORHAN,E.,Organik fotokromik bileşiklerin sentezi ve fotokromik özelliklerinin incelenmesi *Doktora Tezi* Zonguldak Karaelmas Üniversitesi(2007)
- [12] IRIE, M., Diarylethenes for Memories and Switches, *Chem. Rev.*, 100, (2000) 1685-1716.
- [13] ŞENER,L.T Floresans spektroskopi yöntemlerinin biyolojik etkileşimlerinin ve enzimatik etkilerinin incelenmesinde kullanılması *Yüksek Lisans tezi* İstanbul Üniversitesi(2006)
- [14]Lakowicz, J.R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York and London, (1986)
- [15]Demchenko, A., Ultraviolet Spektroskopi of Proteins, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1981)
- [16]Joseph Lakowicz, Principles of fluorescence Spectroscopy. (1981)
- [17]] M. Irie, K.Matsuda, diarylethene as a photoswitching unit Synthesis and Properties of Photochromic *j.photochem.and photobiology C reviews* . 5(2004) 169-182
- [18]Perkin Elmer, An Introduction to Fluorescence Spectroscopy,(2000)
- [19]-Rendell, D., Fluorescence and Phosphorescence, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London, (1987)
- [20]-D.H. Leaback, An introduction to the fluorimetric estimation of enzyme activities (2001)
- [21]- Paul Robinson, Light and Fluorescence,(2002).

- [22] B.L. Feringa (Ed.), *Molecular Switches*, Wiley–VCH, Weinheim, Reversible Conductance Switching of Single Diarylethenes on a Gold Surface[†] Volume 18, Issue 11, (2001).1397–1400,
- [23] G.H. Brown, *Photochromism*, Wiley–Interscience, New York. Reversible Surface Morphology Changes of a Photochromic Diarylethene Single Crystal by Photoirradiation Vol. 291 no. 5509 , (1971) 1769-1772
- [24] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules, Systems*, Elsevier, Amsterdam, 2003. *Photochromism: Molecules and Systems: Molecules and Systems* Preface (2003 Revised Edition) See Literature Survey Updates (1989—2001)
- [25] H. Bouas-Laurent, H. Dürr. Piezochromism Piezochromism is the phenomenon when crystals undergo a major change of color due to mechanical grinding, *Pure Appl. Chem* 73 (2001) 639–665 644 Page 7. III.9.
- [26] M. Irie, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1685. M. Irie Diarylethenes for memories and switches *Chem. Rev.*, 100, (2000) 1685 – 1716
- [27] M. Irie, K. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Synthesis and Properties of Photochromic Diarylethenes with Heterocyclic Aryl Groups *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, (1998) 985 – 996
- [28] K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 1311. K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1, 2-Bis-(benzo[b]thiophen-3-yl)ethene Derivatives *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, (1990) 1311 – 1315
- [29] T. Kawai, N. Fukuda, D. Dröschl, S. Kobatake, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) Refractive Index Change of Dithienylethene in Bulk Amorphous Solid State *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38(1999), L 1194 - L 1196
- [30] J. Chauvin, T. Kawai, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 2518 J. Chauvin, T. Kawai, M. Irie Refractive index change of an amorphous bisbenzothienylethene *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, (2001). 2518 - 2522

- [31] C. Joachim, J.K. Gimzewski, A. Aviram,. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature* 408, (2000) 541-548
- [32] R.L. Carroll, C.B. Gorman, Angew... "The Genesis of Molecular Electronics". *Chem. Int. Ed* 41,4378-4400. (2002), R16.
- [33] J.M. Tour, Acc. Chem., "Molecular Electronics. Synthesis and Testing of Components," *Acc. Chem. Res.*, 33, (2000) 791-804.
- [34] G.M. Tsivgoulis, J.M. Lehn, Angew. Photonic Molecular evices: Reversibly Photoswitchable Fluorophores for Nondestructive Readout for Optical Memory *Chem., Int. Ed.* 34, (1995) 1119–1122
- [35] G.M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn,. 2. Photoswitched and Functionalized Oligothiophenes: Synthesis and Photochemical and Electrochemical Properties *Chem. Eur. J* [Volume 2, Issue 11](#), (1996) pages 1399–1406,
- [36] M. Takeshita, M. Irie, Chem. Lett Reversible Fluorescence Intensity Change of a Diarylethene *Chem. Lett.*, (1998) 1123 - 1124
- [37] K. Yagi, C-F. Song, M. Irie Synthesis of fluorescentdiarylethenes having a 2,4,5-triphenylimidazole chromophore *J. Org. Chem.*, 66, (2001) 5419 - 5423
- [38] A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmori, S. Kobatake, M. Irie Synthesis and photoisomerization of dithienylethene-bridged diporphyrins *J. Org. Chem.*, 66, (2001) 3913 - 3923
- [39] T. Kawai, T. Sasaki, M. Irie A photoresponsive laser dye containing photochromic dithienylethene units *Chem. Commun.* (2001). 711 – 712

- [40] H. Tian, B. Chen, H. Tu, K. Müllen Novel sthienylethene-Based Photochromic Tetraazaporphyrin with Photoregulating Luminescence *Adv. Mater.* 14 , (2002) 918–923,
- [41] J. Ern, A.T. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, S. Trtiak, K. Tsyga- nenko, K. Kuldova, H.P. Trommsdorff, C. Kryschi, Reaktion Dinamics of a Photocromic Fluorescing dithienylethene *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 1741-1749.
- [42]. Meng X., Zhu W., Zhang Q., Feng Y., Tan W. and Tian H., Novel Bisthienylethenes Containing Naphthalimide as the Center Ethene Bridge: Photochromism and Solvatochromism for Combined NOR and INHIBIT Logic Gates, *J. Phys Chem. B*, 112 (49), (2008). 15636–15645,
- [43] T. Fukaminato, T. Kawai, S. Kobatake, M. Irie Fluorescence of photochromic 1,2-bis(3-methyl-2-thienyl)ethane *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003) 8372-8377
- [44] T.B. Norsten, N.R. Branda, *Adv. Mater.* "Axially-Coordinated Porphyrinic Photochromes for Nondestructive Information Processing" Norsten, T. B.; Branda, N. R. *Adv. Mater.* 13,(2001) 347-349.
- [45] A.J. Myles, N.R. Branda, *Adv. Funct. Mater.* "1,2-Dithienylethene Photochromes and Non-Destructive Erasable Memory" . *Adv. Funct. Mater.* (Feature Article) 12, (2002) 167-173.
- [46] M.-S. Kim, T. Kawai, M. Irie, Synthesis of fluorescent amorphous diarylethenes *Chem. Lett.*, (2001) 702 -703
- [47] L. Giordano, T.M. Jovin, M. Irie, E.A. Jares-Erijman, Diheteroarylethenes as thermally stable photoswitchable acceptors in photochromic fluorescence resonance energy transfer (pcFRET) *J. Am. Chem. Soc.*, 124, (2002) 7481 - 7489

- [48] J.M. Endtner, F. Effenberger, A. Hartschuh, H. Port, Optical on/off switching of intramolecular photoinduced charge separation in a Donor-Bridge-Acceptor system containing dithienylethene *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3037
- [49] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, .Adigital fluorescent molecular photoswitch *Nature*, 420, (2002) 759-760
- [50] S.L. Gilat, S.H. Kawai, J.-M. Lehn, Chem. Eur. J.. Photochromic compound 1 was synthesized by following a literature procedure, *Chem. Eur. J.*, , 1, (1995) 275-284
- [51] S.L. Gilat, S.H. Kawai, J.-M. Lehn,. Light-Triggered Electrical and Optical Switching Devices. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, (1993) 1439–1442
- [52] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York,(1993).
- [53] W.T. Borden, E.R. Davidson. Effects of electron repulsion in conjugated hydrocarbon diradicals *J. Am. Chem. Soc.*, , 99 (14), (1977) pp 4587–4594
- [54] K. Matsuda, H. Iwamura,. Singlet and Triplet States Are Degenerate in 2,3-Dimethylenecyclohexane-1,4-diyl *J. Am. ChemSoc.*, , 119 (31), (1997)pp 7412–7413
- [55] K. Matsuda, M. Irie, Photoswitching of intramolecular magnetic interaction using a diarylethene dimer *J. Am. Chem. Soc.* 123, (2001) 9896 - 9897
- [56] Y.-C. Jeong, D. G. Park, E. Kim, K.-H. Ahn, S.I. Yang, “Fatigue-resistant photochromic dithienylethenes by controlling the oxidation state” *Chem Commun.* 17 (2006) 1881-1887.
- [57] Y.C. Jeong, S.I. Yang, K.H. Ahn, E. Kim, *Chem. Commun.*.. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles with photoswitchable fluorescence *Chem. Commun.*, (2008), 4622-4624

- [58] K. Matsubara, M. Watanabe, Y. Takeoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, (2007). 1688-1692
- [59] L. Giestas, F. Folgosa, J.C. Lima, A.J. Parola, F. Pina, "Bio-Inspired Multistate Networks Responsive to Light, pH and Thermal Inputs. An Example of a Multistate System Operating Through Different Algorithms." *Eur. J. Org. Chem.*, (2005), 4187-4200
- [60] Y. Chen, D.X. Zeng, A Selective, Fluorescent Sensor for Zn²⁺, *ChemPhysChem*, **5**, (2004) 564-571
- [61] M. Zhang, M.X. Yu, F.Y. Li, M.W. Zhu, M.Y. Li, Y.H. Gao, L. Li, Z.Q. Liu, J.P. Zhang, D.Q. Zhang, T. Yi, C.H. Huang, "A Highly Selective Fluorescence Turn-on Sensor for Cysteine/Homocysteine and its Application in Bioimaging", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, (2007). 10322–10323
- [62] N. R. Conley, J. S. Biteen, and W. E. Moerner, "Cy3-Cy5 Covalent Heterodimers for Single-Molecule Photoswitching," *J. Phys. Chem. B Lett.* **112**, 11878-11880 (published online, 28 August 2008).
- [63] R. Ando, H. Mizuno, A. Miyawaki, Regulated fast nucleocytoplasmic shuttling observed by reversible protein highlighting. *Science*, **306**(5700) (2004) 1370-1373
- [64] D.M. Chudakov, V.V. Belousov, A.G. Zarisky, V.V. Novoselov, D.B. Staroverov, D.B. Zorov, S. Lukyanov, K.A. Lukyanov, Kindling fluorescent proteins for precise in vivo photolabeling *Nat. Biotechnol.* **21** (2003) 191-194.

- [65] K.A. Lukyanov, A.F. Fradkov, N.G. Gurskaya, M.V. Matz, Y.A. Labas, A.P. Savitsky, M.L. Markelov, A.G. Zaraisky, X. Zhao, Y. Fang, W. Tan, S.A. Lukyanov, . natural animal coloration can be determined by a nonfluorescent green fluorescent protein homolog. *Journal of Biological Chemistry* 275: (2000). 25879-25882
- [66] L.V. Schfer, G. Groenhof, A.R. Klingen, G.M. Ullmann, M. Boggio-Pasqua, M.A. Robb, H. Grubmiller, Angew. Chromophore Protonation State Controls Photoswitching of the Fluoroprotein asFP595 *Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 530-536.
- [67] Chijung Y, Jungmok Y, Jeonghun K, June H, Eunkyong K
Photochromic fluorescence switching from diarylethenes and its plications
J. Photochem. Photobiol. C, 10 (2009) 111-129
- [68] N. Soh, K. Yoshida, H. Nakajima, K. Nakano, T. Imato, T. Fukaminato, M. Irie, Chem. Commun. A fluorescent photochromic compound for labeling biomolecules *Chem. Commun.*, (2007) 5206- 5208
- [69] Y. Zou, T. Yi, S. Xiao, F. Li, C. Li, X. Gao, J. Wu, M. Yu, C. Huang, Amphiphilic diarylethene as a photoswitchable probe for imaging living cells. *J. Am. Chem. Soc.* 130, (2008): 15750-15751.
- [70] K.Morinika, T.Ubukata, Y.Yokoyama, Structrally versatile novel photochoromic bisarylintetone and its acetil achievenvent of large cyclization quantum yield. *Org. Lett.* 11(2009)3890-3893
- [71] M.Köse, C.Y. Şekerci, K.Suzuki, Y.Yokoyama, Synthesis of photochromic 2,3 bis (5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)-1,4-naphthoquinone derivatives. *j.photochem.and photobiology A*. 219(2011) 58-61
- [72]. Yokoyama, Y., Fulgides for memories and switches, *Chem. Rev.*, 100, (2000) 1717-1739

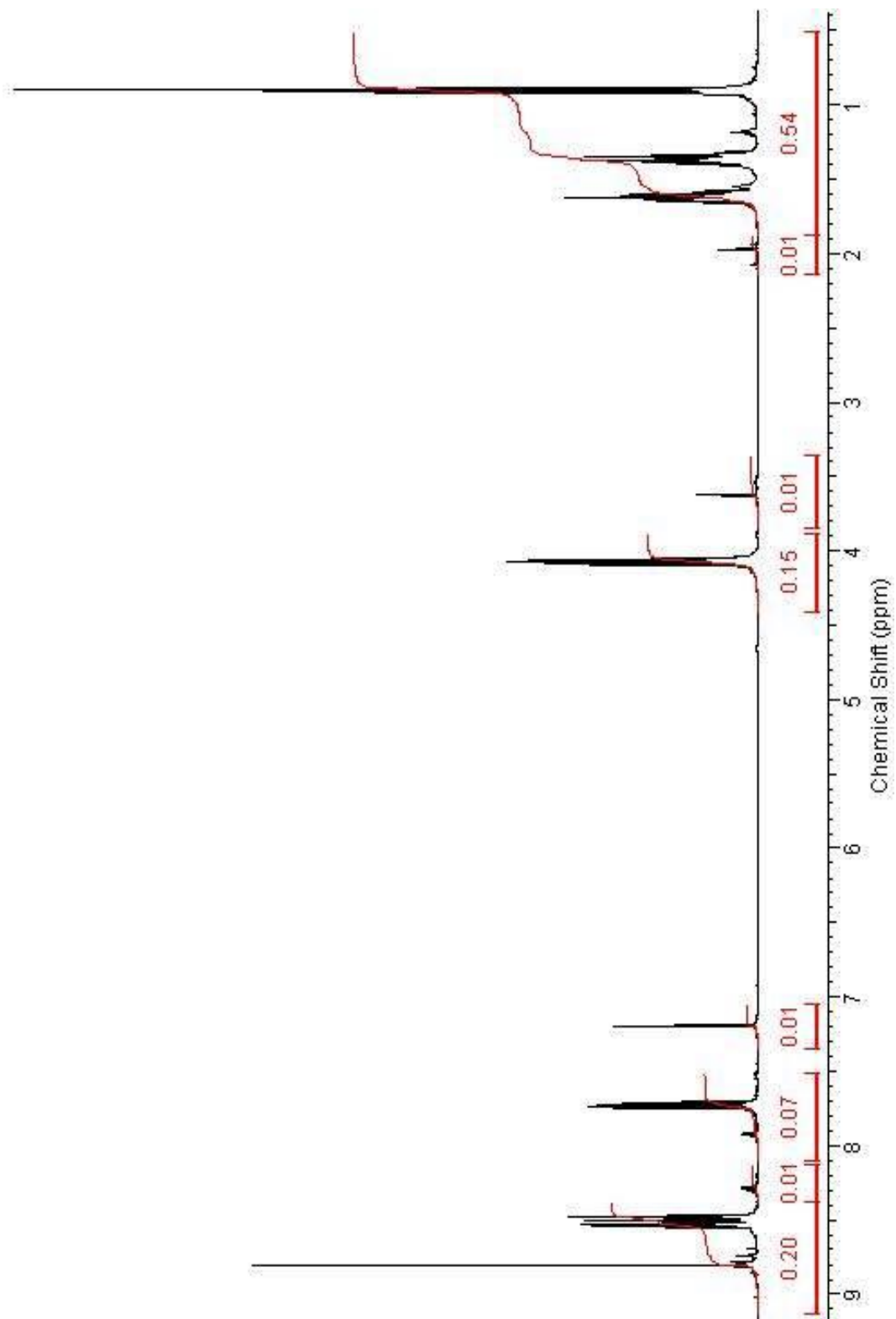
[73] Tsujika T, Irie M, Electrical functions of Photochromic molecules
J. Photochem. Photobiol. C, photochemistry Reviews 11 (2010) 1-4

[74] Nakamura S, Yokojima S, Uchida K, Tsujioka T, Golberg A,
Murakami A, Shinoda K, Mikami M, Koyashi T, Kobatake S, Matsuda K, Irie ,
Theoretical investigation on photochromic diarylethene, *J. Photochem.
Photobiol. C*, 10 (2009) 111-129

6. EKLER

Sentezlenen Bazı Bileşiklerin ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS ve IR Spektrumları

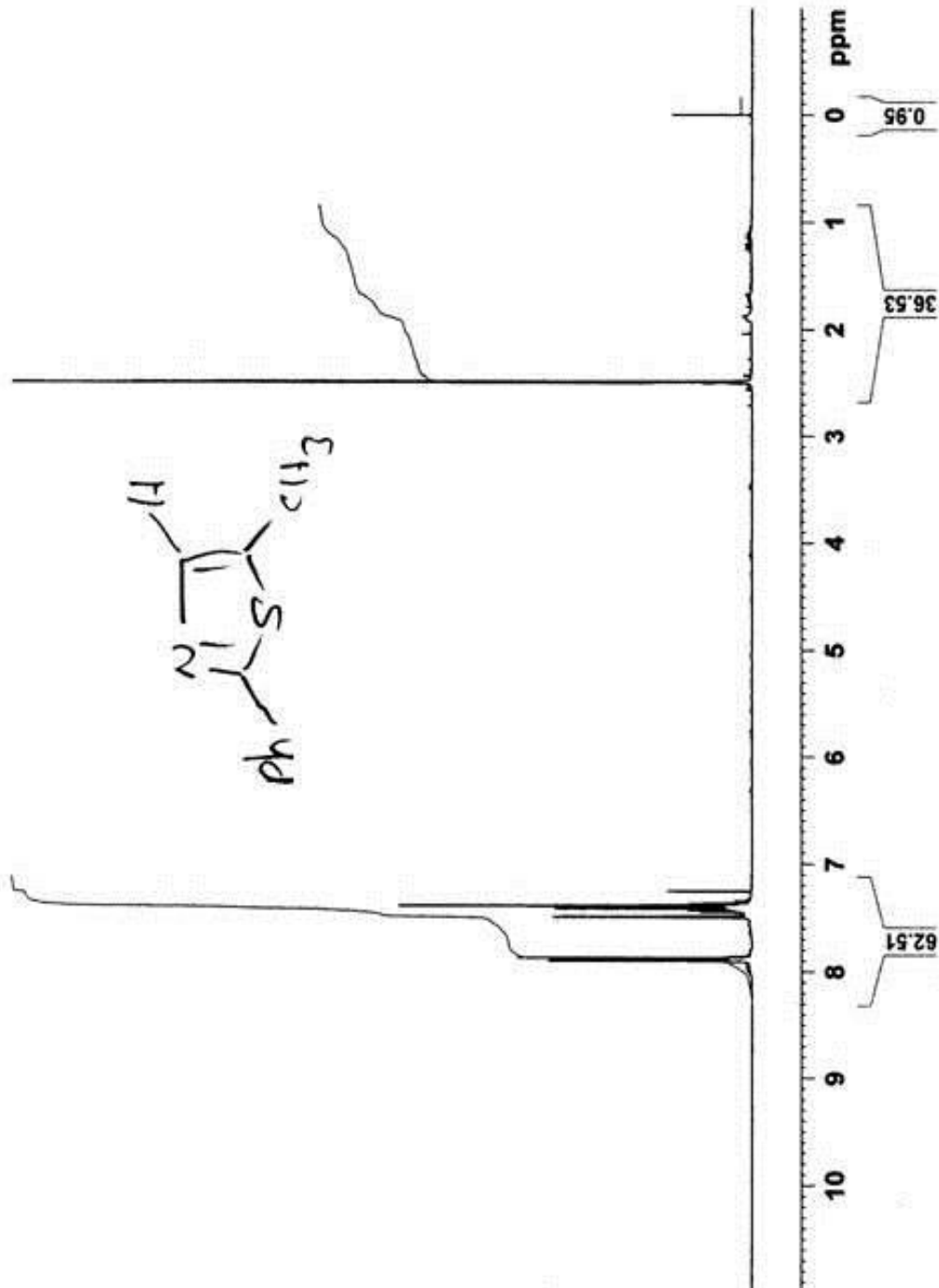
EK-1. 4-Bromo-N-bütil-3-iyodo-1,8-naftalimit(2,4) $^1\text{H-NMR}$



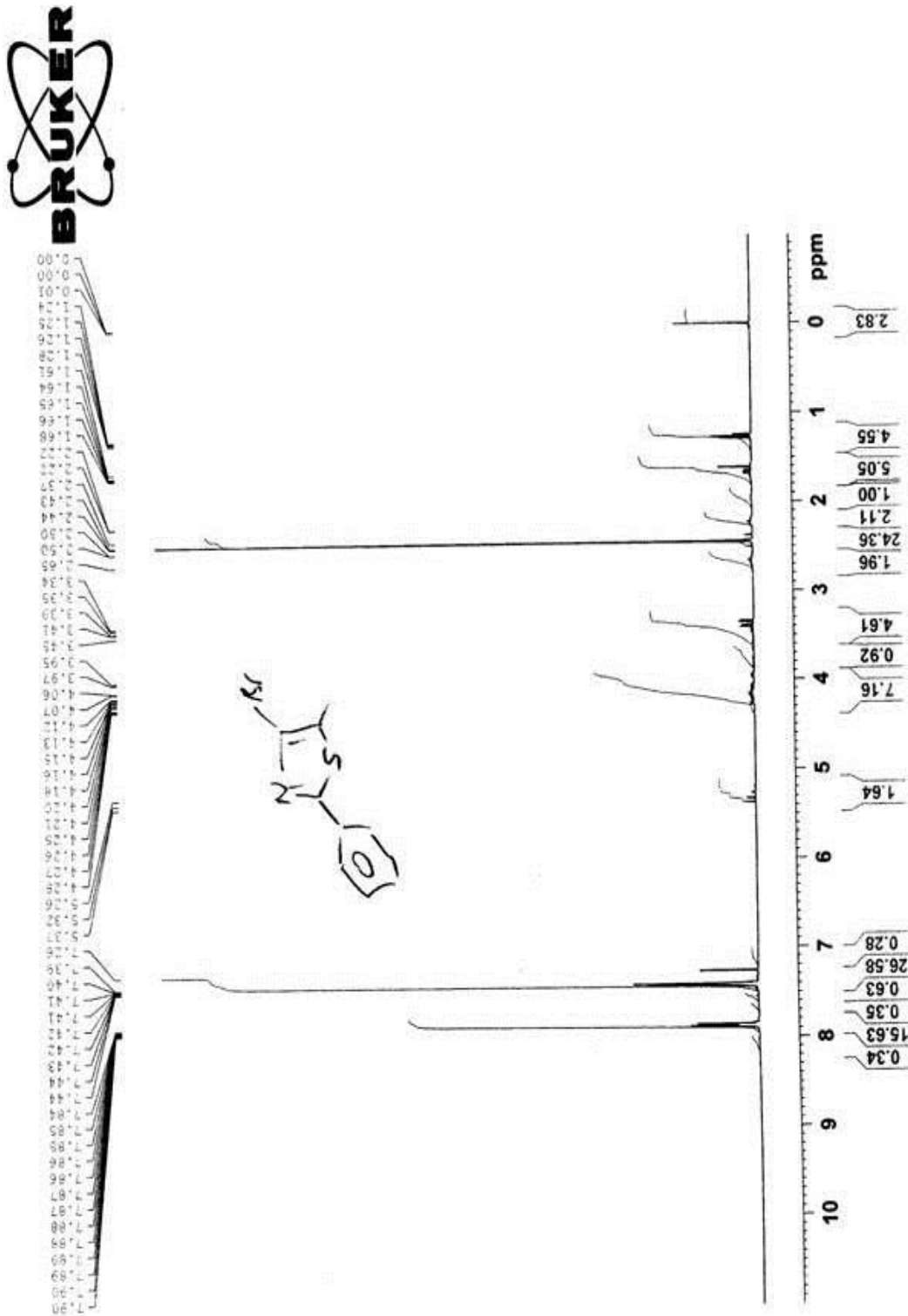
EK-2. 5-Metil-2-Feniltiyazol (2.6) ^1H NMR spektrumu



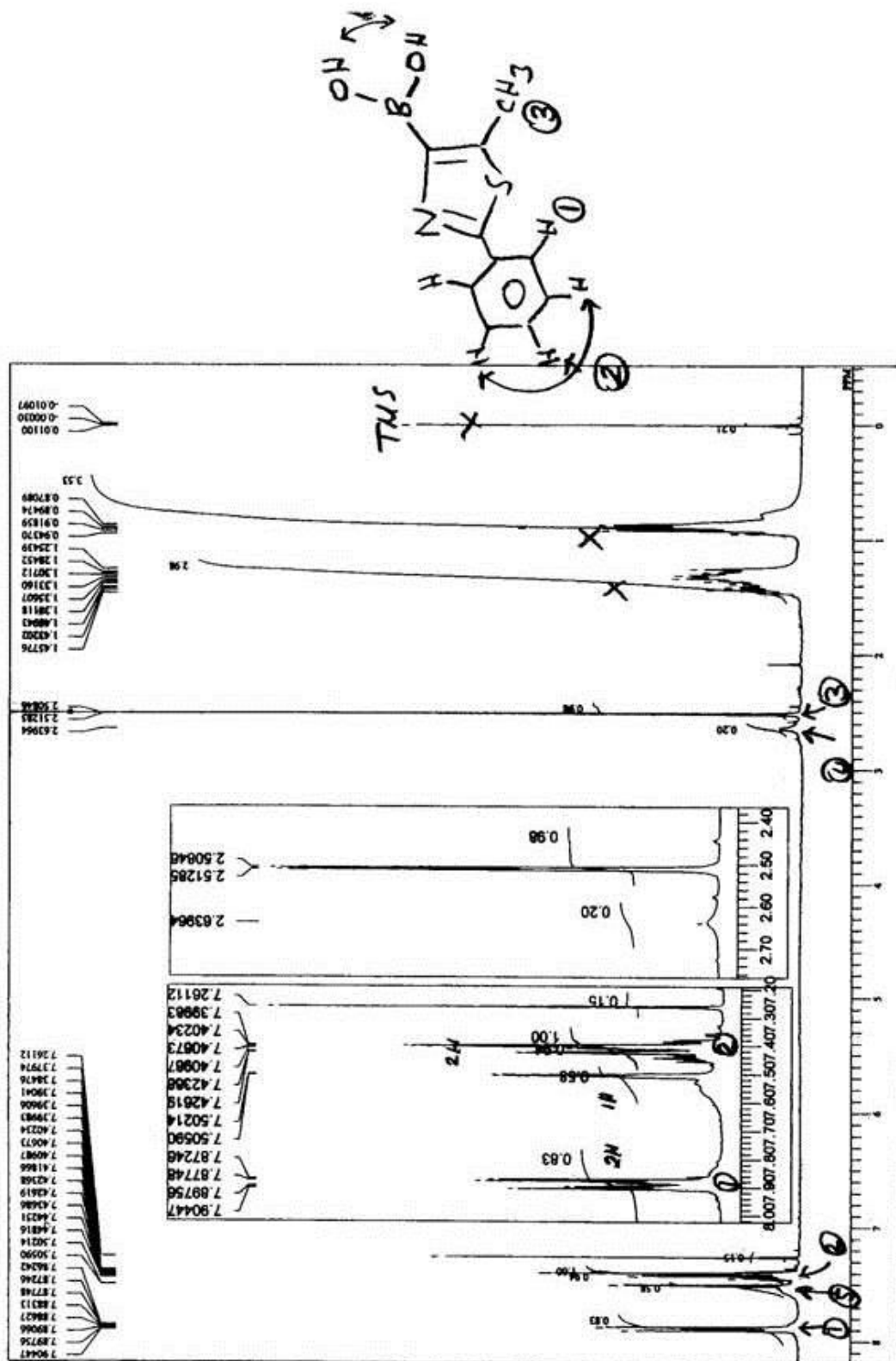
0.00
1.10
1.14
1.20
1.23
1.25
1.67
1.67
1.68
1.69
1.78
1.87
1.88
1.89
2.04
2.43
2.43
2.49
2.49
2.56
7.25
7.34
7.35
7.35
7.37
7.37
7.38
7.38
7.39
7.40
7.40
7.41
7.41
7.42
7.42
7.43
7.43
7.44
7.44
7.46
7.47
7.47
7.49
7.49
7.50
7.51
7.51
7.86
7.87
7.88
7.88
7.88
7.89
7.89
7.90
7.90
7.91
7.91
7.92
7.93
7.94
7.96
7.97



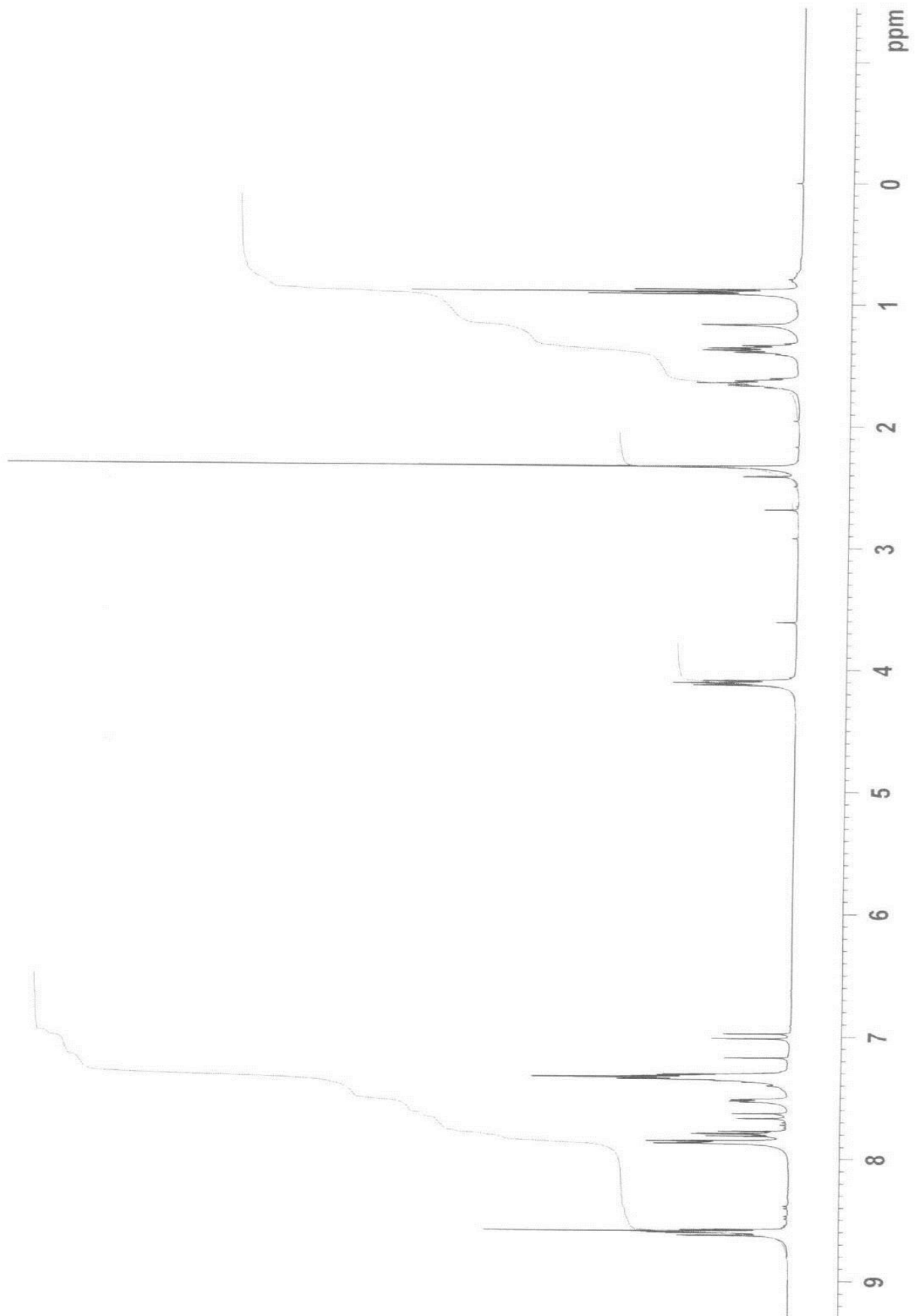
EK-3. 4-Bromo-5-Metil-2-Feniltiyazol (2.7) ^1H NMR spektrumu



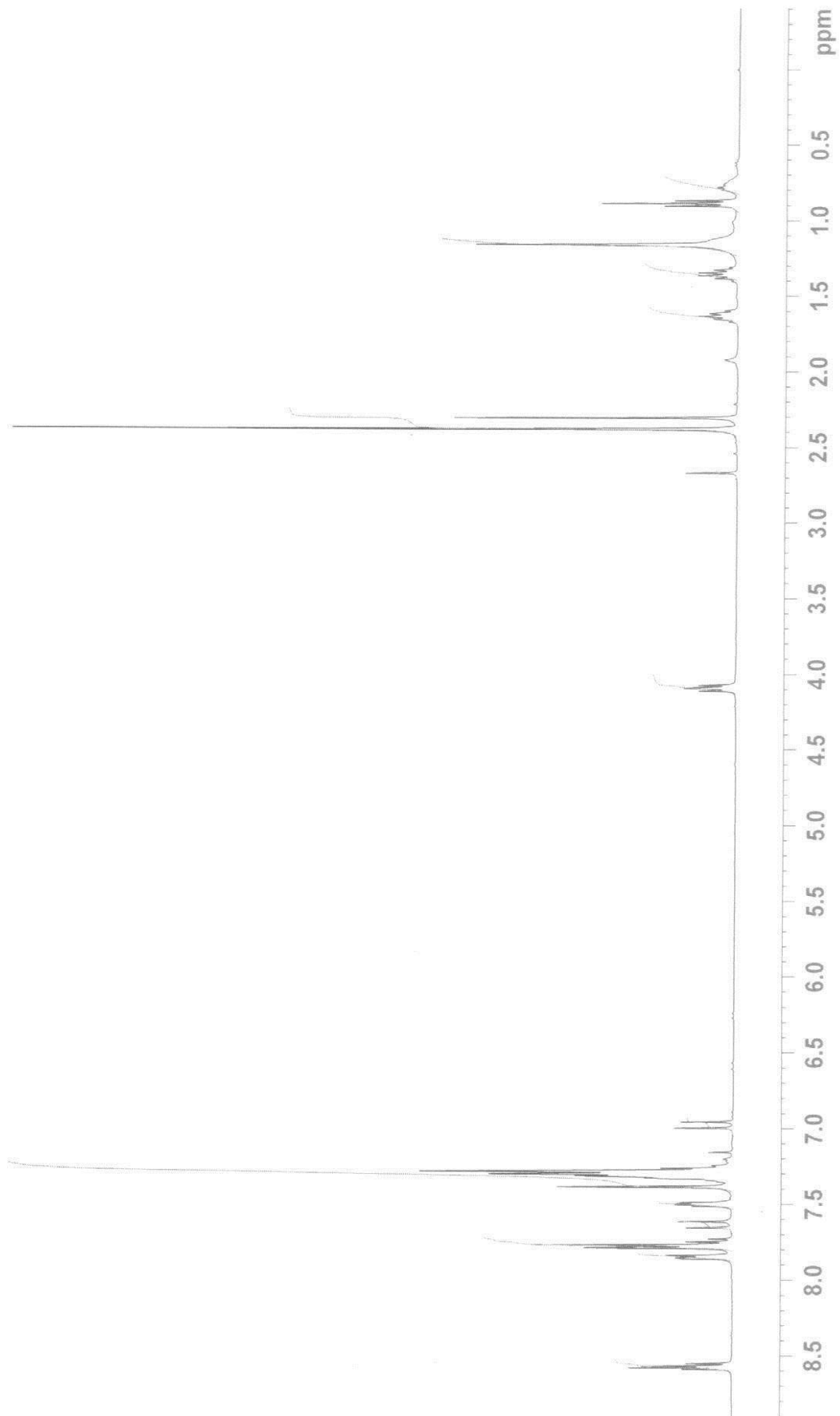
EK-4. 5-Metil-2-Fenil-4-tiyazolil Boronik Asit (2.8) ^1H NMR spektrumu



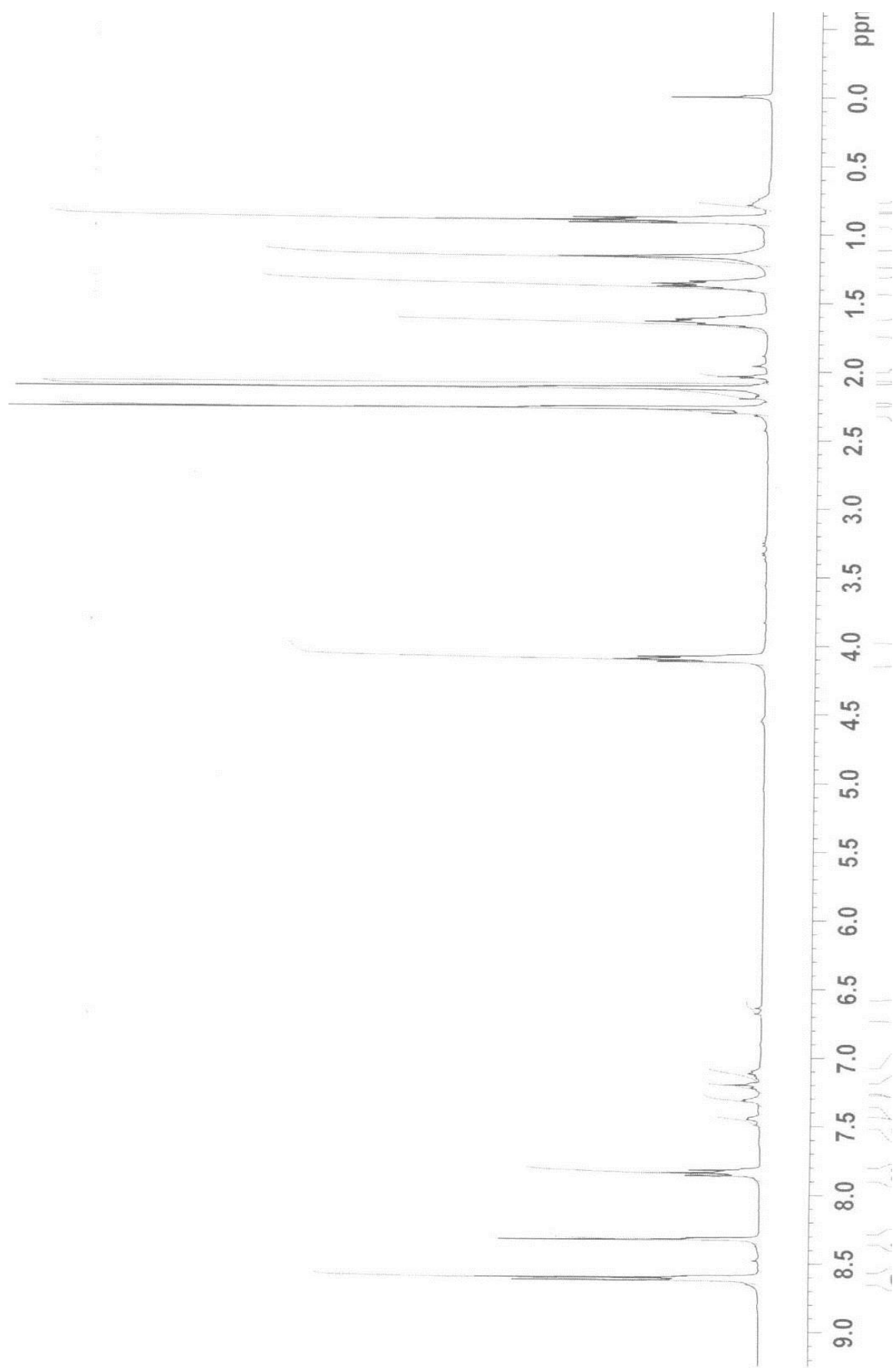
EK-5. 3-(2-fenil-5- metil-4-tiyazolil)-4-bromo-N-bütil-1,8 naftalimit (2.9) $^1\text{H-NMR}$



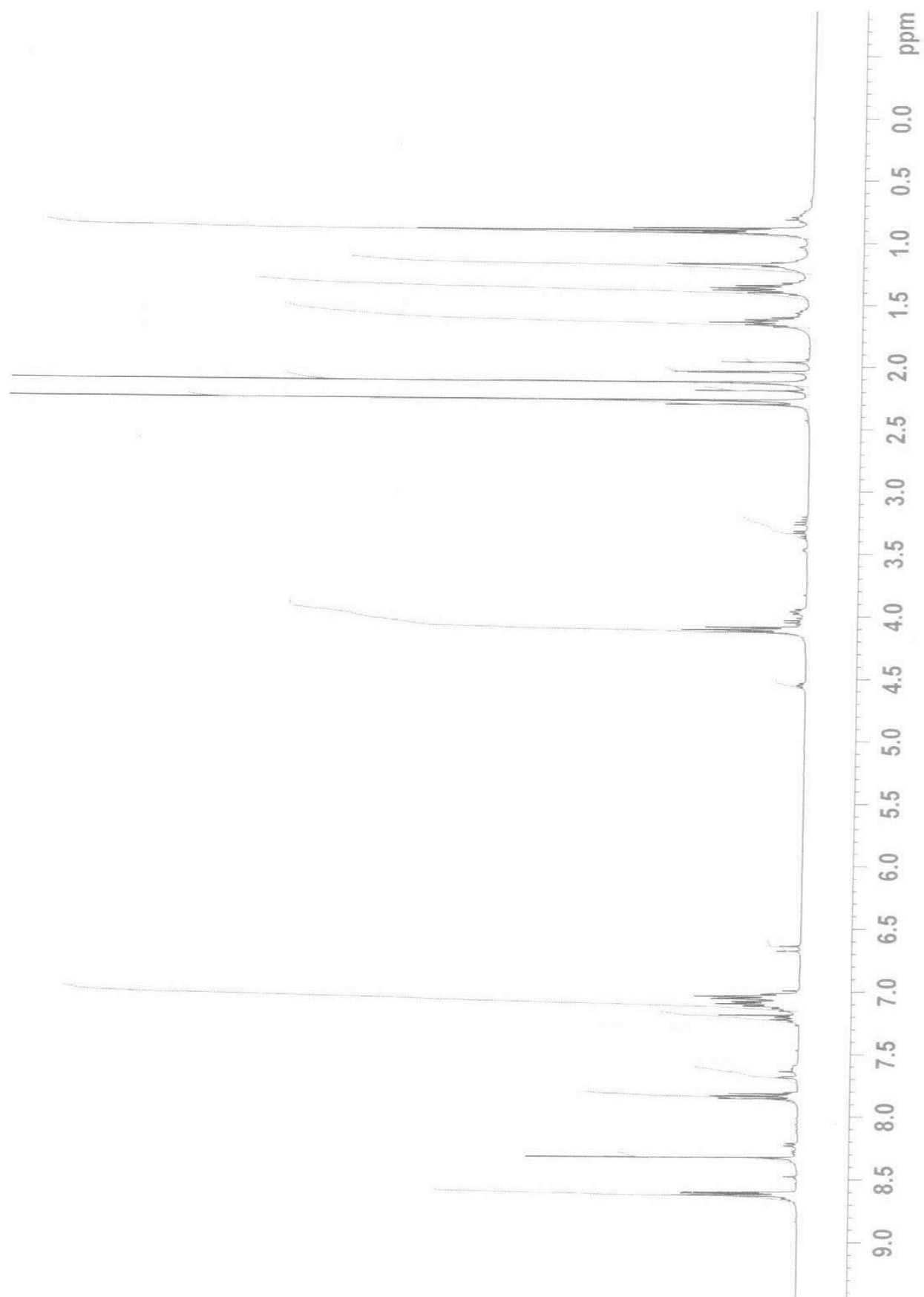
EK-6. 3,4-Bis (2 fenil-5-metil-4 tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (2.10) ¹H-NMR



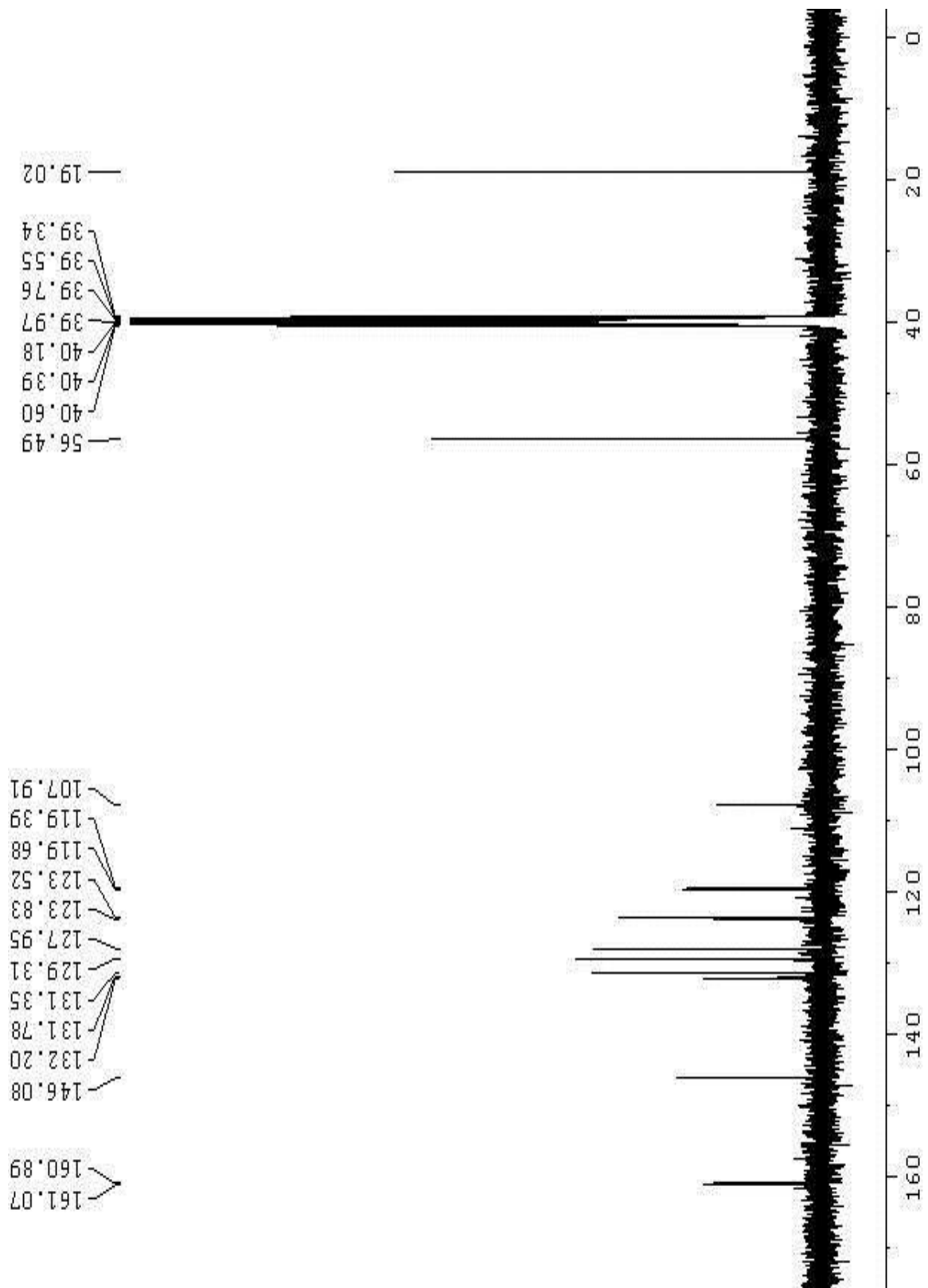
EK-7. 3-(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-4-bromo-Nbütil-1,8-naftalimit(2.11) ¹H-NMR



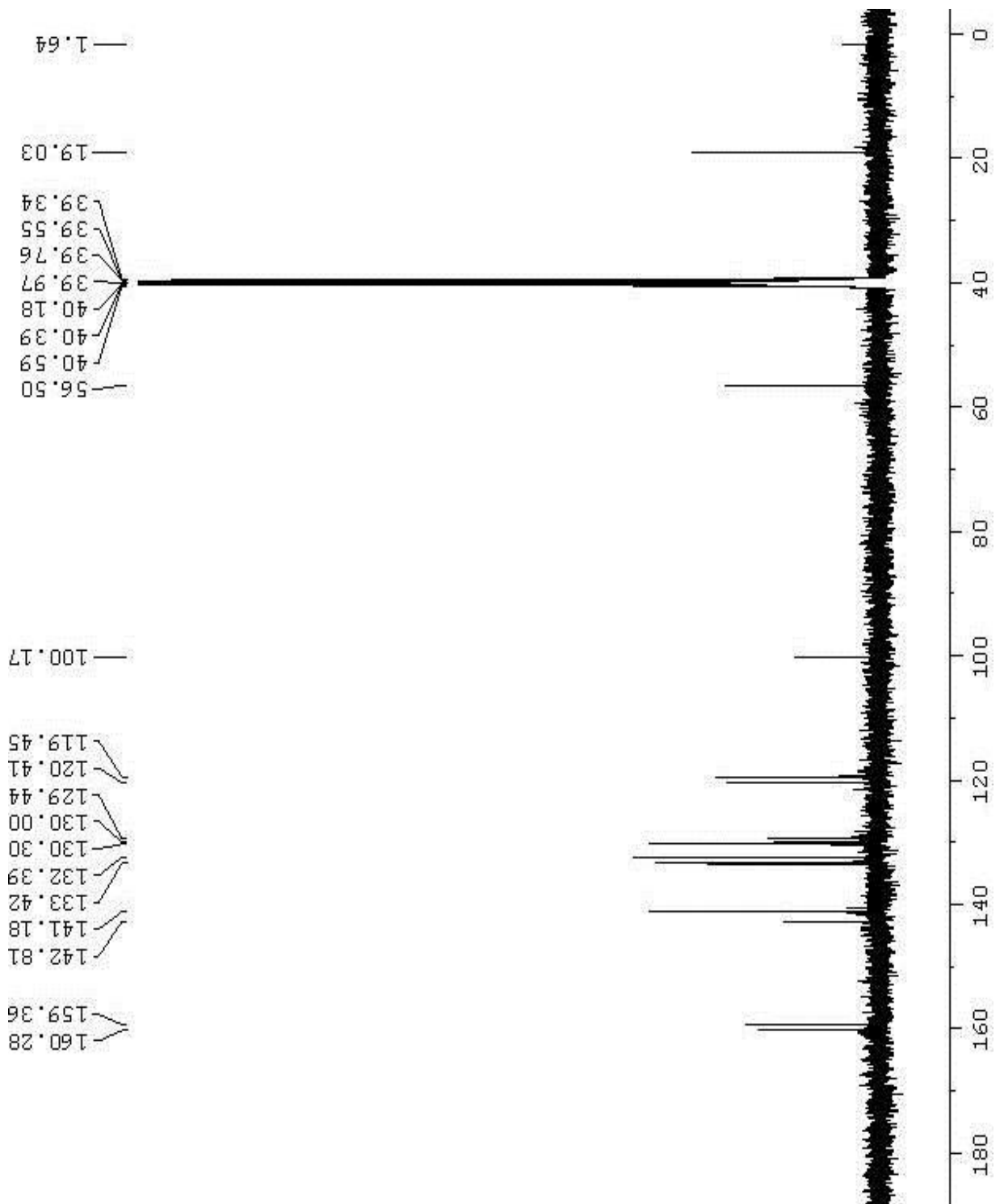
EK-8. 3,4-Bis (3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (2.12)¹H-NMR



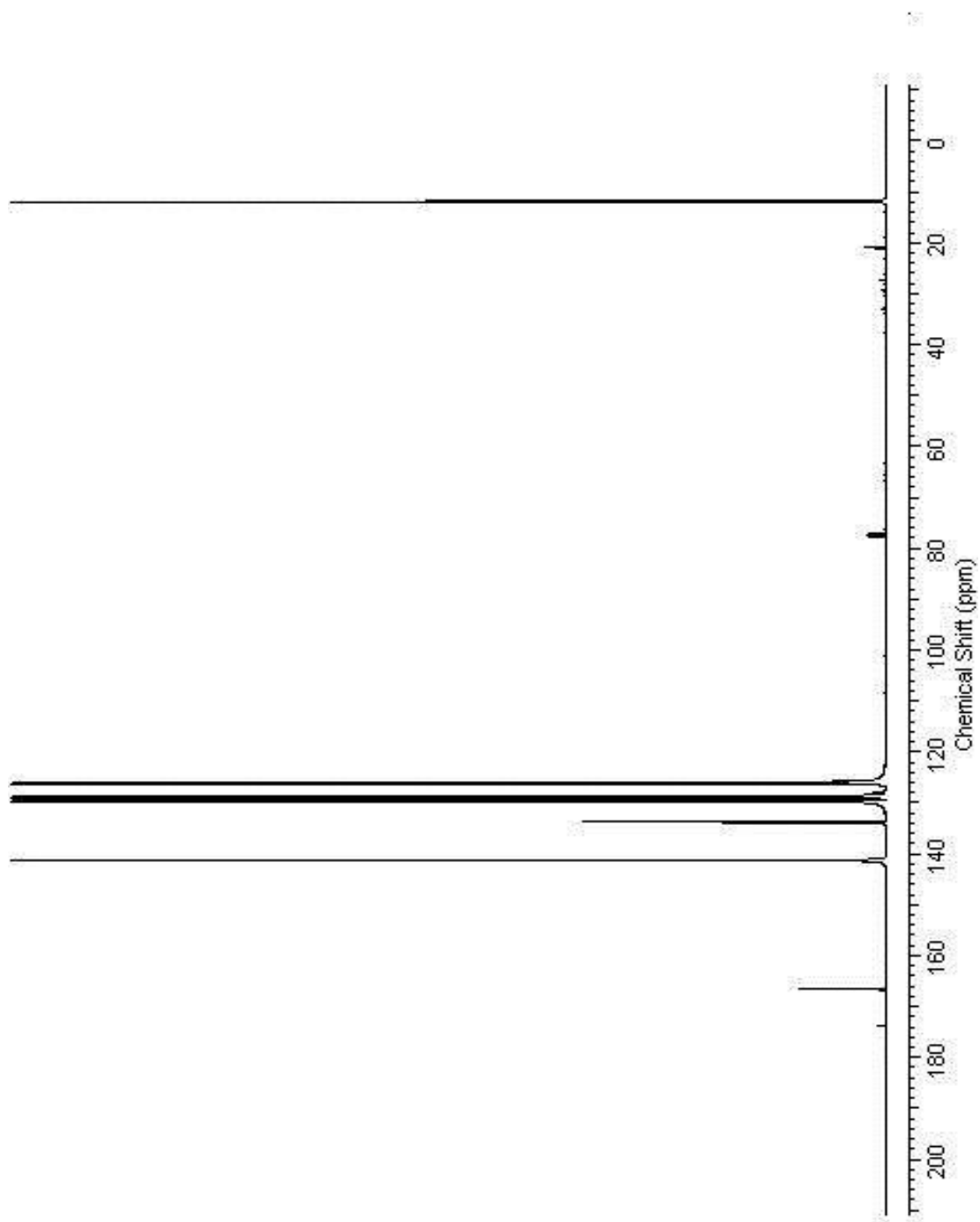
EK-9. 3-Amino-4-bromo-1,8-naftalik anhidrit hidroklorik asit tuzunun (2.2) ^{13}C NMR



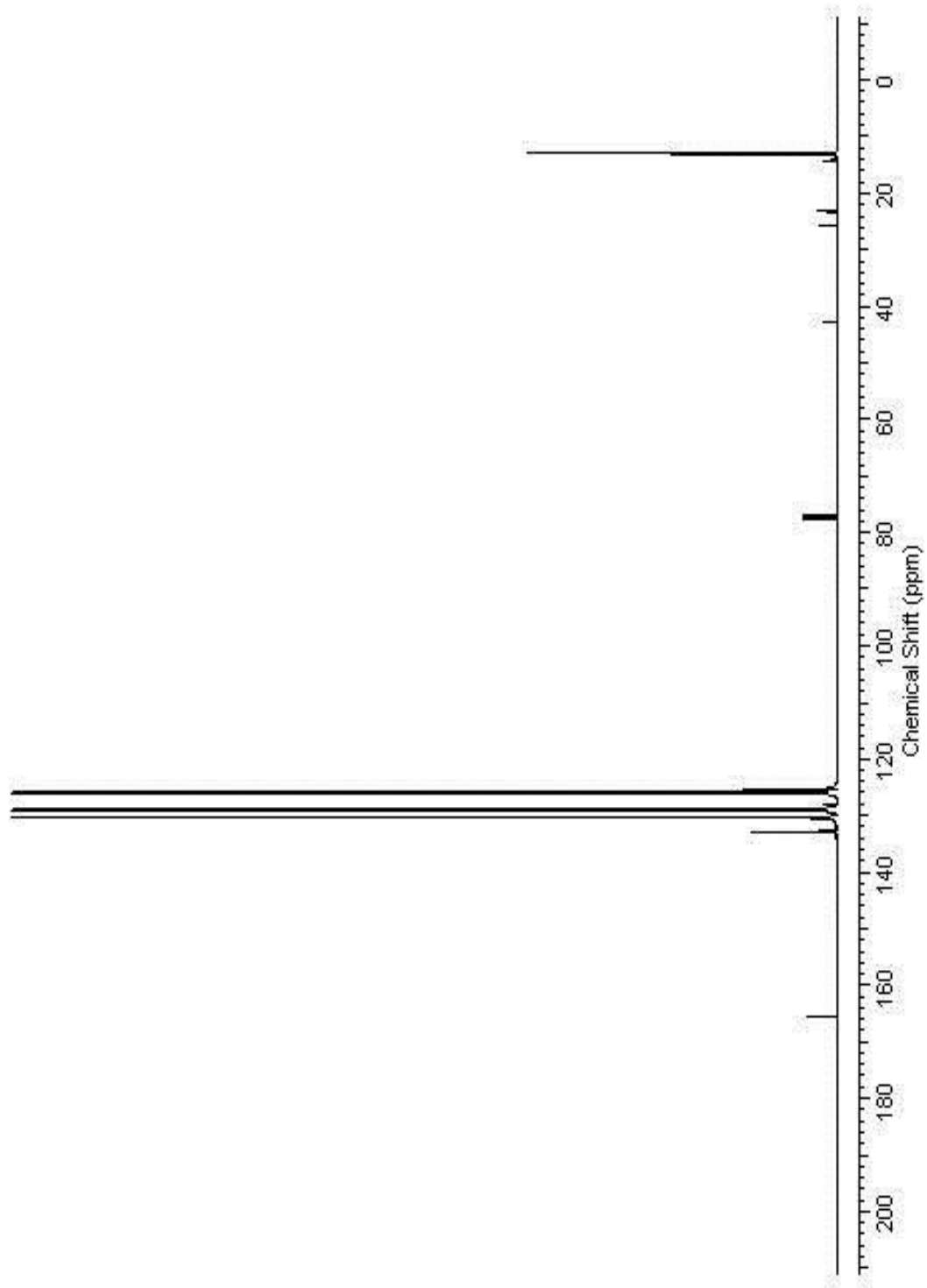
EK-10. 4-Bromo-3-iyodo-1,8-naftalik anhidrit (2.3) ^{13}C NMR spektrumu



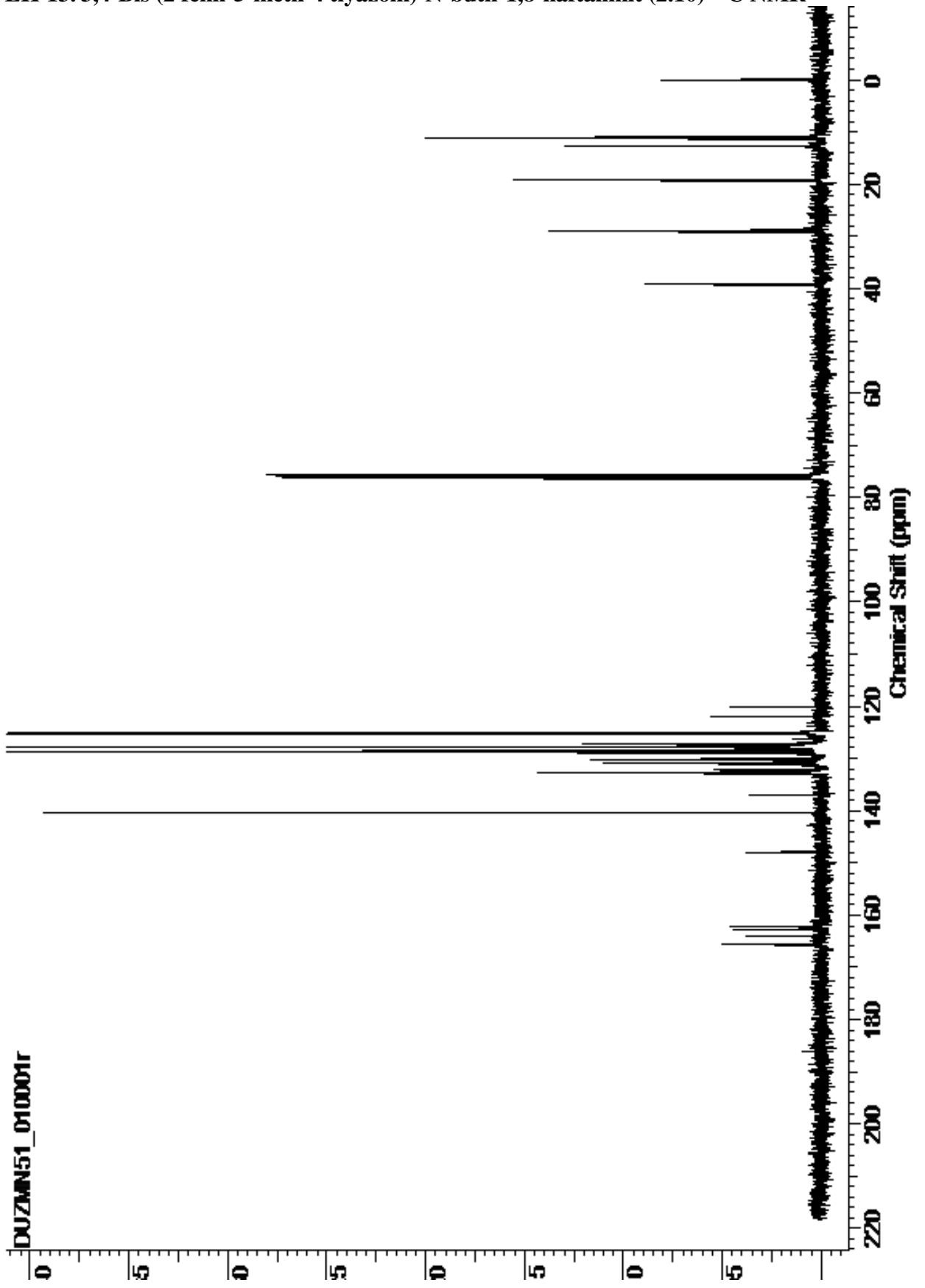
EK-11. 5-Metil-2-Feniltiyazol (2.6) ^{13}C NMR spektrumu



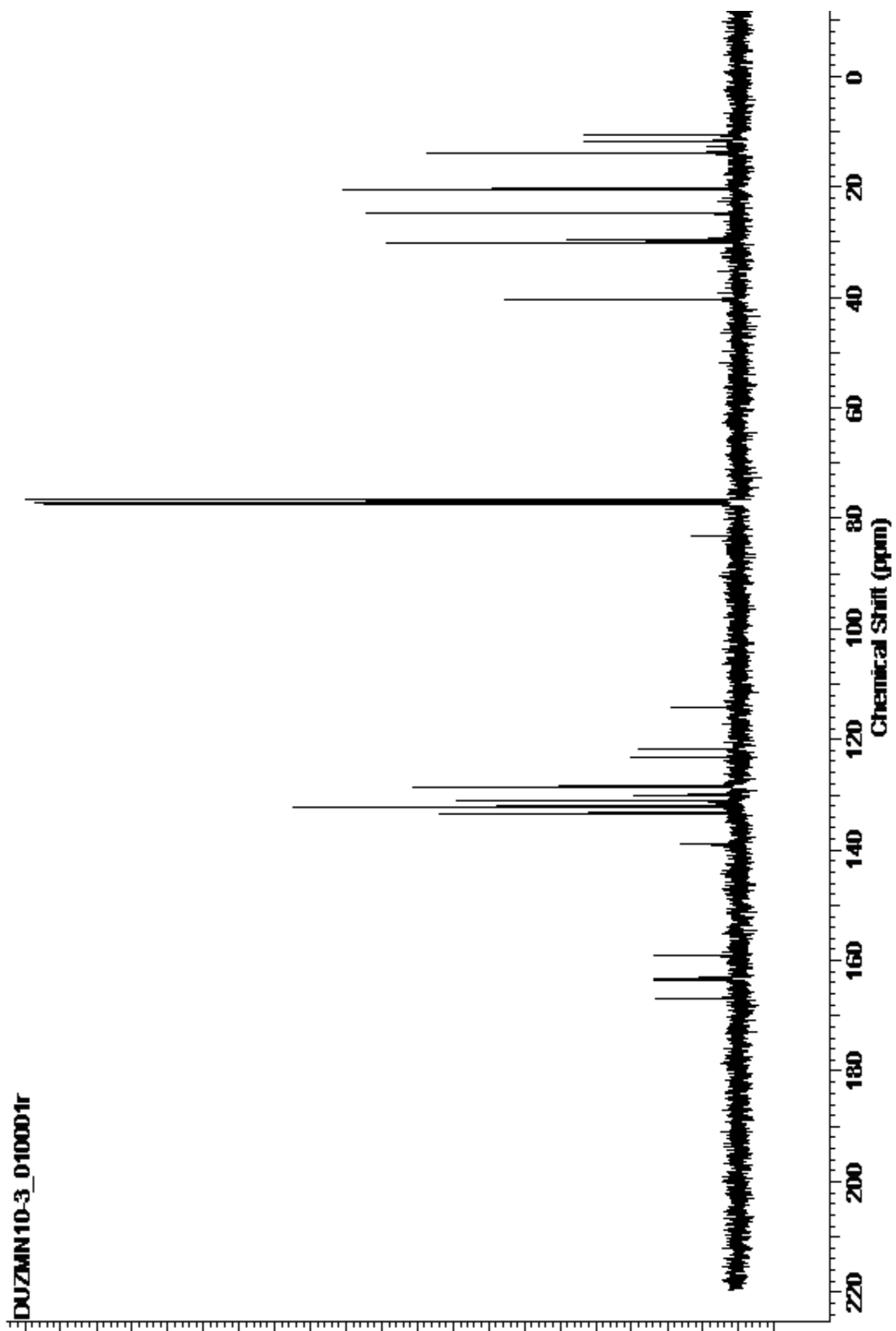
EK-12..4-Bromo-5-Metil-2-Feniltiyazol (2.7) ^{13}C NMR spektrumu.



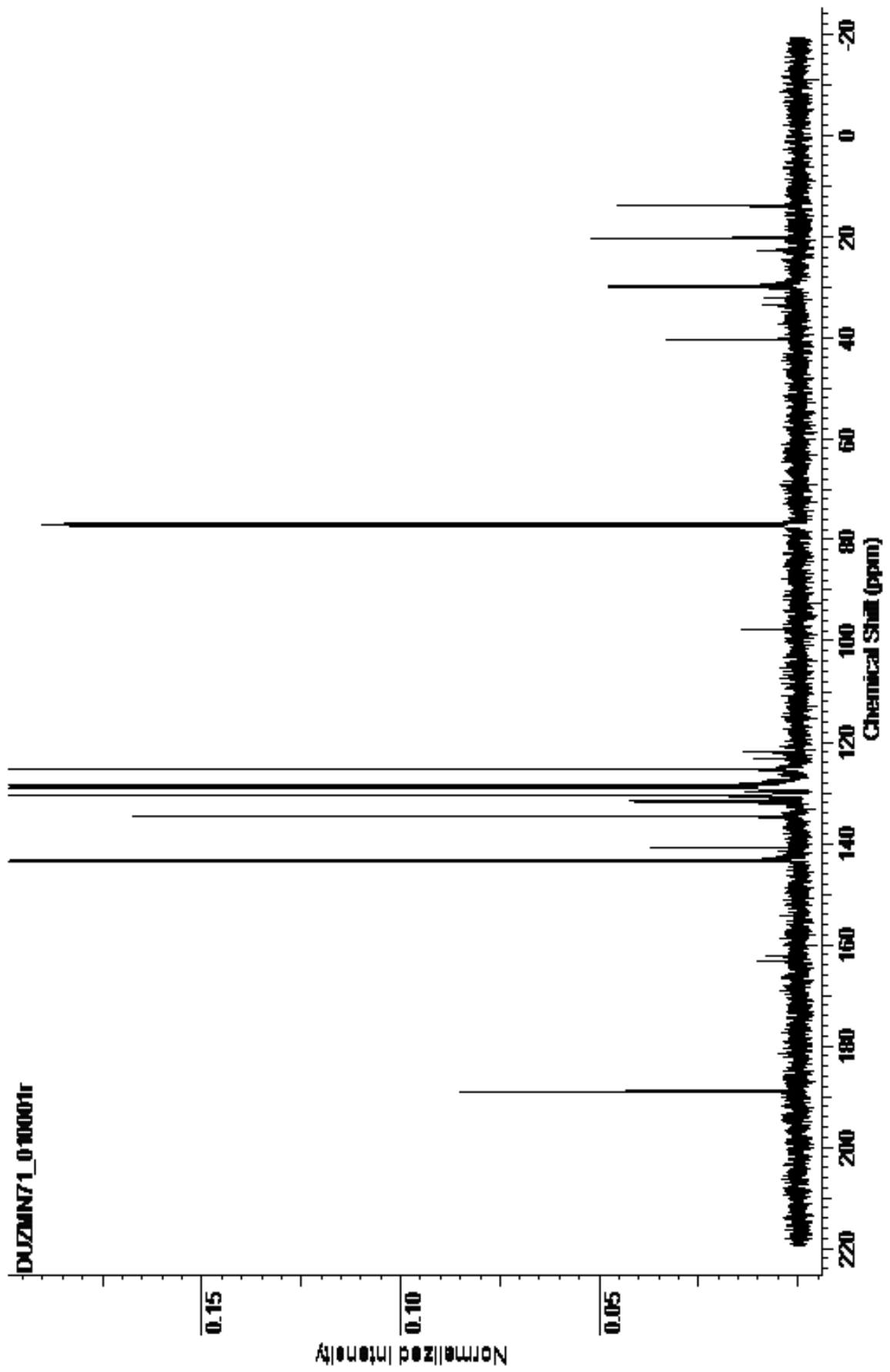
EK-13. 3,4-Bis (2 fenil-5-metil-4 tiazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit (2.10) ¹³C NMR



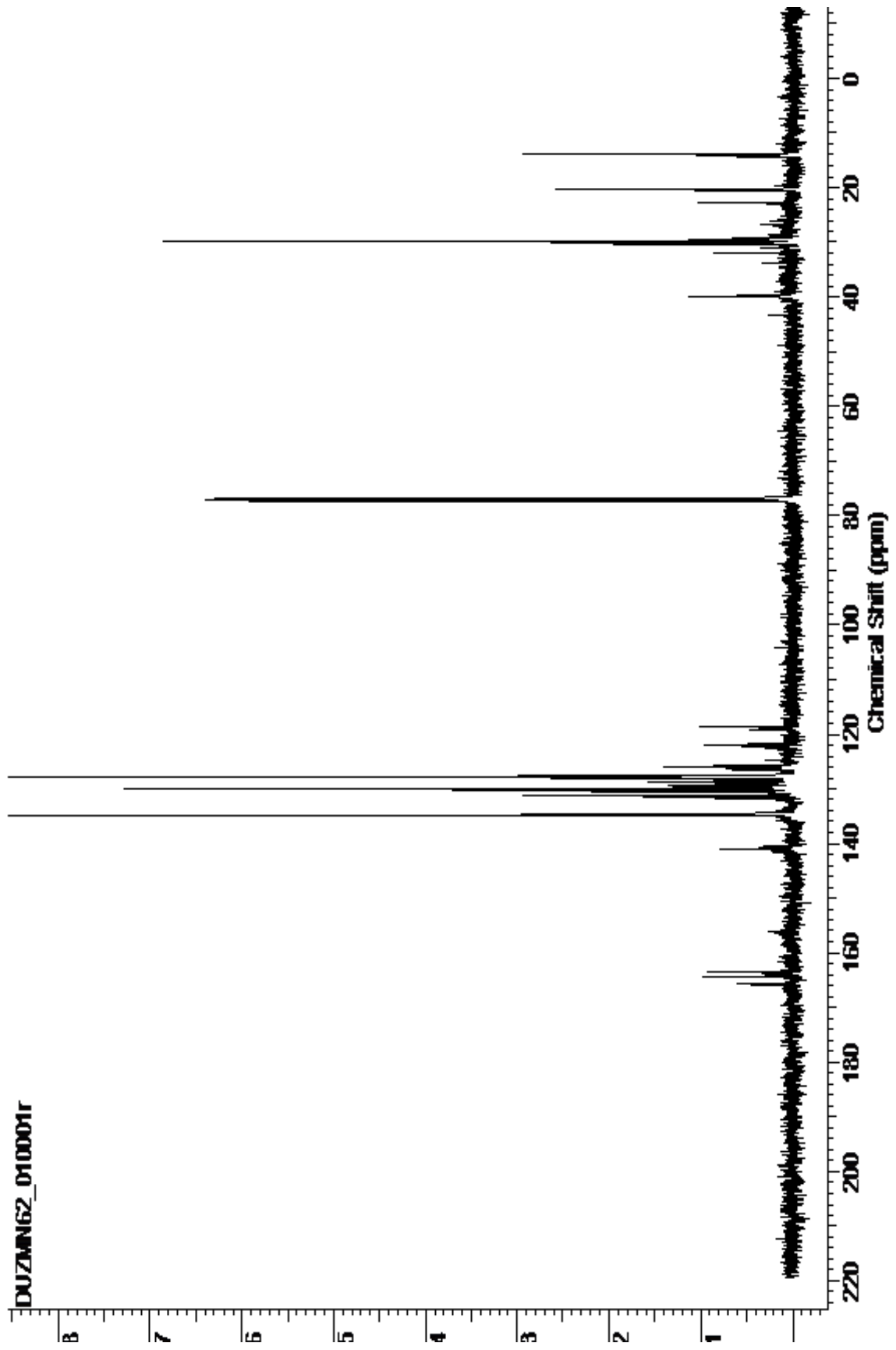
EK-14. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit(2.12) ^{13}C NMR



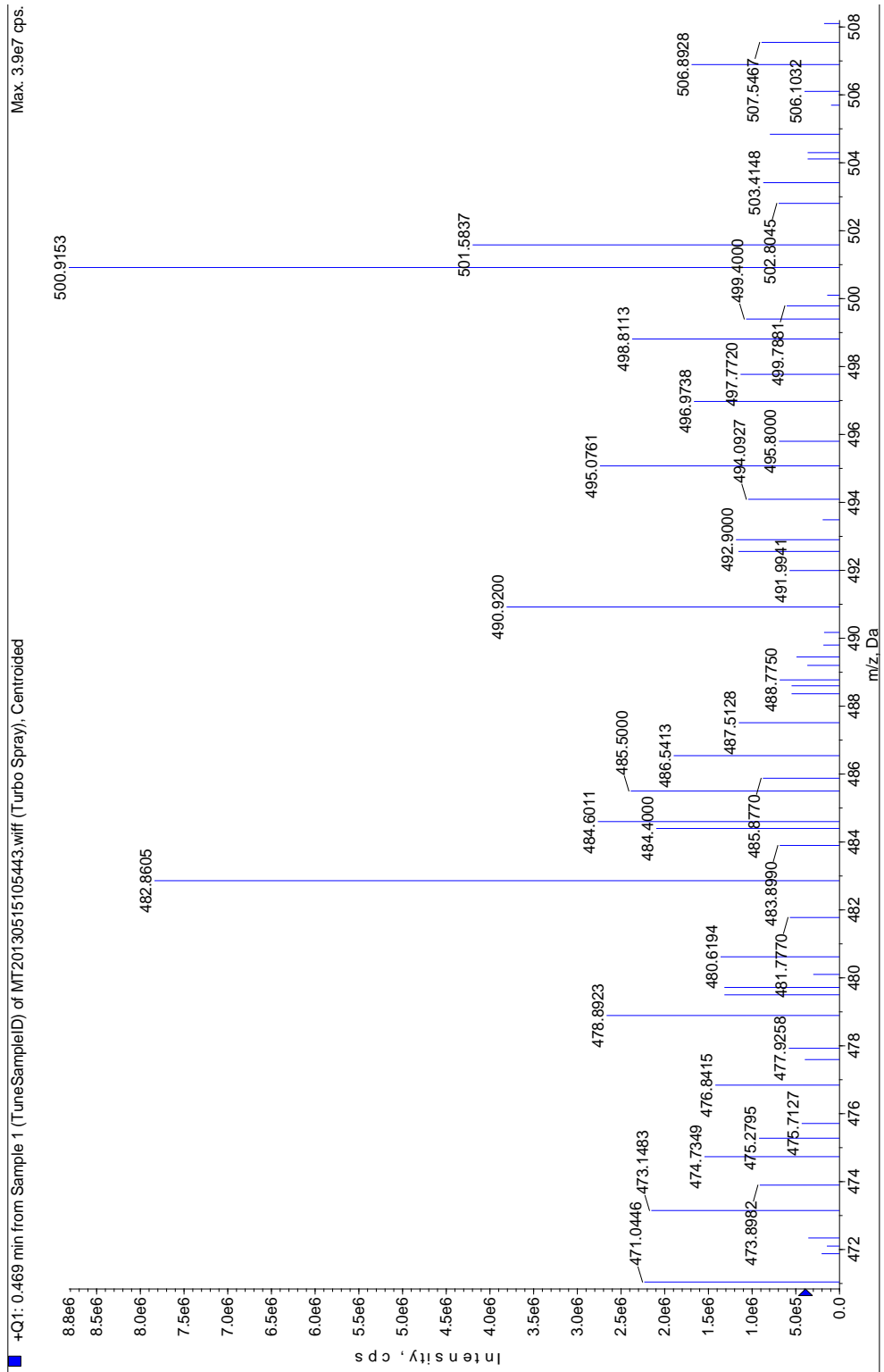
EK-15. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit(2.14) ^{13}C NMR



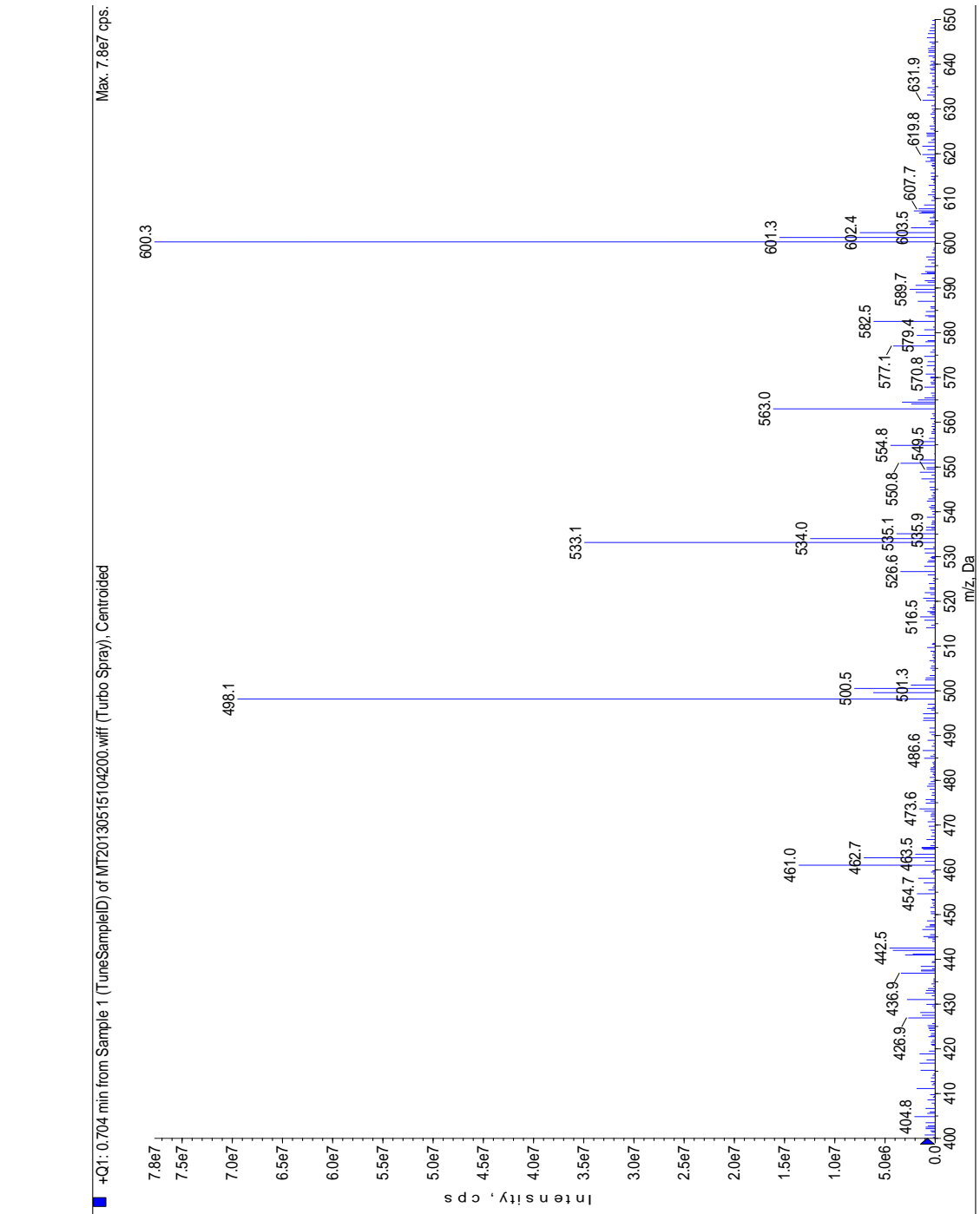
EK-16. 3,4-Bis(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-bütil-1,8-naftalimit(2.16) ^{13}C NMR



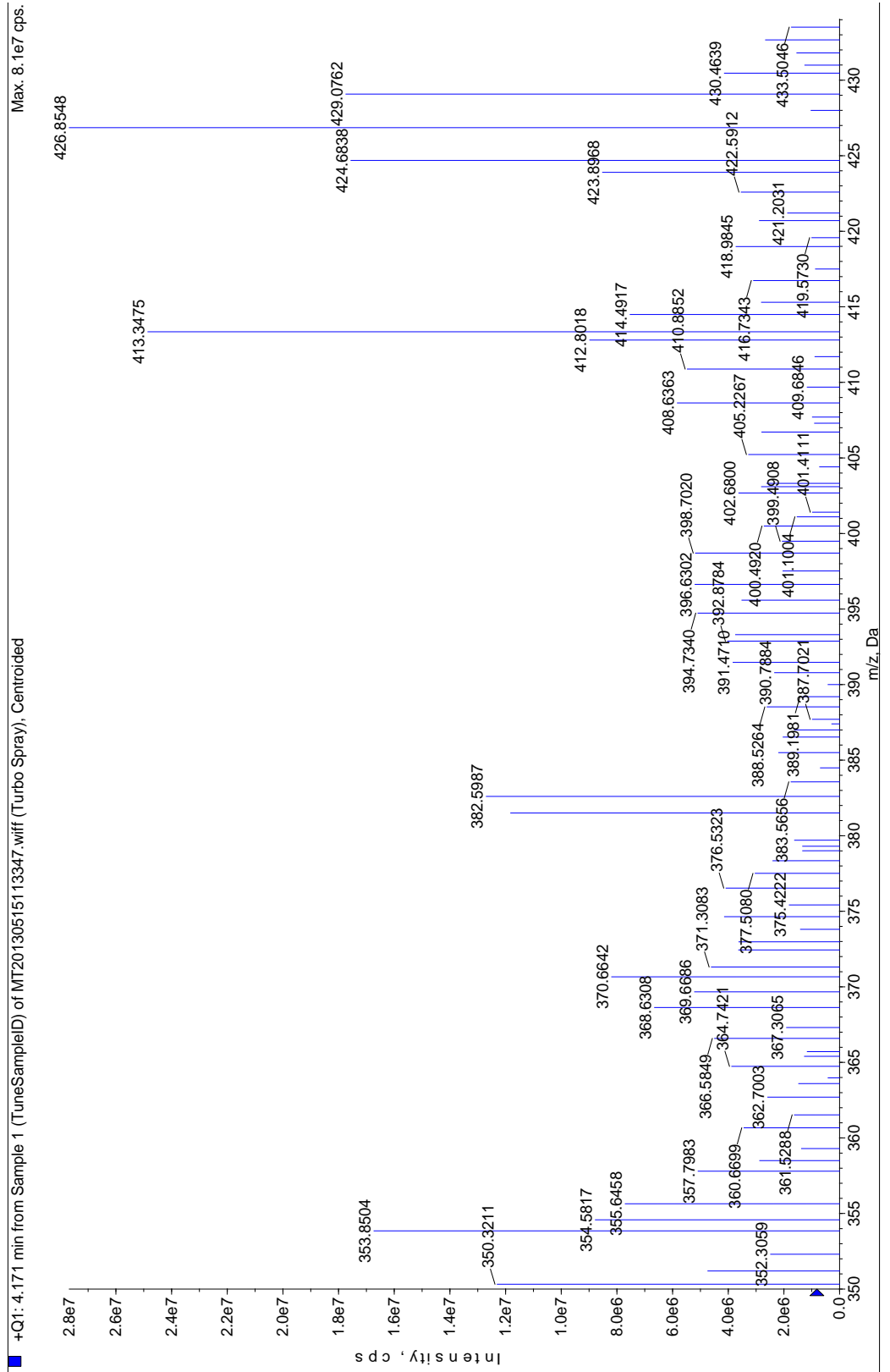
EK-17. 3-(2 fenil-5-metil-4-tiyazolil)-4-bromo-N-bütil-1,8 naftalimit(2.9) MS spektrumu



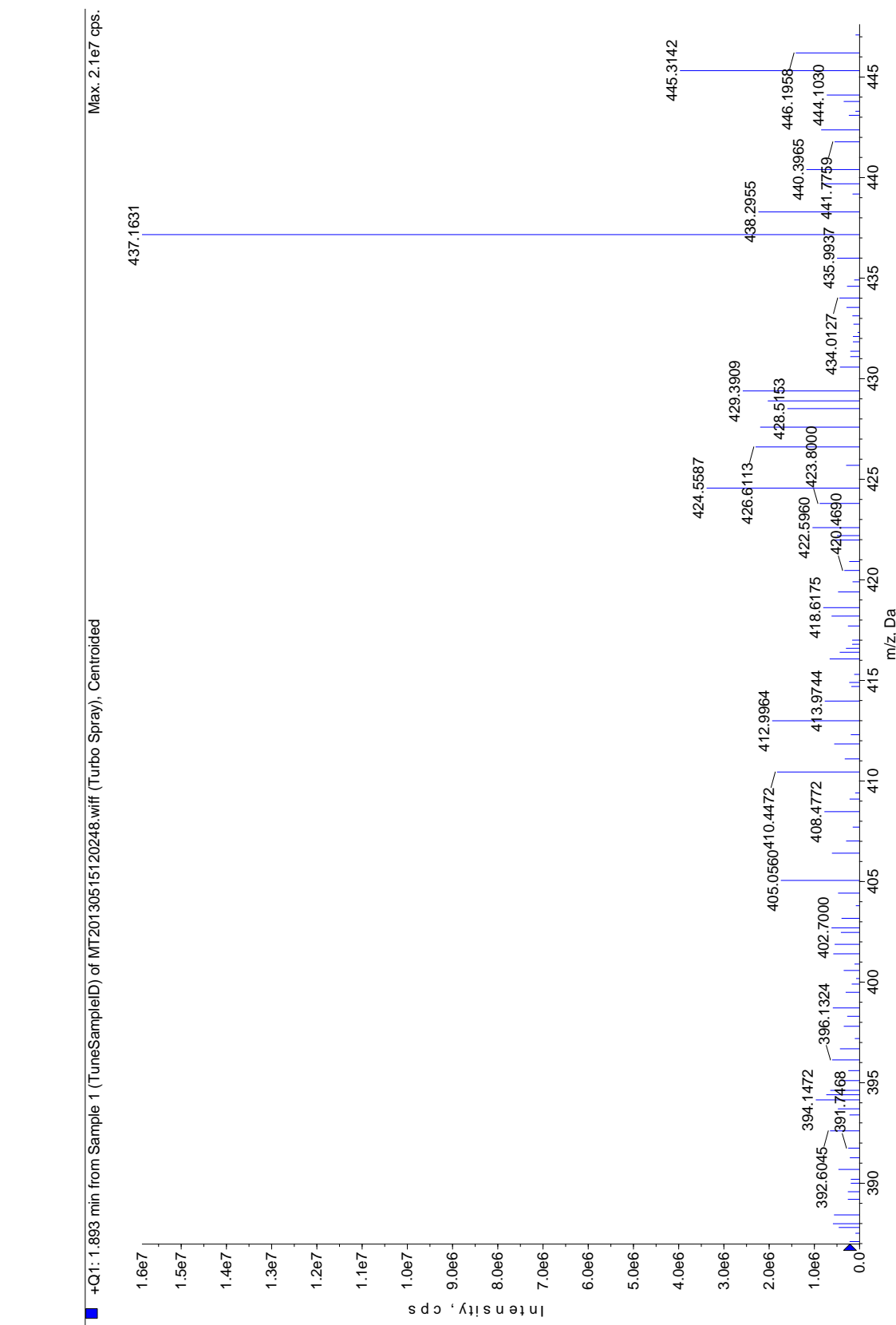
EK-18. 3,4-bis(2 fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit(2.10) MS Spektrumu



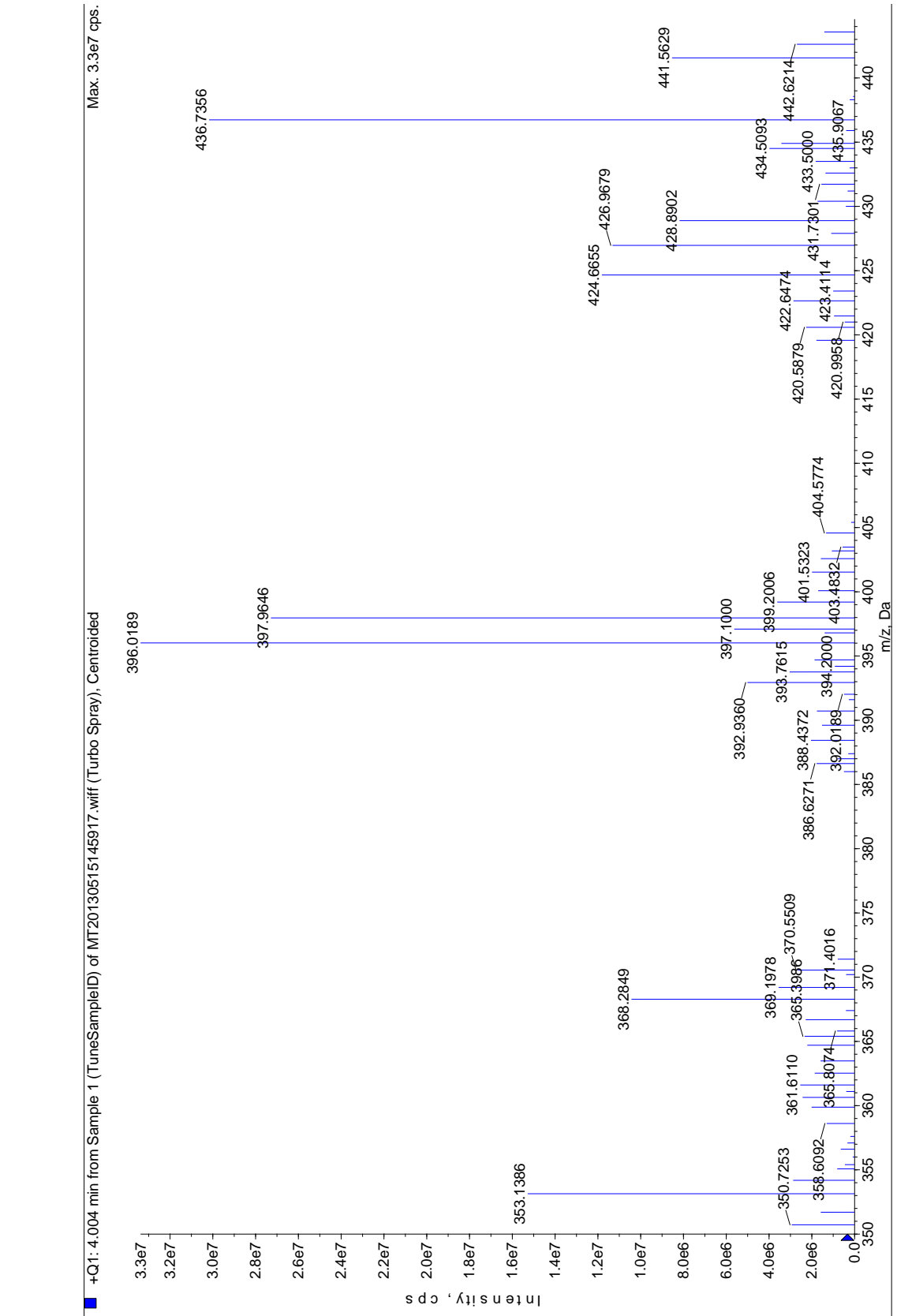
EK-19. 3-(3,5-dimetil-4-İzoksazolil)-4-bromo-N-bütül-1,8-naftalimit(2.11) MS spektrumu



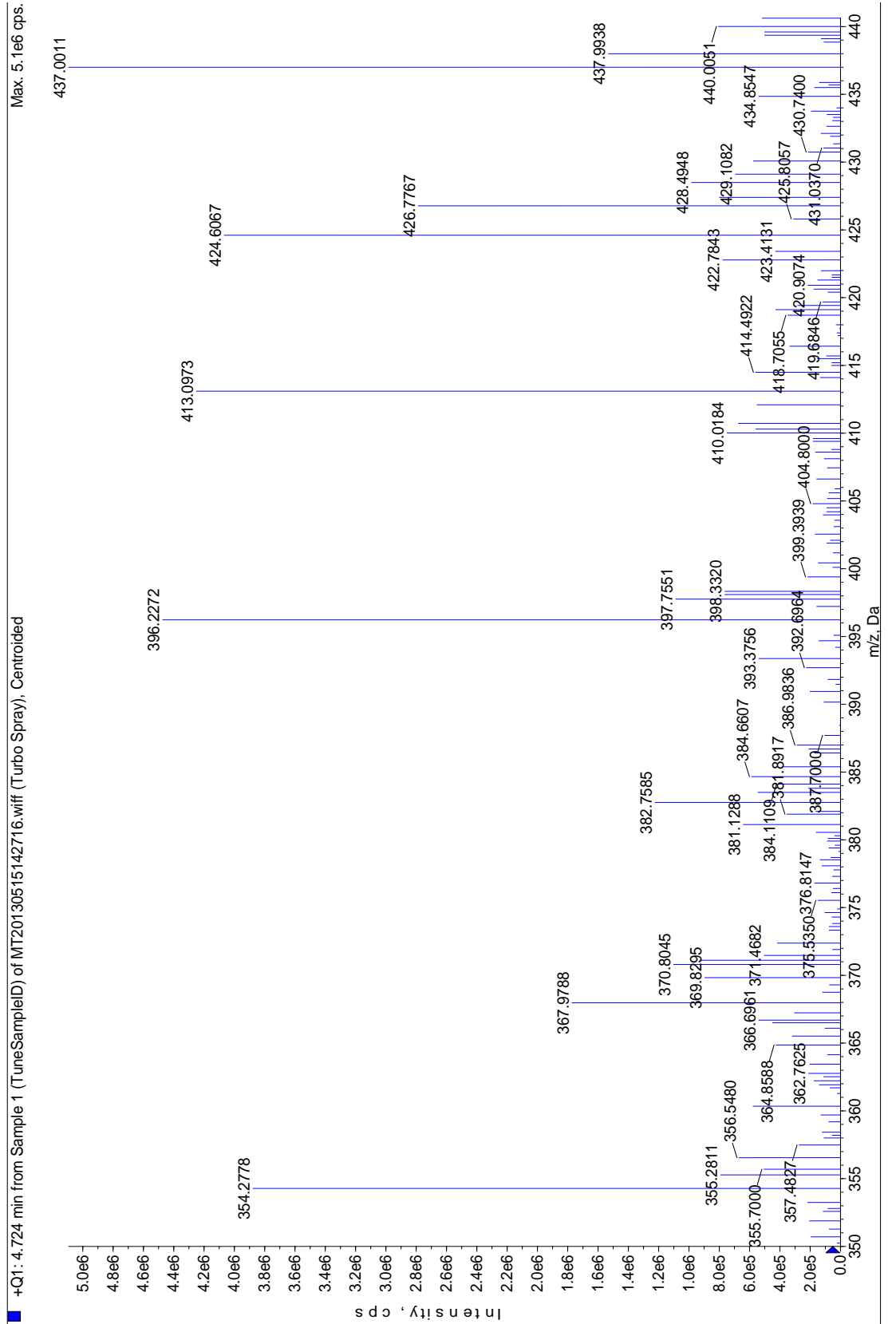
EK-20. 4-Bis(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit(2.12) MS spektrumu



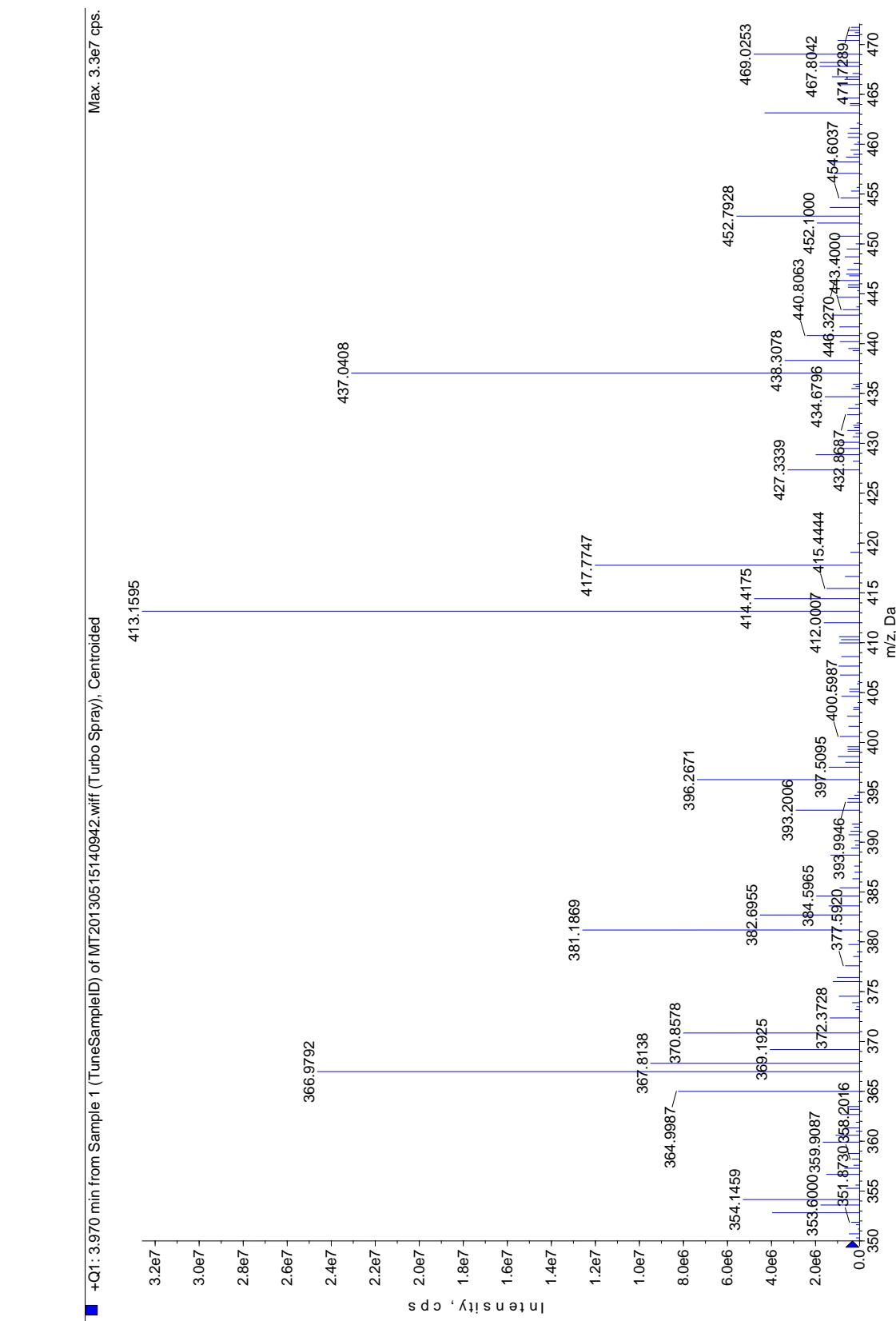
EK-22. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit(2.14) MS spektrumu



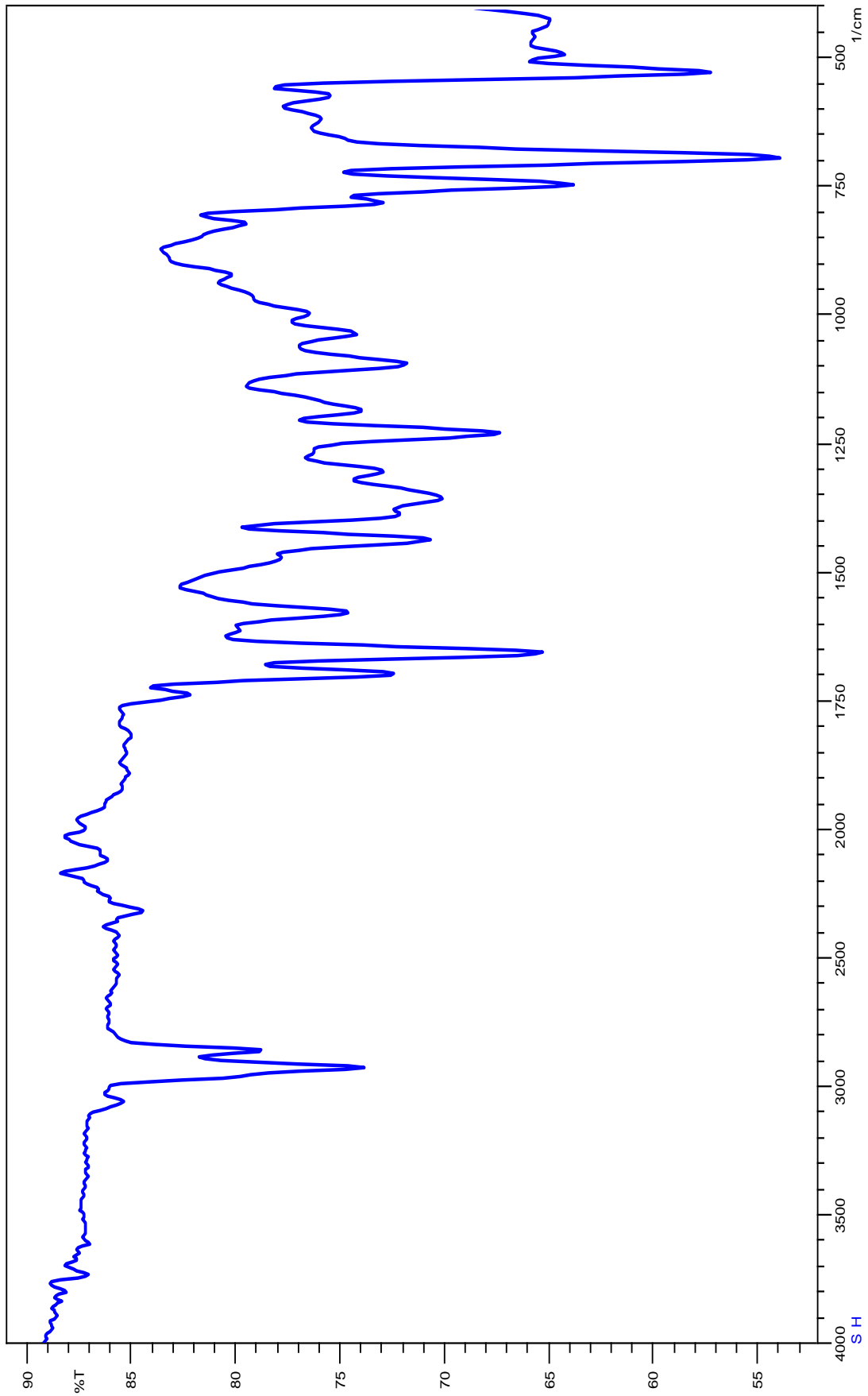
EK-23. 3-(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-4-bromo-N-bütül-1,8-naftalimit(2.15) MS spektrumu



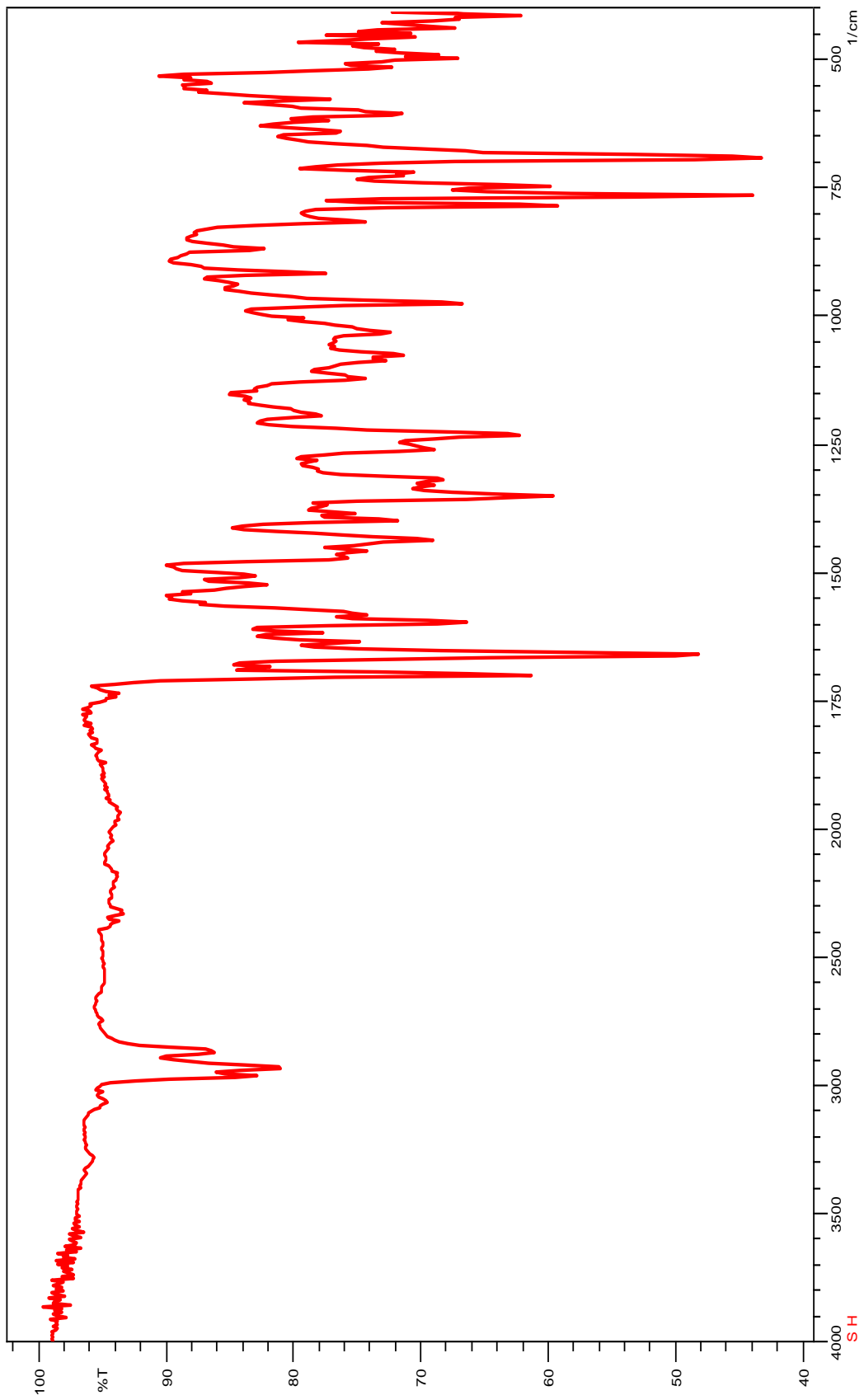
EK-24. 3,4-Bis(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit(2.16) MS spektrumu



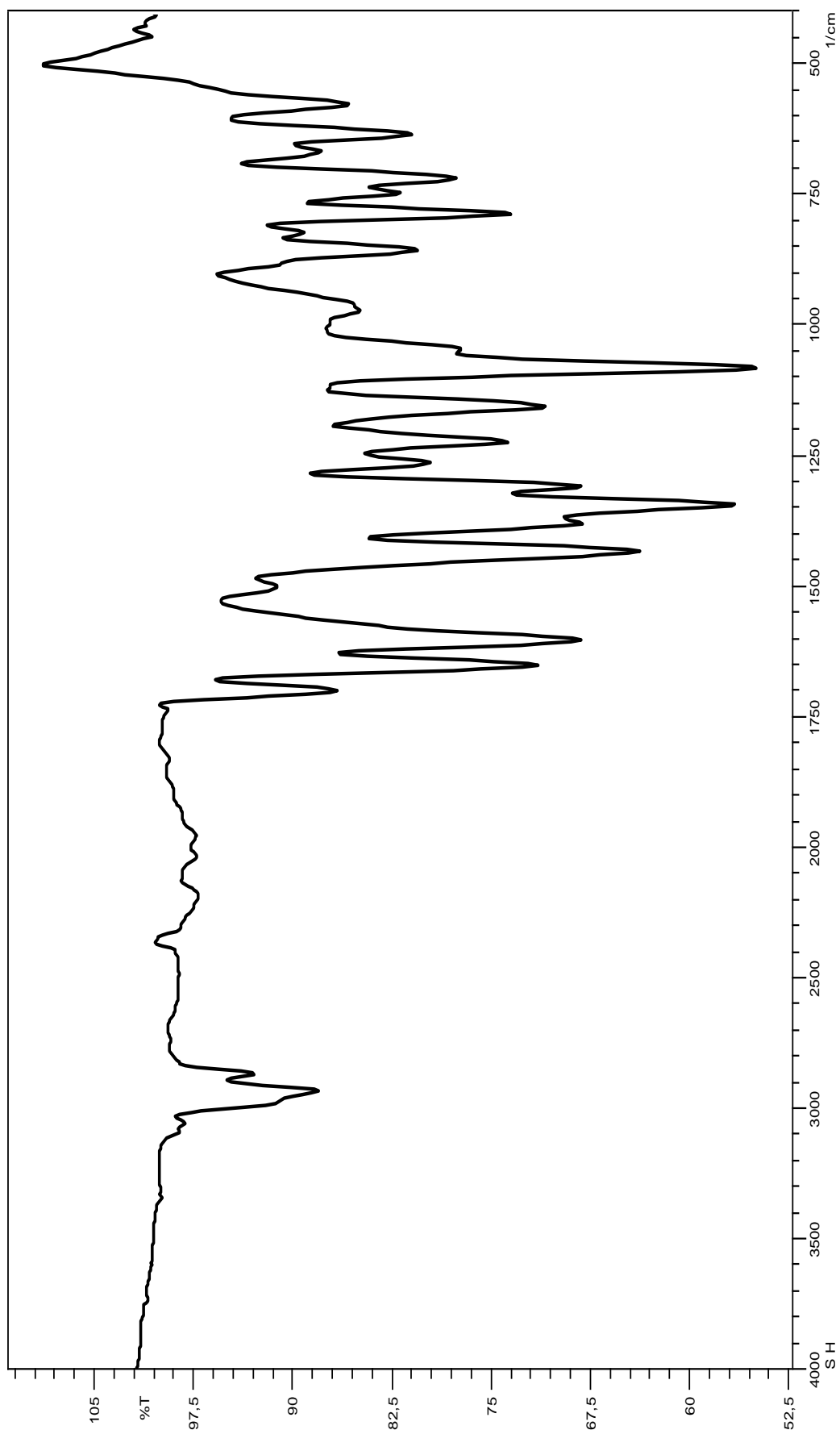
EK-25. 3-(2 fenil-5-metil-4-tiyazolil)-4-bromo-N-bütil-1,8 naftalimit(2.9) IR spektrumu



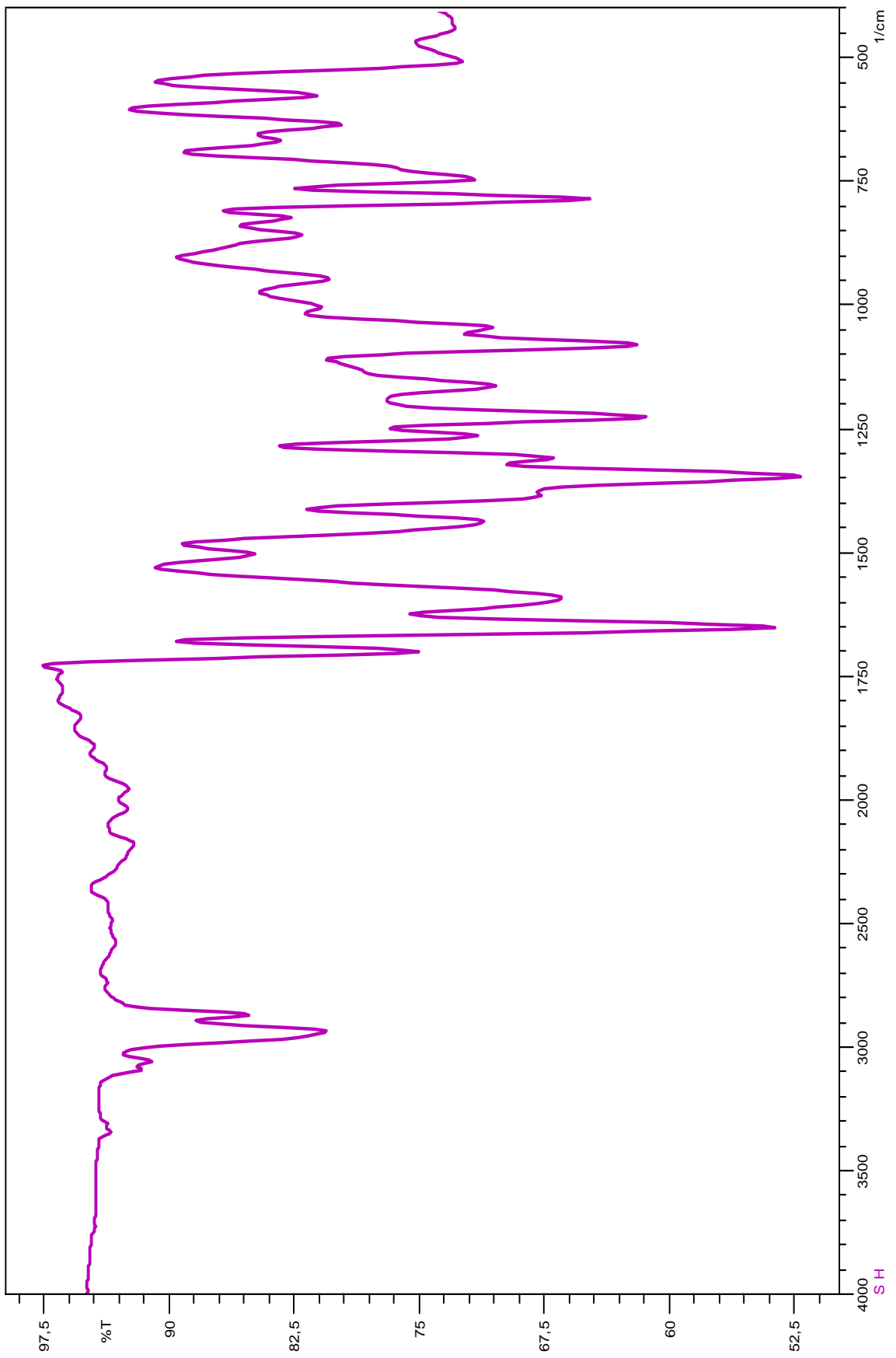
EK-26. 3,4-bis(2 fenil-5-metil-4-tiyazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit(2.10) IR spektrumu



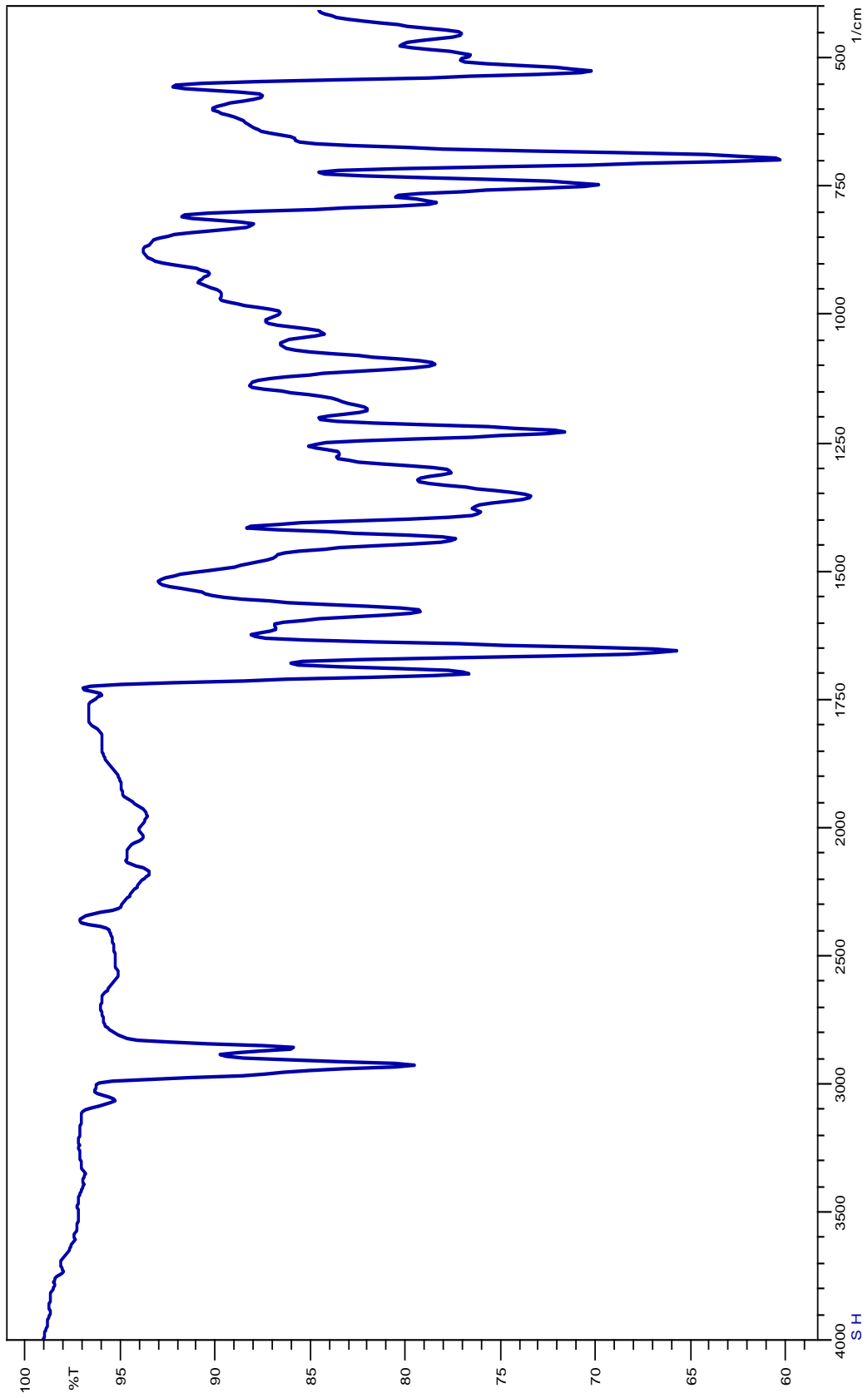
EK-27. (3,5-dimetil-4-izoksazolil)-4-bromo-Nbütil-1,8-naftalimit (2.11) IR spektrumu



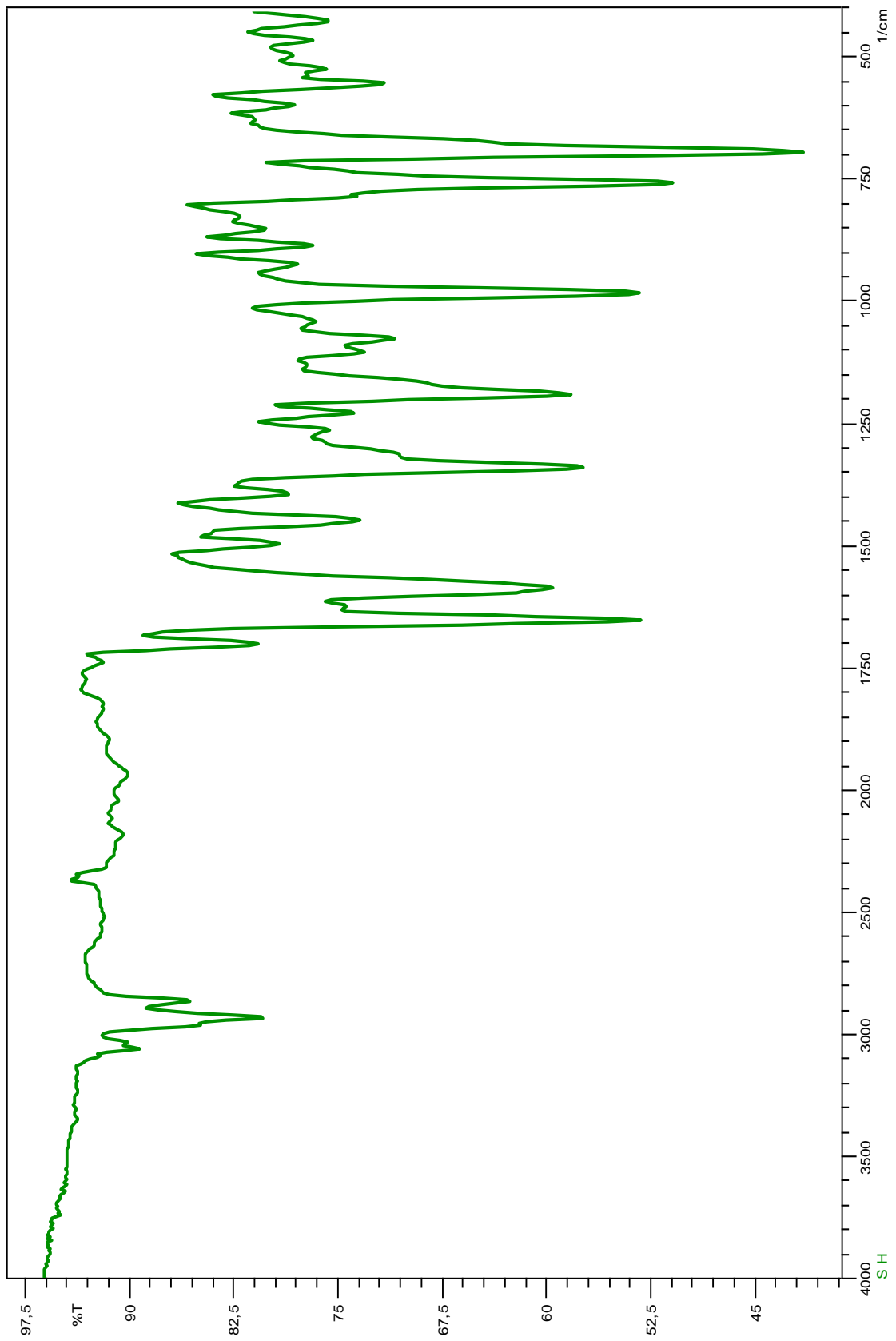
EK-28. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-izoksazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit(2.12) IR spektrumu



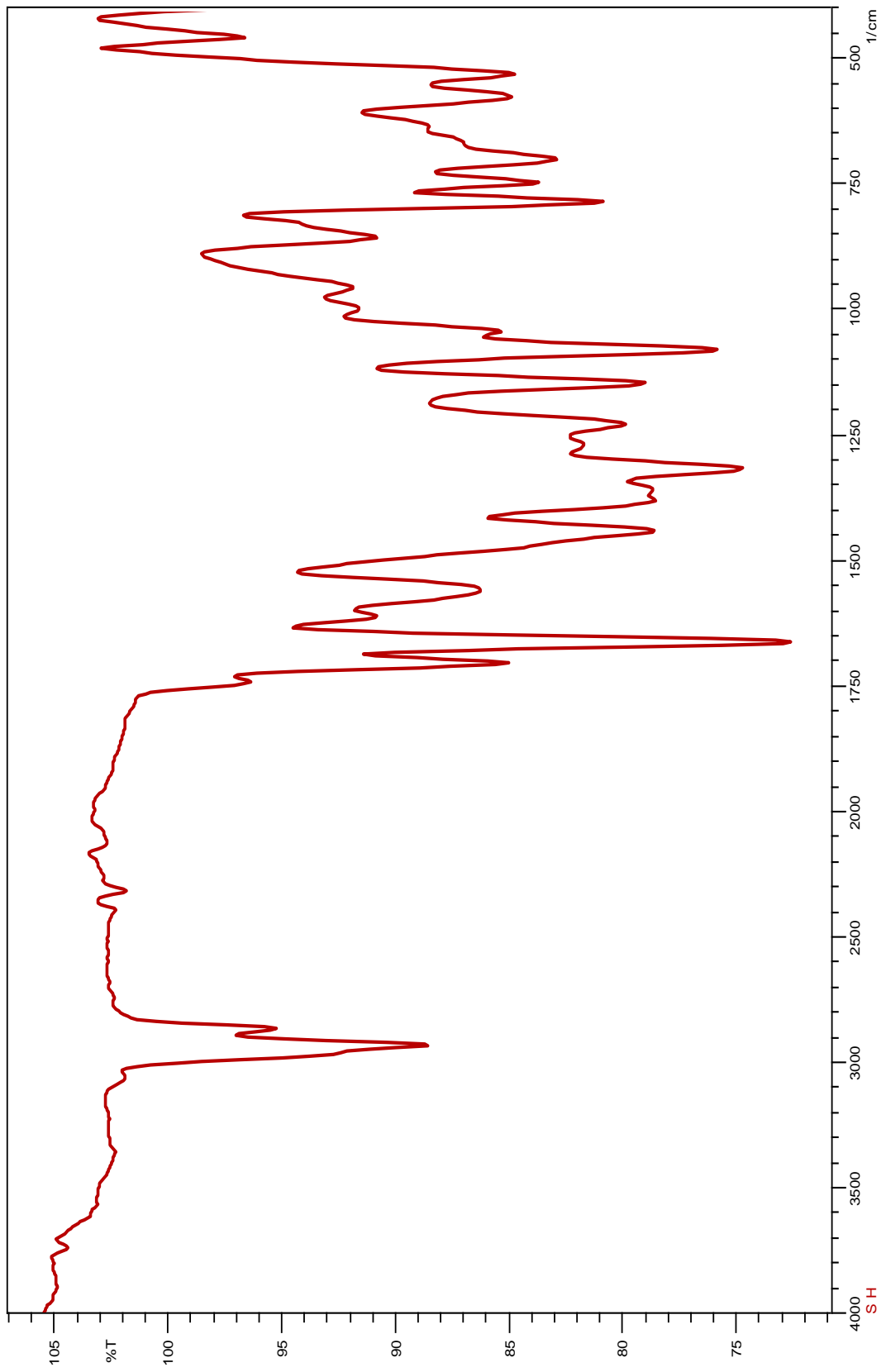
EK-29. 3-(3,5-dimetil-4-pirazolil)-4-bromo-N-bütil-1,8-naftalimit(2.13) IR spektrumu



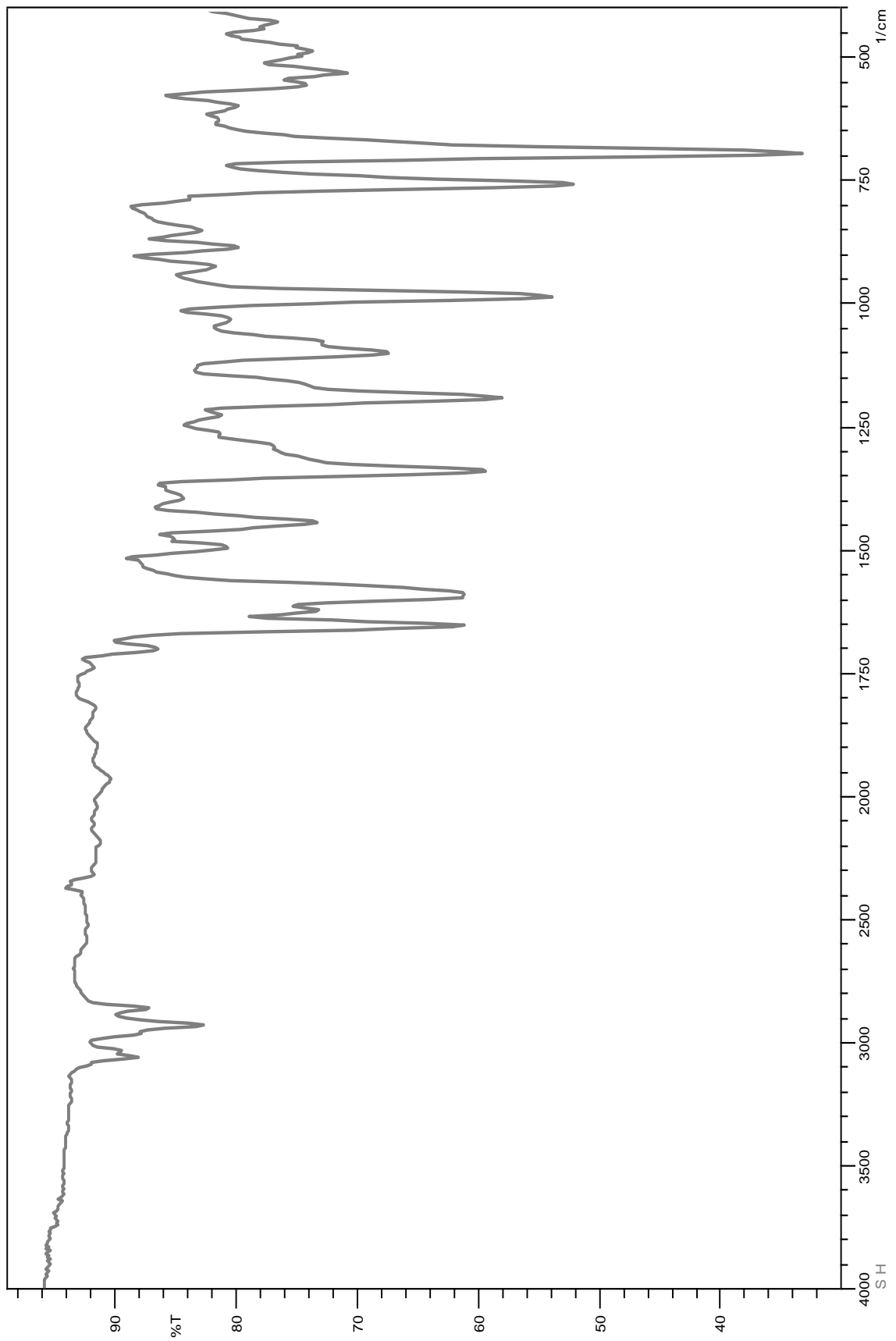
EK-30. 3,4-Bis(3,5-dimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit(2.14) IR spektrumu



EK-31. 3-(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-4-bromo-N-bütil-1,8-naftalimit(2.15) IR spektrumu



EK-32. 3,4-Bis(1,3,5-trimetil-4-pirazolil)-N-bütül-1,8-naftalimit(2.16) IR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı NARİN Mustafa:
Uyruğu :T.C.
Doğum tarihi ve yeri :03.09.1974 Kağızman
Telefon :505 503 15 49
Faks :
E-posta : narinmus81hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	
Lisans	Uludağ Ü.NEF.KİMYA.....	1996
Lise	Ankara Yıldırım Beyazıt Lisesi.....	1991

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1996-2013	Özel Öğretim Kurumlarında.....	Öğretmen .

Yabancı Dil

İngilizce (ÜDS/KPDS/TOEFL :iyi)

Yayınlar

- 1.
- 2.
- 3.

