İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ FLUORESANS ORGANİK MATERYALLERİN SENTEZİ: ANTRASEN-FLOUREN HİBRİT OLİGOMERLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurgül AKCEBE

Anabilim Dalı: Kimya

Program: Kimya

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. BARIŞ YÜCEL

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ FLUORESANS ORGANİK MATERYALLERİN SENTEZİ: ANTRASEN-FLUOREN HİBRİT OLİGOMERLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurgül AKCEBE
509101103

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Kimya

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Barış YÜCEL

MAYIS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün ..... numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Adı SOYADI .....**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"TEZ BAŞLIĞI .... "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Adı SOYADI** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Adı SOYADI** ……Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Adı SOYADI …….Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Adı SOYADI …….Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **5 Mayıs 2014**
Savunma Tarihi :

ÖNSÖZ

Eğitim hayatımın şimdilik son durağı gözüken yüksek lisans eğitimimin bu son evresinde hazırladığım tez çalışması ile kayda değer, insanlık ve ilim yararına bir şeyler yapabilmek umudu, heyecanı ile bu çalışmayı hazırladım.

Yaklaşık bir senelik yoğun ve özverili bir çalışma sürecinin ürünü olan bu tez ile kimya literatürüne ufak da olsa bir katkıda bulunmuş olmak benim için oldukça önemliydi. Tüm bu süre zarfında bilimle uğraşmanın ne kadar sabır ve emek gerektiren bir iş olduğunu bir kez daha anlamış oldum. Yapılan bu çalışmaların bir gün birileri tarfından geliştirilerek insanlık yararına kullanılabileceği ihtimali, bu zorlu sürecin en önemli dayanağıydı. Bu çalışma dönemi boyunca bilgi ve deneyimlerini paylaşmaktan hiçbir zaman kaçınmayan, acemilik dönemlerime sabır gösteren değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Barış YÜCEL başta olmak üzere, tezime başlangıç niteliğinde olan çalışmalarından çokça yararlandığım arkadaşım Yavuz ÖZDEMİR'e,

Bu çalışmada sentezlenen oligomerlerin fotofiziksel özellikleri araştıran ve araştırma sonuçlarını tezimde kullanmama izin veren Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü'nün değerli hocalarından Sayın Doç. Dr. Kadem Meral'e,

Bugünlere gelmemin en önemli destekçisi anne ve babama, iyi ve kötü zamanlarımda yanımda olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

MAYIS 2014

NURGÜL AKCEBE
KİMYAGER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ..... vii
İÇİNDEKİLER..... iv
KISALTMALAR……..xi
ŞEKİL LİSTESİ..... xiiiii
ÖZET.....xv
SUMMARY..... xvii
1. GİRİŞ 1
1.1 Tezin Amacı 1
1.2 Genel Bilgiler.....1
1.2.1 Asenler……..1
1.2.2. Fluorenler…….3
1.2.3. Paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları ……..6
1.2.3.1. Suzuki reaksiyonu……..7
2. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME…….8
2.1 Benzosiklobütendion Başlangıç Maddesinin Sentezi…….8
2.2 İndenoanthrakinon Türevlerinin Sentezi…….8
2.3 İndenoantrasen Türevlerinin Sentezi..... …….10
2.4 Antrasen-Fluoren Hibrit Oligomerlerinin Sentezi……...11
2.4.1. Antrasen-Fluoren Hibrit Türevlerinin (27A ve 27B) Sentezi……...12
2.4.2. Simetrik Antrasen Fluoren Hibrit Oligomerlerinin (28A ve 28B) Sentezi
.....14
3. DENEYSEL BÖLÜM……17
3.1 Genel Bilgiler……17
3.2 Bromo Sübsitüe İndenoantrakinon Türevlerinin Sentezi……..17
3.2.1 2-Bromo-13,13-dibütil-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen-6,11-dion (22A)……...……17
3.2.2 2-Bromo-13,13-dimetil-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen-6-11-dion (22B)……...18
3.3 İndenoantrasen Türevlerinin Sentezi…….....19
3.3.1 2-bromo-13,13-dimetil-6,11-bis(feniletinil)-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen
(26A)……...19
3.3.2 2-Bromo-13,13-dibütil-6,11-bis(feniletinil)-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen
(26B)……...20
3.4 Antrasen-Fluoren Hibrit Oligomerlerinin Sentezi……...22
3.4.1 Antrasen-Fluoren Hibrit Oligomerleri(27A, 27B)Sentezi……22
3.4.1.1 Oligomer (27A)……..22
3.4.1.2 Oligomer (27B)……..24
3.4.2 Simetrik Antrasen-Fluoren Hibrit Oligomerlerin Sentezi (28A, 28B)……26
3.4.2.1 Oligomer (28A)……...28
3.4.2.2 Oligomer(28B)……28
KAYNAKLAR.....31
EKLER……..33
ÖZGEÇMİŞ.....59

KISALTMALAR

ºC	**:** santigrat derece
δ	**:** kimyasal kayma
Bu	**:** bütil
d	**:** dublet (spektrum)
dd	**:** dubletin dubleti (spektrum)
dk	**:** dakika
FT	**:** Fourier transform
Eq	**:** oran
g	**:** gram
h	**:** saat
Hz	**:** hertz
IR	**:** infrared radyasyon
m	**:** multiplet
MHz	**:** megahertz
mmol	**:** milimol
NMR	**:** nükleer manyetik rezonans
q	**:** kuvartet
s	**:** singlet
t	**:** triplet
n-BuLi	**:** bütil lityum

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

İçindekiler

Şekil 1.1: Başlıca asen yapıları; benzen (1), naftalin (2), antrasen (3) ve tetrasen (4)……...1
Şekil 1.2:Çözünebilir disübstitüe asen örnekleri…….....3
Şekil 1.3: Basit fluoren yapısı…….....3
Şekil 1.4: Yamamoto (a) ve Suzuki (b) reaksiyonları ile fluoren türevinin (**10**) polimerleşmesi……..4
Şekil 1.5: Literatürde bulunan, asen ve fluoren grubunu birlikte içeren çeşitli yapılar (A-B)……..5
Şekil 1.6: Paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları…….....6
Şekil 1.7: Suzuki reaksiyonu…….....7
Şekil 2.1: Benzosiklobütendion **(13)** molekülünün sentezi……..8
Şekil 2.2: İndenoantrakinon türevlerinin (**22A**, **22B**) sentezi……...9
Şekil 2.3: İndenoantrasen türevi **26A** ve **26B** sentezi……10
Şekil 2.4: Antrasen-fluoren hibrit oligomerleri……..11
Şekil 2.5: Antrasen-fluoren hibrit oligomerlerinin (**27A** ve **27B**) sentezi (1. Metot)……..12
Şekil 2.6: Antrasen-fluoren hibrit oligomer (**27A**) sentezi (2. Metot)……13
Şekil 2.7: Oligoindenoantrakinon (**34**) sentezi.....14
Şekil 2.8: Simetrik indenoantrasen-fluoren oligomerlerinin (**28A** ve **28B**) sentezi……..……....15
Şekil 2.9: Sentezlenen oligomerlerin kuvantum verimleri ve fluoresans ömürleri……...16
Şekil 2.10: Antrasen-fluoren oligomerlerin (**27 A-B**, **28 A-B**) çözeltide alınan normalize edilmiş fluoresans spektrumları…….....16
Şekil 2.11: Antrasen-fluoren oligomerlerin (**27 A-B**, **28 A-B**) çözeltide alınan normalize edilmiş absorbans spektrumları……...16

YENİ FLUORESANS ORGANİK MATERYALLERİN SENTEZİ: ANTRASEN-FLUOREN HİBRİT OLİGOMERLER

ÖZET

Bu çalışmada antrasen ve fluoren türevlerinden oluşan oligomerik yapılar, *Suzuki Kenetlenme Reaksiyonu* aracılığı ile sentezlenmiştir. Benzosiklobütendion başlangıç maddesinin 2-bromo-7-lityo-9,9-dialkilfluoren türevleri ile -78°C sıcaklıkta reaksiyonundan elde edilen alkol ara ürününün *p*-ksilen içinde çözülerek, havaya açık ortamda, geri soğutucu altında kaynatılması sonucu brom bağlı *indenoantrakinon* türevleri elde edilmiştir. İndenoantrakinon türevleri alkinillityum ve fluorenillityum gibi çeşitli gruplar ile 0°C sıcaklıkta reaksiyona sokularak *indenoanthrasen* türevleri sentezlenmiştir. *Suzuki kenetlenme reaksiyonu* ile indenoantrasen türevleri ve alkil subsitüe 2,7-dibromo fluoren ya da alkil sübsitüe 2-bromofluoren maddeleri reaksiyona sokulmuş ve oluşan oligomerler ve bu oligomerlerin floresans özellikleri incelenmiştir. Farklı indenoanthrasen türevleri ve alkil grupları takılmış fluoren türevleri kullanılarak dört farklı, yeni oligomer elde edilmiştir. Çeşitli kondisyonlar denenerek en iyi sonuçlar elde edilmeye çalışılmış ve kuvantum verimi, ürün verimi gibi parametrelere bakıldığında bunda başarılı olunduğu görülmüştür.

Asen ve fluoren türevlerinin optoelektronik uygulamalarda kullanılması son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır. Bundaki temel faktörler; organik materyallerin silikon bazlı materyallere kıyasla daha küçük alanlara uygulanabilmesi, yine bu materyallerin sahip olduğu yüksek esneklik, düşük ağırlık ve çeşitli metotlarla organik ve inorganik çözücülerde çözünebilir hale getirilebilmesi gibi özelliklerdir. Bu çalışmada asen ve fluoren türevi materyallerin her birinin sahip olduğu, yüksek konjugasyon, yüksek yük taşıma mobilitesi, yüksek kuvantum verimleri gibi optoelektronik özelliklerin birleştirilerek bahsi geçen özelliklerin verimlerinin arttırılması amaçlanmıştır. Ayrıca moleküllerin uygun pozisyonlarına çeşitli sübsitüentler bağlanarak çözünürlük problemleri de ortadan kaldırılmıştır.

SYNTHESIS OF NEW FLUORESCENT ORGANIC MATERIALS: ANTHRACENE-FLUORENE HYBRID OLIGOMERS

SUMMARY

The oligomeric structures, which synthesized with anthracene and fluorene derivatives by Suzuki cross-coupling reactions and their fluorescent properties, were investigated. The reaction of benzocyclobutenedione with 2-bromo-7-lithio-dialkylfluorene derivatives at -78ºC gave the alcohol intermediates. These alcohol derivatives were heated at 165ºC during 2 hour in *p*-xylene at reflux open to the air to oxidate to indenoanthraquinone derivatives. Then, indenoanthraquinone derivatives were reacted with alkynllithiums such as phenyllithium or fluorenyllithium at -78ºC under nitrogen atmosphere to obtain indenoanthracene derivatives. At final step, the brominated indenoanthracene derivatives were reacted with alkylated 2-bromofluorene and alkylated 2,7-dibromofluorene units by Suzuki cross-coupling reaction to furnish highly fluorescent oligomeric structures, which were soluble in organic solvents. Palladium based catalysts are used in Suzuki cross-coupling reaction. The reaction was held 24 hour and under 100ºC in a 25 ml reaction bottle. Different reaction conditions were tested to achieve optimum results. All purification processes like filtration, extraction, column chromatography etc. were applied to take pure substances.

The oligomers that synthesized in this study have a new structural unit formed by participation of a phenyl ring with chromophoric units, acene and fluorine, and this hybrid unit, indenoanthracene, displays intrinsic properties of parent chromophors in a one form. By this way, it is observed that the proposed acene-fluorene hybrid oligomers exhibited enhanced fluorescence properties (high quantum yields, efficient fluorescence half-life), higher thermal and photo stability. Additionally, these oligomers were soluble in common organic solvents because of alkyl chains on the cyclopentane rings in the main skeleton. Indenoanthracene parts of the oligomers were synthesized by a benzocyclobutenedione-based method. This method relies on thermal rearrangement of 2-hydroxybenzocyclobutenones to corresponding indenoanthraquinones. Functionalized indenoanthracene units were achieved by reactions of these quinones with organo lithiums (phenylethynyl and fluorenylethynyl lithiums. In addition, alternative approaches to produce desired oligomers were also described.

In this study, four new acene-fluorene based oligomers were synthesized with a high efficiency, a good quantum yield and fluorescence half-life properties. These oligomers and their synthesis method are newly developed in this project.

The study is involved synthesis of oligomeric structures containing substituted acene and fluorene units by Suzuki cross-coupling reaction. The efficiency and importance of Suzuki-cross coupling reaction is a well-known and awarded fact in reaction chemistry. Effective use of the Suzuki reaction for synthesizing acene-fluorene based oligomers is other innovative feature of this study.

In this work, there was a new structural unit formed by participation of a phenyl ring with both chromophoric units (acene and fluorene) and this hybrid unit displays intrinsic properties of parent chromospheres in a one form. By this way, the prepared acene-fluorene hybrid oligomers exhibited enhanced fluorescence properties. Additionally, the alkyl chains that were bonded to main skeleton of molecules overcame solubility problem.

Acenes are polycyclic aromatic hydrocarbons that are linearly fused benzene ring. The well-known acene forms are benzene and naphthalene. They can be easily obtained from petroleum derivatives. Acenes larger than anthracene are not isolated from petroleum deposits. The necessity of synthesis, along with thedecreased stability and solubility, explains the 100-foldincrease in cost for tetracene relative to anthracene, as well as the more limited quantities of materials typically available. A number of other important electronic properties also scale with the size of the acene, such as decreasing reorganization energy and increasing carrier mobility and band width. Further, it has been predicted that the exciton binding energy decreases rapidly with increasing acene length, which bodes well for the use of larger acenes in photovoltaic applications.

Fluorene is other polycyclic aromatic hydrocarbon. There are two benzene rings that bonded to each other by a methylene bridge. The methylene bridge forces the two phenyl rings to be planar It has a violet fluorescence. Organofluorenes, starting from the dimer, absorb in the UV region and emit blue light when excited at their absorption maximum. A narrowing of the electronic band gaps and thus red shifts in both absorption and fluorescence are observed with increasing conjugation length Polfluorenes shift to red because of the bathochromic effect. Fluorene-based π-conjugated polymers and oligomerscombine several advantageous properties that make themwell-suited candidates for applicationsin organic optoelectronicdevices and chemical sensors.

Acene and fluorene based materials have been commonly used in optoelectronic technologies since 1950s. Both of these molecules and their derivatives have high electronic properties. The main problem about these types of molecules is solubility. However, by alkylation and acylation in the center part of the molecule, this problem can be overcome easily. Acene and fluorene derivatives constitute an important place as excellent electron transport materials in organic electronic devices such as in organic thin film transistors (OTFTs), organic light emitting diodes (OLEDs) and solar cells. The device applications of these molecule derivatives were experienced in recently years. The main reasons, which is preferred these materials to silicon based ones, are easy application on small areas, high flexibility, low weight, and that can become soluble in organic and inorganic solvents by using some different methods. Nowadays, technology trends to flexible and small devices. So these properties of acenes and fluorene-based molecules have become important.

In this study, new fluoren-acene hybrid oligomers are synthesized by a three-step reaction. The oligomers have high electronic properties, stable and soluble in common organic solvents. NMR spectrums are given on attachment.

.

1. GİRİŞ

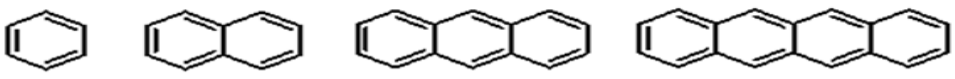
1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, asen ve fluoren türevleri içeren yeni oligomer yapılarını Suzuki Kenetleme Reaksiyon aracılığıyla sentezlemek ve çeşitli özelliklerini incelemek amaçlanmıştır.

1.2 Genel Bilgiler

1.2.1 Asenler

Asenler benzen halkalarının birleşmesiyle meydana gelen düzlemsel, benzoid hidrokarbon yapılarıdır. Benzen(1), naftalin(2), antasen(3) ve tetrasen(4) yapıları bilinen başlıca asen gruplarıdır (Şekil 1.1). Bu moleküllerde halka sayısı arttıkça reaktivite de artar. Pentasen ve hegzasen yapılarının ışık ve hava ortamında kararsız oldukları kaydedilmiştir[1]. Asenler, π konjugasyonları sebebiyle yüksek elektrik iletkenliğine sahiptirler. Bu yüksek konjugasyon aynı zamanda HOMO-LUMO aralığının düşük olmasına sebep olmaktadır. Asen yapılarında gözlemlenen en büyük problem olan düşük çözünürlük ise merkez pozisyonlarına takılan çeşitli sübsitüentler ile en aza indirilmiştir[2].



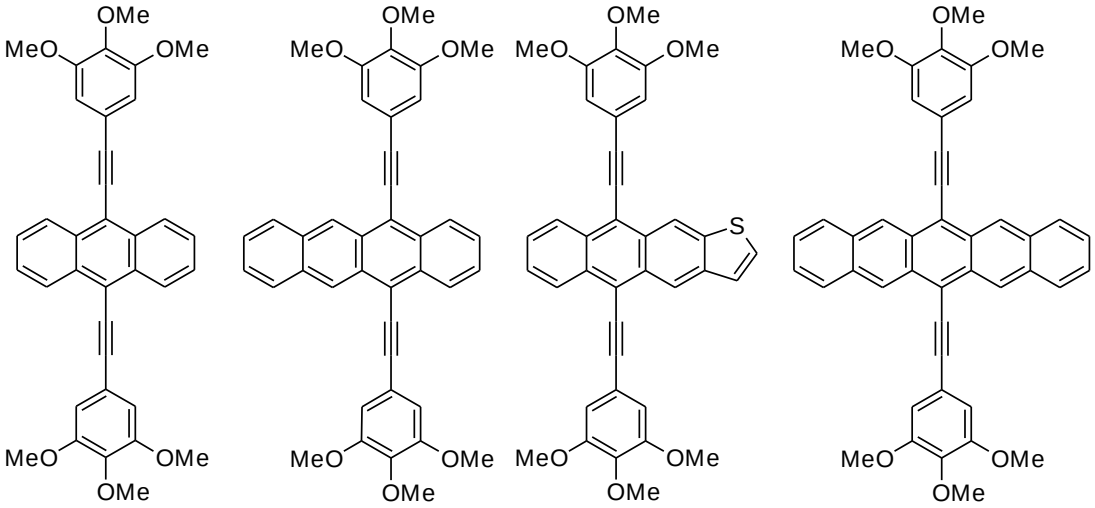
(1) (2) (3) (4)

Şekil 1.1: Başlıca asen yapıları; benzen(1), naftalin(2), antrasen(3) ve tetrasen(4)

Asen türevlerinin organik ince film transistörlerine uygulanabiliyor olması, bu materyallerin geliştirilmesine yönelik ilgiyi arttırmıştır. Son yıllarda organik ince film transistörlerinin elektonik uygulamalarda kullanılması oldukça artmıştır. Organik ince film transistörlerinin sahip olduğu yüksek esneklik, düşük ağırlık ve bu

transistörlerin farklı yüzey uygulamalarına olanak veriyor olması gibi özellikler bu artışın başlıca sebepleri olarak gösterilebilir [3]. Bu organik materyallerin silikon bazlı olanlarına göre tek dezavantajı elektronik cihazlarda açma kapama işlemini kontrol eden sinyalin frekansı olarak tanımlanan *switching* frekanslarının düşük olmasıdır. Bu yüzden bu materyaller yüksek switching frekansı gerektirmeyen elektronik kâğıt ve arayüzler [4], sensörler [5], barkot, akıllı kart, hafıza kartı gibi taşınabilir mikroelektronik cihazlarda [6] kullanılabilir.

Bilindiği üzere sübstitüe olmayan asenlerin çözünürlükleri oldukça düşüktür. Geçmiş yıllarda ansübstitüe asenler üzerinde yapılan çeşitli çalışmalarda, ansübstitüe asen gruplarının yüzey alanlarına uygulanabilmesi için yüksek ısılı vakum depolama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ile elde edilen maksimum elekton mobilitesi $3cm^2 V^{-1}s^{-1}$ olarak kaydedilmiştir [7]. Bu ise geniş çaplı üretim için oldukça düşük bir değerdir. Aynı zamanda vakum depolama yönteminde kullanılan yüksek ısı moleküllerin yapısını bozabilmektedir. Bu durum çözünebilir asen türevlerinin önemini daha da arttırmıştır. Bu alanda yapılan çokça çalışma mevcuttur [8-10]. Çözünebilir asenlerin tasarlanmasında birkaç nokta ön plana çıkmaktadır: İlk olarak organik yarı iletkenlerde yük taşıma mobilitesi π sistemleri arasındaki etkileşime bağlıdır [11]. Bu sebeple π yüzeyleri arasındaki mesafenin küçük olması yük taşıma mobilitesinin yüksek olmasına sebep olur. Çözünebilir asenler oluşturmak için asen iskeletine bağlanan kalabalık sübstitüentler molekülün 2 boyutlu kristal yapıya ulaşmasına ve π etkileşimlerinin güçlenmesine sebep olmaktadır. Bunun yanında asenlere bağlanan yapıların molekülün kararlılığını düşürmemesine de dikkat etmek gerekmektedir. Bu ayrıntılar göz önünde bulundurularak sentezlenmiş disübstitüe asen türevleri (5-8) *spin coating* metodu ile çeşitli yüzeylere uygulanmış ve sonuç olarak elde edilen veriler vakum depolama yöntemine göre oldukça iyi, elekronik cihazların yüksek çaplı üretimlerine uygun olabilecek seviyede çıkmıştır [12] (Şekil1.2).

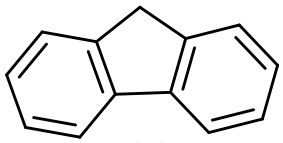


(5) (6) (7) (8)

Şekil 1.2: Çözünebilir disübstitüe asen örnekleri

1.2.2. Fluorenler

Fluoren (**9**) ve türevleri floresans özelliğe sahip polisiklik aromatik hidrokarbonlardır (Şekil 1.3). İki benzen halkasının bir metilen köprüsüyle birbirine bağlanması sonucu meydana gelmiş yapılardır. Fluoren bazlı materyallerin optik ve elektronik özellikleri kimyasal yapılarına ve supramoleküler organizasyonlarına bağlıdır [13-14]. Benzen halkaları arasındaki metilen köprüsü halkaların düzlemsel olmasına ve orbital örtüşmeleri (overlaping) ile konjugasyonlarının artmasına sebep olmaktadır [15]. Fluorenler mavi parlama yapmaktadır [16-17] ancak; konjugasyon zincirinin uzaması band genişliğini daraltarak kırmızı bölgeye kaymaya neden olur [18-19]. Bu sebeple oligo ve polyfluoren yapılarında kırmızı parlama gözlemlenir.

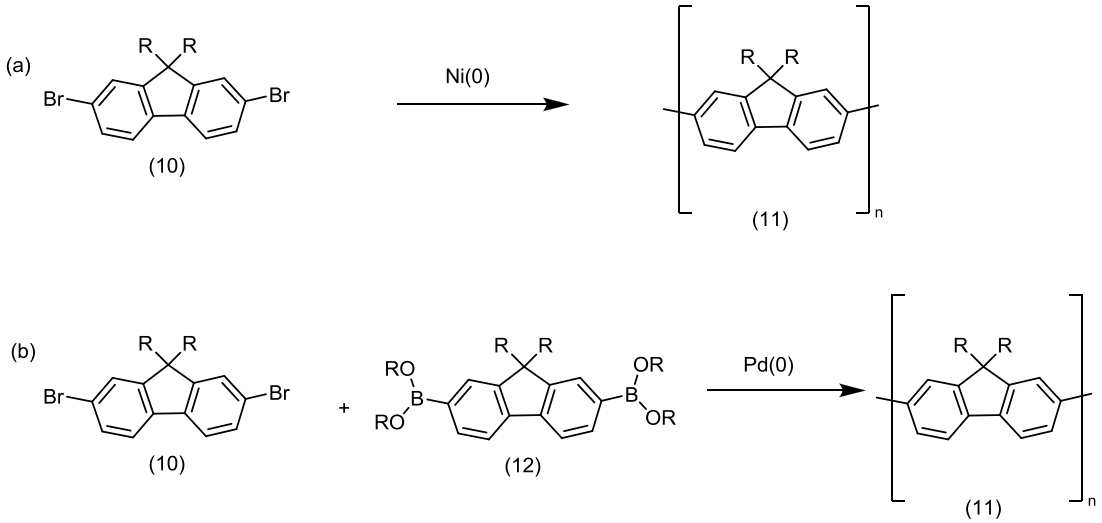


(9)

Şekil 1.3: Basit fluoren yapısı

Fluorene molekülü de asenler gibi düşük çözünürlüğe sahiptir. Çözünürlüğü arttırmak için 9 pozisyonuna alkil ve aril grupları bağlanır. Alkilleme reaksiyonları arillemeye göre daha kolay gerçekleşir. Fluoren molekülünün 9 pozisyonuna eklenen sübsitüentlerin zincir uzunluğu ve dallanması arttıkça çözünürlük de artar [15].

FluorenlerYamamotove *Suzuki* reaksiyonları ile kolayca polimerleştirilebilir (Şekil 1.4) [18].



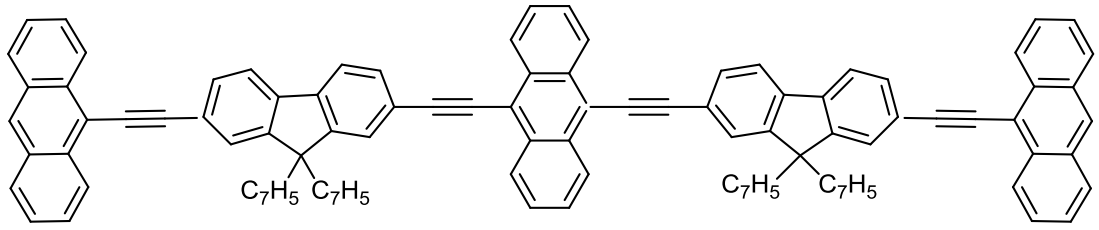
Şekil 1.4: Yamamoto (a) ve Suzuki (b) reaksiyonları ile fluoren türevinin (**10**) polimerleşmesi

Fluorenler de asenler gibi pek çok optoelektronik cihaza uygulanabilir. Fluoren bazlı π-konjuge polimer ve oligomerlerin OLED (Organic Light Emitted Diodes) ve fotovoltaik hücreler başta olmak üzere pek çok optoelektronik aletin yapımında aktif organik materyaller olarak kullanılması son yıllarda yaygınlaşmıştır. Aynı zamanda bu materyaller sensör ve görüntüleme ajanı olarak kullanılmaktadır [20].

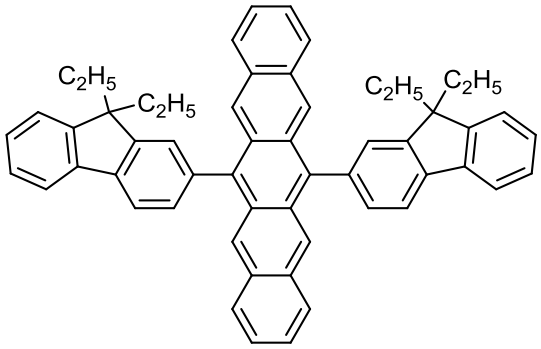
PF (polyfluoren) ve OF (oligofluoren) moleküllerinin bant genişlikleri fazladır. Bu yüzden mavi poly-LED cihazlarında kullanımı daha yaygındır.

Fluorenbazlı π-konjuge materyallerin kimyasal sensörlerde kullanımında ise kimyasal sensörün algılama süreci, analit ile sensör molekülü arasındaki kovalent olmayan etkileşime dayanır. Polimer ya da oligomer yapısındaki yüksek konjugasyon sebebiyle sinyal yükseltilmesi sağlanır. Bu da fluoren bazlı sensörlerin çevre şartlarındaki çok küçük değişimlere dahi yüksek hassasiyet göstermesine sebep olur.

Önceki iki bölümde genel özelliklerine kısaca değindiğimiz asen ve fluoren birimlerini birlikte içeren çeşitli moleküllerin (A-B) sentezine literatürde rastlamak mümkündür (Şekil 1.5) [21].



(A)



(B)

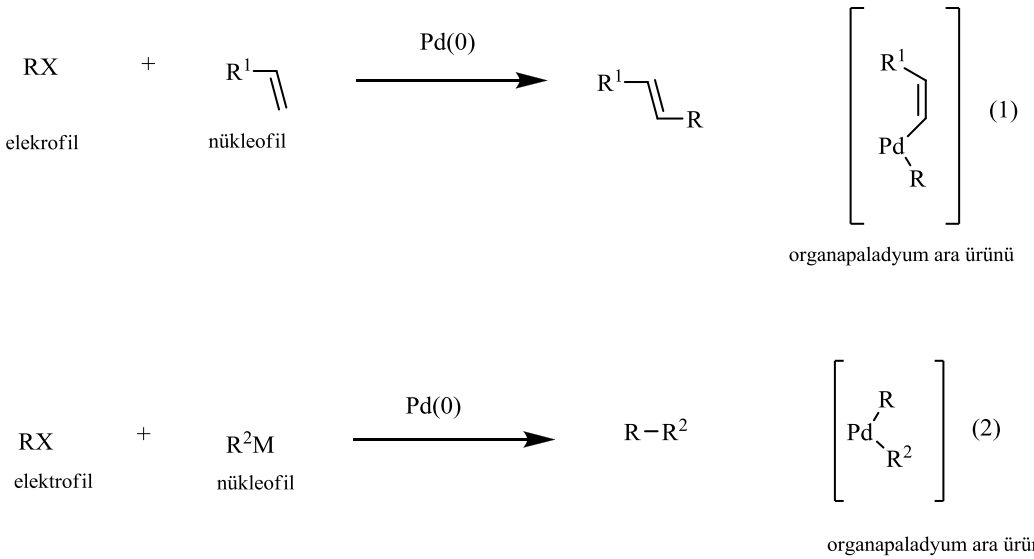
Şekil 1.5: Literatürde bulunan, asen ve fluoren grubunu birlikte içeren çeşitli yapılar (A-B)

Ancak bu moleküllerin hiçbirinde, bu tez çalışmasına özgünlük katan detaylardan biri olan; bir benzen molekülünün fluoren ve asen birimi tarafından paylaşılması durumu, söz konusu değildir. Amaç kısmında da belirtildiği gibi bu çalışmada yapısında fenilethinil, fluorenilethinil içeren antrasen-fluoren birleşiminden oluşan indenoantrasen türevleri sentezlenmiştir. Benzosiklobütendion molekülünün başlangıç maddesi olarak kullanıldığı çok basamaklı termal reaksiyonlar sonucu elde edilen indenoantrasen türevleri metal katalizli Suzuki kenetlenme reaksiyonu aracılığı ile sübsitüe fluoren grupları ile reaksiyona sokulmuş ve literatürde daha önce rastlanmayan yüksek floresans özelliklere sahip oligomer yapıları sentezlenmiştir.

1.2.3. Paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları

20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren geçiş metallerinin katalitik özellikleri ön plana çıkmaya başlamış ve çeşitli organik moleküllerin sentezi için bu metallerin katalizör olarak kullanıldığı pek çok yeni reaksiyon geliştirilmiştir. Geçiş metalleri, çeşitli organik bileşikleri aktive eden sıra dışı özellikleriyle yeni bağ oluşumu reaksiyonlarını katalizleyebilmektedir. Katalizör olarak kullanılan geçiş metallerinin en önemlisi paladyum(Pd) metalidir. Son yıllarda, geçiş metallerinin, özellikle paladyumun, karbon-karbon bağlarının yapıldığı organik reaksiyonlarda kullanımına yönelik çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. 2010 yılında kimya alanında Nobel ödülüne paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonu ile karbon-karbon bağı oluşturulmasına yönelik çalşmalarıyla Richard F.Heck, Ei-İchiNegishi ve Akira Suzuki layık görülmüştür [22].

Paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonlarının temel prensibi karbon-metal bağı olşumu ile çapraz kenetlenme yapacak iki karbon atomunun paladyum metaline bağlanmasıdır. Bu yolla paladyuma bağlı karbon atomları birbirine yaklaşır (organapaladyum ara ürünü) ve bir sonraki aşamada bu karbon atomları birbirine kenetlenir ve yeni bir karbon-karbon bağı meydana gelir. Bu prensibe bağlı çapraz kenetlenme reaksiyonlarını iki yolla gerçekleştirmek mümkündür (Şekil 1.6) [22].



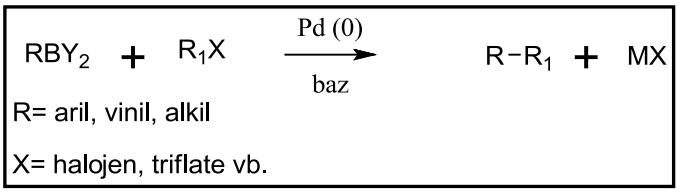
Şekil 3.6: Paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları

Yukarıdaki gösterilen her iki reaksiyonda da elektrofil özelliğe sahip organohalojen bileşikler (RX) ortaktır. Nükleofil özelliğe sahip birleşik birinci reaksiyonda bir

olefin iken ikinci reaksiyonda bir organometal birleşiğidir. Her iki reaksiyonda da organapaladyum ara ürünü oluşur ve bu ara üründe birbirine yaklaşan karbon atomları çapraz kenetlenme yolu ile yeni bir karbon-karbon bağı oluşturur. Şekil 1.6'de de görüldüğü üzere paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonu ile tekli ve çiftli yeni karbon-karbon bağları oluşturmak mümkündür.

1.2.3.1. Suzuki reaksiyonu

1979 yılında Suzuki ve çalışma arkadaşları, organoboron birleşiklerinin baz varlığında, paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonlarında vinil ve aril halojenler ile kenetlenme partneri olarak kullanılabileceğine dair çalışmalarını içeren iki makale yayınlamıştır. Bu çalışmalar ile organoboron reaktiflerinin baz ile aktivasyonu sonucu oluşan ara ürününün, organik grubun borondan paladyuma transfer prosesi olan transmetalasyonu kolaylaştırdığı anlaşılmıştır (Şekil 1.7).



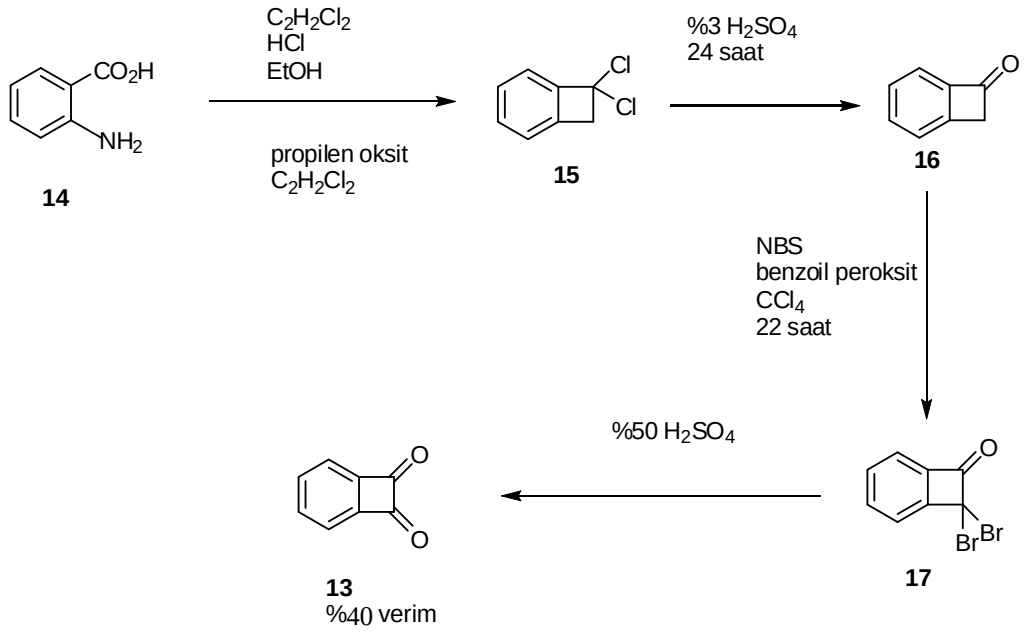
Şekil 1.7: Suzuki reaksiyonu

Bu reaksiyonun geliştirilmesi yönündeki bir diğer önemli adım ise arilboronik asitlerin kenetlenme partneri olarak paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonlarında kullanılabileceği yönünde yapılan çalışmalarla atılmıştır. Arilboronik asitler kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların daha etkili ve zayıf bazlarla da çalışabilir özellikte olduğu saptanmıştır. Organoboron bileşiklerinin kararlılıkları ve zayıf nükleofil yapısında olmaları bu reaksiyonu daha kullanışlı hale getirmiştir. Ayrıca geniş bir aralıktaki fonksiyonel gruplara olan dayanıklılığı ve kimyasal seçici olması bu reaksiyonu avantajlı kılan diğer bir özelliktir. Diğer yandan, boron bileşiklerinin toksik özelliklerinin olmaması ve yumuşak kondisyonlarda reaksiyona girebilme özellikleri, Suzuki reaksiyonu olarak anılmaya başlanan bu reaksiyonu farmasötik endüstrisinde popüler hale getirmiştir.

2. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

2.1 Benzosiklobütendion Başlangıç Maddesinin Sentezi

Literatürde benzosiklobütendion (**13**) molekülününün çeşitli sentez metodlarına rastlamak mümkündür [23]. Bu çalışmada anthraanilik asitten (**14**) başlanarak 4 basamaklı bir reaksiyon ile benzosiklobütendion (**13**) %40 verim ile elde edilmiştir [24] (Şekil2.1).

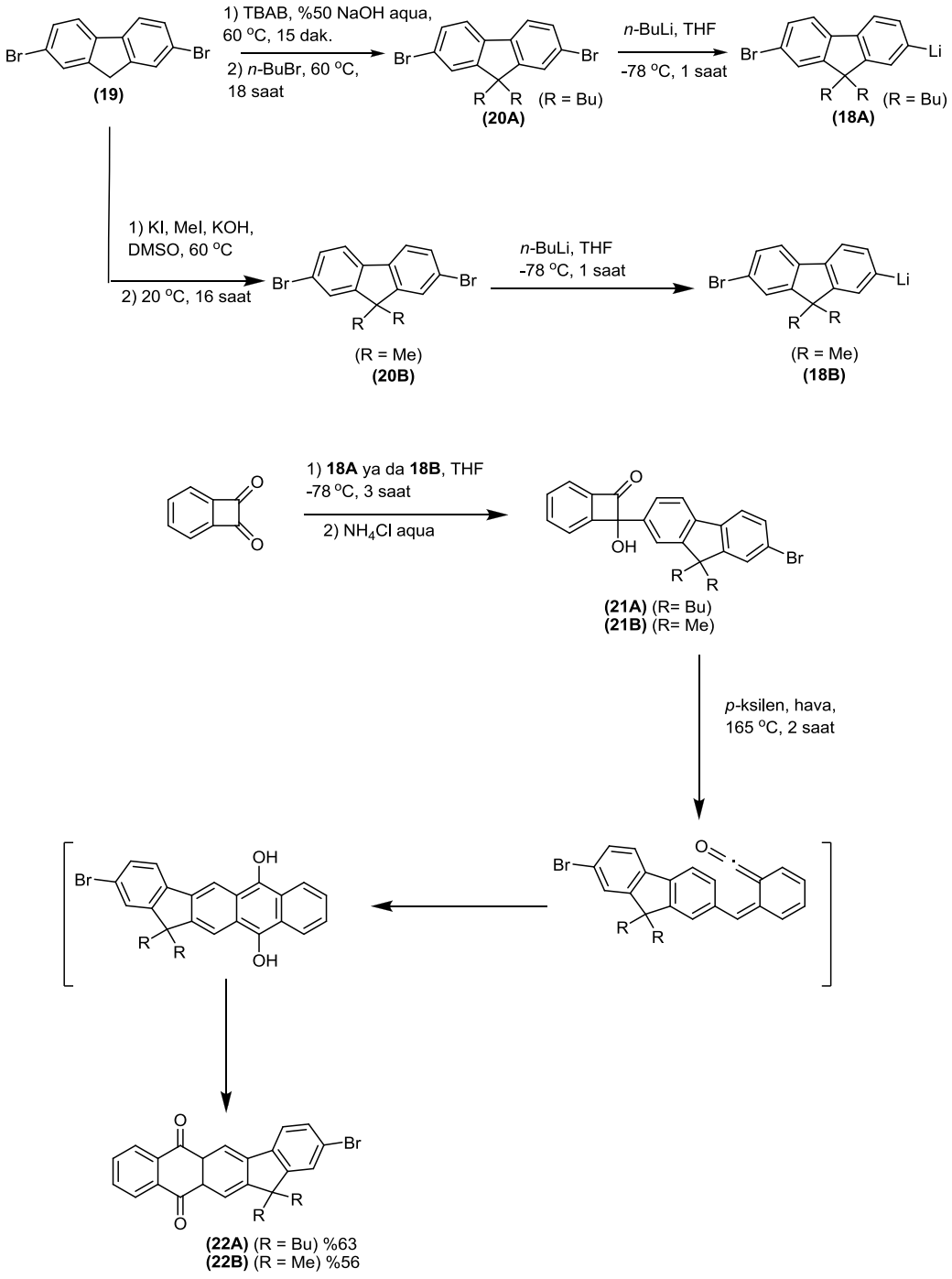


Şekil 2.1: Benzosiklobütendion (**13**) molekülünün sentezi

2.2 İndenoanthrakinon Türevlerinin Sentezi

2-bromo-7-lityo-9,9-dialkilfluoren türevleri (**18A** ve **18B**), 2,7-dibromofluorenin (**19**) alkilasyonu sonucu elde edilen 2,7-dibromo-9,9-dialkilfluorenlerin (**20A** ve **20B**) *n*-BuLi ile reaksiyonu sonucu oluşturuldu. Oluşan lityofluoren türevleri (**18A** ve **18B**) bir kanula yardımı ile -78^{0}C sıcaklıktaki benzosiklobütendion (**13**) çözeltisi içerisine aktarıldı. Elde edilen yeni karışımın reaksiyonu 3 saat boyunca karıştırıldı ve 3 saat sonunda NH_4Cl sulu çözeltisi ortama eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Bu reaksiyon

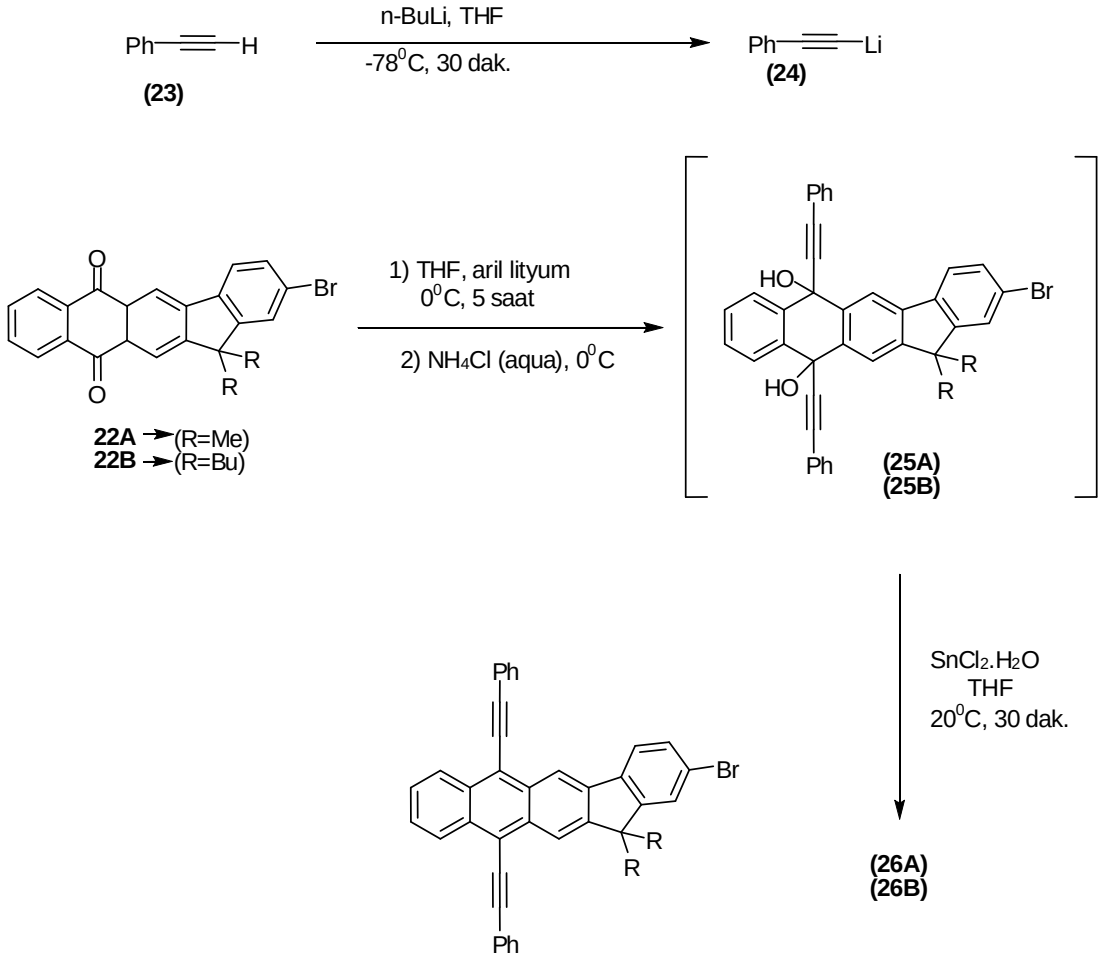
sonucu elde edilen alkol çözeltisi (**21A** ve **21B**) su fazından ayrıldı ve döner buharlaştırıcı ile yoğunlaştırma sonucu elde edilen ham karışım *p*-ksilen içerisinde çözülerek 165°C sıcaklıkta 2 saat boyunca geri soğutucu altında ve havaya açık bir biçimde oksidasyona tabi tutuldu. Bu reaksiyon sonucu oluşan karışım döner buharlaştırıcıda yoğunlaştırılarak kolon kramatografisi ile saflaştırıldı ve indenoantrakinon türevleri (**22A** ve **22B**) elde edildi (Şekil 2.2).



Şekil 2.2:İndenoantrakinon türevlerinin (**22A**, **22B**) sentezi

2.3. İndenoantrasen Türevlerinin Sentezi

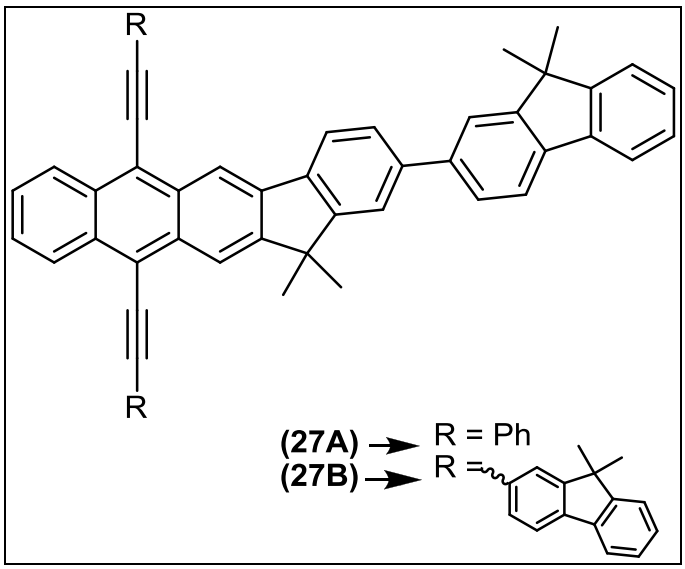
Fenil asetilen (**23**) *n*-BuLi ile -78°C sıcaklıkta yarım saat reaksiyona sokularak (fenilethinil)lityum (**24**) sentezlendi. Indenoantrakinon yapıları (**22A** ve **22B**) (fenilethinil)lityum (**24**) ile THF içerisinde 0°C sıcaklıkta, 5 saat karıştırılarak dialkol yapısı (**25A** ve **25B**) elde edildi ve bu alkol türevleri $SnCl_2.H_2O$ ile THF içerisinde yarım saat süreyle reaksiyona sokuldu. Elde edilen karışım kolon kromotografisiyle saflaştırılarak yüksek verimde indenoantrasen türevleri (**26A** ve **26B**) elde edildi (Şekil 2.3).

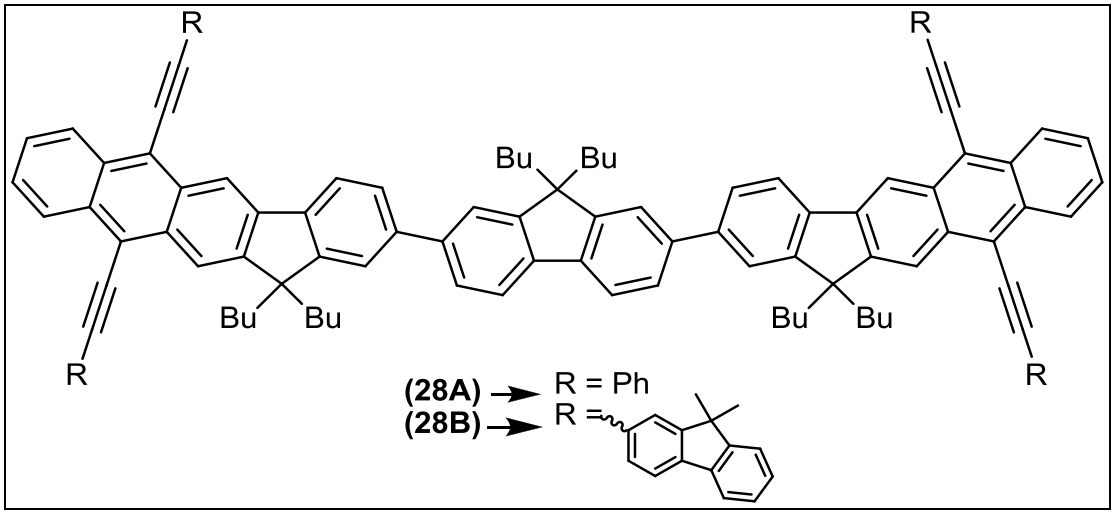


Şekil 2.3: İndenoantrasen türevi **26A** ve **26B** sentezi

2.4.Antrasen-Fluoren Hibrit Oligomerlerinin Sentezi

Suzuki kenetlenme reaksiyonu ile sentezlenen bu oligomerler temelde iki kısımda incelenmiştir. İlki boranat ester sübsitüe fluoren ile indenoantrasen yapısının birleşimi sonucu oluşan oligomerlerdir (**27A** ve **27B**). İkincisinde ise di-boron ester sübsitüe fluoren türevi ile indenoantrasen türevlerinin Suzuki tepkimesiyle oluşan antrasen-fluoren hibrit oligomerleridir (**28A** ve **28B**).

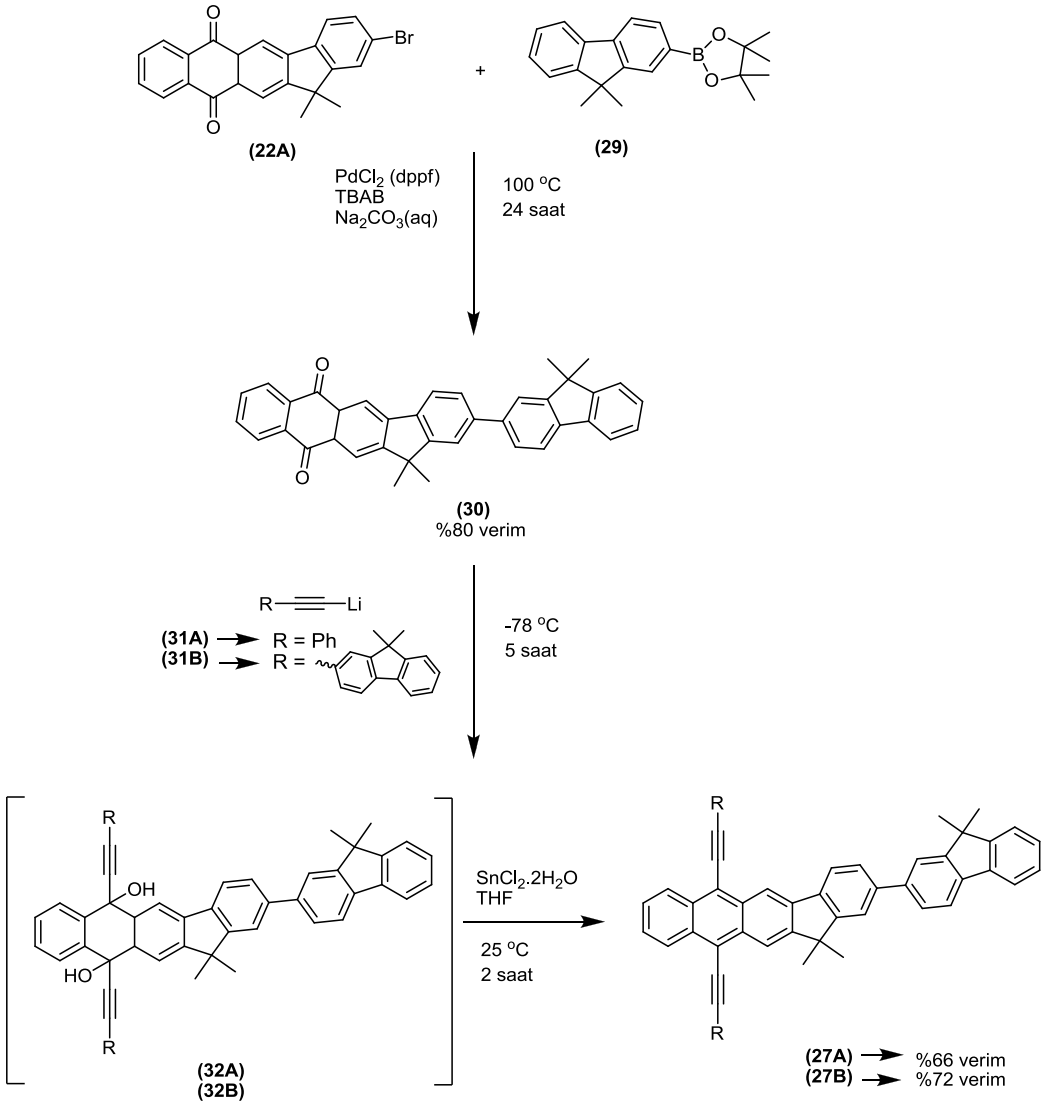




Şekil 2.4: Antrasen-fluoren hibrit oligomerleri

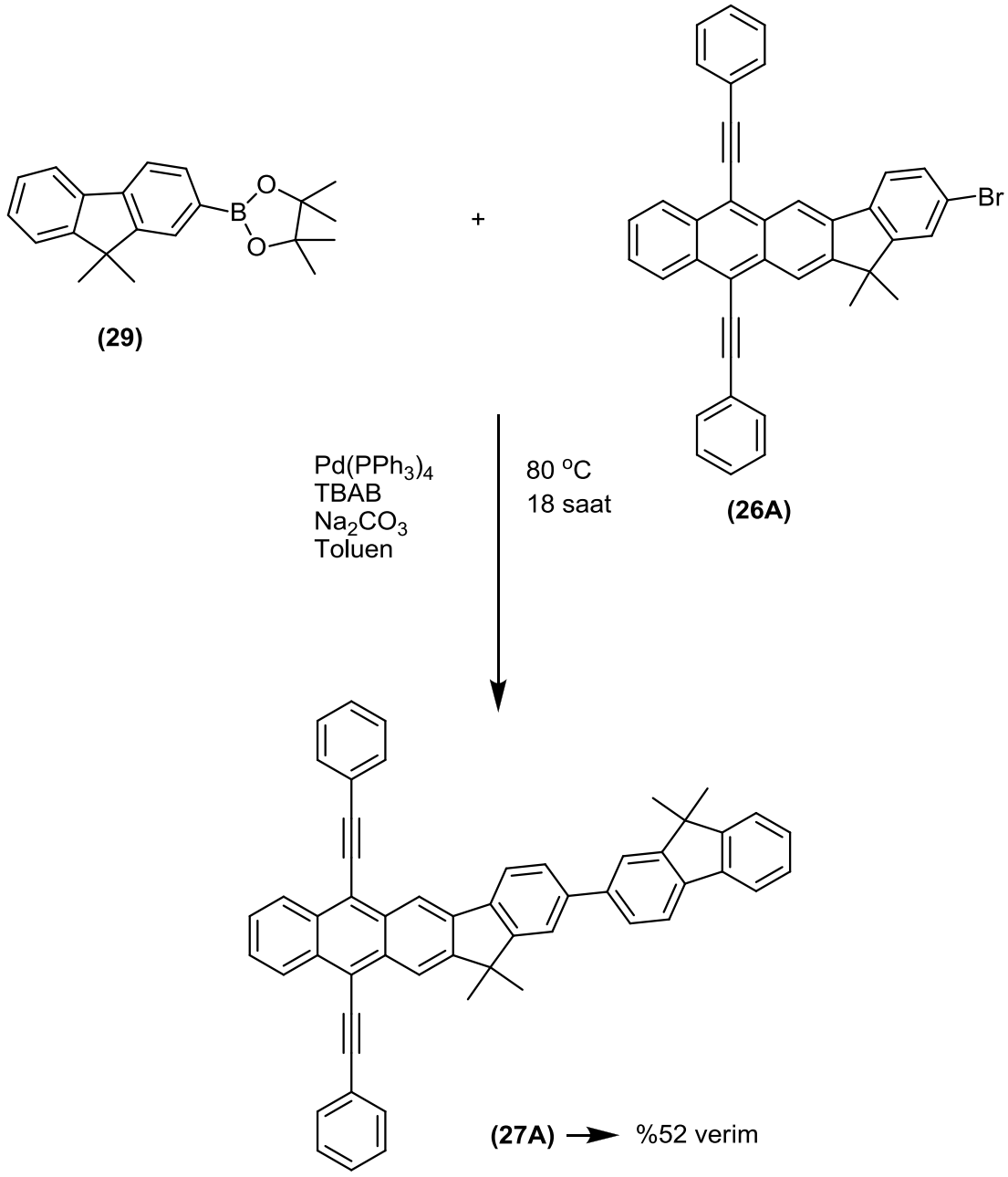
2.4.1. Antrasen-Fluoren Hibrit Türevlerinin (27A ve 27B) Sentezi

Bu moleküllerin elde edilmesinde iki farklı yöntem kullanıldı. Birinci yöntemde boranat ester sübsitüe fluoren (**29**) ile indenoantrakinon türevi (**22A**) 100°C'de 24 saat süre ile reaksiyona sokuldu. Katalizör olarak $PdCl_2$(dppf) kullanılan Suzuki çapraz kenetlenme metodu kullanılarak gerçekleştirilen bu reaksiyon sonucu %80 verimle antrakinon-fluoren türevi oligomer (**30**) elde edildi. Bu oligomer de alkinil lityum türevleri (**31A** ve **31B**) ile 0°C'de tepkimeye sokuldu. 5 saat sonunda NH_4Cl eklenerek sonlandırılan reaksiyondan elde edilen dialkol yapısı (**32A** ve **32B**) $SnCl_2.2H_2O$ ile oda sıcaklığında THF çözeltisi içerisinde indirgendi. Yapılan saflaştırma işlemleri sonucunda sırasıyla %66 ve %72 verimlerle antrasen-fluoren hibrit oligomerleri (**27A** ve **27B**) elde edildi (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Antrasen-fluoren hibrit oligomerlerinin (**27A** ve **27B**) sentezi (1. metot)

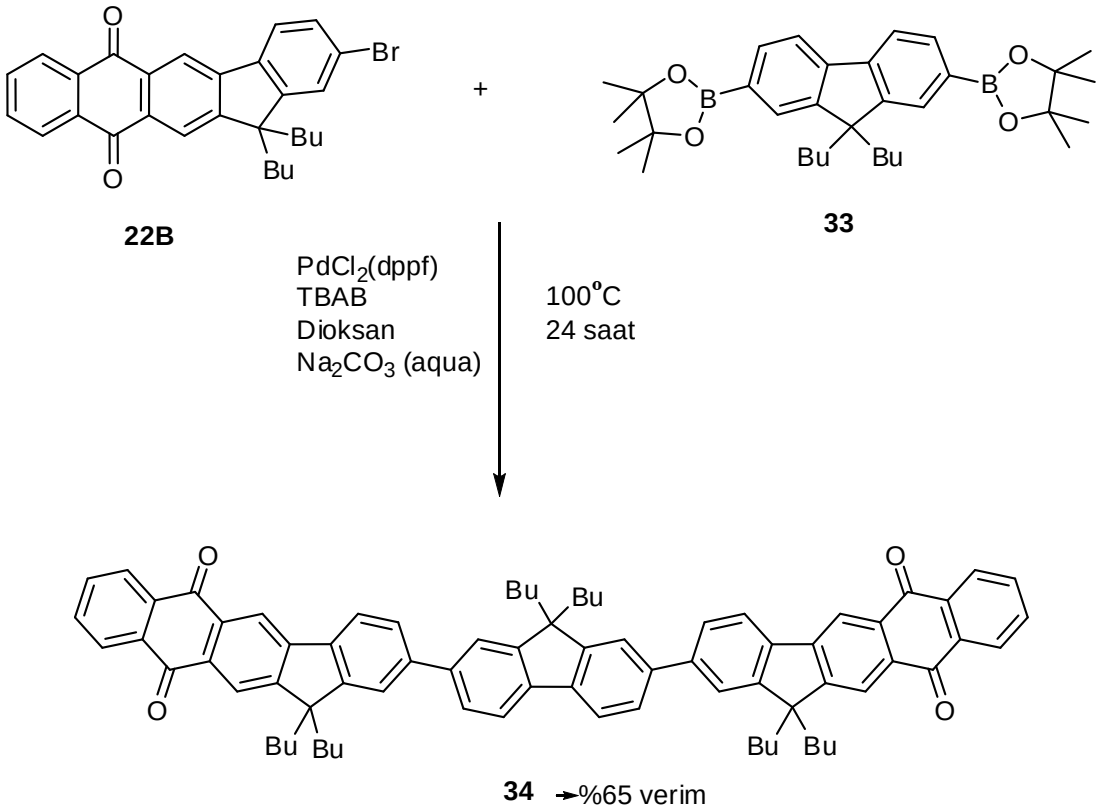
İkinci yöntemde ise boranat ester sübstitüe fluoren türevi (**29**) ile indenoantrasen türevi molekül (**26A**) $Pd(PPh_3)_4$ katalizörü aracılığıyla 80°C'de 18 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Kolon kramatografisi ile yapılan saflaştırma işlemi neticesinde %52 verim ile antrasen-fluoren hibrit oligomer türevi (**27A**) elde edilmiştir (Şekil 2.6).



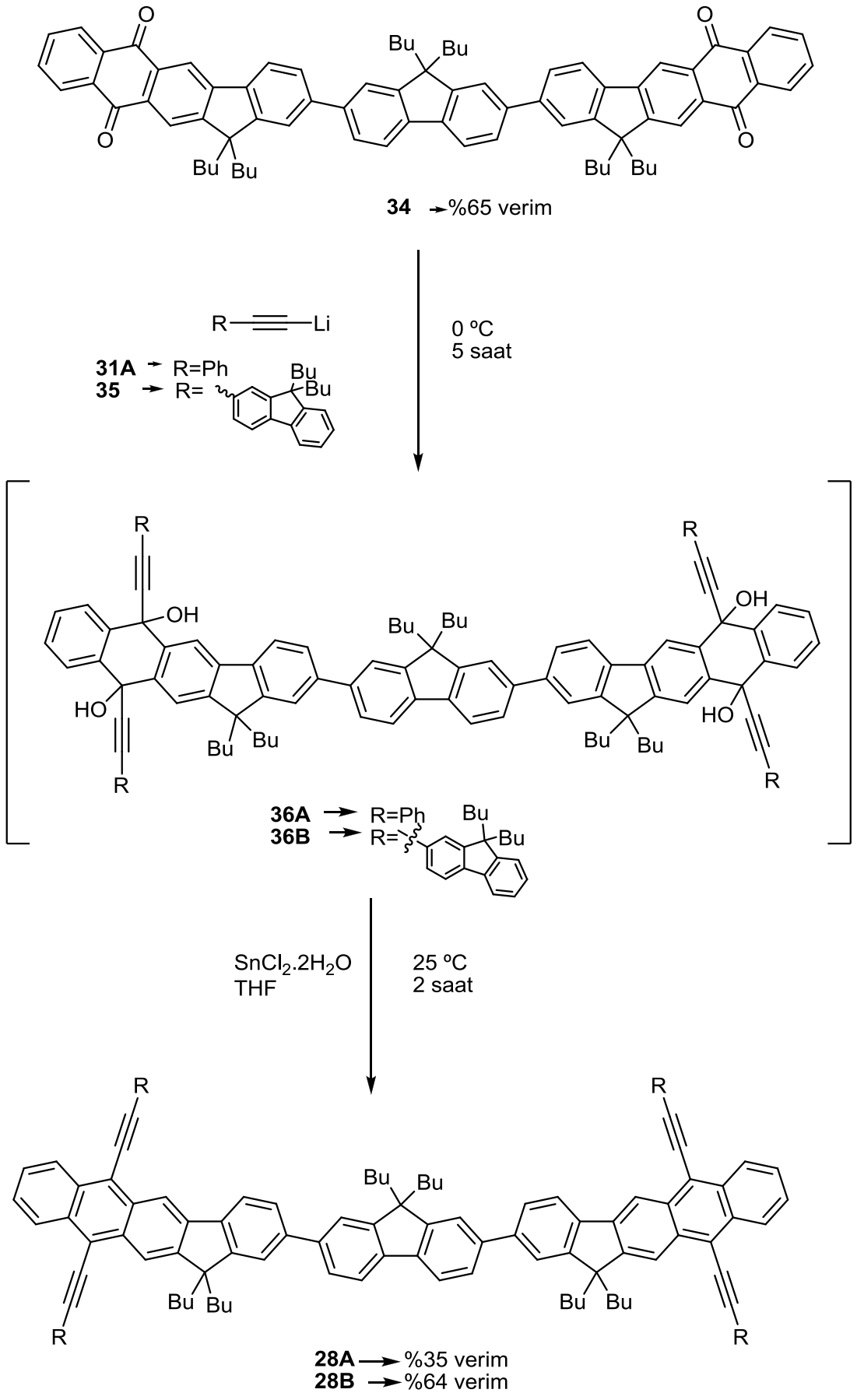
Şekil 2.6: Antrasen-fluoren hibrit oligomer (**27A**) sentezi (2. Metot)

2.4.2. Simetrik Antrasen Fluoren Hibrit Oligomerlerinin (28A ve 28B) Sentezi

Antrasen-fluoren hibrit oligomerlerinin (**28A ve 28B**) sentezinde öncelikle oligo indenoantrakinon türevi **(34)** Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu aracılığıyla elde edildi. İndenoantrakinon (**22B**) diboron ester sübsitüe fluoren (**33**) ile katalizör olarak $PdCl_2$(dppf) katalizörü eşliğinde kapalı reaksiyon şişesinde dioksan içinde 100^0C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Bu reaksiyon sonucu elde edilen ham karışımdan kolon kramatografisi aracılığıyla indenoantrakinon fluoren türevi (**34**) %65 verimle izole edildi (Şekil 2.7). Daha sonra oligoindenoantrakinon (**34**) alkinil lityum türevleriyle (**31A** ve **35**) 0°C sıcaklıkta THF içerisinde 5 saat azot gazı altında reaksiyona sokuldu. Oluşan diol ara ürünlerinin (**36A** ve **36B**) herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan doğrudan $SnCl_2.2H_2O$ ile tepkimeye sokulması sonucuantrasen fluoren oligomer türevleri (**28A** ve **28B)** sırasıyla %35 ve %64 verimle elde edildi (Şekil 2.8).



Şekil 2.7: Oligoindenoantrakinon (**34**) sentezi

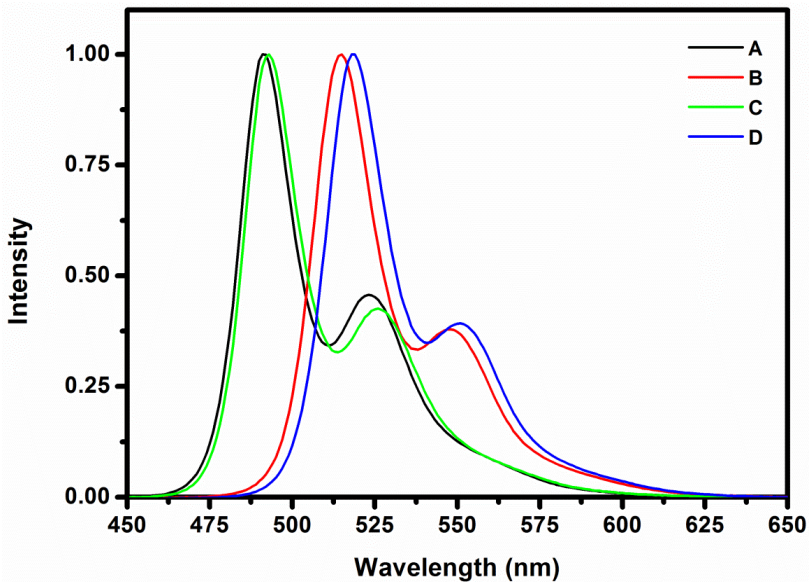


Şekil 2.8: Simetrik indenoantrasen-fluoren oligomerlerinin (**28A** ve **28B**) sentezi

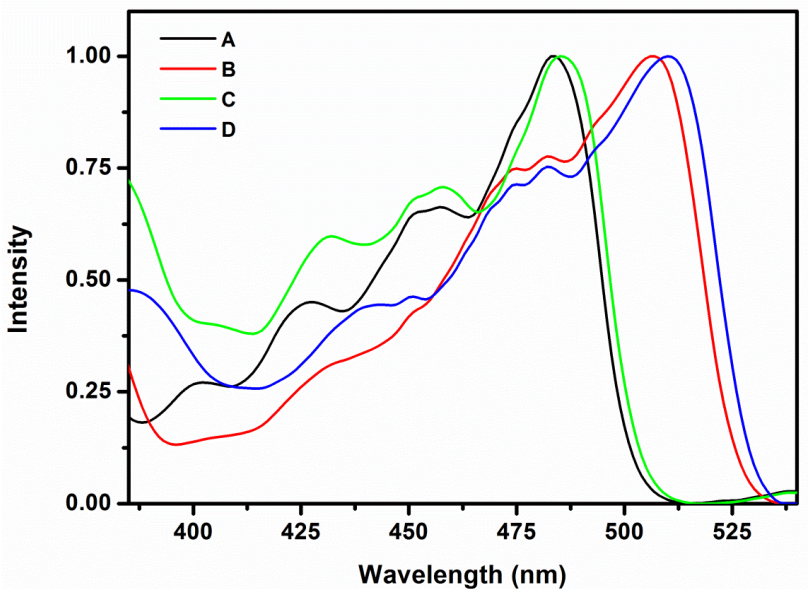
Sentezlenen asenler (**27 A-B, 28 A-B**) yüksek fluoresans özellik göstermektedir (Şekil 2.9). Fenil grubunun bağlı olduğu **27A** ve **28A** moleküllerinin kuvantum verimleri ve fluoresans ömürleri fluoren bağlı **27B** ve **28B** molekülüne göre saha fazla olduğu belirlenmiştir. Kuvantum verimleri numuneler için 460 nm uyarma dalga boyunda hesaplanmıştır. Referans olarak perilen kullanılmıştır.

Molekül	Kuvantum verimi	Fluoresans ömrü
27A	0.70	3.78 ns
27B	0.61	2.74 ns
28A	072	3.71 ns
28B	0.51	2.97 ns

Şekil 2.9: Sentezlenen oligomerlerin kuvantum verimleri ve fluoresans ömürleri



Şekil 2.10: Antrasen-fluoren oligomerlerin (**27 A-B, 28 A-B**) çözeltide alınan normalize edilmiş fluoresans spektrumları



Şekil 2.11: Antrasen-fluoren oligomerlerin (**27 A-B, 28 A-B**) çözeltide alınan normalize edilmiş absorbans spektrumları

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Genel Bilgiler

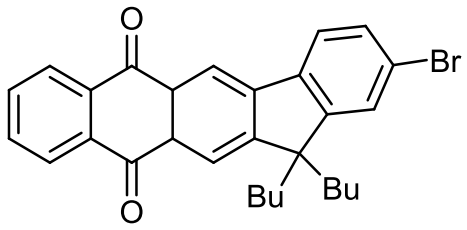
NMR spektrumları Agilent VNMRS 500 MHz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi cihazında kaydedildi. Kimyasal kayma (δ) değerleri ppm cinsinden ve etkileşme sabitleri (J) Hertz cinsinden verilmektedir. Belirtilen kısaltmalar spin-spin etkileşmelerini tanımlamak için kullanılmıştır. ^{1}H-NMR ölçümleri s = singlet; bs= geniş singlet; d=dublet; t=triplet; q=kuvartet; m=multiplet; spt=septet. ^{13}C NMR ölçümleri; metil, metilen ve metin karbonları DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) deneyi ile bazı örnekler için belirlenmiştir ve katernal karbon atomları C_q olarak gösterilmiştir. IR ölçümleri NICOLET 6700 marka FTIR ATR cihazı ile gerçekleştirildi. Belirtilen kısaltmalar pik intensitelerini tanımlamak için kullanılmıştır: s=keskin; vs=çok keskin; m= orta; w=zayıf; vw=çok zayıf. Kolon kromotografisi Merck Silica 60 (200-400 ya da 70-230 mesh) marka silika jelleri kullanılarak yapıldı. Satın alınan tüm kimyasallar aksi belirtilmediği takdirde herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. THF ve dietil eter sodyum/benzofenon ketil üzerinden damıtılarak kullanıldı.

3.2 Bromo Sübsitüe İndenoantrakinon Türevlerinin Sentezi

3.2.1 2-Bromo-13,13-dibütil-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen-6,11-dion (22A)

Azot gazı altında -78 °C'de kuru THF (40 ml) içerisinde hazırlanan 2,7 dibromo-9,9-dibütil-fluoren (20A, 3.6g, 9 mmol, 1.2 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6M, hekzan çözeltisinde, 9 mmol, 1.2 ekv., 5.7ml) 15 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra kanula yardımıyla -78 °C'de azot altında THF (30 ml) içerisinde hazırlanan benzosiklobütendion (13, 1g, 7.57 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı -78 °C'de 3 saat karıştırıldıktan sonra yine -78 ^{0}C'de %10'luk NH_4Cl (40 ml) çözeltisi karışıma eklendi ve oda sıcaklığına gelene kadar beklendi. Karışım eter (100ml) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2x50 ml) ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen alkol ara ürünü (21A), 30 ml *p*-ksilen içerisinde çözüldü ve bu çözelti 2 saat havaya açık bir biçimde geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime süresinin sonunda *p*-ksilen döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı ve elde edilen sarı sıvı hammadde kolon

kromotografi (20:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) ile saflaştırılarak naftakinon yapısı %53 verim ile elde edildi.



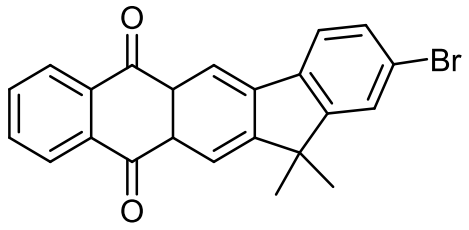
22A

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$): δ =0.53-0.64 (m, 4H, 2 x CH_2), 0,66 (t, J = 7.3 Hz, 6H, 2 x CH_3), 1,05-1,13 (m, 4H, 2 x CH_2), 2,00-2,17 (m, 4H, 2 xCH_2), 7.54-7.58 (m, 3H, aril), 7.77-7.79 (m, 2H, aril), 7.80-7.83 (m, 1H, aril), 8.28 (s, 1H, aril), 8.33-8.37 (m, 2H, aril), 8.58 (s, 1H, aril).

^{13}C NMR (100.59 MHz, $CDCl_3$, DEPT): δ= 13.67 (2 x CH_3), 22.88 (2 x CH_2), 25.94 (2 x CH_2), 39.91 (2 x CH_2), 56.00 (C_{quat}), 188.23 (CH),121.43 (CH), 121.5 (CH), 123.1 (CH), 127.12 (CH), 127.39 (CH), 129.26 (CH), 132.42 (C_{quat}), 133.42 (C_{quat}), 133.62 (C_{quat}), 133.76 (C_{quat}), 133.91 (CH), 139.12 (C_{quat}), 147.2 (C_{quat}), 151.71 (C_{quat}), 157.1 (C_{quat}), 183.42 (2 x C_{quat}).

3.2.2 2-Bromo-13,13-dimetil-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen-6-11-dion (22B)

Azot gazı altında -78 °C'de kuru THF (40 ml) içerisinde hazırlanan 2,7 dibromo-9,9-dibütil-fluoren (20B, 3,2g, 9.08 mmol, 1.2 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6M, hekzan çözeltisinde, 9.08 mmol, 1.2 ekv., 5.7ml) 15 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra kanula yardımıyla -78 °C'de azot altında THF (30 ml) içerisinde hazırlanan benzosiklobütendion (13, 1g, 7.57 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı -78 °C'de 3 saat karıştırıldıktan sonra yine -78 °C'de %10'luk NH_4Cl (40 ml) çözeltisi karışıma eklendi ve oda sıcaklığına gelene kadar beklendi. Karışım eter (100ml) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2x50 ml) ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen alkol ara ürünü (21B) , 30 ml p-ksilen içerisinde çözüldü ve bu çözelti 2 saat havaya açık bir biçimde geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime süresinin sonunda *p*-ksilen döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı ve elde edilen sarı sıvı hammadde kolon kromotografi (3:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) ile saflaştırılarak naftakinon yapısı %46 verim ile elde edildi.



22B

^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$): δ =1.56 (s, 6H, 2 x CH_3), 7.53 (dd, J=17 Hz, 8Hz, 1H, aril), 7.62 (d,J=17 Hz, 1H, aril), 7.74 (d, J=8 Hz, 1H, aril), 7.78-7.80 (m, 2H, aril), 8.30-8.32 (m, 2H, aril), 8.34 (s, 1H, aril).

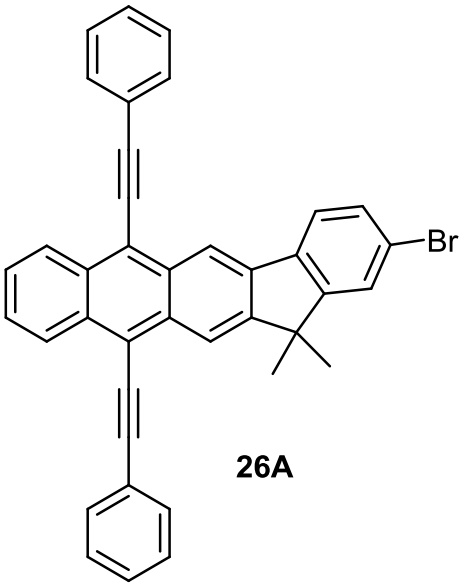
^{13}C NMR (100.59 MHz, $CDCl_3$): δ= 26.59 (2 x CH_3), 47.9 (C_{quat}), 118.72 (CH), 121.58 122.98 (CH), 123.61 (C_{quat}), 126.48 (CH), 127.2 (CH), 130.87 (CH), 132.87 (C_{quat}), 133.43 (C_{quat}), 133.54 (C_{quat}), 133.60 (C_{quat}), 133.95 (CH), 134.05(CH), 136.18 (C_{quat}), 144.1 (C_{quat}), 156.41 (C_{quat}), 158.93 (C_{quat}), 183.03 (C_{quat}) 183.15 (C_{quat}).

3.3. İndenoantrasen Türevlerinin Sentezi

3.3.12-bromo-13,13-dimetil-6,11-bis(feniletinil)-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen (26A)

Azot gazı altında -78 °C'de kuru THF (20 ml) içerisinde hazırlanan fenil asetilen (25, 0.57ml, 5 mmol, 7 ekv) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6M, hekzan çözeltisinde, 4.1 mmol, 5.6 ekv., 2.6ml) 15 dakikada eklendi.Oluşan karışım -78 °C'de 30 dakika karıştırıldıktan sonra kanula yardımıyla -78 °C'de azot altında THF (15 ml) içerisinde hazırlanan 2-Bromo-13,13-dimetil-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen-6,11-dion (22B, 0.3g, 0.75 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi.Reaksiyon karışımı 0 °C'de 5 saat karıştırıldıktan sonra yine 0 °C'de %10'luk NH_4Cl (40 ml) çözeltisi karışıma eklendi ve oda sıcaklığına gelene kadar beklendi.Karışım eter (100ml) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2x50 ml) ekstraksiyon yapıldı. Bu reaksiyon sonucunda elde edilen alkol ara ürünü (25B) oda sıcaklığında THF (10 ml) çözücüsü içerisinde çözüldü. Bu çözelti$SnCl_2.H_2O$ (748 mg, 3.6 mmol, 4.8 ekv.) çözeltisi THF (10 ml) üzerine oda sıcaklığında şırınga yardımı ile aktarıldı. Oda sıcaklığında 2 saat gerçekleşen reaksiyon sonucunda elde edilen çözelti önce CH_2Cl_2 ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve organik faz ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile tüm çözücüler reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sabit faz olarak flash silika jelin kullanıldığı kolon

kromotografisiyle (10:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) saflaştırılarak %86 verim ile indenoantrasen türevi molekül (26A) elde edildi.



26A

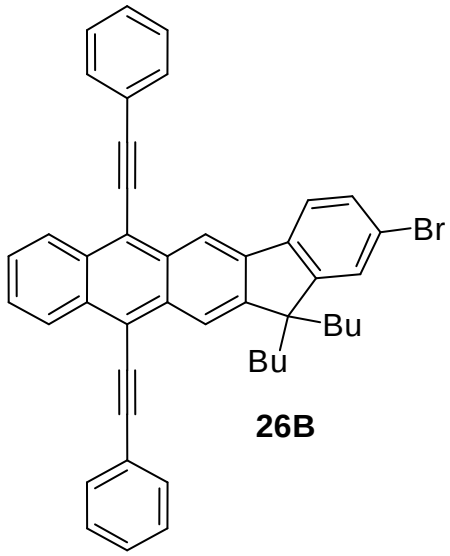
^{1}H-NMR (400 MHz, CDCl3): δ = 1.60 (s, 3 H, CH3), 1.78 (s, 3 H, CH3), 7.38-7.43 (m, 4 H, Ar), 7.51-7.53 (m, 2 H, Ar), 7.56-7.59 (m, 1 H, Ar), 7.67-7.69 (m, 3 H, Ar), 7.79-7.89 (m, 9 H, Ar), 8.71 (s, 1 H, Ar), 8.74-8.78 (m, 2 H, Ar), 9.01 (s, 1 H, Ar).

^{13}C NMR(100.59 MHz, CDCl3, DEPT): δ = 27.26 (CH3), 28.69 (CH3), 46.64 (Cquat), 46.97 (Cquat), 47.06 (Cquat), 87.07 (Cquat), 87.16 (Cquat), 103.34 (Cquat), 103.58 (Cquat), 117.46 (CH), 118.42 (Cquat), 118.69 (Cquat), 120.27 (CH), 120.46 (CH), 122.03 (Cquat), 122.58 (CH), 122.75 (CH), 125.85 (CH), 125.87 (CH), 126.61 (CH), 126.72 (CH), 127.26 (CH), 127.33 (CH), 127.94 (CH), 130.63 (CH), 130.94 (CH), 130.98 (CH), 132.10 (Cquat), 132.13 (Cquat), 132.36 (Cquat), 132.40 (Cquat), 137.31 (Cquat), 138.53 (Cquat), 140.02 (Cquat), 152.43 (Cquat), 153.96 (Cquat), 154.07 (Cquat), 154.41 (Cquat).

3.3.2 2-Bromo-13,13-dibütil-6,11-bis(feniletinil)-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen (26B)

Azot gazı altında -78 ^{0}C'de kuru THF (20 ml) içerisinde hazırlanan fenil asetilen (25, 0.32ml, 2.84 mmol, 7 ekv) çözeltisine, şırınga yardımı ile n-BuLi (1,6M, hekzan çözeltisinde, 2.3 mmol, 5.6 ekv., 1.43ml) 15 dakikada eklendi.Oluşan karışım -78 $^{\circ}$C'de 30 dakika karıştırıldıktan sonra kanula yardımıyla -78 $^{\circ}$C'de azot altında THF (15 ml) içerisinde hazırlanan 2-Bromo-13,13-dibütil-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen-6,11-dion(22A, 0.2g, 0.41 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi.Reaksiyon karışımı 0 $^{\circ}$C'de 5 saat karıştırıldıktan sonra yine 0 $^{\circ}$C'de %10'luk NH_4Cl (40 ml) çözeltisi karışıma eklendi ve oda sıcaklığına gelene kadar beklendi.Karışım eter (100ml) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2x50 ml) ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar kurutuldu ve döner buharlaştırıcı

yardımıyla yoğunlaştırıldı. Elde edilen ham alkol ara ürünü (25A)oda sıcaklığında THF (10 ml) içinde çözüldü ve $SnCl_2.2H_2O$ (0.46 g, 2.05 mmol, 5 ekv.) çözeltisi (THF, 10 ml) üzerine oda sıcaklığında şırınga yardımı ile aktarıldı. Oda sıcaklığında 2 saat gerçekleşen reaksiyon sonucunda elde edilen çözelti önce CH_2Cl_2 ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve organik faz ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile tüm çözücüler reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sabit faz olarak flash silika jelin kullanıldığı kolon kromotografisiyle (1:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) saflaştırılarak %79 verim ile indenoantrasen türevi molekül (26B) elde edildi.



26B

^{1}H-NMR (400 MHz, CDCl3): δ =0.73 (t, J = 7.3 Hz 6 H, 2 x CH3), 0.75-0.81 (m, 4 H, 2 x CH2), 1.14-1.21 (m, 4 H, 2 x CH2), 2.06-2.12 (m, 2 H, 2 x CH2), 2.19-2.25 (m, 2 H, 2 x CH2), 7.46-7.49 (m, 2 H, Ar), 7.51-7.54 (m, 4 H, Ar), 7.58-7.60 (m, 2 H, Ar), 7.64-7.68 (m, 2 H, Ar), 7.83e7.90 (m, 5 H, Ar), 8.62 (s, 1 H, Ar), 8.71-8.74 (m, 2 H, Ar), 8.97 (s, 1 H, Ar).

^{13}C NMR(125 MHz, $CDCl_3$, DEPT): δ = 13.79 (2 × CH_3), 23.05 (2 x CH_2), 26.24 (2 x CH_2), 41.24 (2 x CH_2), 55.03 (C_{quat}), 86.81 (C_{quat}), 86.84 (C_{quat}), 102.26 (C_{quat}), 102.45 (C_{quat}), 116.87 (CH), 118.22 (C_{quat}), 118.51 (C_{quat}), 120.25 (CH), 122.32 (CH), 122.80 (C_{quat}), 123.50 (C_{quat}), 123.57 (C_{quat}), 126.56 (CH), 126.67 (CH), 126.72 (CH), 127.09 (CH), 127.15 (CH), 128.60 (CH), 128.63 (CH), 128.68 (CH), 130.42 (CH), 131.62 (CH), 131.65 (CH), 132.00 (C_{quat}), 132.25 (C_{quat}), 132.33 (C_{quat}), 139.02 (C_{quat}), 140.32 (C_{quat}), 149.77 (C_{quat}), 153.71 (C_{quat}).

3.4 Antrasen-Fluoren Hibrit Oligomerlerinin Sentezi

3.4.1 Antrasen-Fluoren Hibrit Oligomerleri (27A, 27B) Sentezi

3.4.1.1 Oligomer 27A

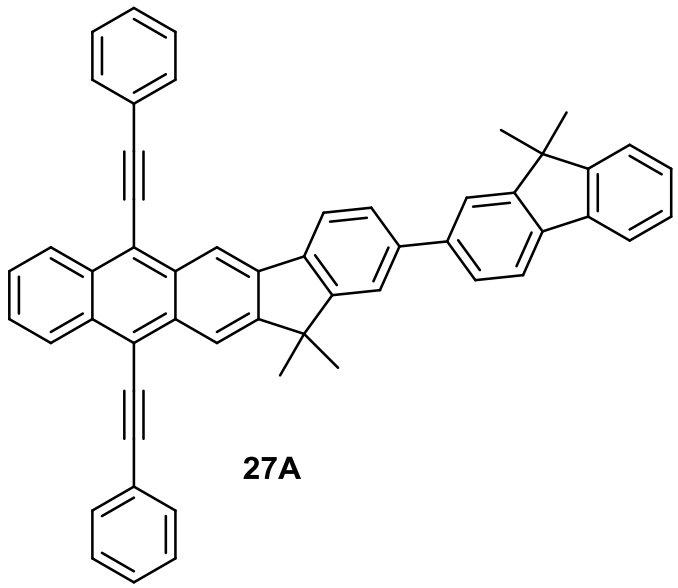
Bu molekülü **27A** iki yöntemle sentezlemek mümkündür.

İlk metotta üç basamaklı bir reaksiyon sistemi kullanıldı. İlk aşamada 25 ml'lik, kapaklı reaksiyon şişesi içerisinde sırasıyla2-bromo-13,13-dimetil-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen-6-11-dion (22B, 0.153 g, 0.38 mmol, 1 ekv.), 2,2'-(9,9-dibütil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan) (29, 0.12 g, 0.38 mmol, 1ekv.), katalizör olarak $PdCl_2$(dppf) metal kompleksi (0.062 g, 0.076 mmol, 0.2 ekv.), tetra-n-bütil amonyumbromit tuzu (0.074 g., 0.23 mmol, 0.6 ekv.)dioksan (50 ml) ve Na_2CO_3 çözeltisi (2M, 1.14 ml, 6 ekv.) eklendi. Elde edilen karışım 5 dakika azot gazından geçirildikten sonra 100°C'lik yağ banyosu içerisinde 24 saat karıştırıldı.24 saat sonunda oda sıcaklığına getirilen reaksiyon çözeltisi CH_2Cl_2 ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve organik faz ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile tüm çözücüler reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sabit faz olarak flash silika jelin kullanıldığı kolon kromotografisiyle (10:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) saflaştırılarak %80 verim ile antrakinon-fluoren türevi oligomer(30) elde edildi. İkinci aşamada azot gazı altında -78 ºC sıcaklıkta hazırlanan fenil asetilen (31A, 0.114 g., 1.12 mmol, 7 ekv) çözeltisine (THF, 10 ml), şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1,6M, hekzan çözeltisinde, 0.9 mmol, 5.6 ekv., 1.56 ml) 15 dakikada eklendi.Oluşan karışım -78 °C'de 30 dakika karıştırıldıktan sonra kanula yardımıyla -78 °C'de azot altında THF (15 ml) içerisinde hazırlanan indenoantrakinon(31, 0.083g., 0.16 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi.Reaksiyon karışımı -78 °C'de 5 saat karıştırıldıktan sonra yine -78 °C'de %10'luk NH_4Cl (40 ml) çözeltisi karışıma eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Oda sıcaklığına gelmesi beklenen karışım eter (100ml) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2x50 ml) ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar kurutuldu ve döner buharlaştırıcı yardımıyla yoğunlaştırılarak ham alkol ara ürünü (32A) elde edildi. Elde edilen alkol ara ürünü (32A)oda sıcaklığında THF (10 ml) çözücüsü içerisinde çözüldü. Son aşamada bu alkol çözeltisi (32A) $SnCl_2.2H_2O$ (0.181 g, 0.8 mmol, 5 ekv.) çözeltisi (THF, 10 ml)

üzerine oda sıcaklığında şırınga yardımı ile aktarıldı. Oda sıcaklığında 2 saat gerçekleşen reaksiyon sonucunda elde edilen çözelti önce CH_2Cl_2 ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve organik faz ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile tüm çözücüler reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sabit faz olarak silika jelin kullanıldığı kolon kromotografisiyle (10:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) saflaştırılarak %66 verim ile 27A molekülü elde edildi.

27A molekülünü sentezlemek için kullanılan bir diğer metotta şu şekilde uygulanmıştır;

Kapaklı reaksiyon şişesi (25 ml) içerisine sırasıyla 2-bromo-13,13-dimetil-6,11-bis(feniletinil)-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen (26A, 0.150 g, 0.26 mmol, 1 ekv.), 2-(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-yl)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan (29, 0.12 g, 0.39 mmol, 1.5 ekv.), katalizör olarak $PdCl_2$(dppf) metal kompleksi (0.060 g, 0.05 mmol, 0.2 ekv.), tetra-n-bütil amonyumbromit tuzu (0.074 g., 0.16 mmol, 0.6 ekv.) dioksan (50 ml) ve Na_2CO_3 çözeltisi (2M, 0.78 ml, 6 ekv.) eklendi. Elde edilen karışım 5 dakika azot gazından geçirildikten sonra 80 °C'lik yağ banyosu içerisinde 18 saat karıştırıldı. 18 saat sonunda oda sıcaklığına getirilen reaksiyon çözeltisi CH_2Cl_2 ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve organik faz ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile tüm çözücüler reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sabit faz olarak flash silika jelin kullanıldığı kolon kromotografisiyle (10:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) saflaştırılarak %52 verim ile (27A) elde edildi.



27A

^{1}H-NMR (400 MHz, CDCl3): δ = 1.60 (s, 6H, 2 x CH3), 1.78 (s, 6H, 2 x CH3), 7.35-7.38 (m, 2H, aril), 7.38-7.41 (m, 2H, aril), 8.09 (s, 1H, aril), 9.01 (s, 1H, aril), 7.45-7.49 (m, 1H, aril), 7.51-7.54 (m, 1H, aril), 7.64-7.65 (m, 1H, aril), 7.67-7.70 (m, 1H, aril), 7.68- 7.69 (m, 1H, aril), 7.75-7.76 (m, 4H, aril), 7,84-7.85 (m, 6H, aril), 7.86-7.87 (m, 2H, aril), 8.11 (s, 1H, aril), 8.67-8.72 (m, 1H, aril), 8,69 (s, 1H, aril).

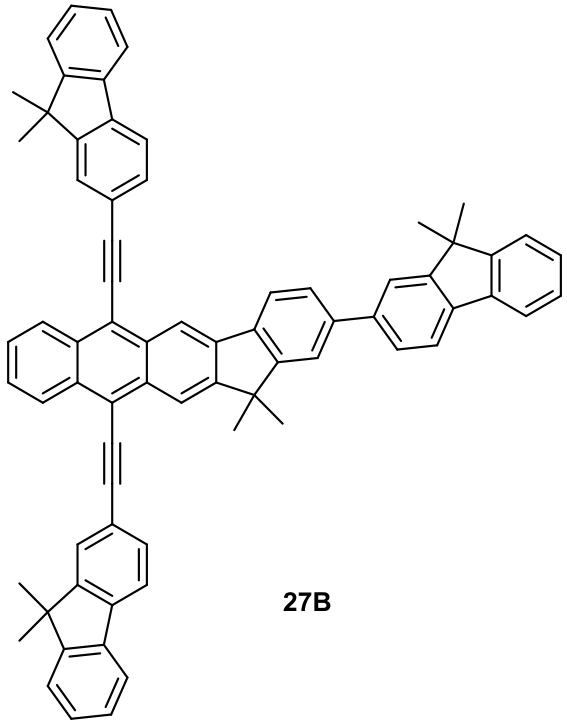
^{13}C NMR(125 MHz, $CDCl_3$, DEPT): δ = 27.3 (2 x CH_3), 28.7 (2 x CH_3), 46.6 (C_{quat}), 46.9 (C_{quat}), 87.1 (2 x C_{quat}), 86.9 (2 x C_{quat}), 102.0 (C_{quat}), 102.3 (C_{quat}),116.9 (CH), 118.1 (C_{quat}), 118.2 (C_{quat}),119.9 (CH), 120.0 (CH), 120.3 (2 x CH),121.4 (2 x CH), 121.5 (CH), 121.6 (CH), 122.6 (2 x CH), 126.3 (3 x CH),126.49 (CH), 126.51 (CH), 127.01 (CH), 127.3 (CH), 128.6 (4 x CH), 131.63 (4 x CH), 131.64 (C_{quat}), 131.66 (C_{quat}), 131.85 (C_{quat}), 131.93 (C_{quat}), 132.26 (C_{quat}), 132.29 (C_{quat}), 139.3 (2 x C_{quat}), 140.5 (2 x C_{quat}), 140. 51 (C_{quat}), 153.3 (2 x C_{quat}), 153.9 (C_{quat}).

3.4.1.2Oligomer 27B

27B molekülü sentezlenirken 3 basamaklı bir reaksiyon sistemi kullanıldı.

İlk aşamada kapaklı reaksiyon şişesi (25 ml) içerisinde sırasıylaindenoantrakinon türevi (22B, 0.153 g, 0.38 mmol, 1 ekv.), boranat ester sübtitüe fluoren (29, 0.12 g, 0.38 mmol, 1ekv.), katalizör olarak $PdCl_2$(dppf) metal kompleksi (0.062 g, 0.076 mmol, 0.2 ekv.), tetra-n-bütil amonyumbromit tuzu (0.074 g., 0.23 mmol, 0.6 ekv.) dioksan (50 ml) karıştırıldı. Son olarak reaksiyon ortamına Na_2CO_3 çözeltisi (2M, 1.14 ml, 6 ekv.) eklendi. Elde edilen karışım 5 dakika azot gazından geçirildikten sonra 100 °C'lik yağ banyosu içerisinde 24 saat karıştırıldı. 24 saat sonunda oda sıcaklığına getirilen reaksiyon çözeltisi CH_2Cl_2 ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve organik faz ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile tüm çözücüler reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sabit faz olarak flash silika jelin kullanıldığı kolon kromotografisiyle (10:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) saflaştırılarak %80 verim ile antrakinon-fluoren türevi oligomer (30) elde edildi. İkinci aşamada azot gazı altında -78 °C sıcaklıkta hazırlanan flourenil asetilen(31B, 0.218 g., 2.3 mmol, 7 ekv) çözeltisi (THF, 30 ml)içerisine şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6M, hekzan çözeltisinde, 1.79 mmol, 5.6 ekv., 1.12 ml) 15 dakikada eklendi.Oluşan karışım -78 °C'de 30 dakika karıştırıldıktan sonra kanula yardımıyla -78 °C'de azot altında THF (30 ml) içerisinde hazırlanan indenoantrakinon(31, 0.171 g., 0.32 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi.Reaksiyon karışımı -78 °C'de 5 saat karıştırıldıktan sonra yine -78 °C'de %10'luk NH_4Cl (40 ml) çözeltisi karışıma eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Oda sıcaklığına gelmesi beklenen karışım eter

(100 ml) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 ml) ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar kurutuldu ve döner buharlaştırıcı yardımıyla yoğunlaştırılarak ham alkol ara ürünü (32B) elde edildi.Elde edilen alkol ara ürünü (32B) oda sıcaklığında THF (10 ml) çözücüsü içerisinde çözüldü. Son aşamada bu alkol çözeltisi (32B içerisinde çözünmüş $SnCl_2.2H_2O$ (0.333 g, 1.6 mmol, 5 ekv.) çözeltisi (THF, 10 ml) üzerine oda sıcaklığında şırınga yardımı ile aktarıldı. Oda sıcaklığında 2 saat gerçekleşen reaksiyon sonucunda elde edilen çözelti önce CH_2Cl_2 ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve organik faz ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile tüm çözücüler reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sabit faz olarak silika jelin kullanıldığı kolon kromotografisiyle (10:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) saflaştırılarak %72 verim ile 27B molekülü elde edildi.



27B

^{1}H-NMR (400 MHz, CDCl3): δ =1.59 (s, 6H, 2 x CH_3), 1.62 (s,6H, 2 x CH_3), 1.64 (s,6H, 2 x CH_3), 1.8 (s,6H, 2 x CH_3), 7.34-7.43 (m, 8H, 8 x CH), 7.48-7.51 (m, 4H, 4 x CH), 7.76-7.78 (m, 2H, 2 x CH),7.80-7.83 (m, 2H, 2 x CH), 7.85-7.91 (m, 6H, 6 x CH), 7.91 (s, 2H, 2 x CH), 8.12-8.14 (d, 2H, 2 x CH), 8.75 (s, 1H, CH),8.77-8.79 (d, 2H, 2 x CH),9.07 (s, 1H, CH).

^{13}C NMR(125 MHz, $CDCl_3$, ATP): δ =27.15 (2 x CH_3), 27.17 (2 x CH_3), 27.27 (2 x CH_3), 28.73 (2 x CH_3), 46.7 (C_{quat}), 47.0 (2 x C_{quat}), 47.02 (C_{quat}),87.1 (2 x C_{quat}),87.3 (2 x C) 117.1

(CH), 118.3 (C_{quat}), 118.4 (C_{quat}), 120.07 (CH), 120.09 (CH), 120.3 (C_{quat}),121.4 (CH), 121.5 (CH), 121.7 (2 x CH), 122.02 (CH), 122.05 (CH), 122.6 (2 x CH), 122.71 (C_{quat}), 125.84 (CH), 125.86 (CH), 126.33 (2 x CH), 126.55 (CH), 126.60

(CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 127.20 (CH), 127.25 (CH), 127.28 (CH), 127.30 (CH), 127.8 (2 x CH), 130.87 (2 x CH), 130.94 (2 x CH), 131.9 (CH), 132.0 (C_{quat}), 132.4 (C_{quat}), 132.5 (2 x C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 138.46 (C_{quat}), 138.5 (C_{quat}), 138.6 (C_{quat}), 138.8 (C_{quat}), 139.4 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 142.4 (C_{quat}), 153.4 (C_{quat}), 153.85 (C_{quat}), 153.88 (C_{quat}), 153.89 (C_{quat}), 153.99 (C_{quat}), 154.0 (C_{quat}), 154.3 (C_{quat}), 155.1 (C_{quat}).

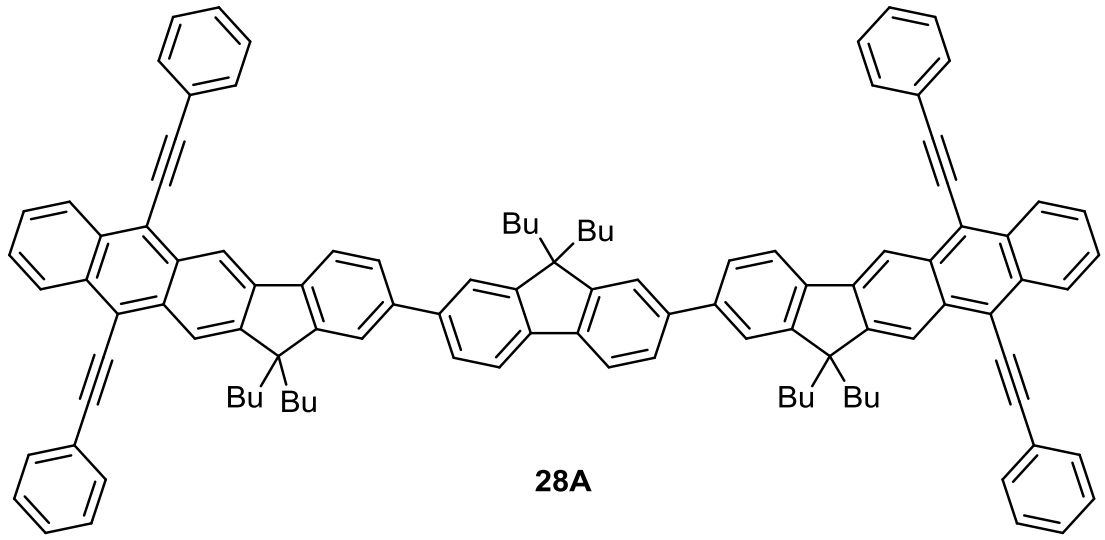
3.4.2 Simetrik Antrasen-Fluoren Hibrit Oligomerlerin Sentezi (28A, 28B)

3.4.2.1 Oligomer 28A

28A molekülünün sentezi için 3 basamaklı bir reaksiyon sistemi kullanıldı.

İlk aşamada kapaklı reaksiyon şişesi içerisinde (25 ml) sırasıyla indenoantrakinon türevi (22A, 0.315 g, 0.64 mmol, 2 ekv.), diboranat ester sübstitüe fluoren (33, 0.17 g, 0.32 mmol, 1ekv.), katalizör olarak $PdCl_2$(dppf) metal kompleksi (0.105 g, 0.128 mmol, 0.2 ekv.), tetra-n-bütil amonyumbromit tuzu (0.124 g., 0.384 mmol, 0.6 ekv.) dioksan (50 ml) karıştırıldı. Elde edilen karışım 5 dakika azot gazından geçirildikten sonra 100 $^{\circ}$C'lik yağ banyosu içerisinde 24 saat karıştırıldı. 24 saat sonunda oda sıcaklığına getirilen reaksiyon çözeltisi CH_2Cl_2 ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve organik faz ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile tüm çözücüler reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sabit faz olarak flash silika jelin kullanıldığı kolon kromotografisiyle (10:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) saflaştırılarak %65 verim ile oligoindenoantrakinon türevi (34) elde edildi.İkinci aşamada azot gazı altında -78 $^{\circ}$C sıcaklıkta hazırlanan fenil asetilen (31A 0.373 g., 3.64 mmol, 14 ekv) çözeltisine, şırınga yardımı ile n-BuLi (1,6M, hekzan çözeltisinde, 2.9 mmol, 11.2 ekv., 1.82 ml) 15 dakikada eklendi.Oluşan karışım -78 $^{\circ}$C'de 30 dakika karıştırıldıktan sonra kanula yardımıyla -78 $^{\circ}$C'de azot altında THF (40 ml) içerisinde hazırlanan oligoindenoantrakinon(34, 0.282 g., 0.26 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi.Reaksiyon karışımı 0^0C'de 5 saat karıştırıldıktan sonra yine 0^0C'de %10'luk NH_4Cl (40 ml) çözeltisi karışıma eklenerek reaksiyon sonlandırıldı.Oda sıcaklığına gelmesi beklenen karışım eter (100 ml) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 ml) ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar kurutuldu ve döner buharlaştırıcı yardımıyla

yoğunlaştırılarak ham alkol ara ürünü (36A) elde edildi.Elde edilen alkol ara ürünü (36A) oda sıcaklığında THF (20 ml) içerisinde çözüldü. Son aşamada bu alkol çözeltisi (36A) $SnCl_2.2H_2O$ (0.583 g, 2.6 mmol, 10 ekv.) çözeltisi (THF, 20 ml) üzerine oda sıcaklığında şırınga yardımı ile aktarıldı. Oda sıcaklığında 2 saat gerçekleşen reaksiyon sonucunda elde edilen çözelti önce CH_2Cl_2 ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve organik faz ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile tüm çözücüler reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sabit faz olarak silika jelin kullanıldığı kolon kromotografisiyle (10:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) saflaştırılarak %35 verim ile 28A molekülü elde edildi.



28A

^{1}H-NMR (400 MHz, CDCl3): δ = 0.71-0.76 (t, J = 7.3 Hz 12 H, 4× CH_3), 0.74-0.77 (t, 6 H, 2 × CH_3), 0.77-0.87 (m, 12 H, 6× CH_2), 1.15-1.23 (m, 12 H, 6× CH_2), 2.15-2.33 (m, 12 H, 6 x CH_2), 7.46-7.50 (d, 2H, 2 × CH), 7.51- 7.55 (d, 2H, 2 × H), 7.65-7.67 (d, 8H, 8 x CH), 7.67- 7.74 (d, 2H, 2 x CH), 7.74-7.77 (d, 4H, 4 x CH), 7.79-7.83 (m, 8H, 8 x CH), 7.84-7.89 (m, 4H, 4x CH), 8.11 (s, 4H, 4 x CH), 8.12 (s, 2H, x CH), 8.64 (s, 1 H, CH), 8.72-8.74 (d, 4H, 4 x CH), 9.02 (s, 1H, CH).

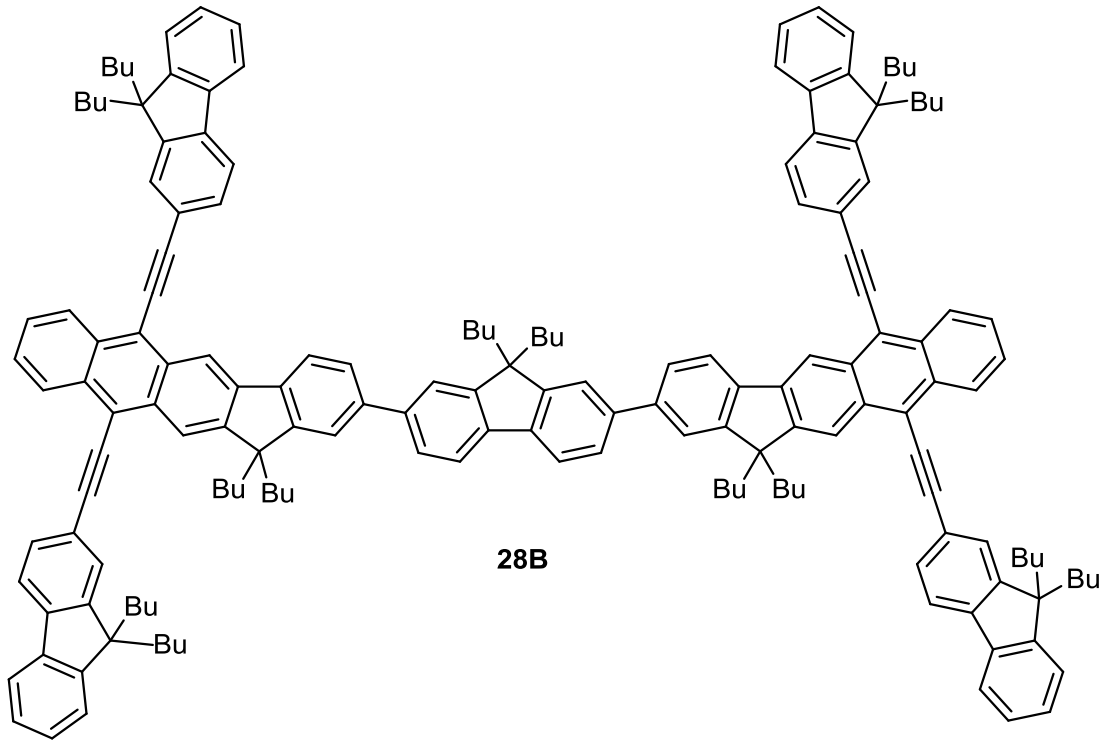
^{13}C NMR(125 MHz, $CDCl_3$, DEPT): δ = 13.86 (6 × CH_3), 23.12 (4 × CH_2), 23.15 (2 × CH_2), 26.17 (4 × CH_2), 26.38 (2 × CH_2), 40.23 (2 × CH_2), 41.39 (4 × CH_2), 54.89 (2 × C_q), 55.34 (C_q), 87.02 (4 × C_q), 102.17 (2 × C_q), 102.40 (2 × C_q), 116.50 (4 × CH), 118.16 (2 × C_q), 118.31 (2 × C_q), 120.12 (2 × CH), 120.19 (2 × CH), 121.30 (2

× CH), 121.50 (2 × CH), 121.64 (2 × CH), 123.64 (2 × C_q), 123.67 (2 × C_q), 126.24 (2 × CH), 126.54 (2 × CH), 126.59 (4 × CH), 127.12 (2 × CH), 127.15 (2 × CH), 128.64 (8 × CH), 131.66 (8 × CH), 131.68 (2 × C_q), 131.93 (2 × C_q), 131.99 (2 × C_q), 132.40 (2 × C_q), 132.50 (2 × C_q), 139.21 (2 × C_q), 140.24 (2 × C_q), 141.23 (2 × C_q), 142.13 (2 × C_q), 150.77 (2 × C_q), 151.91 (2 × C_q), 152.39 (2 × C_q).

3.4.2.2 Oligomer 28B

İlk aşamada kapaklı reaksiyon şişesi içerisinde (25 ml) sırasıyla indenoantrakinon türevi (**22A**, 0.315 g, 0.64 mmol, 2 ekv.), diboranat ester sübstitüe fluoren (33, 0.17 g, 0.32 mmol, 1ekv.), katalizör olarak $PdCl_2$(dppf) metal kompleksi (0.105 g, 0.128 mmol, 0.2 ekv.), tetra-n-bütil amonyumbromit tuzu (0.124 g., 0.384 mmol, 0.6 ekv.) dioksan (50 ml) karıştırıldı. Elde edilen karışım 5 dakika azot gazından geçirildikten sonra 100 °C'lik yağ banyosu içerisinde 24 saat karıştırıldı. 24 saat sonunda oda sıcaklığına getirilen reaksiyon çözeltisi CH_2Cl_2 ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve organik faz ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile tüm çözücüler reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sabit faz olarak flash silika jelin kullanıldığı kolon kromotografisiyle (10:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) saflaştırılarak %65 verim ile oligoindenoantrakinon türevi (**34**) elde edildi.İkinci aşamada azot gazı altında -78 °C sıcaklıkta hazırlanan florenil asetilen (**35** 0.8 g., 2.66 mmol, 14 ekv) çözeltisine, şırınga yardımı ile n-BuLi (1,6M, hekzan çözeltisinde, 2.13 mmol, 11.2 ekv., 1.3 ml) 15 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C'de 30 dakika karıştırıldıktan sonra kanula yardımıyla -78 °C'de azot altında THF (20 ml) içerisinde hazırlanan oligoindenoantrakinon (**34**, 0.293 g., 0.19 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı 0 ^{0}C'de 5 saat karıştırıldıktan sonra yine 0 ^{0}C'de %10'luk NH_4Cl (40 ml) çözeltisi karışıma eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Oda sıcaklığına gelmesi beklenen karışım eter (100 ml) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 ml) ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar kurutuldu ve döner buharlaştırıcı yardımıyla yoğunlaştırılarak ham alkol ara ürünü (**36B**) elde edildi.Elde edilen alkol ara ürünü (**36B**) oda sıcaklığında THF (20 ml) içerisinde çözüldü. Son aşamada bu alkol çözeltisi (**36B**) $SnCl_2.2H_2O$ (0.416 g, 1.9 mmol, 10 ekv.) çözeltisi (THF, 20 ml) üzerine oda sıcaklığında şırınga yardımı ile aktarıldı. Oda sıcaklığında 2 saat gerçekleşen reaksiyon sonucunda elde edilen çözelti önce CH_2Cl_2 ile ekstraksiyona

tabi tutuldu ve organik faz ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile tüm çözücüler reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sabit faz olarak silika jelin kullanıldığı kolon kromotografisiyle (10:1 hekzan/etil asetat çözücü mobil faz) saflaştırılarak %65 verim ile **28B** molekülü elde edildi.



28B

^{1}H-NMR (400 MHz, CDCl3): δ =0.72-0.79 (t, 36 H, 12 × CH_3), 0.84-0.95 (t, 6 H, 2 × CH_3), 1.13-1.25 (m, 28 H, 14 × CH_2), 2.05-2.18 (m, 28 H, 14 × CH_2), 2.19-2.32 (m, 28 H, 14 × CH_2), 7.36-7.39 (d, 4 H, 4 × CH), 7.41-7.42 (t, 4 H, 4 × CH), 7.70-7.72 (dd, 4 H, 4 × CH), 7.74-7.75 (t, 4 H, 4 × CH), 7.77-7.79 (t, 4 H, 4 × CH), 7.82-7.83 (d, 4 H, 4 × CH), 7.84-7.86 (d, 8 H, 8 × CH), 7.88-7.89 (d, 4 H,4 × CH), 8.12 (s, 2 H,2 × CH), 8.14 (s, 4 H,4 × CH), 8.72 (s, H,CH), 8.79-8.80 (d, 4 H,4 × CH), 8.80-8.81 (d, 2 H,2 × CH), 9.08 (s, H,4 CH).

^{13}C NMR(125 MHz, $CDCl_3$, DEPT): δ = 13.8 (8 × CH_3), 13.86 (4 × CH_3), 13.88 (2 × CH_3), 23.10 (8 × CH_2), 23.13 (4 × CH_2), 23.16 (2 × CH_2), 26.01 (8 × CH_2), 26.18 (4 × CH_2), 26.36 (2 × CH_2), 40.24 (8 × CH_2), 40.28 (4 × CH_2), 41.46 (2 × CH_2), 54.90 (2 × C_q), 55.15 (2 × C_q), 55.20 (2 × C_q), 55.35 (C_q), 87.27 (2 × C_q), 87.33 (2 × C_q), 103.60 (2 × C_q), 103.78 (2 × C_q), 116.64 (CH), 118.26 (2 × C_q),

118.38 (2 × C_q), 119.92 (4 × CH), 120.11 (8 × CH), 120.31 (CH), 121.25 (CH), 121.50 (CH), 121.69 (CH), 121.81 (4 × C_q), 122.98 (6 × CH), 125.96 (6 × CH), 126.26 (CH), 126.56 (CH), 126.61 (3 × CH), 126.97 (CH), 127.26 (4× CH), 127.31 (CH), 127.68 (2 × CH), 127.70 (3 × CH), 130.63 (4 × CH), 130.74 (6 × CH), 131.85 (2 × C_q), 131.96 (2 × C_q), 132.53 (2 × C_q), 132.63 (2 × C_q), 139.29 (2 × C_q), 140.25 (2 × C_q), 140.27 (2 × C_q), 140.37 (2 × C_q), 140.42 (2 × C_q), 141.18 (2 × C_q), 141.9 (2 × C_q), 142.13 (2 × C_q), 150.69 (2 × C_q), 151.08 (4 × C_q), 151.09 (4 × C_q), 151.11 (2 × C_q), 151.13 (C_q), 151.92 (C_q), 152.41 (2 × C_q).

KAYNAKLAR

[1]**Portella, G., Poater, J., Bofill, M. J., Alemany, P., ve Sola M.**(2004).Local Aromaticity of [n]Acenes, [n]Phenacenes, and [n]Helicenes,J. Org. Chem, Vol. 70, No. 7, 2005.

[2]**Anthony, J., E.,** (2008).The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 452 – 483

[3]**Kelley, T. W., Baude P. F., Gerlach C., Ender D. E., Muyres D., Haase M.. A.,Vogel D. E. veTheiss S. D.,** (2004). RecentProgress in OrganicElectronics: Materials, Devices, andProcesses, *Chem. Mater*, 16, 4413

[4] **Sheraw C. D.,Zhou L., Huang J. R., Gundlach D. J.,Jackson T. N., Kane M. G., Hill I. G., Hammond M. S., Campi J.,Greening B. K., Francl J. ve West** J., (2002). Organicthin-film transistor-drivenpolymer-dispersedliquidcrystaldisplays on flexiblepolymericsubstrates,*Appl. Phys. Lett.*, 80, 1088

[5] **Zhu Z.,Mason J. T., DieckmannR. ve Malliaras G. G.,**(2002).Humiditysensorsbased on pentacenethin-film transistors,*Appl.Phys. Lett.*, 81, 4643

[6] **Voss D.,** (2000).Cheapandcheerfulcircuits, *Nature*, 407, 442

[7]**Klauk H., Halik M., Zschieschang U., Schmidt G., Radlik W. ve Weber W., J.**(2002). High-mobilitypolymergatedielectricpentacenethin film transistors,*Appl. Phys.*,92, 5259

[8]**Payne M. M.,Parkin S. R., Anthony J. E., Kuo C. VeJackson T. N.,**(2005). Functionalizedhigheracenes: hexaceneandheptacene,*J. Am. Chem. Soc.*, 127, 8028-8029

[9]**Sheraw C. D., Jackson T. N., Eaton D. L.ve Anthony J. E.** (2003). FunctionalizedPentacene Active LayerOrganicThin-Film Transistors, *Adv.Mater.*, 15, 2009

[10] **Swartz C. R.,Parkin S. R., Bullock J. E., Anthony J. E., Mayer A. C. veMalliaras G. G.,**(2005). SynthesisandCharacterization of Electron-DeficientPentacenes,*Org. Lett.*, 7, 3163.

[11] **Cornil J.,Beljonne D., Calbert J. P. ve Bre´das J. L.,** (2001). InterchainInteractions in Organic π-ConjugatedMaterials: Impact on Electronic Structure, Optical Response, andCharge Transport,*Adv. Mater.*, 13, 1053–1067

[12]**Schmidt, R., Göttling, S., Leusser, D., Krause, A. M., Würthner, F.** (2006).Highlysolubleacenes as semiconductorsforthin film transistors,*J. Mater. Chem.*,16, 3708–3714

[13] **Scherf, U., List, E. J. W.**(2002).SemiconductingPolyfluorenes-TowardsReliableStructure–PropertyRelationships, *Adv Mater*, 14, 477–487.

[14] **Chen, P.,Yang, G., Liu, T., Li, T., Wang, M., Huang, W.,**(2006). Optimization of opto-electronicpropertyanddeviceefficiency of polyfluorenesbytuningstructureandmorphology, *PolymInt.*, 55, 473–490.

[15] **Grimsdale, A. C.,Mullen, K., Macromol,**(2007). OligomersandPolymersBased on BridgedPhenylenes as Electronic Materials, *Rapid Commun.*, 28, 1676–1702.

[16] **Chen, R.-F.,Zheng, C., Fan, Q.-L., Huang, W. J.,** (2007). Structural, electronic, andopticalproperties of 9-heterofluorenes: A quantumchemicalstudy, *Comput.Chem.*, 28, 2091–2101.

[17] **Jansson, E.,Jha, P. C., Agren, H.,**(2007). Chainlengthdependence of singletandtripletexcitedstates of oligofluorenes: A densityfunctionalstudyOriginalResearchArticle,*ChemPhys*, 336, 91–98.

[18] **Klaerner, G., Miller, R. D.,** (1998). PolyfluoreneDerivatives: EffectiveConjugationLengthsfromWell-DefinedOligomers,*Macromolecules*,31, 2007–2009.

[19] **Ane'niam, R.,Mulatier, J.-C., Andraud, C., Ste'-phan, O., Vial, J.-C.,**(2002). Monodispersefluoreneoligomersexhibitingstrongdipolarcouplinginteractions, *ChemCommun*, 1608–1609.

[20] **Abbel R.,Schenning A. P. H. J., Meijer E. W**., (2009).Fluorene-BasedMaterialsandTheirSupramolecularProperties, *Journal of PolymerScience*,HIGHLIGHT 4233.

[21] a) **Okamato, T.,Qu, F., Mayer, A., C., Parmer, J., E., McGehee, M., D., Bao Z.,** (2008). SynthesisandCharacterization of Pentacene−andAnthradithiophene−FluoreneConjugatedCopolymersSynthesizedby Suzuki Reactions, *Macromolecules*, 41, 6977. b) **Okamato, T.,Bao, Z.,**(2007). Synthesis of Solution-SolublePentacene-ContainingConjugatedCopolymers, *J. Am. Chem. Soc.*,129, 10308.

[22] Palladium-Catalysed Cross Couplinngs in OrganicSynthesis, (2010). Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/advanced-chemistryprize2010.pdf

[23] **Mukkanti, A., Periasamy, M.,** (2004). Methods of Synthesis of Cyclobutenediones, *Arkivoc*, 2005, 48-77.

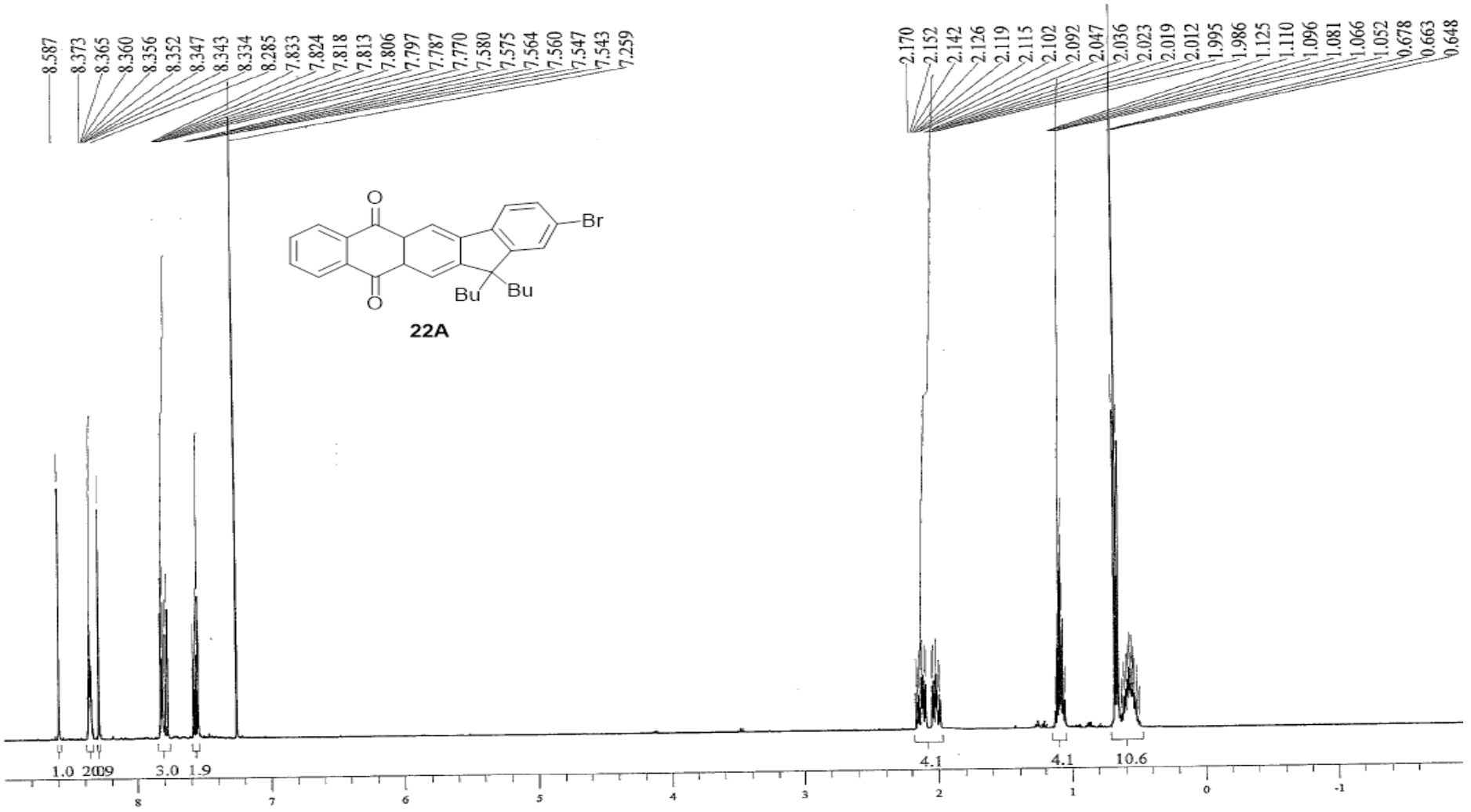
[24] **South, S.,M., Liebeskind, L.,S.,** (1982). Practical Multigram Syntheses of Benzocyclobutenediones, *J. Org. Chem.*, 47, 3815-3821

EKLER

A1. (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7): ^{1}H NMR Spektrumları

A 1. (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14):^{13}C NMR Spektrumları

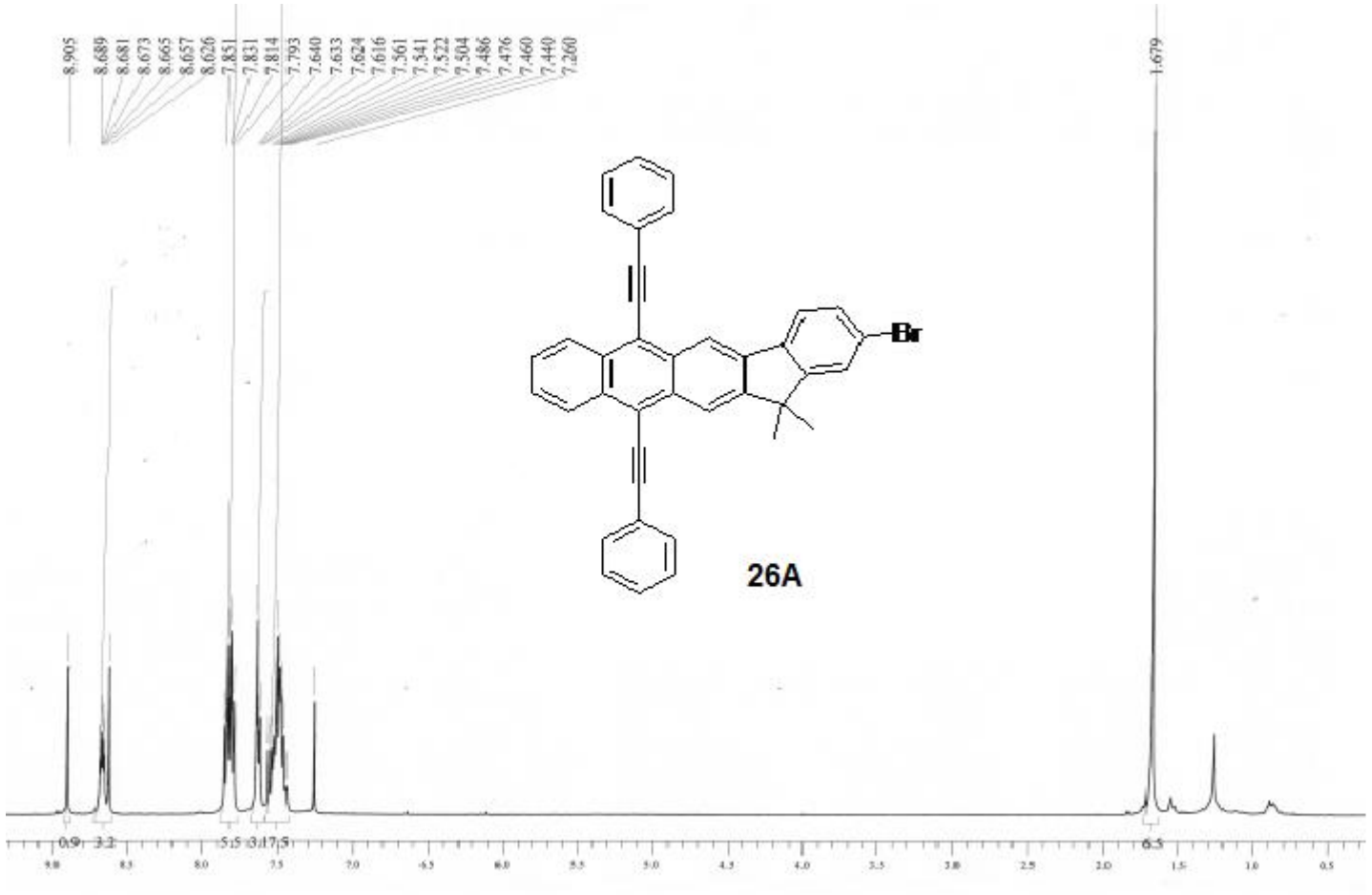
A 1. (15, 16, 17, 18, 19, 20, 21):DEPT NMR Spektrumları



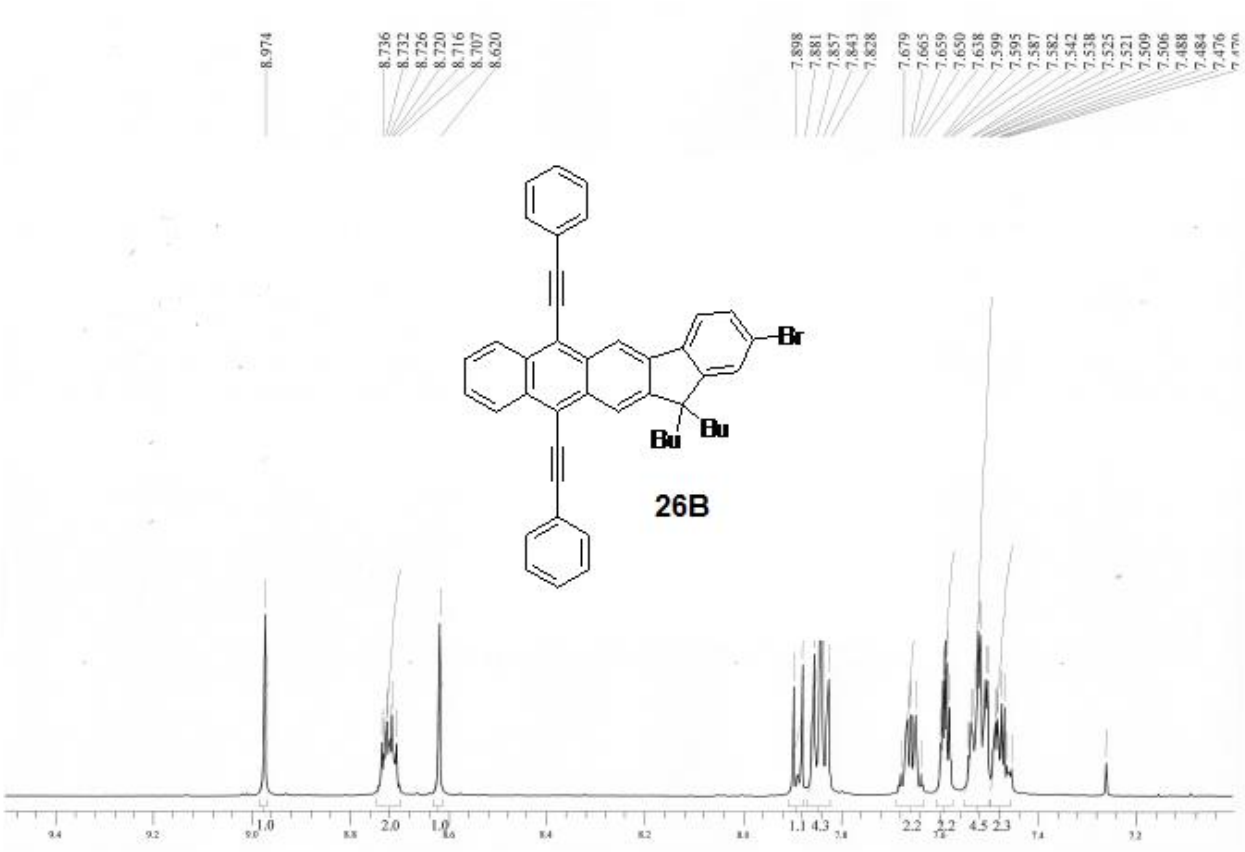
Şekil A.1: 2-Bromo-13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (22A) ^{1}H NMR spektrumu



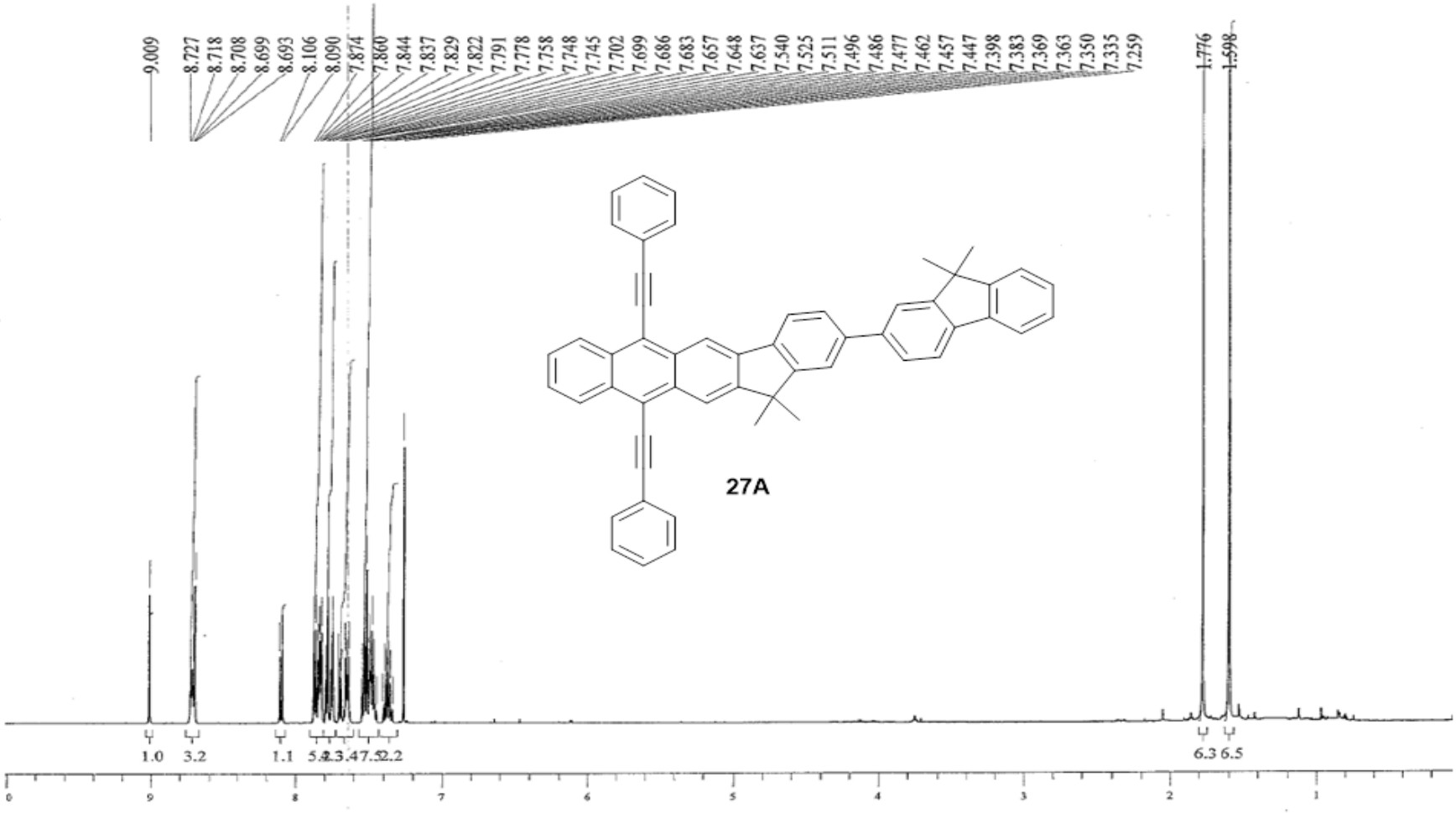
Şekil A.2:2-Bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6-11-dion (**22B**)^{1}H NMR sppektrumu



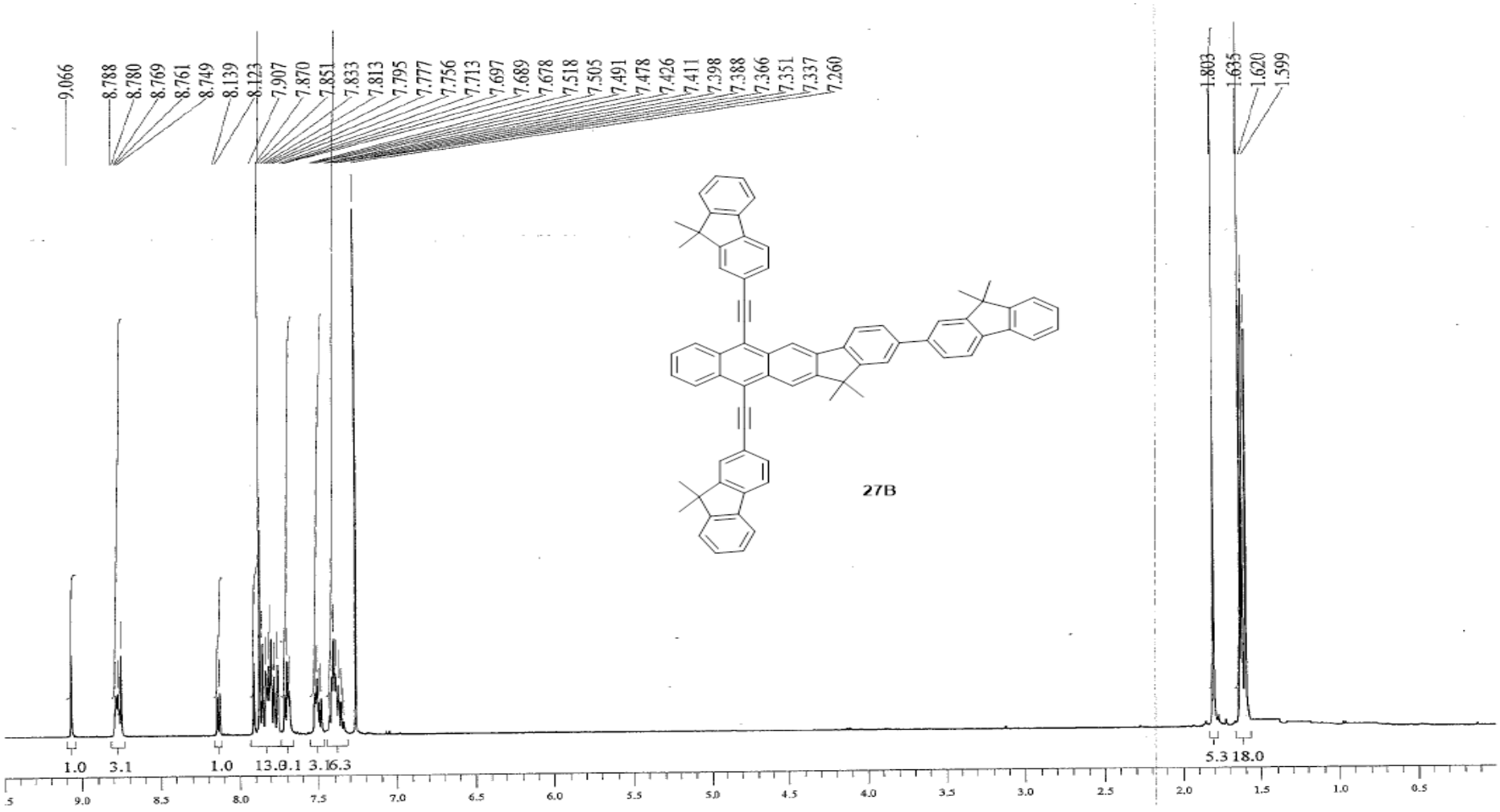
Şekil A.3: 2-bromo-13,13-dimetil-6,11-bis(feniletinil)-13H-indeno[2,1-b]antrasen (**26A**) ^{1}H MNR spektrumu



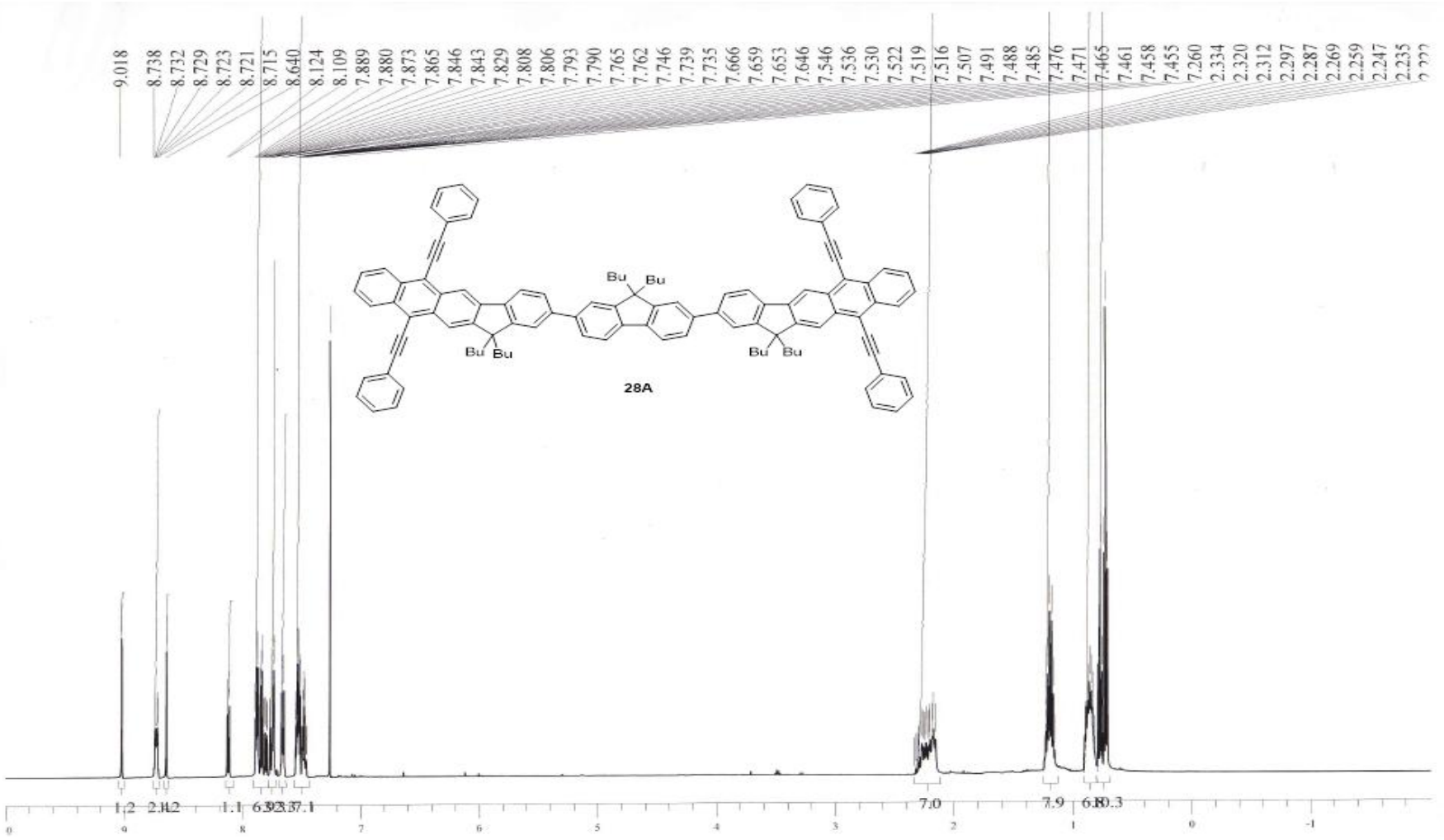
Şekil A.4: 2-Bromo-13,13-dibütil-6,11-bis(feniletinil)-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen (**26B**) ^{1}H NMR spektrumu



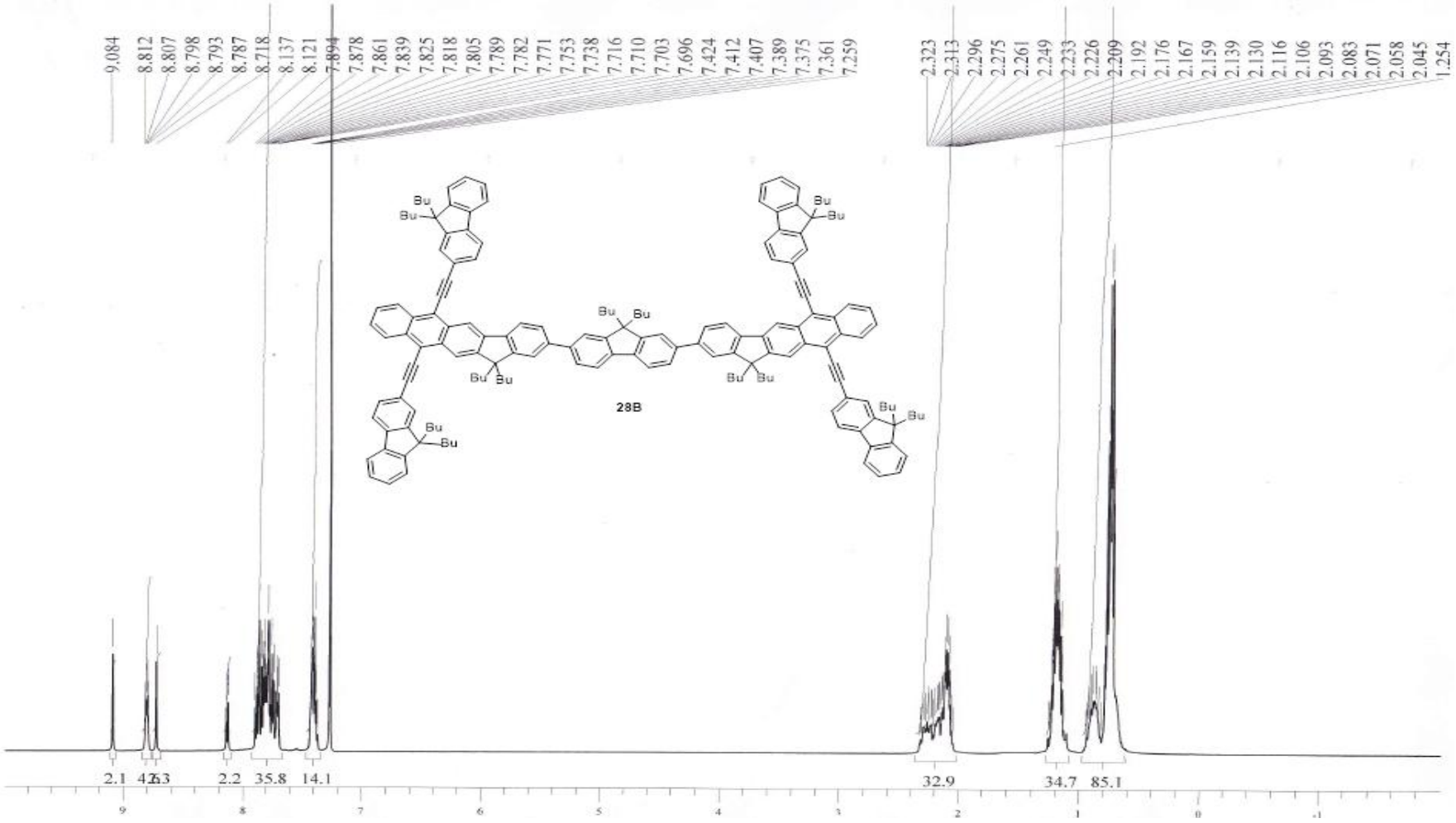
Şekil A.4: Oligomer **27A** ^{1}H NMR spektrumu



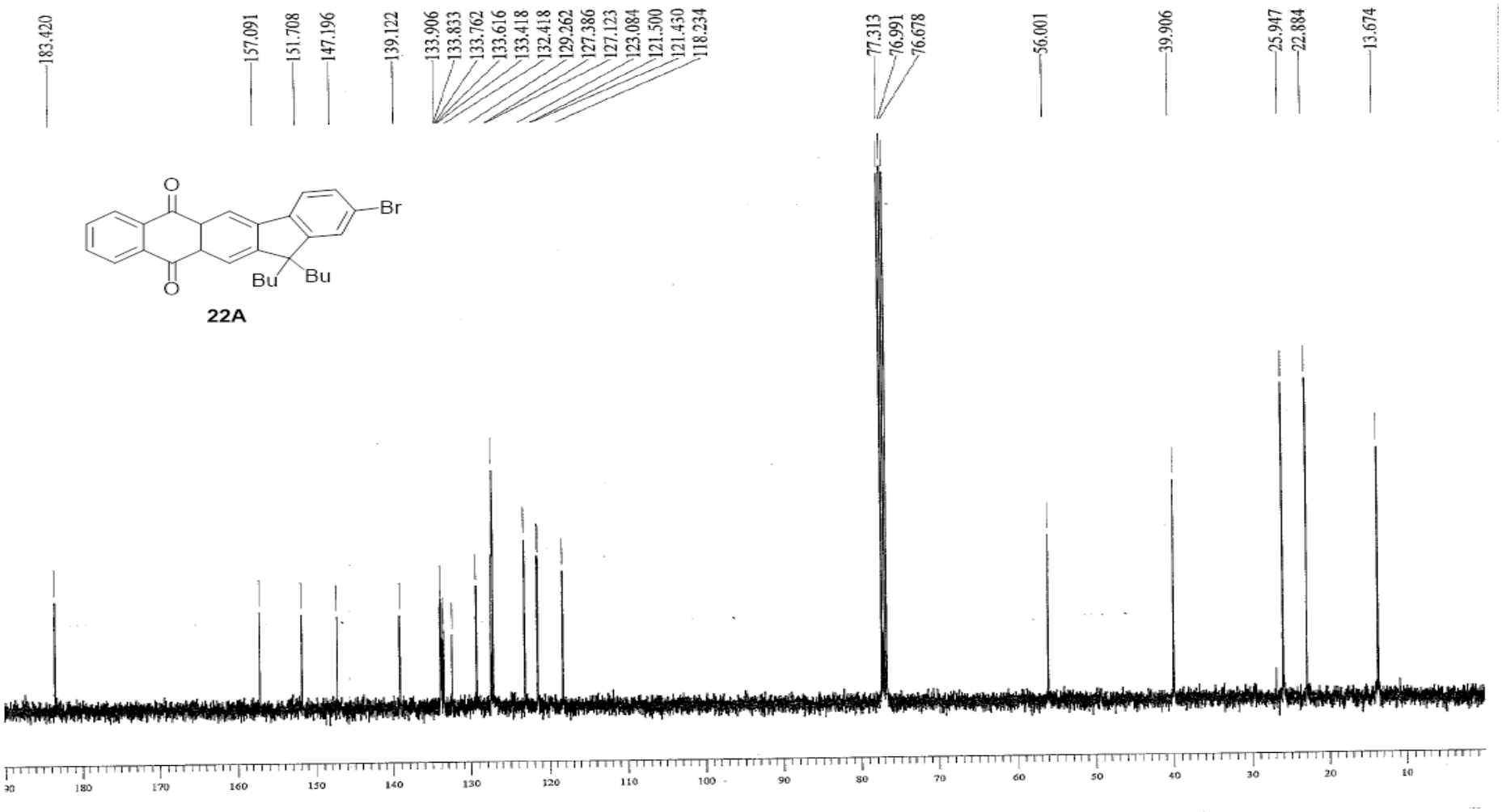
Şekil A.5: Oligomer **27B** ^{1}H NMR spektrumu



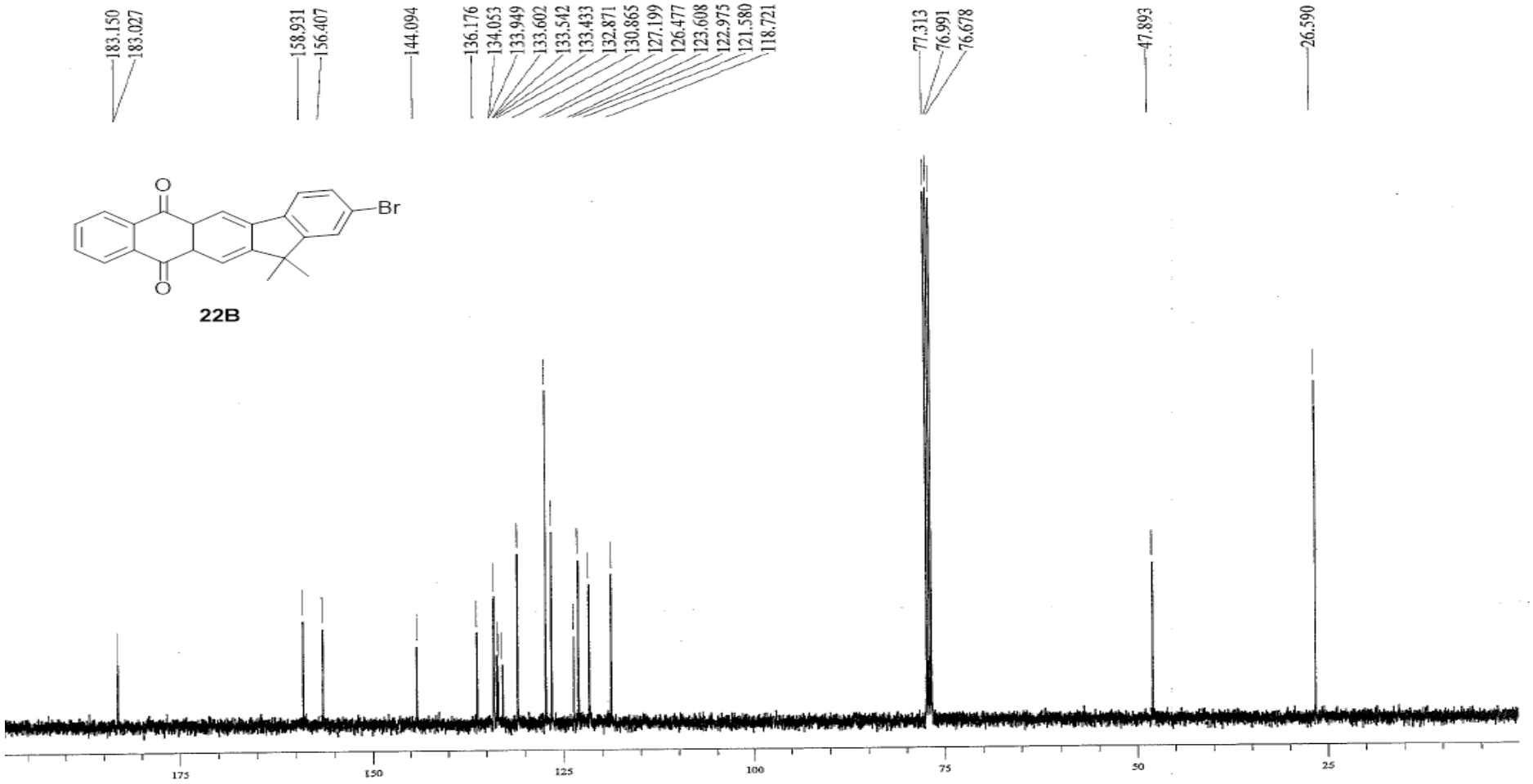
Şekil A.6: Oligomer **28A** ^{1}H NMR spektrumu



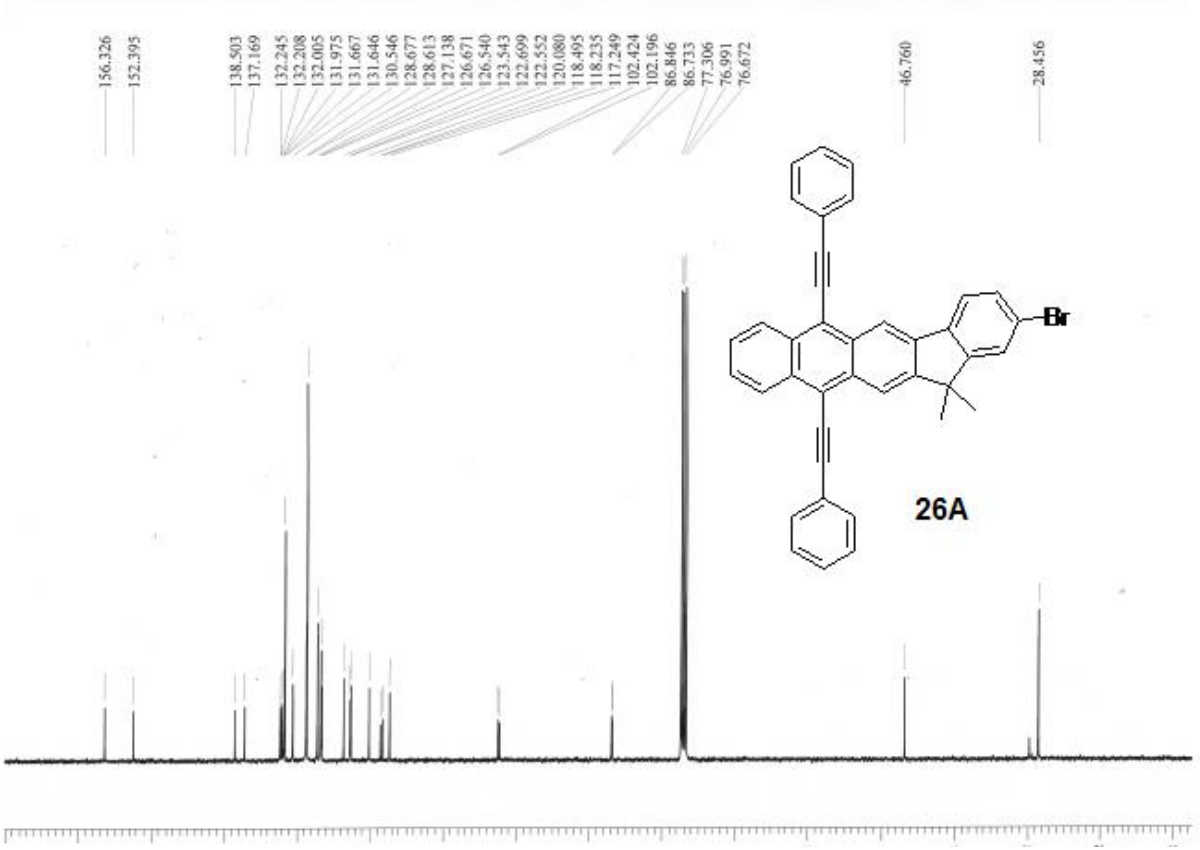
Şekil A.7: Oligomer **28B** ^{1}H NMR spektrumu



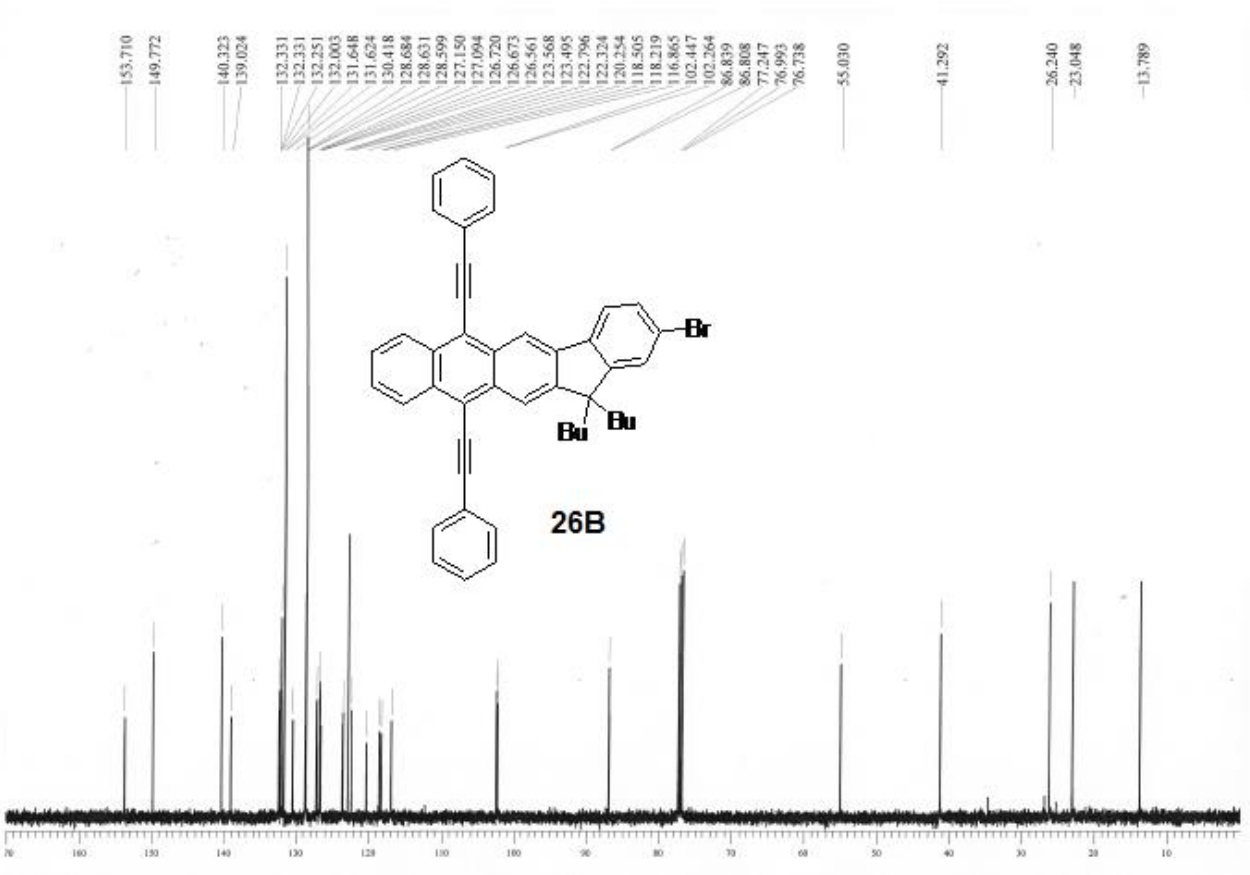
Şekil A.8:2-Bromo-13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**22A**)^{13}C NMR spektrumu



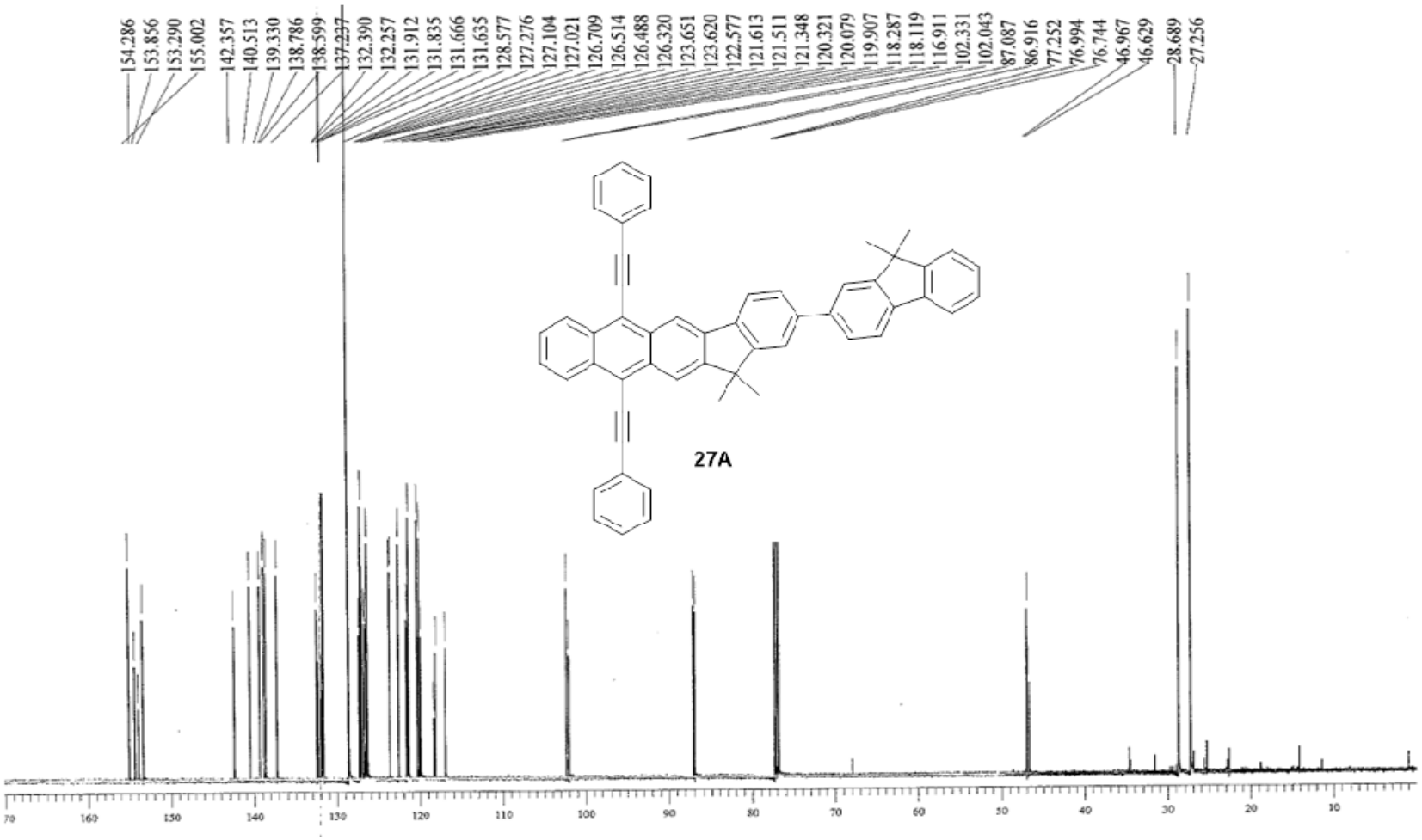
Şekil A.9.: 2-Bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6-11-dion (**22B**)^{13}C NMR spektrumu



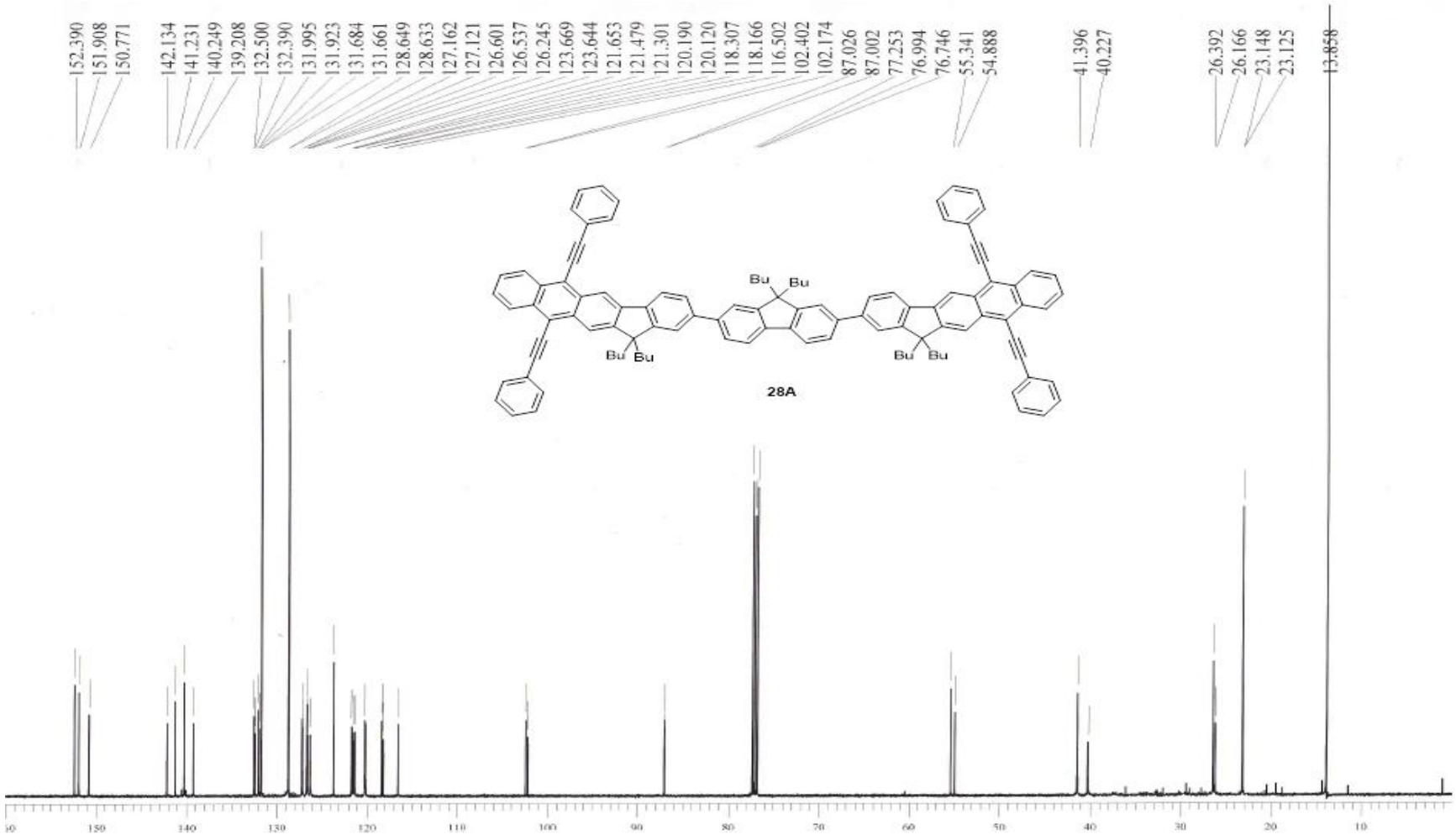
Şekil A.10: 2-bromo-13,13-dimetil-6,11-bis(feniletinil)-13H-indeno[2,1-b]antrasen (**26A**) ^{13}C NMR spektrumu



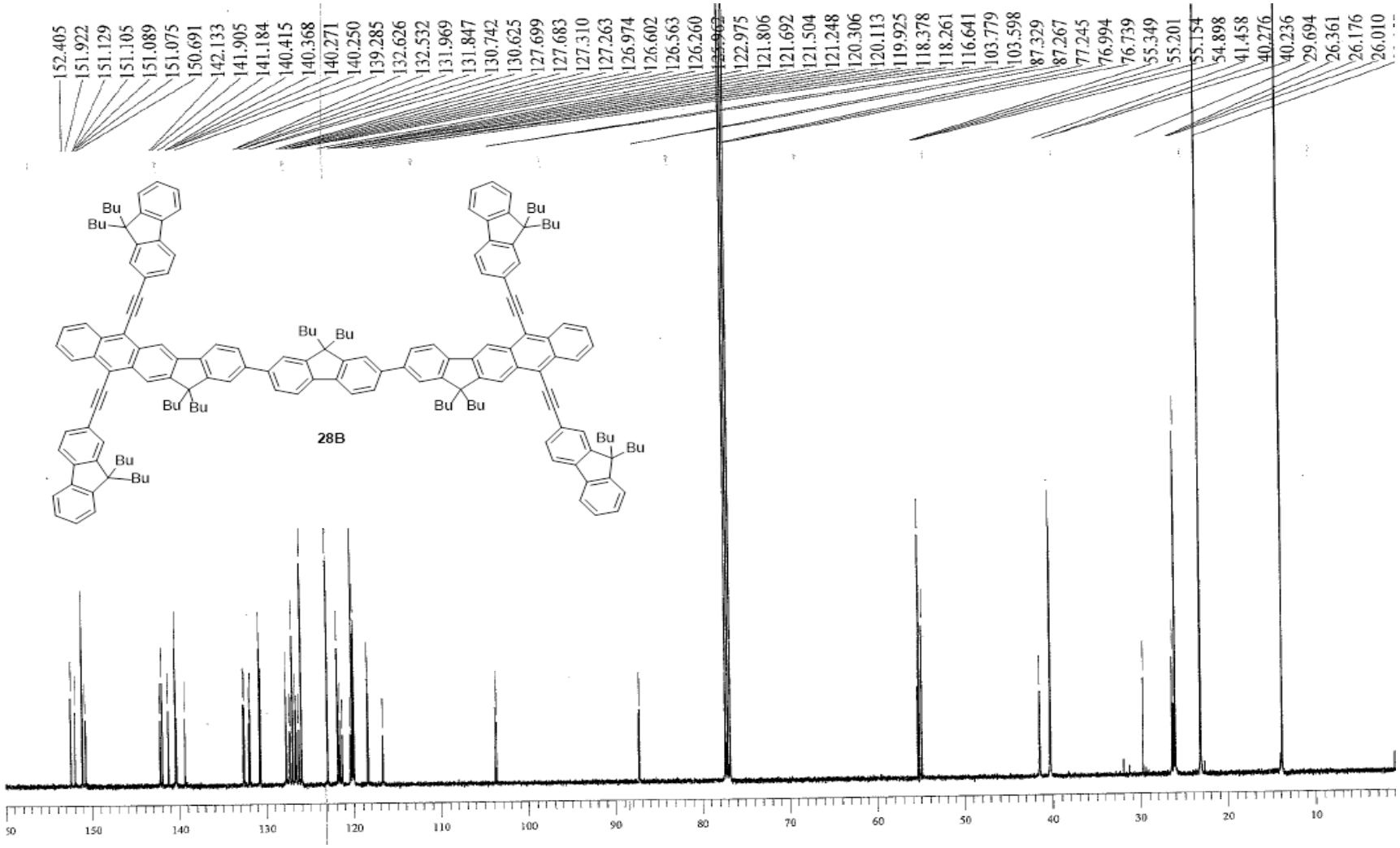
Şekil A.11: 2-bromo-13,13-dibütil-6,11-bis(feniletinil)-13H-indeno[2,1-b]antrasen (**26B**) ^{13}C NMR spektrumu



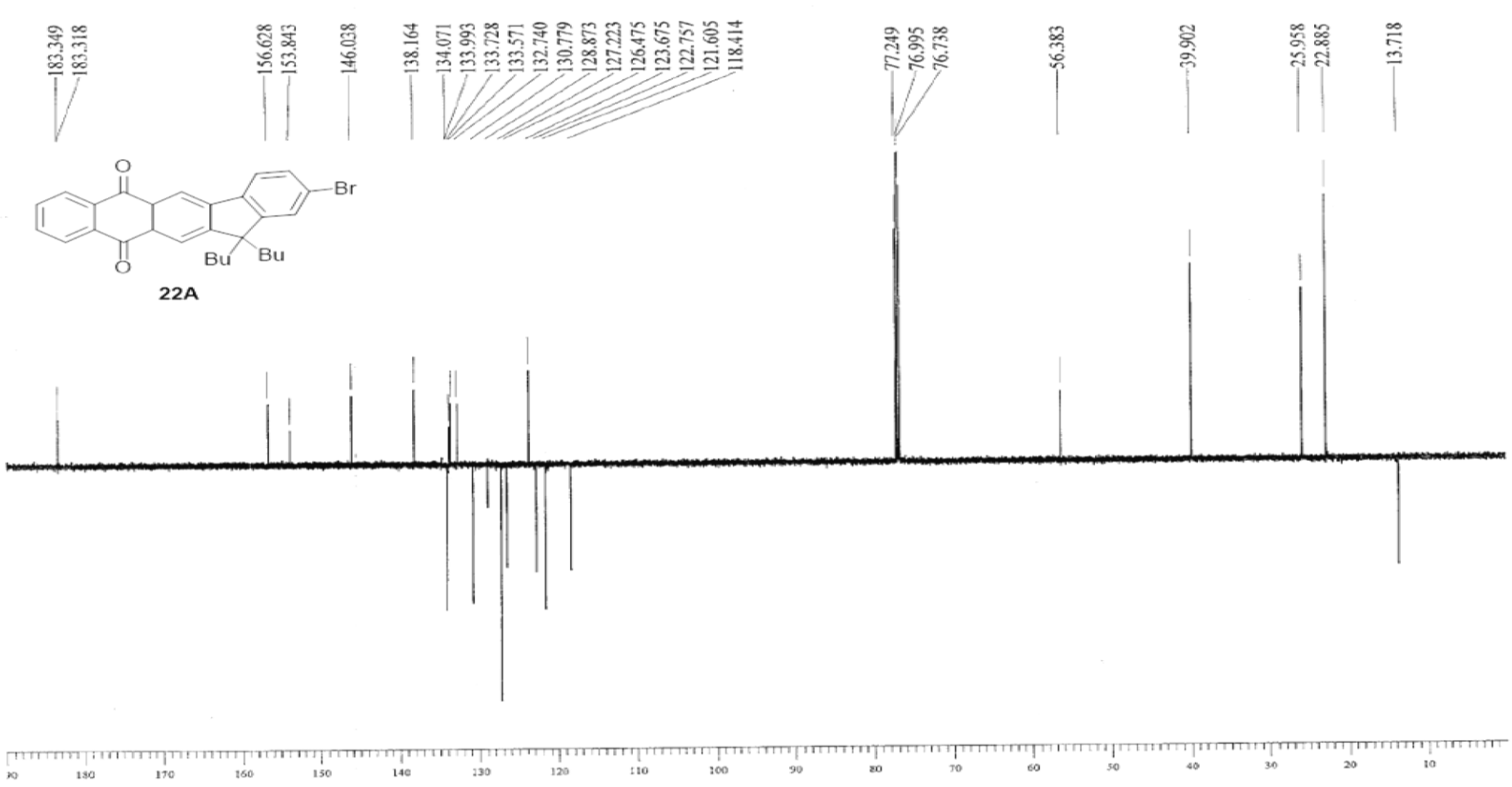
Şekil A.12: Oligomer **27A** ^{13}C NMR spektrumu



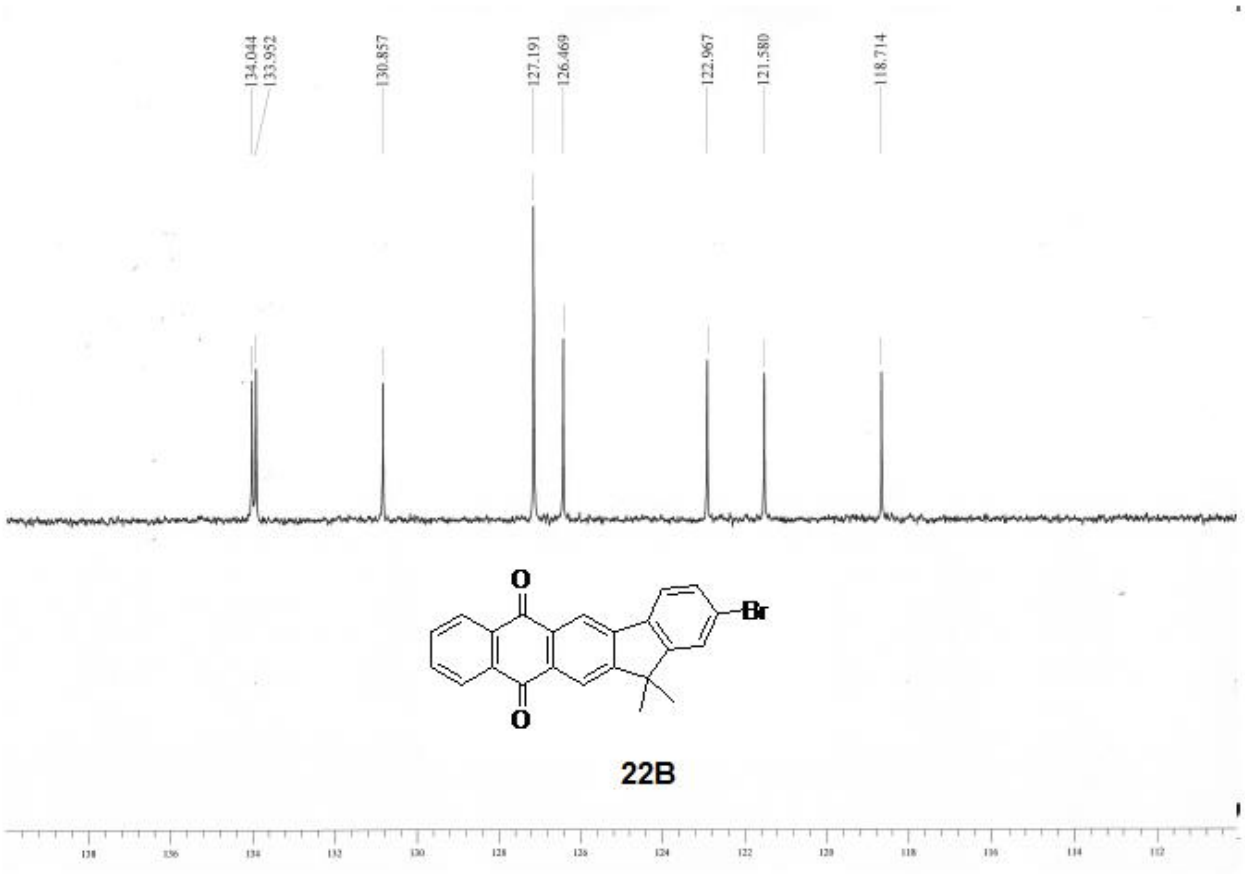
Şekil A.13: Oligomer **28A** ^{13}C NMR spektrumu



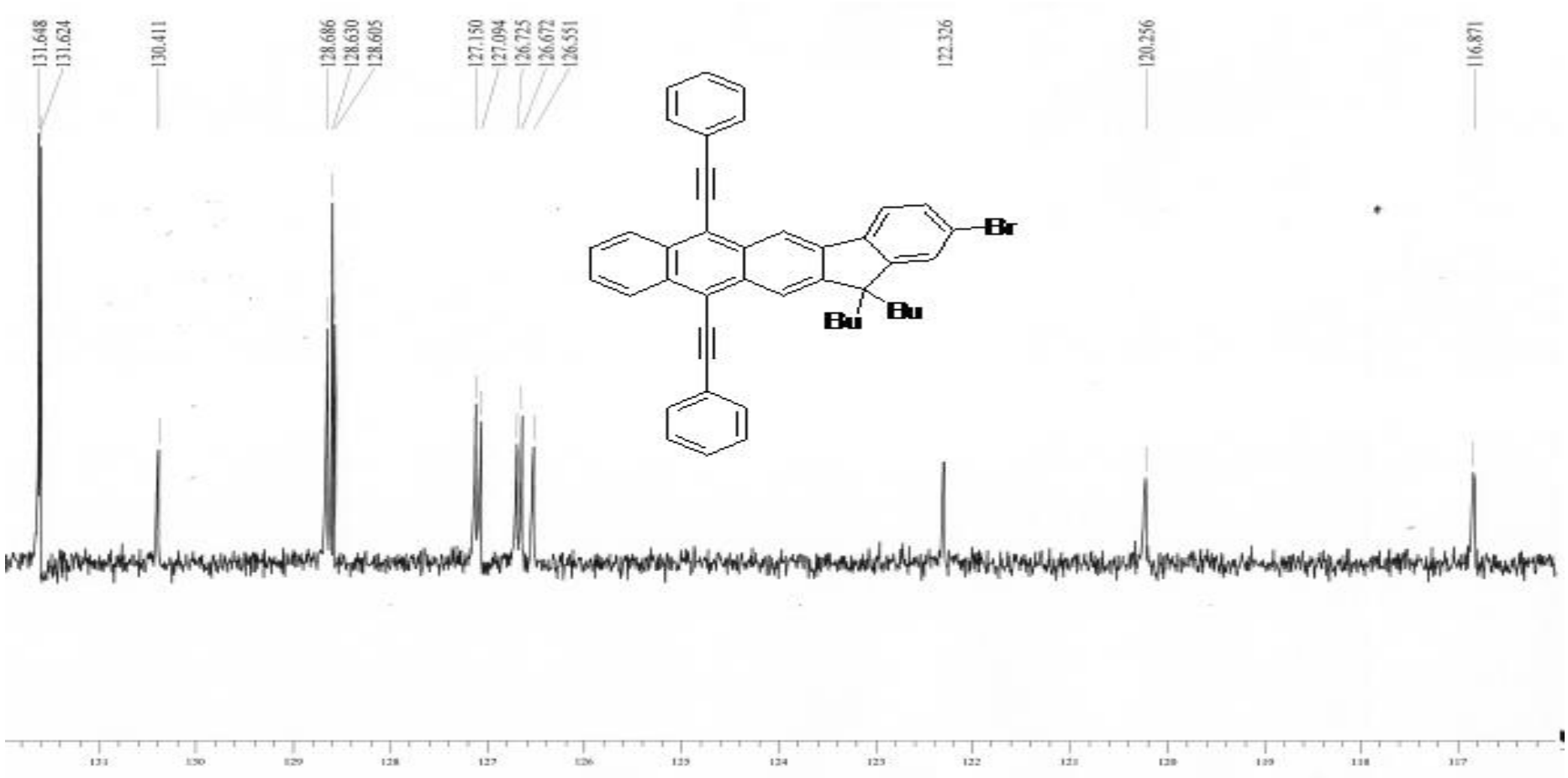
Şekil A.14: Oligomer **28b** ^{13}C NMR spektrumu



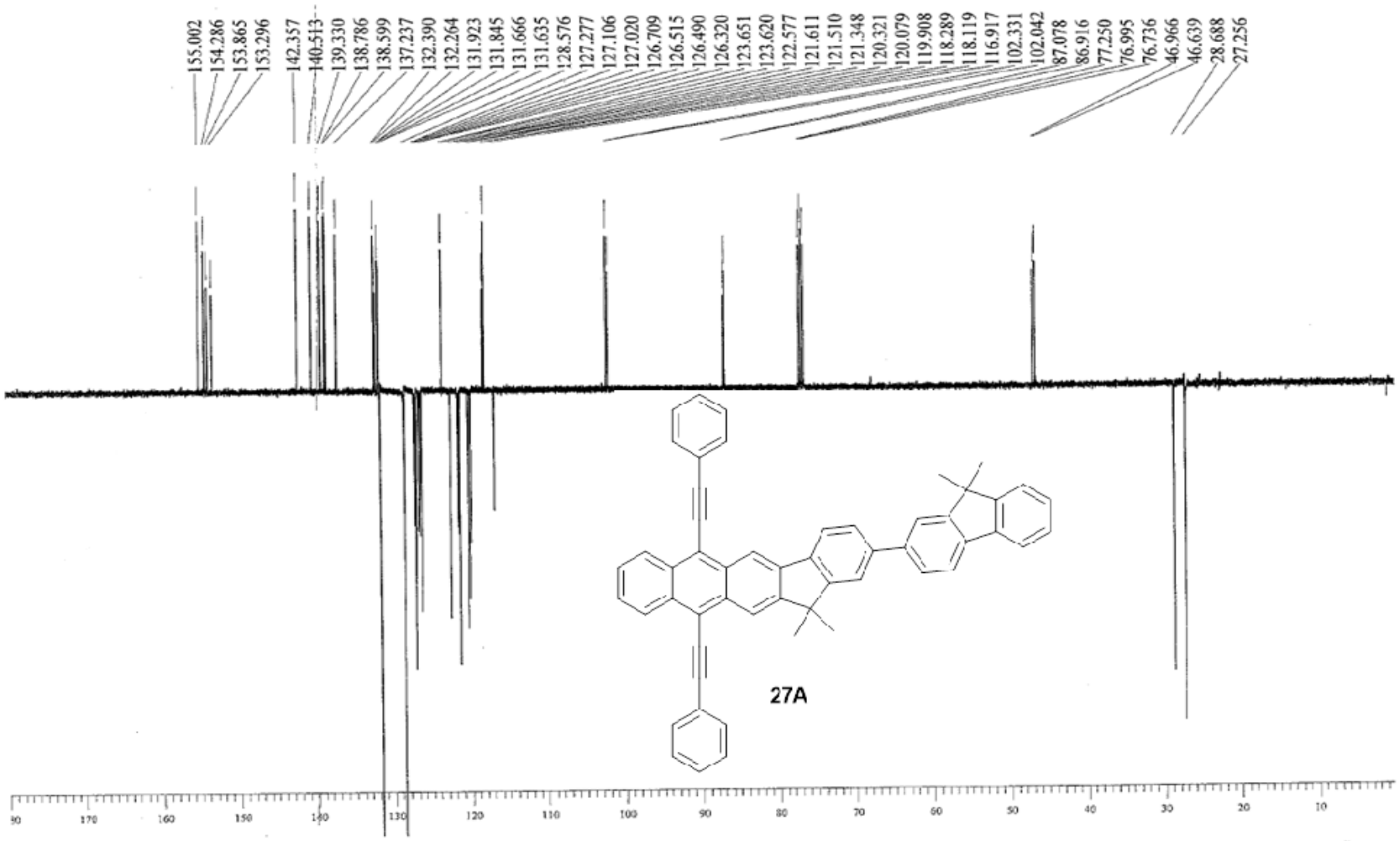
Şekil A.15: 2-Bromo-13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**22A**) DEPT NMR spektrumu



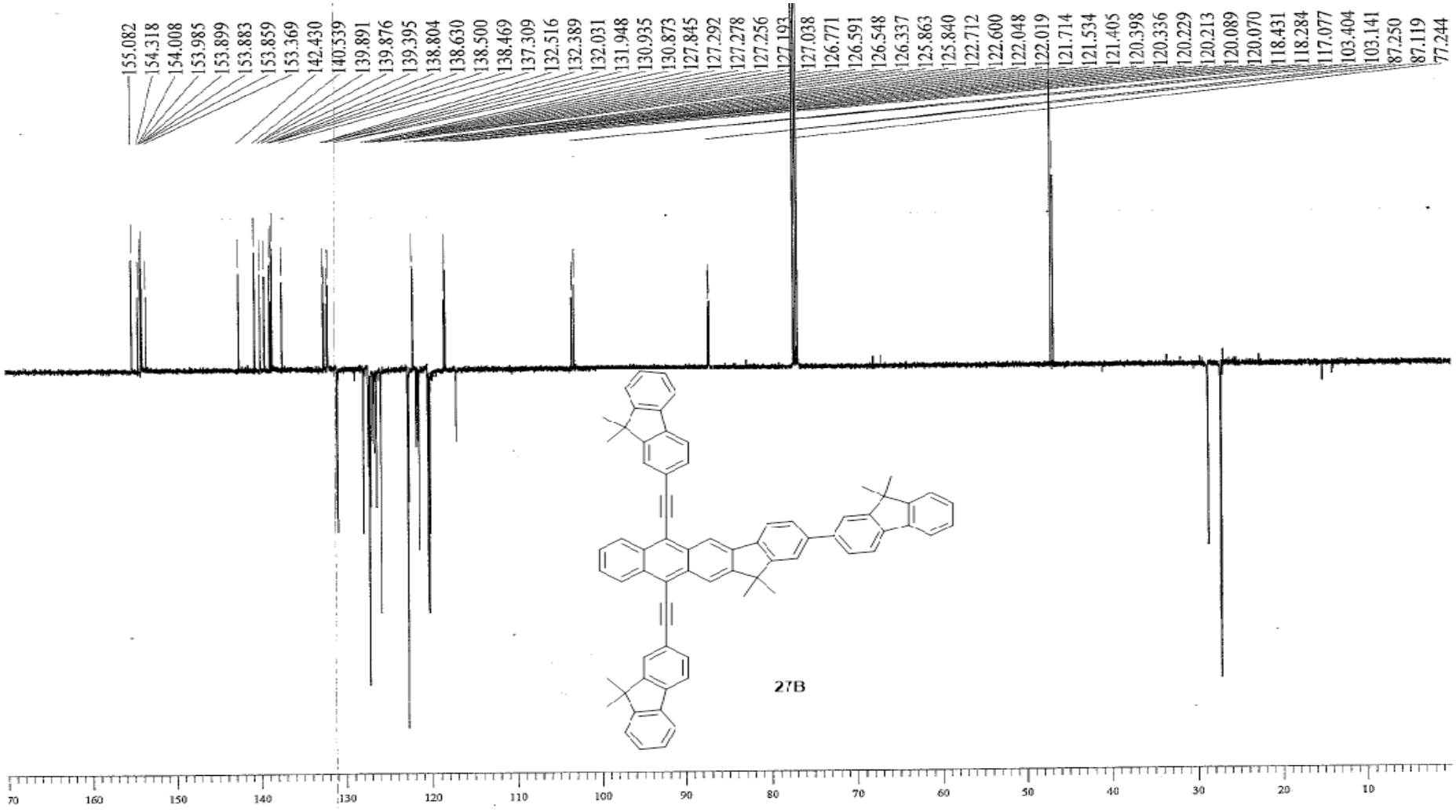
Şekil A.16: 2-Bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6-11-dion (**22B**) DEPT NMR spektrumu



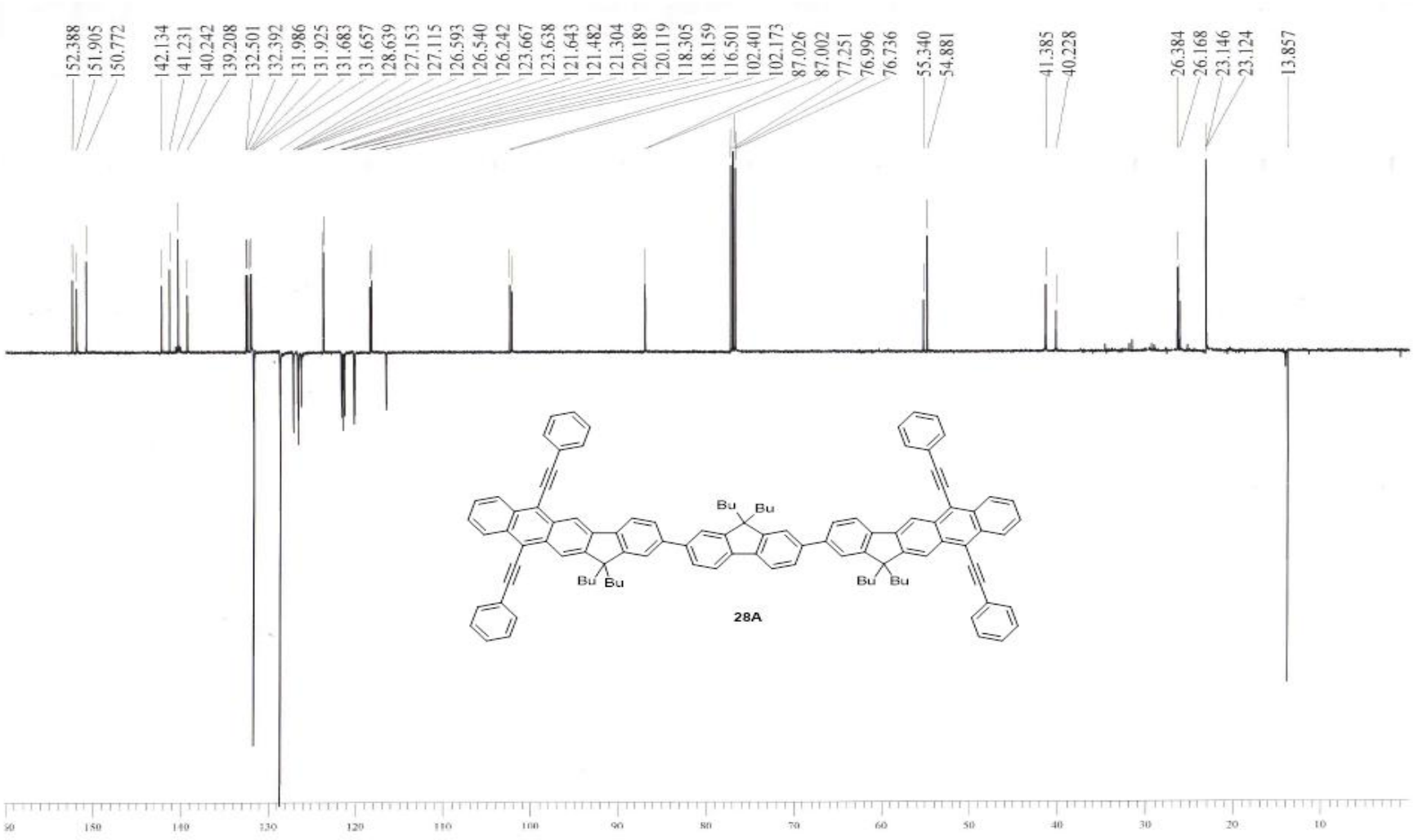
Şekil A.17: 2-bromo-13,13-dibütil-6,11-bis(feniletinil)-13H-indeno[2,1-b]antrasen (**26B**) DEPT NMR spektrumu



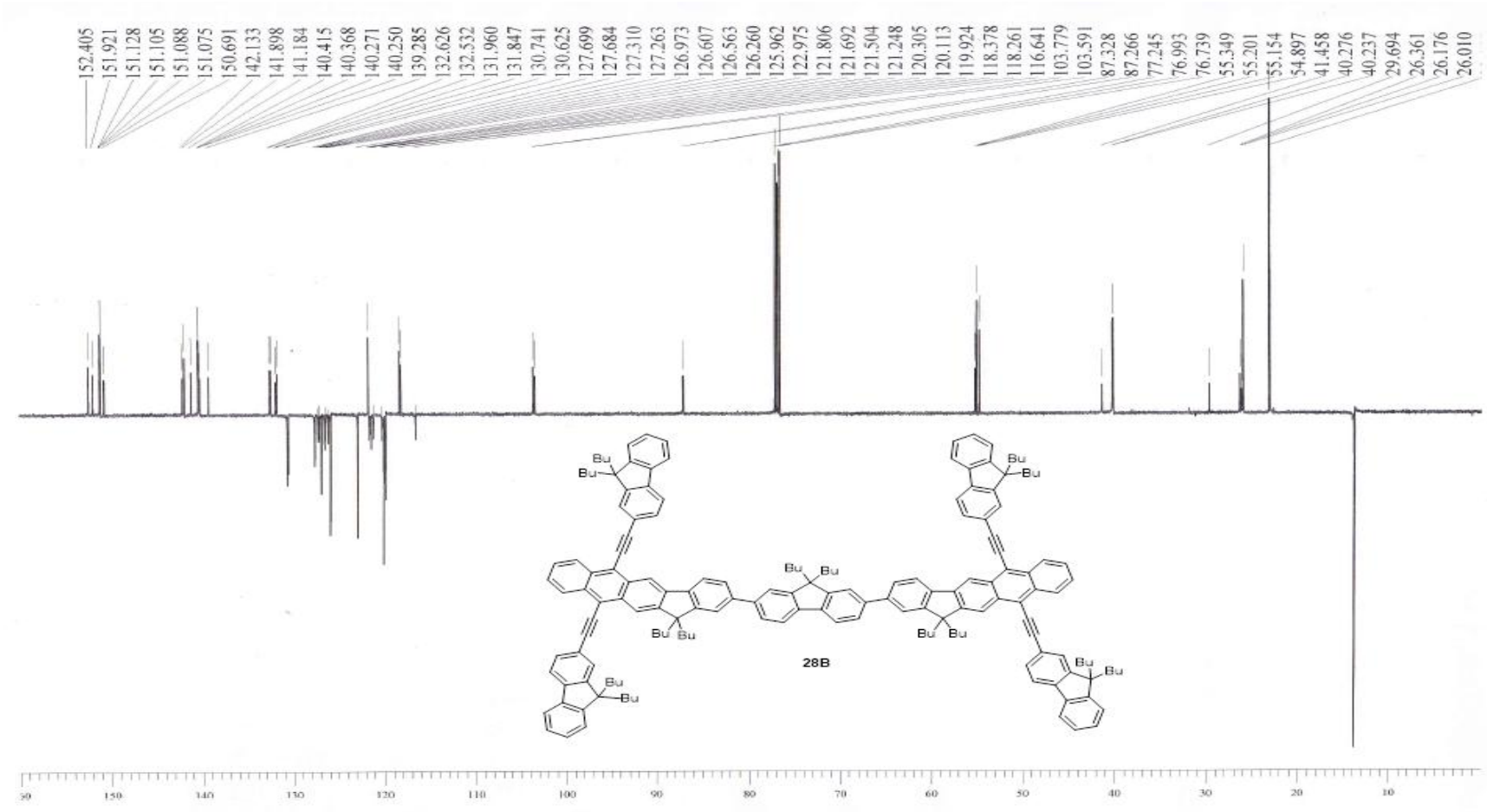
Şekil A.18: Oligomer **27A**DEPT NMR spektrumu



Şekil A.19: Oligomer **27B** DEPT NMR spektrumu



Şekil A.20: Oligomer **28A**DEPT NMR spektrumu



Şekil A.21: Oligomer **28B** DEPT NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: NURGÜL AKCEBE

Doğum Yeri veTarihi: İSTANBUL-1987

E-Posta: nurgulakcebe@gmail.com

Lisans: OrtaDoğuTeknikÜniversitesi