



**KUMARİN İÇEREN YÜKSEK FLORESANSA SAHİP 3,5-DİSÜBSTİTÜE-
2,6-DİSİYANOANİLİN TÜREVLERİNİN MİKRODALGA IŞIMASI
TEKNİĞİ KULLANARAK TEK BASAMAKTA SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL
VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Vildan KORKMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2017

Vildan KORKMAZ tarafından hazırlanan “KUMARİN İÇEREN YÜKSEK FLORESANSA SAHİP 3,5-DİSÜBSTİTÜE-2,6-DİSİYANOANİLİN TÜREVLERİNİN MİKRODALGA İŞİMASI TEKNİĞİ KULLANARAK TEK BASAMAKTA SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

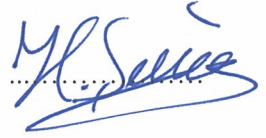
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan: Prof. Dr. Hülya ŞENÖZ

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Prof. Dr. Aliye ALAYLI ALTUNDAŞ

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 17/02/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Vildan KORKMAZ

17/02/2017

KUMARİN İÇEREN YÜKSEK FLORESANSA SAHİP 3,5-DİSÜBSTİTÜE-2,6-DİSİYANOANİLİN TÜREVLERİNİN MİKRODALGA IŞIMASI TEKNİĞİ (MDI) KULLANARAK TEK BASAMAKTA SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Vildan KORKMAZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2017

ÖZET

Tez kapsamında kumarin içeren yüksek floresans özelliğine sahip bir seri yeni simetrik/asimetrik 3,5-diaril/heteroaril-2,6-disiyanoanilin türevlerinin sentezi geleneksel ve mikro dalga ışıması (MDI) yöntemleriyle yapılarak en uygun koşullar ve yöntem belirlendi. Çözücüsüz ortamda ve 300 Watt'da 2 dakikada gerçekleştirilen MDI yönteminin geleneksel yöntemle göre daha avantajlı olduğu ortaya koyuldu. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C NMR ve kütle spektrometresi yöntemleriyle aydınlatıldı. Elde edilen bileşiklerin UV-görünür bölge (UV-GB) absorpsiyon/emisyon spektrumları ve kuantum verimleri DMSO içinde belirlendi. Ayrıca, bileşiklerin ısısal kararlılıklarını belirlemek için Termal Gravimetrik Analizleri (TGA) yapıldı. Optik ve termal veriler, bileşiklerin mükemmel fotofiziksel ve yüksek ısısal kararlılığa sahip olduklarını göstermiştir.

Bilim Kodu : 20114
Anahtar Kelimeler : 2,6-Disiyanoanilinler, Kumarin temelli 3,5-disübstitüe-2,6-disiyanoanilinler, mikro dalga ışıması (MDI), tek basamakta sentez, fotofiziksel özellikler, floresans organik molekül, TGA.
Sayfa Adedi : 91
Danışman : Doç. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

THE SYNTHESIS IN ONE-POT OF HIGHLY FLUORESCENT COUMARIN-
CONTAINING 3,5-DISUBSTITUTED-2,6-DICYANOANILINE DERIVATIVES
UNDER MICROWAVE IRRADIATION AND INVESTIGATION OF
PHOTOPHYSICAL AND THERMAL PROPERTIES OF
(M. SC. THESIS)

Vildan KORKMAZ

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
February 2017

ABSTRACT

In the thesis, a series of novel symmetric/asymmetric 3,5-diaryl/heteroaryl-2,6-dicyanoaniline derivatives with high fluorescence properties including coumarine were synthesized by conventional and microwave radiation (MDI) methods. It has been demonstrated that the MDI method performed in a solvent free environment and at 300 Watt in 2 min is more advantageous than the conventional method. The structures of all synthesized compounds were clarified by ^1H -NMR, ^{13}C NMR and mass spectrometry methods. Absorption/emission spectra and quantum yields of UV-visible region (UV-GB) of the synthesized compounds were determined in DMSO. In addition, Thermal Gravimetric Analysis (TGA) were performed to determine the thermal stability of the compounds. Optical and thermal datas have shown that compounds have excellent photophysical and high thermal stability.

Science Code : 20114

Key Words : 2,6-dicyanoanilins, coumarine based 3,5-disubstitue-2,6-dicyanoanilins, microwave radiation (MDI), one-pot synthesis, photophysical properties, fluorescence organic molcul, TGA.

Page Number : 91

Supervisor : Assoc. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaların yürütülmesi boyunca benden yardımını, ilgisini, anlayışını, tecrübesini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevgili ve saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Zeynel Seferoğlu'na saygı ve sevgilerimi sunuyorum ve herşey için binlerce kez teşekkür ediyorum.

Ergin Yalçın, Banu Babür ve Burcu Aydın'ın içten sevgileri ve ilgileri için teşekkür ediyorum.

Laboratuvar arkadaşlarım olan Tuğçe, Halil, Yasmina, Yasemin, Ufuk ve Ömer'e yanımda destek oldukları için teşekkür ediyorum.

Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü hocalarıma her daim yardımcı oldukları için teşekkür ediyorum.

Benden asla manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan ve bu tezi bitirmem gerektiği konusunda telkinleriyle sürekli konuşan arkadaşlarım Sebahat, Sevgi, Tuğba, Duygu, Gökçe, Filiz, Ecem, Yekbun, Mükrima, Sevi ve daha birçoğuna çok teşekkür ediyorum.

Ve tabi ki son olarak aileme sonsuz teşekkürümü sunuyorum. Her zaman bana inanan, yanımda olan ve asla vazgeçmeyen ailem... Sizleri çok seviyorum ve çok teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. 3,5-Disübstitüe-2,6-Disiyanoanilin Bileşikleri	3
2.2. Kumarin ve Türevlerinin Genel Sentez Yöntemleri ve Genel Özellikleri.....	10
2.3. Mikrodalga Tekniğinin Temel Prensipleri.....	11
2.4. Çalışmanın Amacı.....	13
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....	15
3.1. Araç ve Gereçler	15
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	15
3.1.2. Kullanılan cihazlar	15
3.2. Yöntem.....	15
4. DENEYSEL KISIM	19
4.1. 3-Asetilkumarin türevlerinin (1a-d) geleneksel ve MDI tekniği ile eldesi	19
4.1.1. Geleneksel yöntem ile sentezi.....	19
4.1.2. Mikrodalga yöntemi ile sentezi.....	19
4.1.3. 3-Asetil-7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (1a)	19

	Sayfa
4.1.4. 2-Asetil-3 <i>H</i> -benzo[f]kromen-3-on (1b).....	20
4.1.5. 3-Asetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on (1c).....	20
4.1.6. 3-Asetil-8-metoksi-2 <i>H</i> -kromen-2-on (1d)	20
4.2. 3a-d Kodlu bileşiklerin sentez yöntemleri	21
4.2.1. Geleneksel yöntem ile sentezi	21
4.2.2. Mikro dalga ışıması (MDI) yöntemi ile sentezi	21
4.2.3. (1-(7-(Dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)etiliden)malononitril'in sentezi (2a)	21
4.2.4. 2-(1-(3-Okso-3 <i>H</i> -benzo[f]kromen-2-il)etilidene)malononitril (2b).....	22
4.2.5. 2-(1-(2-Okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)etilidene)malononitril (2c)	22
4.2.6. 2-(1-(8-Metoksi-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)etilidene)malononitril (2d) ...	22
4.3. 3-(7-Dietilamino)kumarinil-5-aril/alkil/heteroaril-2,6-disiyanoanilin bileşiklerinin sentezi	23
4.3.1. Geleneksel yöntem ile sentezi	23
4.3.2. Mikro dalga ışıması (MDI) yöntemi ile sentezi	23
4.3.3. Reflüks yöntemi ile sentezi	23
4.3.4. 2-Amino-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)-6-(tiyofen-2-il)isofталonitril (3a)	23
4.3.5. 2-Amino-4-(3-okso-3 <i>H</i> -benzo[f]kromen-2-il)-6-(tiyofen-2-il)isofталonitril (3b).....	24
4.3.6. 2-Amino-4-(2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)-6-(tiyofen-2-il)isofталonitril (3c)	24
4.3.7. 2-Amino-4-(8-metoksi-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)-6-(tiyofen-2-il)isofталonitril (3d).....	25
4.3.8. 2-Amino-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)-6-(furan-2-il)isofталonitril (4a)	25
4.3.9. 3-Amino-5-(7-(dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (5a)	26
4.3.10. 3-Amino-5-(7-(dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)-4'-metoksi-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (6a)	26

Sayfa

4.3.11. 3-Amino-4'-kloro-5-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (7a)	27
4.3.12. 3'-Amino-2'-4'-disiyano-5'-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-[1,1'-bifenil]-4-karboksilik asit (8a)	27
4.3.13. 3-Amino-5-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-4'-nitro-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (9a)	28
4.3.14. 2-Amino-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-6-(piridin-2-il)isofthalonitril (10a)	28
4.3.15. 2-Amino-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-6-(piridin-3-il)isofthalonitril (11a)	29
4.3.16. 2-Amino-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-6-(piridin-4-il)isofthalonitril (12a)	29
4.3.17. 2-Amino-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-6-propilisofthalonitril (13a)	30
4.3.18. 3-Amino-4'-(benziloksi)-5-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (14a)	30
4.3.19. 2-Amino-4,6-bis(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)isofthalonitril (15a)	31
4.3.20. 3-Amino-5-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-3'-hidroksi-4'-nitro-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (16a)	31
4.3.21. 3-Amino-5-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-2'-hidroksi-5'-nitro-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (17a)	32
5. BİLEŞİKLERİNİN SENTEZ METOTLARININ OPTİMİZASYONU	33
6. HEDEF BİLEŞİKLERİN ÖNERİLEN SENTEZ MEKANİZMALARI	41
7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.	43
8. BİLEŞİKLERİN TERMAL KARARLILIKLARI	49
9. SONUÇLAR.....	51
KAYNAKLAR	53
EKLER.....	57
EK-1. Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler	58
ÖZGEÇMİŞ	91

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. MDI tekniğinde bazın miktarının, mikrodalganın gücünün ve reaksiyon sürenin optimizasyonu.....	34
Çizelge 5.2. MDI tekniği ile reaksiyon süresinin ve reaktant miktarlarının optimizasyonu	34
Çizelge 5.3. 1a-d Bileşiklerinin oda sıcaklığında ve MDI tekniği ile verimleri	35
Çizelge 5.4. 2a-d Bileşiklerinin 80 °C ' de ve MDI tekniği ile verimleri.....	36
Çizelge 5.5. MDI altında 3a-d bileşiklerinin tek basamakta sentezi.....	36
Çizelge 5.6. 3a-3d Bileşiklerinin fotofiziksel verileri.....	37
Çizelge 5.7. 3a-3d Bileşiklerinin T _d ve erime noktası değerleri.....	38
Çizelge 5.8. Piperidin katalizörlüğünde üç bileşenli tek basamakta farklı koşullar altında reaksiyon.....	39
Çizelge 5.9. MDI tekniği ile aril/heteroarilidenmalononitrillerden 3a-9a ve 11a bileşiklerinin sentezi.....	39
Çizelge 7.1. 4a-17a Bileşiklerinin fotofiziksel verileri	43
Çizelge 7.2. 3a-d ve 4a-17a bileşiklerinin UV ve Emisyon grafikleri.....	45
Çizelge 8.1. 4a-17a Bileşiklerinin T _d ve erime noktası değerleri.....	49

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Lazer boyası olarak kullanılan bazı ticari 3-heteroaril-7-(dietilamino) kumarin bileşikler	11
Şekil 2.2. Kumarin sentezi için kullanılan genel yöntemler	11
Şekil 3.1. Asetilkumarin türevlerinin sentez mekanizması.....	16
Şekil 3.2. Asetilkumarinin malononitril ile reaksiyonundan heteroariliden malononitril oluşumu mekanizması.....	17
Şekil 3.3. Kumarinil-5-(2-tiyenil)-2,6-disiyanoanilin türevlerinin sentezi için önerilen mekanizma.....	18
Şekil 5.1. 3a-3d Kromoforlarının TGA eğrileri	38
Şekil 6.1. Hedef bileşiklerin sentezine yönelik önerilen reaksiyon mekanizması	41
Şekil 8.1. 4a-17a Kromoforlarının TGA eğriler	49

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. 3a-d Bileşiklerinin (c=10 mM DMSO' da) ortam ışığındaki (sol) ve UV ışığı altındaki (sağ, 365 nm) fotoğrafları	37
Resim 7.1. 4a-17a Bileşiklerinin (c=10 mM DMSO' da) ortam ışığı altında (üst) ve UV ışığı altında (alt, 365 nm) fotoğrafları	44

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$\lambda_{\max}$

d

i

nm

t

ü

Açıklamalar

Maksimum absorpsiyon dalga boyu

Dörtlü

İkili

Nanometre

Birli

Üçlü

Kısaltmalar

A-D-A

DMF

DMSO

e.n.

EtOH

IR

İTK

k.n.

MDI

NMR

TGA

TLC

Açıklamalar

Akseptör-Donör-Akseptör

Dimetilformamit

Dimetilsülfoksit

Erime noktası

Etil alkol

Infrared

İnce tabaka kromatografisi

Kaynama noktası

Mikrodalga ışıması

Nükleer manyetik rezonans

Termal gravimetrik analiz

İnce tabaka kromatografisi

1. GİRİŞ

Farmakolojik olarak önemli heterosiklik bileşiklerden biri olan kumarin, 1820'li yıllarda tonka fasulyesinden izole edilmiştir. Sonraki yıllarda, kumarin türevlerini elde etmek için çeşitli sentetik yöntemler ortaya koyulmuştur. Bunlardan en önemlileri Perkin, Pechman ve Knoevenagel kondenzasyonudur. Kumarin sentetik olarak ilk 1868'de Perkin sentezi ile elde edilmiştir. 1920'den sonra Pechman kondenzasyonu ile 4-süstitüe, Knoevenagel kondenzasyonu ile de 3-süstitüe kumarin türevleri sentezlenmeye başlamıştır. Günümüzde bu kondenzasyon tepkimeleri modern organik tepkimelerle ve MDI teknikleri ile birleştirilerek daha yüksek verimle ve kolay bir şekilde birçok kumarin türevi literatüre kazandırılmıştır.

Kumarin temelli bileşiklerin farmakolojik özelliklerinin yanında önemli fotofiziksel özellikleri bulunmaktadır. Bu bileşiklerin floresans emisyonu göstermesi yapıya uygun süstituent ya da substitüentlerin bağlanması ile gerçekleşmektedir. Şimdiye kadar kumarinin foto fiziksel özelliklerini üzerine yapılan çalışmalarda ana iskeletin belli konumlarında bulunan sübstiuentlerin, yapının floresans özelliğine yaptığı büyük katkı incelenmiş ve 7-konumunda bir elektron verici grup veya 3- veya 4- konumlarına elektron alıcı grup bulunan kumarin bileşiklerin floresans özellik gösterdiği belirlenmiştir.

2,6-Disiyanoanilinler sahip oldukları akseptör-donör-akseptör (A-D-A) sistemleri ile çeşitli uygulamalara sahip önemli ve kullanışlı bileşiklerdir. 2,6-Disiyanoanilinler bir elektron donör (-NH₂) ve iki elektron akseptör (-CN) içerirler. 2,6-Disiyanoanilin iskeletini içeren A-D-A sistemlerinin birçoğu floresans özelliğe sahiptir ve NLO sistemlerde, ışık yayan diyodlarda kullanılma potansiyelleri bulunmaktadır [1].

2,6-Disiyanoanilinlerin ve ilgili A-D-A sistemlerinin yapısal özellikleri, optik özellikleri ve sıvı kristal uygulamaları ayrıca fotosentez sistemine benzerliği üzerine çalışılmalar bulunmaktadır. 2,6-Disiyanoanilin iskeletini içeren bileşikler antimikrobiyal, antihiperglisemik ve antikanser gibi biyolojik aktiviteye sahiptirler. Ayrıca kardiyovasküler, anti-inflamatuar, mantar önleyici gibi tıbbi alanlarda da aktivite göstermişlerdir. Bu bileşikler herbisit ve insektisitlerde ayrıca bazı biyolojik sistemler için lekeleyici olarak kullanılırlar [1].

Bazı streoidler, kinolinler, izokinolinler, tetrahidroizokinolinler, florenler, florenonlar, benzofuranlar ve kumarinler gibi önemli heterosiklik bileşiklerin moleküler iskeletinde de 2,6-Disiyanoanilinler bulunmaktadır [1].

2,6-Disiyanoanilinlerin en çok ilgi çeken ve çalışılan türevi 3,5-Disüstitüe-2,6-disiyanoanilindir [1]. Şimdiye kadar özellikle simetrik/asimetrik 3,5-Diaril/heteroaril-2,6-disiyanoanilinlerin sentezi üzerine birçok çalışma yapılmış olsa da uzun reaksiyon süreleri, pahalı katalizörlerin kullanılması ve düşük ürün verimlerine sahip olmalarından dolayı sentez metodlarının geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca şimdiye kadar sentezlenen 3,5-Disüstitüe-2,6-disiyanoanilinler düşük floresans emisyonu sahiptir.

Bundan dolayı laboratuvar koşullarında daha hızlı, daha ucuz reaktifler kullanarak yüksek verimde 3,5-Diaril/heteroaril-2,6-disiyanoanilin türevleri elde edilmesi için yeni sentez metodlarının geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasında ilk olarak kumarin içeren simetrik/asimetrik 3,5-Disüstitüe-2,6-disiyanoanilinlerin sentezinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Tez kapsamında yapıları kumarin içeren yüksek floresansa sahip 3,5-Disüstitüe-2,6-disiyanoanilinler MDI tekniği ile tek basamakta çözücü kullanılmaksızın 2 dakikada sentezlenmiş ve $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR ve kütle spektrometresi yöntemleri ile yapıları aydınlatılmıştır. Çok bileşenli tek basamaklı tepkimelerde yaygın olarak kullanılan piperidin tez kapsamındaki çalışmalarda katalizör olarak kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri ve kuantum verimleri DMSO çözeltisi içerisinde belirlenmiştir. Ayrıca termal kararlılıkları için TGA yapılmıştır. Fotofiziksel ve termal ölçümlerden alınan sonuçlar bileşiklerin gün ışığında dahi floresans özelliğe sahip olduğu ve çok iyi fotofiziksel/termal özellik gösterdiklerini ortaya koymuştur.

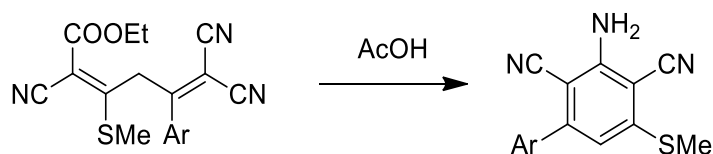
2. GENEL BİLGİLER

2.1. 3,5-Disübstitüe-2,6-Disiyanoanilin Bilesikleri

Tek kapta (*one-pot*) gerçekleştirilen çok bileşenli reaksiyonlar (*MCR, multicomponent reactions*), birden fazla moleküler yapının iskeletinin oluşturulması için ilgi çekici sentetik strateji yöntemidir. Ayrıca basit ve kullanışlı maddelerde çeşitli da sentezlendiği yöntemdir. Fotosentez, biyoloji, fotonikler veya güneş enerjisi dönüşümü de içeren dinamik eş zamanlı işlemlerde, supramolekülde yük ayırımına neden olan foto-indüklenmiş moleküller arası elektron transferi temel bir rol oynar. Foto-indüklenmiş moleküller arası elektron transferinin veriminin ayarlanması için gereken faktörlerden biri donör ve akseptör arasındaki mesafedir. Uzun ömürlü şarj ayırımını elde etmek için akseptör-donor-akseptör sistemi içeren yani bir elektron donör ve iki elektron akseptör içeren sistemler tercih edilmiştir [2].

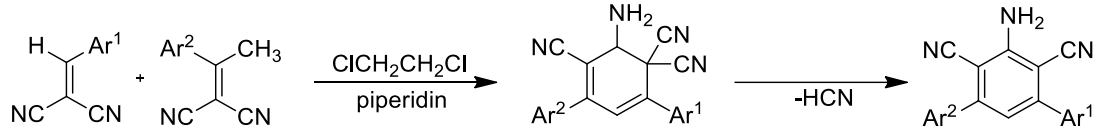
3,5-Disübstitüe-2,6-disiyanoanilinler 2,6-Disiyanoanilin sınıfında en çok çalışma alanına sahip bileşiklerdir. Bu bileşiklerin çok sayıda sentezlendiği, kullanıldığı ve hazırlanışını içeren makaleler mevcuttur.

1981 yılında Peske ve Bohn; 2,6,6-Trisiyano-5-arilhekza-2,5-dienoat'ın asit ile siklokonzenzasyonu sonucu 3-Aril-5-metiltiyo-2,6-disiyanonilin türevleri elde edilmiştir [2].



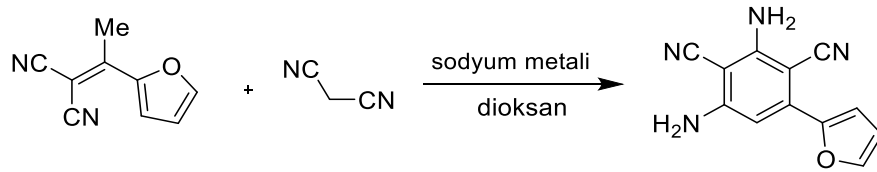
Ar: sübstitüent içeren veya içermeyen fenil halkası

1985 yılında Sepiol ve Milart; 3,5-Diaril-2,6-disiyanoanilin türevlerini arilmetilidenmalononitriller ve 1-Ariletilidenmalononitrillerin dikloroetan içerisinde piperidin varlığında reflüks altında reaksiyona girmesiyle iyi verimlerle elde etmişlerdir [3].



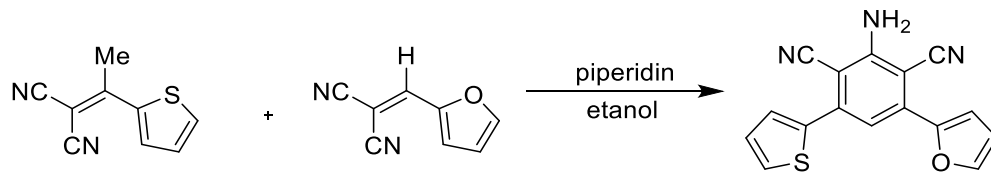
Ar¹=fenil, 4-MeOC₆H₄, 4-MeC₆H₄; Ar²=fenil, 4-ClC₆H₄, 1-naftil, 2-naftil

1988 yılında El-Maghraby ve arkadaşları da [1-(2-Furil)etiliden]malononitril ve [1-(2-Tiyofenil)etiliden]malononitril ile çeşitli elektrofilik reaktifler, arilmetilidenmalononitril gibi aktif metilen bileşikleri ve aril, furil, tiyenil gruplarını içeren 3,5-Disübstitüe-2,6-disiyanoanilin türevlerini sentezlemişlerdir. 2,4-Diamino-6-(2-furil)izoftalonitril bileşiğini eşdeğer miktarda [1-(2-Furil)etiliden]malononitril ve malononitril ile dioksan içerisinde 1 eşdeğer mol sodyum metali kullanarak 4 saat reflüks altında reaksiyona sokularak %77 verimle elde etmişlerdir [4].

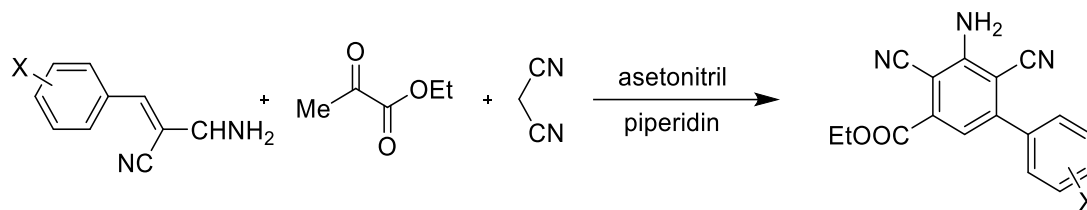


2,4-Diamino-6-(2-furil)izofitalonitril bileşiğinin sentezi

Aynı yıl Elagamey; benzer yöntemle 2,6-Disiyano-5-furil-3-tiyenilanilini %77 verimle sentezlemiştir [5].

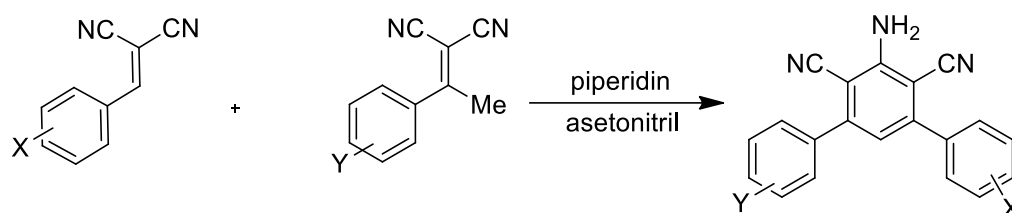


1990 yılında Milart ve Sepiol; arilmetilidenmalononitrillerle etil pirüvat ve malonodinitrilin piperidin varlığında asetonitril içerisindeki tepkimesi sonucunda etil 3-Amino-2,4-disiyano-5-arilbenzoatları %21-40 verimle elde etmişlerdir [6].



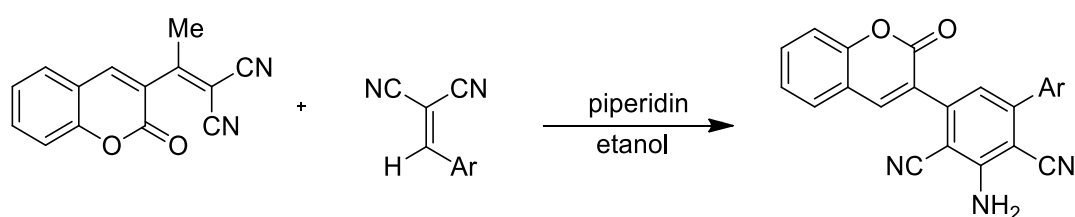
X=H, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 4-OMe, 3-NO₂, 4-NO₂, 4-CN

1998 yılında Milart ve arkadaşları; 2,6-Disiyananilinleri amino/nitrofenilden sentezlemişlerdir [7].



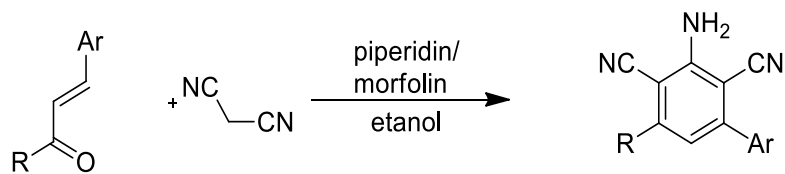
X=H, 3-NO₂, 4-NO₂, NH₂; Y=H, 3-NO₂, 4-NO₂, NH₂

Aynı yıl Selim; çeşitli 3-Aril-2,6-disiyananilin türevlerinin 5-konumundan kumarin kısmı içeren türevi 3-(2,2-Disiyan-1-metilvinil)kumarin ve arilmetilidenmalononitril kullanarak sentezlemiştir [8].



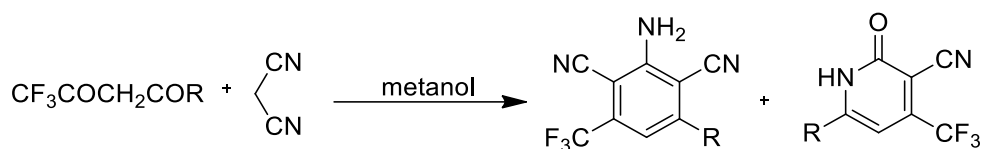
Ar= fenil, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄

2001 yılında Raghukumar ve arkadaşları; çeşitli enon ve kalkonlar kullanarak piperidin ya da morfolin varlığında 3,5-Disübstitüe-2,6-disiyananilin türevlerini %45-78 verimle elde etmiştir [9].



R=Metil, Etil, Fenil; Ar=4-MeC₆H₄

2002 yılında Maitraie ve arkadaşları; triflorometil içeren 1,3-Diketonların malonodinitrille metanol içinde tepkimesiyle 2,6-Disiyanoanilin ve 2(1H)-piridon karışımının oluştuğunu tespit etmişlerdir [10].



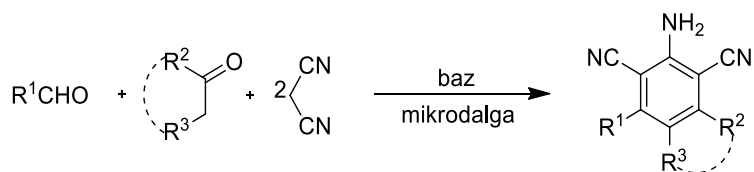
R=Metil, Fenil

Aynı yıl Agarwal ve arkadaşları; 4-Metiltiyol-6-aril-2H-piran-2-on-3-karbonitril ve ikincil amin, malononitril ve toz potasyum hidroksit ile DMF içerisinde 20-30 saat oda koşullarında karıştırılarak istenen 3,5-Disüstitüte-2,6-disiyanoanilin türevleri % 42-50 verimle elde edilmiştir [11].



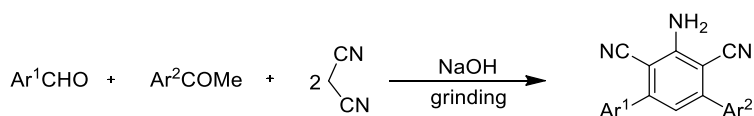
Ar: Fenil, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 3-Cl, 4-FC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 1-naftil

2004 yılında Wang ve arkadaşları; aldehit, keton ve propandinitrille çözücü varlığında mikrodalga yöntemini kullanarak 2,6-Disiyanoanilin türevlerini elde etmişlerdir [12].



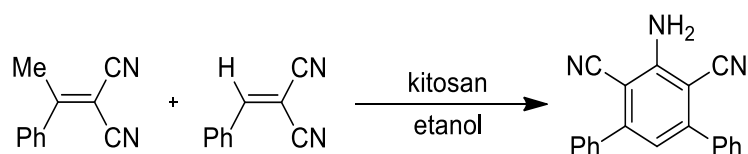
R¹: Fenil, 4-MeC₆H₄, 4-MeO₂CC₆H₄, 4-FC₆H₄, R²: Fenil, 4-MeC₆H₄, R³: Metil

2006 ve 2007 yıllarında Rong ve arkadaşları; çözücüsüz ortamda aldehit, keton, malonodinitrili sodyum hidroksit varlığında havanda karıştırarak 3,5-Diaril-2,6-disiyanonilin türevlerini elde etmişlerdir [13, 14].

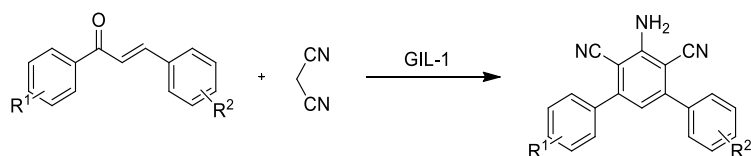


Ar¹: 4-MeC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 3,4-Cl₂C₆H₄, Fenil;
Ar²: 3-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, Fenil

2008 yılında Al-Matar ve arkadaşları; kitason varlığında 2-(1-Feniletilden)malononitril ile benzilidenmalononitrilin etanol içerisindeki tepkimesi sonucu %43 verimle 1,3-Difenil-2,6-disiyanonilin'i elde etmişlerdir [15].



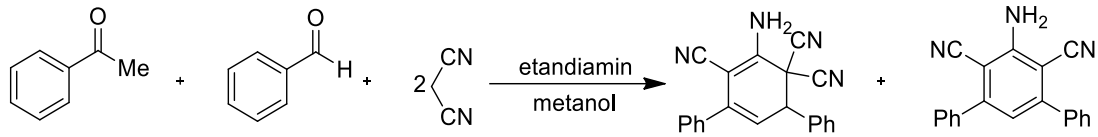
2010 yılında Xin ve arkadaşları; guanidinyum iyonik sıvısı kullanarak 3,5-Disüstitüe-2,6-disiyanonilinleri sentezlemişlerdir. 60 °C'da çeşitli kalkonların malonodinitrille tepkimesi sonucu iyi verimlerde ürün elde etmişlerdir [16].



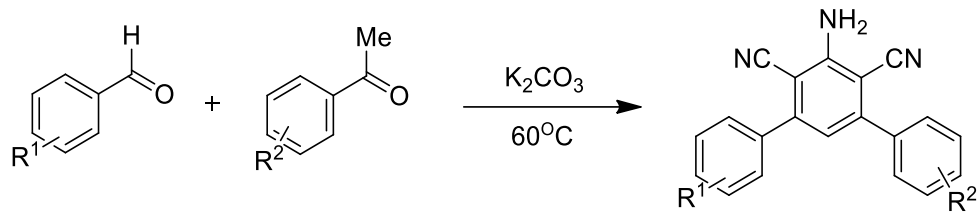
R¹:H, 4-Cl; R²:H, 4-Me, 2-OMe, 4-Cl, 3,4-(OCH₂O), 4-NO₂, 4-OMe

GIL-1: Guanidinyum iyonik sıvısı

Aynı yıl Wang ve arkadaşları; aril keton, aldehit ve malonodinitrilin etandiamin ile domino reaksiyonu sonucu ana ürün olarak Siklohegza-1,3-dienaminler ve yan ürün olarak 3,5-Disübstitüe-2,6-disiyanoanilinler elde etmişlerdir [17].

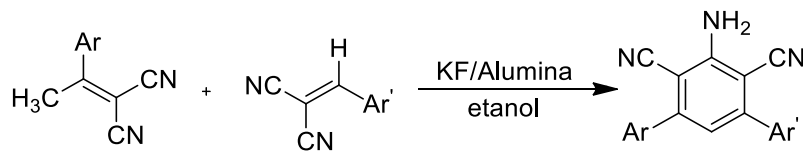


Aynı yıl Shaterian ve arkadaşları; 60 °C'da çözücüsüz ortamda potasyum karbonat varlığında 3,5-Diaril-2,6-disiyanoanilinleri elde etmişlerdir [18].



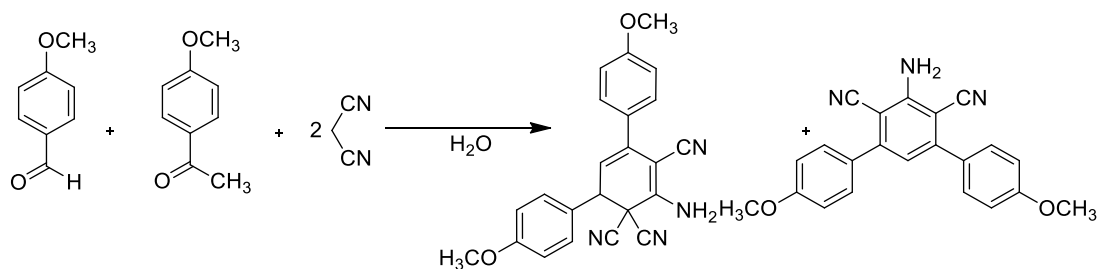
R¹=R²=H, Cl, F, Br, Me, OMe

2012 yılında Keshwal ve arkadaşları; 1-Ariletilidenmalononitril ve arilidenmalononitrilin KF/Alümina varlığında etanol içerisindeki tepkimesi sonucunda 3,5-Diaril-2,6-disiyanoanilinleri elde etmişlerdir [19].



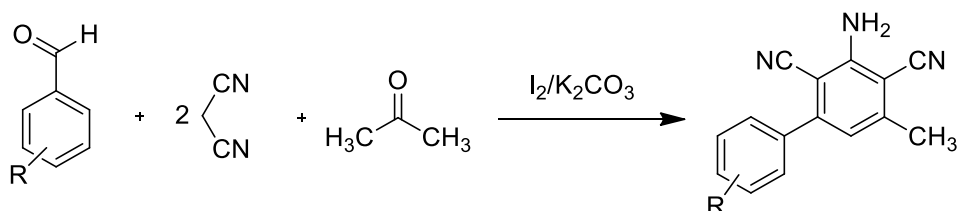
Ar: Fenil, 4-NO₂C₆H₄, 2-tiyenil, 2-furil; Ar': 4-NO₂C₆H₄, 2-CH₃OC₆H₄, 4-NH₂C₆H₄, 2,tiyenil, 2-furil, 5-Me-2-tiyenil

Aynı yıl Mukhopadhyay ve arkadaşlar; çinko titanat katalizörlüğünde ve su içerisinde 2,6-Disiyanoanilin bileşiklerini yüksek verimle elde etmişlerdir [20]. Sıcaklık artışı ile yan üründen aromatik ürüne dönüşümün olduğu gözlemlenmiştir.



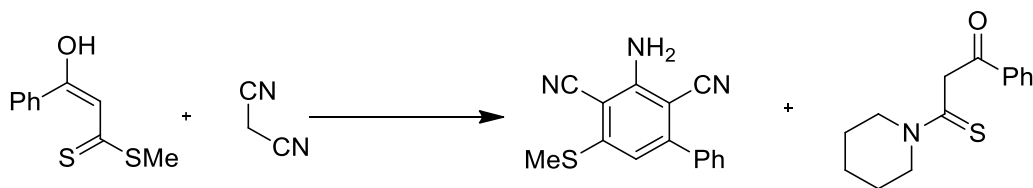
Aromatik ve aromatik olmayan bileşiklerin sentezi

Aynı yıl Pasha ve Datta; 5-Aril-2,6-disiyano-3-metilanilinleri aseton, iyot ve K_2CO_3 varlığında $80^\circ C$ 'da elde etmiştir [21].



R: 4- OCH_3 , 3,4- $(OCH_3)_2$, 4- CH_3 , 4- Cl , 4- NO_2 , 2-furil

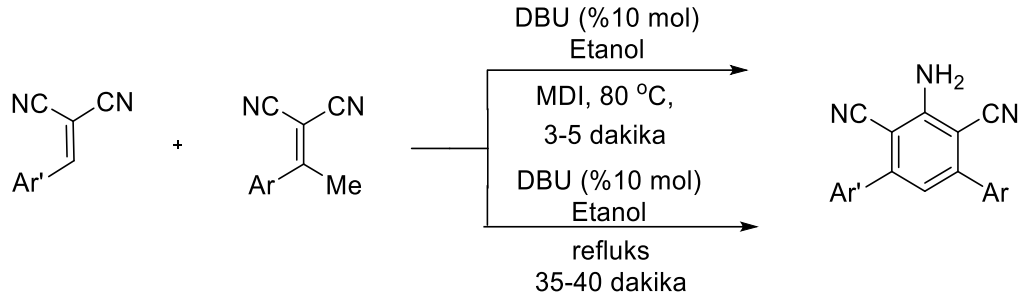
2013 yılında ise Singh ve arkadaşları; piperidin varlığında ve etanol içerisinde metil 3-Hidroksi-3-fenil-prop-2-endiyoat ve malonodinitrili kullanarak 3-Fenil-5-metilsülfanil-2,6-disiyanoanilin bileşiğini elde etmişlerdir [22].



2015 yılında katalitik miktarda $KF/Alümina$ ile çözücüsüz ortamda mikrodalga yöntemi ile disiyanoanilin sentezlemişlerdir [23].



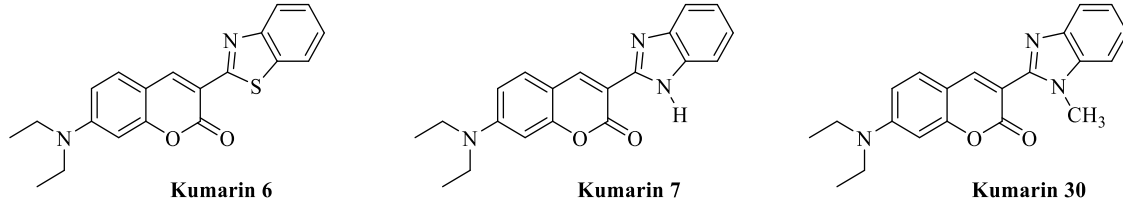
2016 yılında Keshwal ve arkadaşları mikrodalga ışıması yöntemi ile arilmetilen and 1-Ariletilidenmalondinitrile kullanarak bir seri 2,6-Disiyanonilin sentezlemişlerdir. Bazik katalizatör olarak 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) kullanılmıştır [24].



Şimdiye kadar 3,5-Disübstitüe-2,6-disiyanonilin türevlerinin sentezi üzerine çok sayıda makale yayınlanmıştır. Fakat 2,6-Disiyanonilin türevlerinin var olan zayıf floresans özelliklerini artıran türevler henüz sentezlenmemiştir. Sahip oldukları fotofiziksel özellikleri ile optik ve fotonik sistemlerde kullanılma potansiyeli olan bu sınıf bileşiklerin fotofiziksel ve termal kararlılıkları üzerine bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışma ile literatürdeki bu boşluk doldurulacaktır.

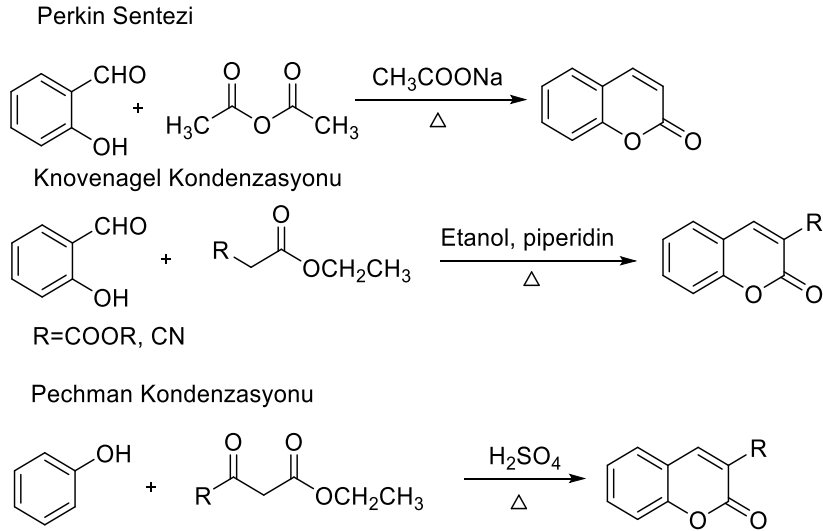
2.2. Kumarin ve Türevlerinin Genel Sentez Yöntemleri ve Genel Özellikleri

Floresans boyarmadde sınıfı içerisinde kumarin bileşikler sahip olduğu fotofiziksel özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Özellikle 7-sübstitüekumarin bileşikler kumarin bileşikler içerisinde büyük bir öneme sahiptir. Bu bileşiğin gösterdiği floresans özellik; çözücü polaritesi, sıcaklık ve sübstitüentlere bağlı olarak oldukça değişiklik göstermektedir. 3-konumunda heterosiklik halka (benzimidazol ve benzotiyazol gibi) bulunan 7-sübstitüe kumarin bileşiklerinin gösterdiği donör-akseptör davranışından dolayı floresans kemosensör olarak kullanılma potansiyeli oldukça yüksektir. Birçok doğal ve sentetik kumarin türevleri; kimya, biyoloji, tıp ve fizik alanında farklı uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Kumarin ve türevleri; gıda, parfüm, kozmetik ve ilaç endüstrisinde, böcek ilaçlarının ve optik parlaticıların hazırlanmasında, floresans ışık saçan sistemlerde, lazer boyalarında, optoelektronik malzeme alanında, florimetrik ve kolorimetrik sensörler olarak çok geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır [25, 26, 27, 28, 29, 30] .



Şekil 2.1. Lazer boyası olarak kullanılan bazı ticari 3-heteroaril-7-(dietilamino) kumarin bileşikler

Önemli fotofiziksel özelliklerinin yanında farmakolojik olarak da önemli heterosiklik bileşiklerden biri olan kumarin, 1820’li yıllarda tonka fasulyesinden izole edilmiştir. Sonraki yıllarda, kumarin türevlerini elde etmek için çeşitli yöntemler ortaya koyulmuştur. Bunlardan en önemlileri Perkin, Pechman ve Knoevenagel kondenzasyonudur. Kumarin sentetik olarak ilk 1868’de Perkin sentezi ile elde edilmiştir. 1920’den sonra Pechman kondenzasyonu ile 4-sübstitüye ve Knoevenagel kondenzasyonu ile 3-sübstitüye kumarin türevleri sentezlenmeye başlamıştır. Günümüzde bu kondenzasyon tepkimeleri modern organik tepkimelerle ve MDI teknikleri ile birleştirilerek daha yüksek verimle ve kolay bir şekilde bir çok kumarin türevi literatüre kazandırılmıştır.



Şekil 2.2. Kumarin sentezi için kullanılan genel yöntemler

2.3. Mikrodalga Tekniğinin Temel Prensipleri

Mikrodalgalar, elektromagnetik spektrumun kızılötesi ile radyo frekansları arasında kalan 1 cm ile 1 m arasında dalga boylarına sahip (30 GHz – 300 MHz) elektromagnetik ışımalardır. Bu dalgaların 1cm ile 25 cm arası yoğun olarak RADAR iletişimlerinde, geriye

kalan kısmı ise telekomünikasyonda kullanılır. Evde ve endüstride kullanılan mikrodalga ısıtıcılar; 12,2 cm (2450 MHz) veya 33,3 cm (900 MHz)'de çalışırlar ve iletişim için kullanılan dalgalarla girişim yapmazlar. Mikrodalgalar kullanılarak moleküllerin ısıtılması ve bu yolla kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesi son 10-15 yıl içerisinde gelişme göstermiş bir alandır. Mikrodalgaların evlerde yiyecekleri ısıtmak amacıyla kullanımı da son 20 yıldır yayılan bir teknolojidir. 1986'da ilk kez Gedye mikrodalgayı organik sentezde kullanmıştır. Mikrodalgaların, kimyasal reaksiyonlarda ve dolayısıyla organik sentezde kullanılmaları, bu dalga boyu aralığındaki ışımların moleküler titreşim ve dönmelerine karşılık gelmeleri, bu yüzden moleküller tarafından soğurularak çok hızlı ısınmaya neden olmaları esasına dayanmaktadır [31].

Bir malzeme, yüksek frekanslı elektromagnetik dalgalar uygulanarak ısıtılabilir. Elektromagnetik ışımanın elektriksel alanı, yüklü parçacıklara bir kuvvet uygulayabilir. Eğer kuvvet uygulanan maddede bulunan tanecikler serbestçe hareket ederse, bir akım artışı olur. Diğer taraftan, yük taşıyıcı gruplar belli yerlere bağlı ve serbest hareket edemiyorlarsa, karşı bir güç tarafından dengelenene kadar hareket ederler, sonuç olarak bir dielektrik polarizasyon meydana gelir. Hem iletkenlik, hem de dielektrik polarizasyonun ikisi de mikrodalgayla ısınmanın temelini oluşturur.

Mikrodalga dielektrik (yalıtım) ısınmanın kökeninde, en etkin olanı dipol polarizasyonudur. Farklılaşan elektronegatifliklerden kaynaklanan dipol momentinin sonucudur. Elektromagnetik ışımanın mikrodalgalar bölümünün enerjisi moleküllerin düzenli bir şekilde polaritelerine bağlı olarak yönlennmeleri gibi hareketlerin karşılık gelir. Polariteye bağlı bu yönlennmeler ne kadar çok enerji soğurursa, molekül o kadar hızlı ısınır. Diğer bir deyişle, bu ışımlarla molekül ne kadar dönme hareketi yaparsa, o kadar çok ışıma soğurur ve ısınır. Sonuç olarak; mikrodalga enerjisi moleküllerin dönme hareketlerine karşılık soğurulup moleküller ısıtılabilir. Mikrodalgaların ısıtma etkisi; klasik ısıtma işlemlerinden çok hızlı (1 saniyede 10 °C sıcaklık artışı) ve etkin olduğu için bir takım reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanılır.

Mikrodalga reaksiyonları klasik organik sentez (termal sentez) malzemeleri kullanılarak gerçekleştirilemez. Bunun için kendine özel malzemelerin kullanılması gerekir. Genellikle ısıya dayanıklı cam, teflon veya polistirenden yapılmış, sıçramalara karşı kapaklı olan, madde miktarına göre çok geniş hacmi olan kaplar kullanılır. Kaplar, çözücünün uçmasını

engellemek için vidalı kapaklı olabilir. Yalnız, patlama olmayacak deneysel şartlarda çalışılmalıdır. Metalik kaplar kullanılamaz. Mikrodalga ile gerçekleştirilen reaksiyonlar ya bir çözücü ortamında ya da katı destek maddesi yüzeyinde gerçekleştirilir. Bu reaksiyonlarda genellikle yüksek kaynama noktasına sahip, dielektrik sabiti yüksek çözücüler enerji transfer ortamı olarak kullanılır. Bu çözücülerden bazıları DMF (k.n: 160 °C, ϵ =36,7), formamit (k.n: 216 °C, ϵ =110), metanol (k.n: 65 °C, ϵ =32,7), etanol (k.n: 78 °C, ϵ =24,6), klorobenzen (k.n: 132 °C, ϵ =5,6), 1,2-diklorobenzen (k.n: 180 °C, ϵ =9,93), 1,2,4-triklorobenzen (k.n=214 °C), etilen glikol (k.n: 196 °C, ϵ =37,7), dioksan (k.n: 101 °C). Hidrokarbon çözücüler, düşük dipol momentleri nedeniyle mikrodalga ışımaları çok az absorblar. Bu nedenle de bu tür reaksiyonlara uygun değildirler. Katı halde reaksiyonlarda, mikrodalgaları iyi soğuran bir katı destek yüzeyine reaktifler tutturularak (emdirilerek) gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılan bazı katılar; montmorillonit, silika ve alüminadır. Mikrodalga ile reaksiyon gerçekleştirmenin en önemli avantajı hızlı bir ısıtma (içten ısıtma yardımıyla) ile çok kısa sürede reaksiyonların gerçekleştirilmesidir. Mikrodalga fırınların kullanımı ile klasik sentez için kullanılan malzemelere (balonlar, geri soğutucular, karıştırıcı ısıtıcılar, vs.) ihtiyaç duyulmaz, fakat bu sefer de mikrodalga fırına ihtiyaç vardır. Az miktarda yada çözücü kullanımına gerek kalmaz, bu da çözücü geri kazanım ve uzaklaştırılması gibi sorunları ortadan kaldırır. En önemli dezavantaj; çok hızlı bir ısınma esnasında, ısı iletiminin de iyi olmaması durumunda, sıçramalar ve patlamalar meydana gelebilir. Bu açıdan çok iyi önlemler almak gerekir. Bu nedenle, uzun ısıtma sürelerinden (10 dakika ve üzeri) kaçınmak gerekir. Ayrıca çözücünün uçucu olması durumunda kabı mümkün olduğunca geniş hacimli (çözelti %10-15'i olacak şekilde) tutmak gerekir.

2.4. Çalışmanın Amacı

Şimdiye kadar 3,5-disüstitüe-2,6-disiyananilinlerin sentezine yönelik yapılan çalışmalarda reaksiyon süreleri çok uzun, kullanılan katalizatörlerin bir kısmı toksik, bir kısmı ise pahalıdır ve verimler düşüktür. Ayrıca sentez esnasında çok fazla çözücü kullanılmaktadır. Şimdiye kadar sentezlenen bileşiklerin floresans kuantum verimleri de oldukça düşüktür.

Sunulan tez çalışması ile birlikte, yüksek floresansa sahip olması muhtemelen kumarin içeren bir seri 3,5-disüstitüe-2,6-disiyananilinlerin sentezi MDI tekniği ile tek basamakta

ve çözücüsüz olarak sentezlenmesi ve fotofiziksel ve termal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda 3,5-disüstitüe-2,6-disiyanoanilin temelli bileşiklerin eksik tarafları tamamlanmış olacaktır.

Bu amaç doğrultusunda çalışmanın ilk bölümünde sentezi tasarlanan bileşiklerin floresans özelliklerinin artırılması için uygun kumarin türevinin seçilmesi sonrasında bu kumarin türevi kullanılarak bir seri yeni 3-aril/hetaril-5-(7-dietilamino)kumarin-2,6-disiyanoanilin türevlerinin sentezi, fotofiziksel ve ısısal özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır.

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Malononitril, organik baz ve aldehitler gibi deneylerde kullanılan bütün kimyasallar Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Tepkime ortamında ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan etil alkol, metil alkol, v.b. organik çözücüler için daha ileri bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Kullanılan bütün kimyasal maddeler sentezler için yeterli saflıktadır. Tepkimeyi takip etmek için TLC (İnce Tabaka Kromatografi)'ler Merck Silica Gel 60 F254 plakalar kullanılmıştır.

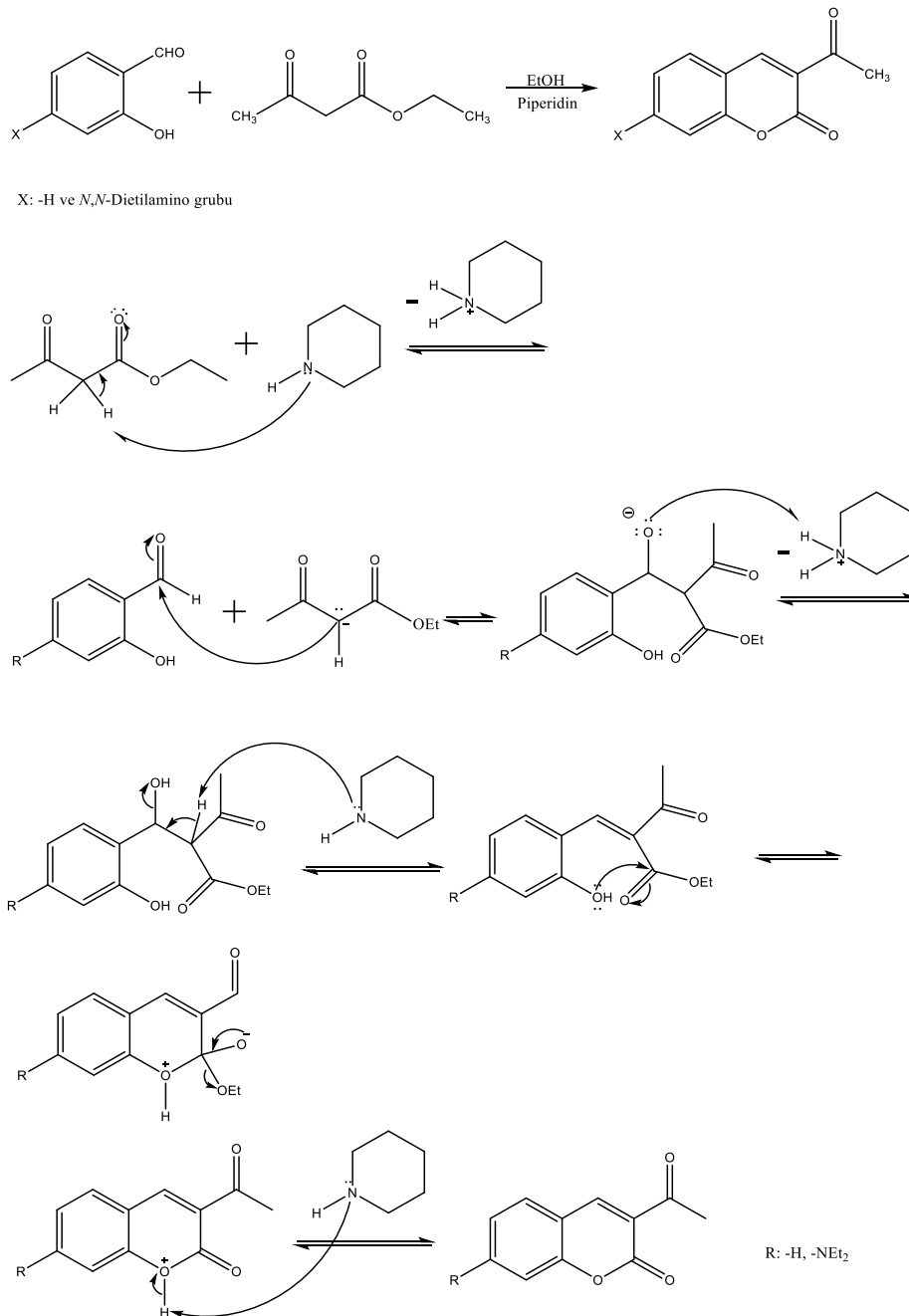
3.1.2. Kullanılan cihazlar

- $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 300 and 400 Ultra-Shield spektrofotometresi ile alındı.
- FT-IR spektrumları Mattson 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- Görünür bölge spektrumları Analyticaljena Specord 200 spektrofotometresi ile alındı.
- Emisyon spektrumları HITACHI F-7000 FL spektrofotometresi ile alındı.
- Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Elektrotermal IA9200 erime noktası cihazında ölçüldü.
- Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları Waters LCT Premier XE (TOF MS) ve Apilent 5973 Network Kütle Seçici dedektör cihazında alındı (EI, 70 eV).
- Sentezlenen bileşiklerin TGA
- Mikrodalga sentezler Milestone Start Microwave reaction sisteminde gerçekleştirildi.

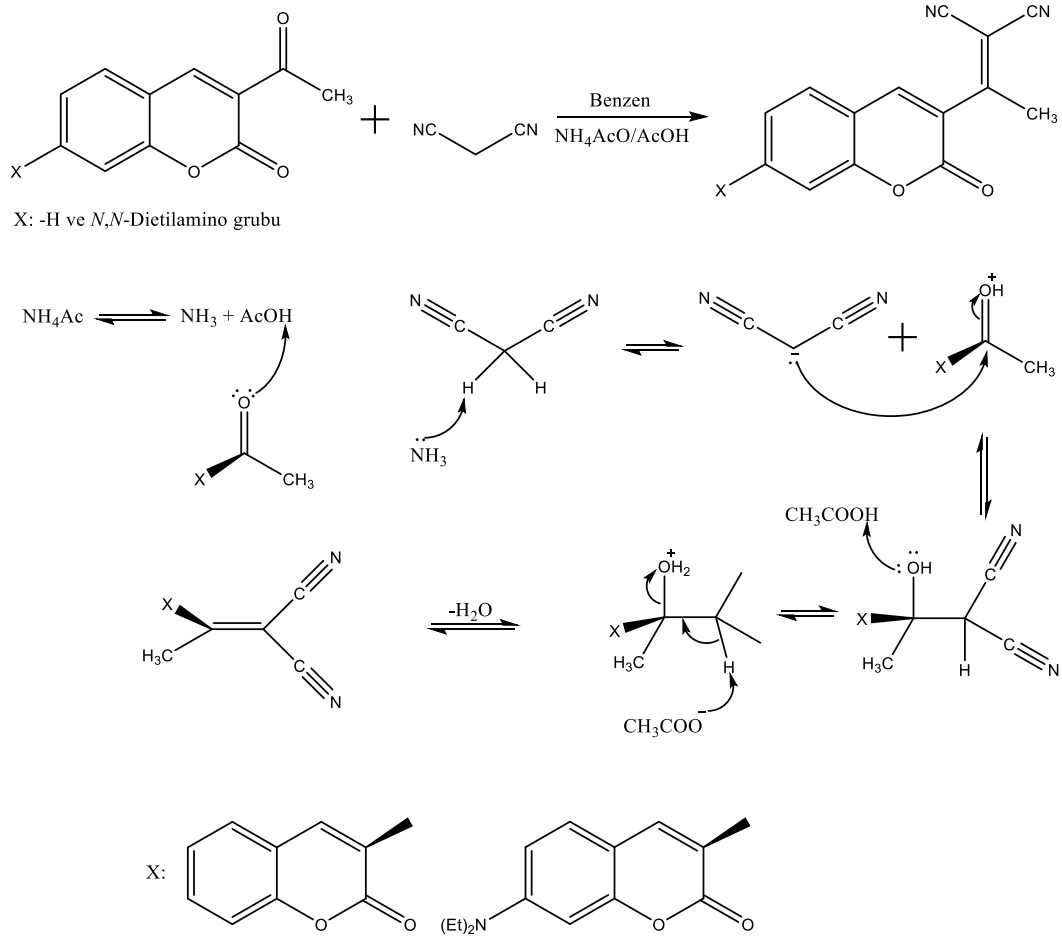
3.2. Yöntem

Tez kapsamında sentezi tasarlanan 3,5-disüstitüe-2,6-disiyanoanilin bileşiklerinin sentezine yönelik öncelikle süstitüe grup içermeyen ve süstitüe grup içeren salisil aldehit ve naftol karbaldehit bileşikleri ile etilasetoasetat katalizörlüğünde organik baz varlığında Knoevenagel kondenzasyonu sonucu literatürde bilinen 3-asetilkumarin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. Sonraki basamakta, elde edilen 3-asetilkumarin bileşiklerinin

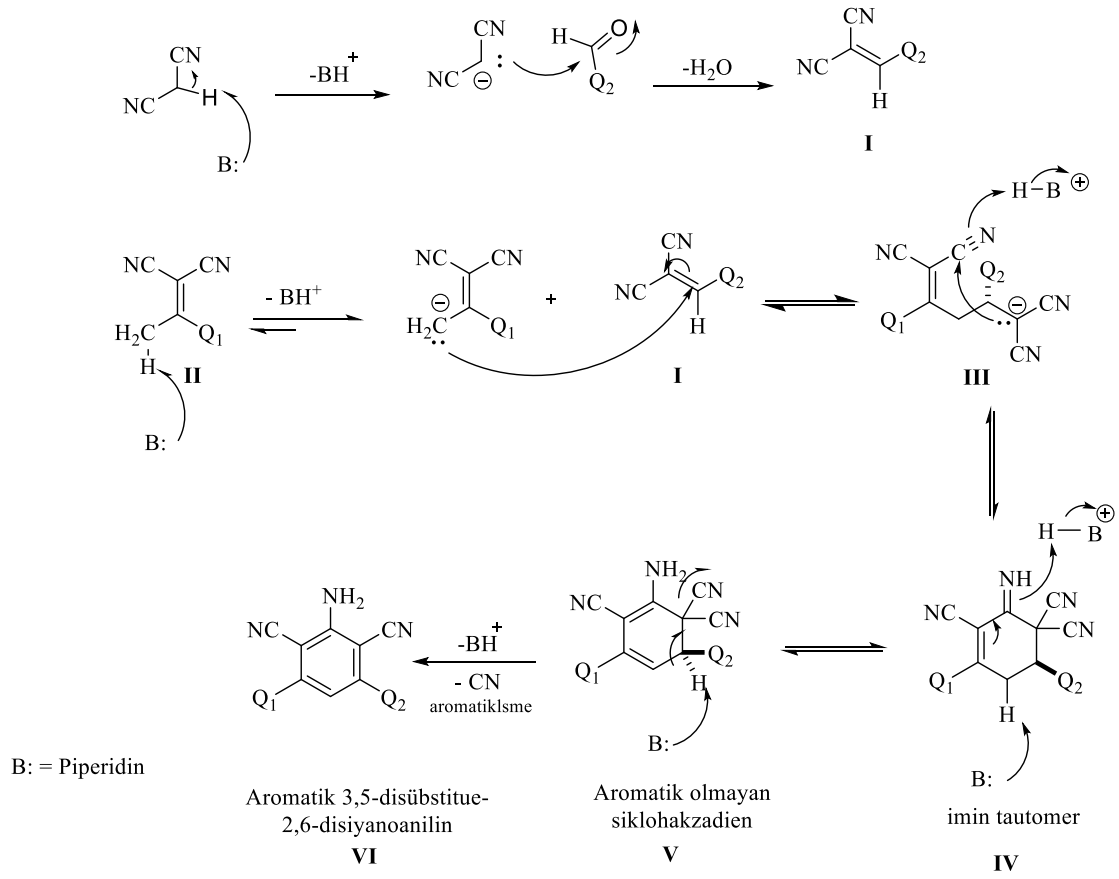
malononitril ile kondenzasyonu sonucu bu bileşiklerin ariliden veya heteroariliden malononitril türevleri elde edildi. Bu bileşiklerin 2-tiyofenkarbaldehit, malononitril ve piperidin varlığında MDI tekniği ile 4 farklı kumarin içeren 3-kumarinil-5-(2-tiyenil)-2,6-disiyanoanilin türevleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin tepkime mekanizmaları aşağıda verildiği gibidir. Uygun kumarin bileşiği belirlendikten sonra kumarin içeren bir seri 3,5-disüstitüe-2,6-disiyanoanilin türevi çözücüsüz ortamda MDI tekniği kullanılarak sentezlenmiştir.



Şekil 3.1. Asetilkumarin türevlerinin sentez mekanizması



Şekil 3.2. Asetilkumarinin malononitril ile reaksiyonundan heteroariliden malononitril oluşumu mekanizması



Q_1 : Kumarin türevi
 Q_2 : 2-tiyenil

Şekil 3.3. Kumarinil-5-(2-tiyenil)-2,6-disiyananilin türevlerinin sentezi için önerilen mekanizma

4. DENEYSEL KISIM

4.1. 3-Asetilkumarin türevlerinin (1a-d) geleneksel ve MDI tekniği ile eldesi

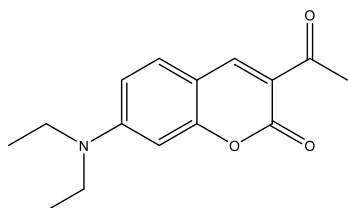
4.1.1. Geleneksel yöntem ile sentezi

100 mL'lik balon içindeki 1 mmol aldehit'in 15 mL mutlak etil alkol'deki çözeltisine 1,2 mmol etilasetoasetat eklenerek katalitik miktardaki piperidin varlığında oda koşullarında karıştırıldı. Tepkime ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile izlendi. Tepkime sonunda oluşan koyu sarı renkli çökelek süzüldü ve sıcak etil alkol ile yıkanıp kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürün saftı ve tekrar saflaştırmaya gerek kalmamaktadır.

4.1.2. Mikrodalga yöntemi ile sentezi

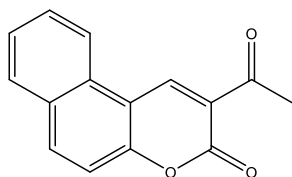
100 mL'lik balon içindeki 1 mmol aldehit ve 1,2 mmol etilasetoasetat eklenerek katalitik miktardaki piperidin varlığında 2 dakika 300 Watt MDI uygulandı. Tepkime sonunda oluşan çökelti üzerine etil alkol eklenerek ürün katı halde elde edildi. Elde edilen ürün saftı ve tekrar saflaştırmaya gerek kalmamaktadır.

4.1.3. 3-Asetil-7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (1a)



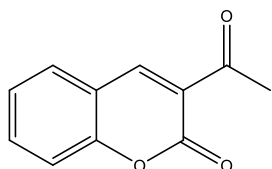
Sarı katı. e.n. 152-154 °C, ¹H NMR (CDCl₃- d₁, 300 MHz): δ 8.50 (t, 1H), 7.65 (i, J= 9.0 Hz, 1H), 6.78 (ii, J= 2.4 ve 9.0 Hz, 1H), 6.56 (i, J= 2.3 Hz, 1H), 3.48 (d, J= 7.0 Hz, 4H), 3.22 (t, 3H), 1.13 (ü, J= 7.0 Hz, 1H).

4.1.4. 2-Asetil-3*H*-benzo[*f*]kromen-3-on (1b)



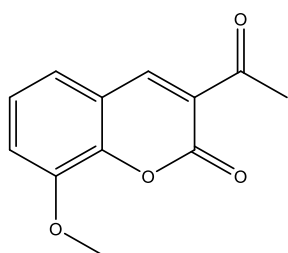
Sarı katı. e.n. 189-192 °C, ^1H NMR ($\text{CDCl}_3\text{-}d_1$, 300 MHz): δ 9.27 (t, 1H), 8.32 (i, $J = 9.40$ Hz, 1H), 8.03 (i, $J = 9.10$ Hz, 1H), 7.87 (i, $J = 7.90$ Hz, 1H), 7.72 (ü, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.58 (ü, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.42 (i, $J = 9.1$ Hz, 1H), 2.73 (t, 1H).

4.1.5. 3-Asetil-2*H*-kromen-2-on (1c)



Sarı katı. e.n. 119-121 °C, ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz): δ 8.67 (t, 1H), 7.96 (i, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.75 (ii, $J = 1.5$ ve 7.3 Hz, 1H), 7.50-7.35 (ç, 2H), 2.65 (t, 3H).

4.1.6. 3-Asetil-8-metoksi-2*H*-kromen-2-on (1d)



Sarı katı. e.n. 172-174 °C, ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz) δ 8.62 (t, 1H), 7.49 (ii, $J = 7.6$, 1.5 Hz, 1H), 7.43 (ii, $J = 8.2$, 1.5 Hz, 1H), 7.38 – 7.29 (ç, 1H), 3.93 (t, 5H), 2.58 (t, 5H).

4.2. 3a-d Kodlu bileşiklerin sentez yöntemleri

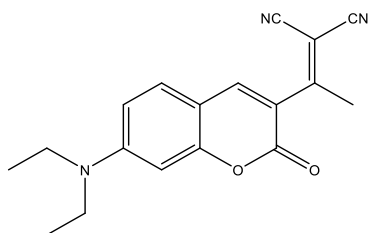
4.2.1. Geleneksel yöntem ile sentezi

100 mL'lik balon içindeki 1 mmol 3-asetilkumarin türevi 5 mL taze destile edilmiş benzende çözeltisine 2 mmol malononitril, 1,6 mmol asetik asit ve 0,4 mmol amonyum asetat eklendi. Balona bir Dean Stark tuzağı takılarak karışım geri soğutucu altında 18 saat süreyle kaynatıldı. Bu süre sonunda tepkime karışımındaki benzen döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan renkli viskoz sıvı üzerine 10 mL etil alkol eklenerek katı çökelek oluştu ve süzülen katı etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı.

4.2.2. Mikro dalga ışıması (MDI) yöntemi ile sentezi

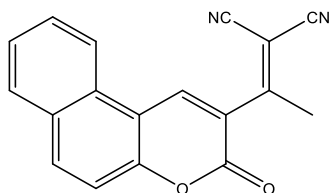
Öncelikle tampon çözelti asetik asit:amonyum asetat çözeltisi (4:1) hazırlandı. 100 mL'lik balon içindeki 1 mmol asetil kumarin tampon çözeltisine 1 mmol malononitril eklendi. Balon geri soğutucu altında mikrodalga cihazına yerleştirildi ve 300 W 30 sn 150 °C' de tepkime takip edildi. Bu süre sonunda tepkime karışımına 10 mL etil alkol eklendi ve renkli katı oluştu. Süzülen katı etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı.

4.2.3. (1-(7-(Dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)etiliden)malononitril'in sentezi (2a)



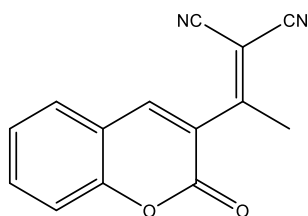
Sarı katı. e.n. 355-356 °C, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ 8.32 (t, 1H), 7.56 (i, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.82 (ii, *J* = 9.0, 2.4 Hz, 1H), 6.62 (i, *J* = 2.2 Hz, 1H), 3.50 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H), 2.56 (t, 6H).

4.2.4. 2-(1-(3-Okso-3*H*-benzo[*f*]kromen-2-il)etilidene)malononitril (2b)



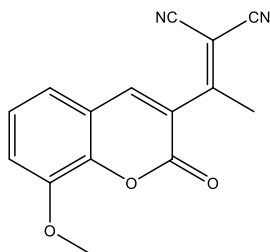
Sarı katı. e.n. 234-236 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ 9.40 (t, 1H), 8.62 (i, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.36 (i, $J = 9.1$ Hz, 1H), 8.13 (i, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.84 (ü, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.69 (ii, $J = 13.1$, 8.1 Hz, 2H), 2.69 (t, 3H).

4.2.5. 2-(1-(2-Okso-2*H*-kromen-3-il)etilidene)malononitril (2c)



Sarı katı. e.n. 165-166 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ 8.52 (t, 1H), 7.85 (ii, $J = 7.7$, 1.5 Hz, 1H), 7.78 (ü, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.59 – 7.41 (ç, 2H), 2.59 (t, 3H).

4.2.6. 2-(1-(8-Metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)etilidene)malononitril (2d)



Sarı katı. e.n. 188-190 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ 8.50 (t, 2H), 7.55 – 7.35 (ç, 8H), 3.95 (t, 7H), 2.60 (t, 7H).

4.3. 3-(7-Dietilamino)kumarinil-5-aril/alkil/heteroaril-2,6-disiyanoanilin bileşiklerinin sentezi

4.3.1. Geleneksel yöntem ile sentezi

100 mL'lik balon içindeki 1 mmol (1-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)etiliden)malononitril 1 mmol aldehit türevi 15 mL asetonitril içerisinde karıştırılarak üzerine 1 mmol piperidin eklendi. Karışım oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. 2 saat sonunda elde edilen çökelek süzüldü ve etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı

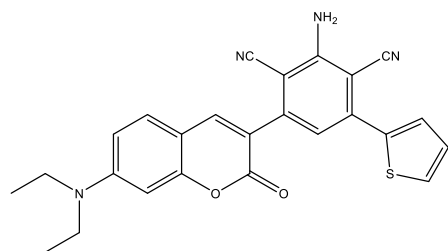
4.3.2. Mikro dalga ışıması (MDI) yöntemi ile sentezi

Mikro dalga viali içindeki 1 mmol (1-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)etiliden)malononitril 1 mmol aldehit karıştırılarak üzerine 1 mmol piperidin eklendi. Karışıma 2 dakika boyunca 300 Watt MDI uygulandı. Elde edilen renkli çökelti üzerine etil alkol eklenerek katı ürün süzülerek elde edildi. Süzülen katı etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı.

4.3.3. Reflüks yöntemi ile sentezi

100 mL'lik balon içindeki 1 mmol (1-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)etiliden)malononitril 1 mmol aldehit türevi 15 mL asetonitril içerisinde karıştırılarak üzerine 1 mmol piperidin eklendi. Karışım 80 °C' de 2 saat karıştırıldı. 2 saat sonunda elde edilen çökelek süzüldü ve etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı

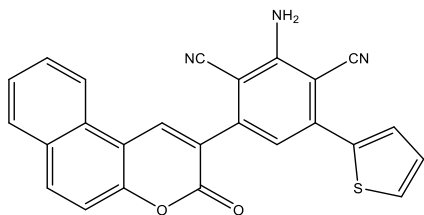
4.3.4. 2-Amino-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-6-(tiyofen-2-il)isofthalonitril (3a)



Sarı-turuncu katı. e.n. 340-342 °C, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ 8.13 (t, 1H), 7.82 (i, *J*= 5.02 Hz, 1H), 7.71 (i, *J*= 3.6 Hz, 1H), 7.56 (i, *J*= 8.8 Hz, 1H), 7.28 (ü, *J*=8.7, 4.7 Hz,

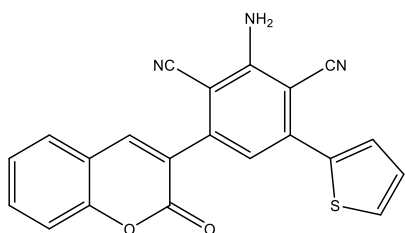
1H), 7.01 (t, 1H), 6.84 (t, 2H), 6.8(ii, $J = 8.8, 2.1$ Hz, 1H), 6.61 (i, $J = 1.9$ Hz, 1H) 3.47 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H), 1.12 (ü, $J = 6.8$ Hz, 6H), ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 145.7, 144.9, 130.7, 129.6, 128.9, 119.1, 116.7, 110.0, 96.8, 44.7, 12.8, HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunun: 441.1369 hesaplanan: 441.1385.

4.3.5. 2-Amino-4-(3-okso-3H-benzo[f]kromen-2-il)-6-(tiyofen-2-il)isofthalonitril (3b)



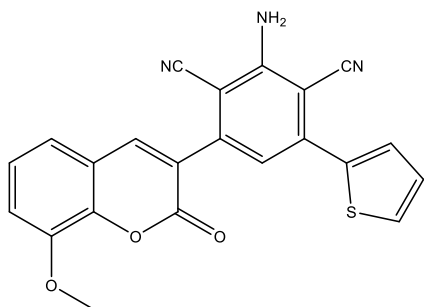
Sarı katı. e.n. 355-356 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 9.30 (t, 1H), 8.73 (i, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.37 (i, $J = 9.1$ Hz, 1H), 8.18 (i, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.94 (i, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.83 (ç, $J = 2.6$ Hz, 2H), 7.75 (ç, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.35 (ü, $J = 4.8$ Hz, 1H), 7.27 (t, 1H), 7.02 (s, 2H), ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 158.9, 154.2, 154.0, 144.7, 142.9, 140.9, 138.6, 136.6, 134.8, 130.5, 130.4, 129.8, 129.5, 129.4, 129.4, 129.0, 128.9, 127.0, 126.8, 124.3, 123.1, 122.8, 119.3, 117.0, 116.9, 116.5, 115.8, 113.38, 112.8, 95.9, 93.6. HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunun: 420.08 hesaplanan: 419.07

4.3.6. 2-Amino-4-(2-okso-2H-kromen-3-il)-6-(tiyofen-2-il)isofthalonitril (3c)



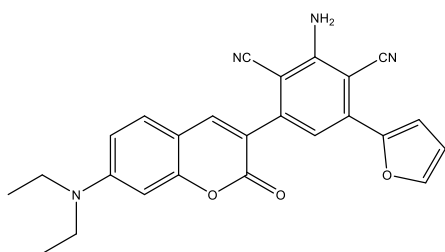
Sarı katı. e.n. 278-279 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ 8.40 (t, 1H), 7.88 (i, $J = 5.1$ Hz, 1H), 7.82 (i, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.74 (ii, $J = 9.9, 5.6$ Hz, 2H), 7.53 (i, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.45 (ü, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.28 (ü, 1H), 7.10 (t, 1H), 6.99 (t, 2H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 158.9, 154.2, 153.9, 144.5, 144.4, 142.1, 138.4, 133.5, 130.4, 129.8, 129.6, 128.9, 125.5, 125.1, 119.0, 118.9, 116.7, 116.4, 115.7, 95.6, 93.73. HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunun: 370.0645 hesaplanan: 370.0650.

4.3.7. 2-Amino-4-(8-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)-6-(tiyofen-2-il)isofталonitril (3d)



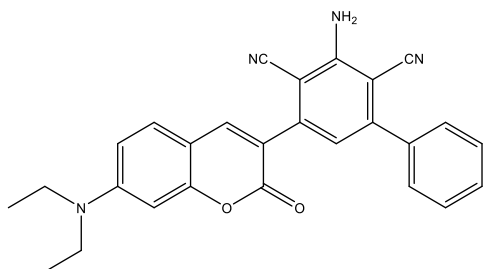
Sarı katı. e.n. 307-308 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ 8.36 (t, 1H), 7.86 (i, J = 5.1 Hz, 1H), 7.77 – 7.72 (ç, 1H), 7.46 – 7.31 (ç, 3H), 7.28 (ii, J = 5.0, 3.8 Hz, 1H), 7.09 (t, 1H), 6.95 (t, 2H), 3.96 (t, 3H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 158.6, 154.2, 146.9, 14.7, 144.4, 143.2, 142.1, 138.5, 130.4, 129.8, 128.9, 125.4, 125.3, 12.6, 119.5, 118.9, 116.4, 115.7, 115.6, 95.6, 93.7. HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunun: 400.0756 hesaplanan: 400.0756.

4.3.8. 2-Amino-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-6-(furan-2-il)isofталonitril (4a)



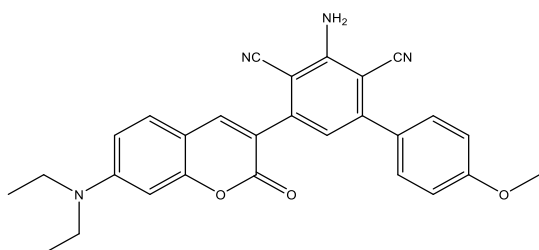
Sarı-turuncu katı. e.n. 319-321 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 8.13 (t, 1H), 8.00 (i, J = 1.5 Hz, 1H), 7.55 (i, J = 8.9 Hz, 1H), 7.40 (i, J = 3.5 Hz, 1H), 7.21 (t, 1H), 6.85-6.78 (ç, 4H), 6.60 (i, J = 1.1 Hz, 1H), 3.50 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 1.12 (ü, J = 6.8 Hz, 6H), ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 159.7, 157.0, 154.4, 151.9, 149.2, 145.7, 144.9, 136.6, 130.8, 116.7, 116.7, 116.1, 115.6, 113.4, 109.9, 107.9, 96.8, 95.4, 89.6, 44.7, 12.8 ppm. HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunun: 425.1621 hesaplanan: 425.1614.

4.3.9. 3-Amino-5-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (5a)



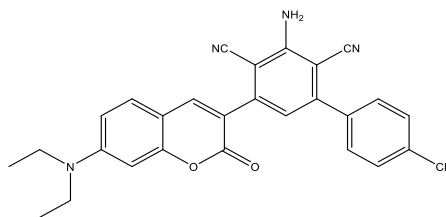
Sarı-turuncu katı. e.n. 315-317 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 8.16 (t, 1H), 7.62 (i, J = 5.5 Hz, 1H), 7.54 (ç, 5H), 6.90 (t, 1H), 6.82 (t, 2H), 6.78 (i, J = 8.7 Hz, 1H), 6.62 (t, 1H), 3.47 (d, J = 6.7 Hz, 4H), 1.14 (ü, J = 6.8 Hz, 6H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 159.7, 157.0, 153.9, 151.8, 150.0, 145.5, 144.9, 137.9, 130.7, 129.9, 129.2, 128.9, 119.8, 116.7, 116.5, 116.1, 110.0, 108.0, 96.8, 95.9, 94.6, 44.7, 12.8 ppm. HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunan: 435.1808 hesaplanan: 435.1821.

4.3.10. 3-Amino-5-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-4'-metoksi-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (6a)



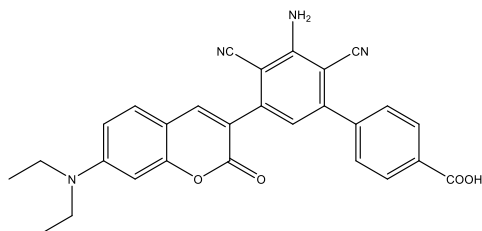
Sarı katı. e.n. 297-299 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 8.12 (t, 1H), 7.56 (i, J = 8.7 Hz, 2H), 7.48 (i, J = 8.9 Hz, 1H), 7.07 (i, J = 8.8 Hz, 2H), 6.85 (t, 1H), 6.77 (t, 1H), 6.76 (t, 2H), 6.69 (i, J = 2.0 Hz, 1H), 3.81 (t, 3H), 3.45 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 1.12 (ü, J = 6.8 Hz, 6H) ppm. ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 160.7, 159.7, 156.9, 154.1, 151.8, 149.7, 145.3, 144.9, 130.7, 130.4, 130.0, 119.6, 116.7, 116.2, 115.9, 114.6, 109.9, 107.9, 96.8, 95.4, 94.4, 55.8, 44.7, 12.8. HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunan: 465.1941 hesaplanan: 465.1927.

4.3.11. 3-Amino-4'-kloro-5-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (7a)



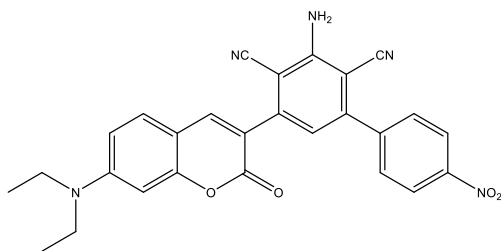
Sarı-turuncu katı. e.n. 347-349 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 8.16 (t, 1H), 7.64 (ii, J = 8.1, 4.0 Hz, 4H), 7.51 (i, J = 8.7 Hz, 1H), 6.91 (t, 1H), 6.87 (t, 2H), 6.78 (i, J = 7.6 Hz, 1H), 6.62 (t, 1H), 3.48 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 1.15 (tü, J =6.6 Hz, 6H) ppm, ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 157.0, 153.9, 151.9, 148.7, 145.6, 145.0, 136.7, 134.8, 130.9, 130.7, 129.2, 119.6, 116.7, 116.3, 115.9, 110.0, 107.9, 96.8, 96.3, 44.7, 12.8. HRMS (CH₃CN) (C₂₇H₂₁ClN₄O₂) [M+H]⁺ bulunun: 469.1423 hesaplanan: 469.1431.

4.3.12. 3'-Amino-2'-4'-disiyano-5'-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-[1,1'-bifenil]-4-karboksilik asit (8a)



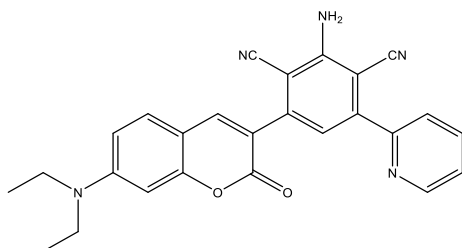
Sarı-kahve rengi katı. e.n. 317-319 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 8.16 (t, 1H), 8.00 (ii, J = 8.2 Hz, 2H), 7.57 (i, J = 8.2 Hz, 2H), 7.51 (i, J = 8.9 Hz, 1H), 6.91 (t, 1H), 6.82 (t, 2H), 6.77 (ii, J = 8.9, 2.2 Hz, 1H), 6.61 (i, J = 2.2 Hz, 1H), 3.46 (d, J = 7.0 Hz, 4H), 1.16 (ü, J = 6.9 Hz, 6H) ppm. ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 159.7, 157.0, 153.9, 151.9, 149.7, 145.5, 144.9, 130.7, 129.8, 128.5, 119.7, 116.8, 116.4, 116.0, 110.0, 108.0, 96.8, 96.1, 94.6, 44.7, 23.2, 22.7, 12.8. HRMS (CH₃CN) (C₂₈H₂₂N₄O₄) [M+H]⁺ bulunun: 479.1706 hesaplanan: 479.1719.

4.3.13. 3-Amino-5-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-4'-nitro-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (9a)



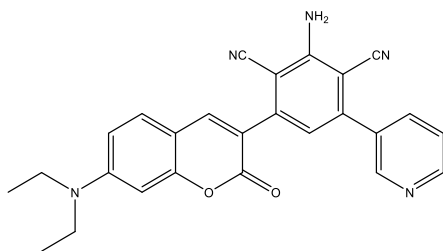
Açık kahve rengi katı. e.n. 360-362 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 8.39 (i, J = 8.6 Hz, 2H), 8.17 (t, 1H), 7.91 (i, J = 8.7 Hz, 2H), 7.52 (i, J = 8.9 Hz, 1H), 6.98 (t, 1H), 6.97 (t, 2H), 6.79 (i, J = 9.3 Hz, 1H), 6.62 (t, 1H), 3.48 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 1.15 (ü, J = 6.8 Hz, 6H), ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 157.1, 153.9, 151.9, 147.7, 145.9, 145.1, 144.2, 130.8, 130.6, 124.3, 119.7, 116.5, 116.1, 115.9, 110.1, 107.9, 97.0, 96.8, 44.7, 12.8. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_4$ için hesaplanan: C, 67.63, H, 4.41, N, 14.61. bulunan: C, 67.31, H, 4.36, N, 14.52. HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_4$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunan: 480.1649 hesaplanan: 480.1672.

4.3.14. 2-Amino-4-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-6-(piridin-2-il)isofthalonitril (10a)



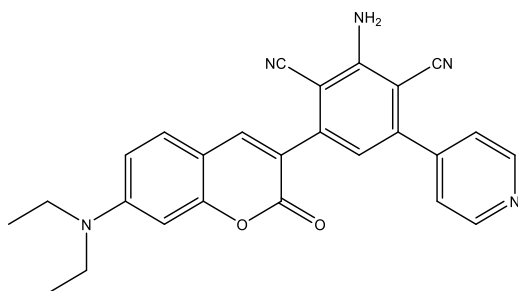
Sarı katı. e.n. 278-280 °C, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) : δ 8.83 (i, J =5.1 Hz, 1H), 8.02 (ç, 2H), 7.90 (i, J =8.0 Hz, 1H), 7.45 (ç, 1H), 7.42(ç, 2H), 6.68 (ii, J =8.5, 2.2 Hz, 1H), 6.57 (i, J =2.3, 1H), 5.4 (t, 2H), 3.43 (d, J =7.0 Hz, 4H), 1.14 (ü, J =6.8 Hz, 6H), ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 159.6, 157.0, 154.7, 154.0, 151.8, 149.9, 147.8, 145.4, 144.9, 137.8, 130.7, 124.8, 123.9, 119.4, 116.6, 116.3, 116.0, 110., 107.9, 96.9, 96.7, 94.3, 44.6, 12.7. HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunan: 436.1775 hesaplanan: 436.1774.

4.3.15. 2-Amino-4-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-6-(piridin-3-il)isofthalonitril (11a)



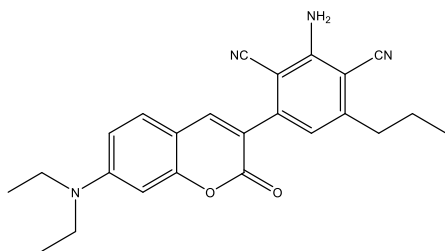
Sarı katı. e.n. 327-329 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 8.81 (i, J = 1.8 Hz, 1H), 8.72 (ii, J = 4.7, 3.3 Hz, 1H), 8.17 (t, 1H), 8.07 (i, J = 6.1 Hz, 1H), 7.59 (ç, 1H), 7.51 (i, J = 8.9 Hz, 1H), 6.97 (t, 1H), 6.93 (t, 2H), 6.78 (ii, J = 9.0, 2.2 Hz, 1H), 6.62 (t, 1H), 3.50 (d, J = 7.0 Hz, 4H), 1.15 (ü, J = 6.9 Hz, 6H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 157.0, 153.9, 151.9, 150.7, 149.2, 146.7, 145.8, 145.1, 136.6, 133.8, 130.8, 124.0, 119.8, 116.6, 115.9, 110.0, 107.9, 96.8, 94.7, 44.8, 12.8. HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_2$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunun: 436.1753 hesaplanan: 436.1774

4.3.16. 2-Amino-4-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-6-(piridin-4-il)isofthalonitril (12a)



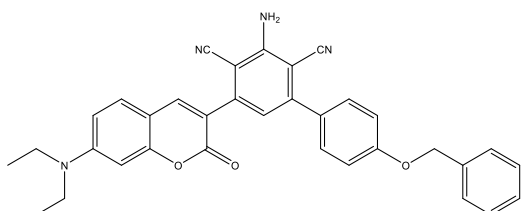
Sarı katı. e.n. 307-309 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) 8.75 (i, J =4.4 Hz, 1H), 8.15 (t, 1H), 7.6 (i, J = 4.4 Hz), 7.50 (i, J =9.0 Hz, 1H), 6.94 (ç, 3H), 6.77 (ii, J =6.9, 2.3 Hz, 1H), 6.61 (i, J =2.2, 1H), 3.43 (d, J =7.0 Hz, 4H), 1.14 (ü, J =6.8 Hz, 6H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ 159.6, 157.0, 153.9, 151.9, 150.5, 147.2, 145.9, 145.2, 145.1, 130.7, 123.5, 119.3, 116.4, 116.0, 115.8, 110.0, 107.9, 97.1, 96.7, 94.2, 44.6, 12.7. HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunun: 436.1780 hesaplanan: 436.1774.

4.3.17. 2-Amino-4-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-6-propilsoftalonitril (13a)



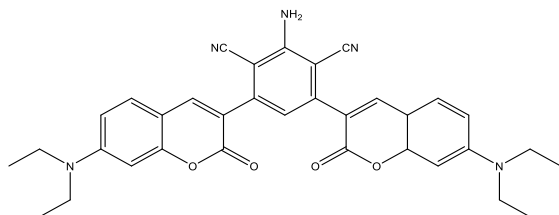
Sarı katı. e.n. 264-266 °C, ^1H NMR ($\text{CDCl}_3\text{-}d_1$, 300 MHz) δ 7.80 (t, 1H), 7.79 (i, J = 8.8 Hz, 1H), 7.57 (t, 1H), 6.76 (i, J = 9.0 Hz, 1H), 6.60 (i, J = 1.2 Hz, 1H), 5.19 (t, 2H), 3.44 (d, J = 7.1 Hz, 4H), 2.79 (ç, 2H), 1.72 (ç, J = 7.5 Hz, 2H), 1.26 (ü, J = 7.1 Hz, 6H), 0.7 (ü, J = 7.3 Hz, 3H). ^{13}C NMR ($\text{CDCl}_3\text{-}d_1$, 75 MHz) δ 156.98, 152.43, 151.95, 144.10, 143.79, 129.82, 120.57, 115.74, 115.36, 109.60, 97.39, 77.44, 77.02, 76.59, 45.16, 37.34, 23.61, 13.81, 12.40. HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunan: 401.1970 hesaplanan: 401.1978

4.3.18. 3-Amino-4'-(benziloksi)-5-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (14a)



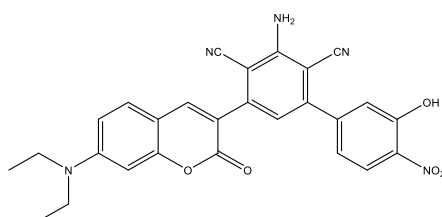
Sarı katı. e.n. 241-243 °C, ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz) δ 8.13 (t, 1H), 7.58 (i, J = 8.7 Hz, 2H), 7.53 – 7.27 (ç, 4H), 7.17 (i, J = 8.7 Hz, 2H), 6.87 (t, 1H), 6.83 – 6.67 (ç, 3H), 6.61 (t, 1H), 5.19 (t, 2H), 3.44 (d, J = 6.7 Hz, 4H), 1.14 (ü, J = 6.9 Hz, 6H). ^{13}C NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 75 MHz) δ 158.67, 154.25, 146.92, 144.76, 144.43, 143.27, 142.18, 138.50, 130.43, 129.80, 128.92, 125.46, 125.37, 120.69, 119.57, 118.91, 116.49, 115.68, 115.65, 95.64, 93.74, 56.71, 40.82, 40.54, 40.26, 39.98, 39.70, 39.43, 39.15. HRMS (CH_3CN) ($\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_3$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ bulunan: 541.2226 hesaplanan: 541.2240.

4.3.19. 2-Amino-4,6-bis(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)isofhtalonitril (15a)



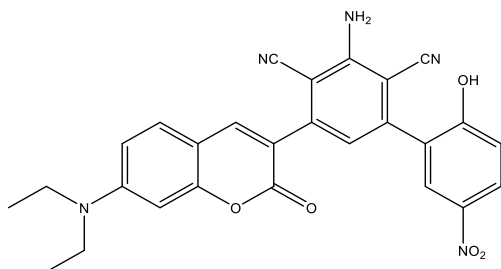
Sarı katı. e.n. 288-290 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ 8.10 (t, 2H), 7.52 (i, J = 8.9 Hz, 2H), 6.94 (t, 1H), 6.88 – 6.69 (ç, 4H), 6.61 (i, J = 1.9 Hz, 2H), 3.47 (d, J = 6.7 Hz, 8H), 1.15 (ü, J = 6.9 Hz, 12H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ 159.65, 157.01, 153.34, 151.84, 145.30, 144.81, 130.72, 120.32, 116.76, 116.03, 110.00, 107.95, 96.78, 96.23, 44.68, 40.83, 40.55, 40.27, 39.99, 39.71, 39.43, 39.16, 12.77. HRMS (CH₃CN) (C₃₄H₃₁N₅O₄, MK: 573.24 g/mol) $[\text{M}+\text{H}]^+$: 574.4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$:596.4

4.3.20. 3-Amino-5-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-3'-hidroksi-4'-nitro-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (16a)



Sarı katı. e.n. 293-295 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ 8.14 (t, 1H), 8.00 (i, J = 8.5 Hz, 1H), 7.52 (ü, J = 7.9 Hz, 1H), 7.28 (i, J = 1.8 Hz, 1H), 7.12 (ii, J = 8.5, 1.8 Hz, 1H), 6.91 (t, 2H), 6.78 (ii, J = 9.0, 2.3 Hz, 1H), 6.59 (ü, J = 11.8 Hz, 1H), 3.48 (d, J = 6.9 Hz, 6H), 1.15 (ü, J = 7.0 Hz, 7H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ 159.65, 157.04, 153.92, 152.74, 151.91, 147.87, 145.77, 145.08, 144.03, 137.72, 130.76, 126.13, 119.69, 119.46, 119.36, 116.43, 116.00, 115.86, 110.03, 107.96, 96.87, 96.78, 94.26, 44.69, 44.23, 40.82, 40.54, 40.26, 39.98, 39.70, 39.42, 39.14, 12.76. HRMS (CH₃CN) (C₂₇H₂₁N₅O₅, MK: 495.43 g/mol) $[\text{M}+\text{H}]^+$ 496.3

4.3.21. 3-Amino-5-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-2'-hidroksi-5'-nitro-[1,1'-bifenil]-2,4-dikarbonitril (17a)



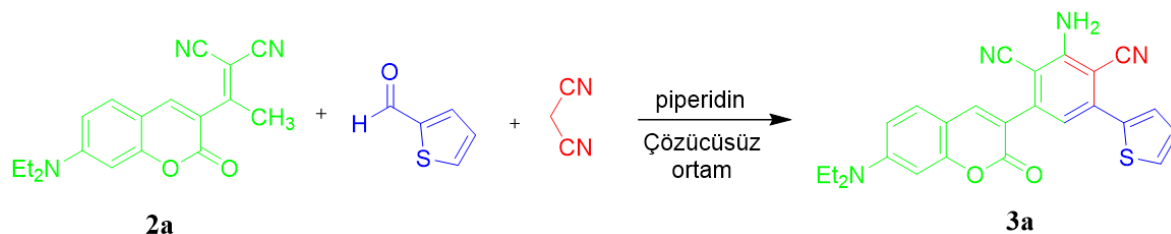
Sarı katı. e.n. 322-325 °C, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ 11.34 (t, 1H), 8.14 (t, 1H), 8.02 (i, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.51 (i, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.30 (i, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.15 (ii, $J = 8.5$, 1.8 Hz, 1H), 6.92 (t, 2H), 6.78 (ii, $J = 9.0$, 2.3 Hz, 1H), 6.61 (i, $J = 2.1$ Hz, 1H), 3.48 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H), 1.15 (ü, $J = 6.9$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ 159.66, 157.04, 153.91, 152.25, 151.92, 147.80, 145.79, 145.10, 144.07, 137.72, 130.78, 126.11, 119.86, 119.43, 116.40, 115.99, 115.85, 110.04, 107.95, 96.91, 96.77, 94.26, 44.70, 40.78, 40.50, 40.22, 39.94, 39.67, 39.39, 39.11, 12.76. HRMS (CH₃CN) (C₂₇H₂₁N₅O₅) [M+H]⁺ bulunan: 496.1599 hesaplanan: 496.1621.

5. BİLEŞİKLERİNİN SENTEZ METOTLARININ OPTİMİZASYONU

3,5-Disübstitüe-2,6-disiyanoanilinlerin sentezine yönelik şimdiye kadar oldukça fazla metod geliştirilmiştir. Fakat tez kapsamında sentezlenen yüksek floresansa sahip kumarin içeren 3,5-Disübstitüe-2,6-disiyanoanilinlerin yapılarına benzer çalışmalar yapılmamıştır. 3,5-Disübstitüe-2,6-disiyanoanilinlerin sentezi üzerine yayınlanan yayınlar incelendiğinde sentezler düşük verim, uzun sentez süreleri, pahalı katalizatörlerin kullanımı gibi dezavantajlar içermektedir. Tez kapsamında bu dezavantajları gidermek için farklı yöntemler denenmiş ve en uygun sentez metodu belirlenmiştir. Ayrıca şimdiye kadar sentezlenen 3,5-Disübstitüe-2,6-disiyanoanilinlerin floresans özellikleri oldukça düşük, maksimum absorpsiyon dalga boyları da UV bölgesinde görülmektedir. Tez kapsamında sentezlenen yeni kumarin içeren 3,5-Disübstitüe-2,6-disiyanoanilinlerle GB' de maksimum absorpsiyona sahip bileşikler elde edilmiştir.

3,5-Disübstitüe-2,6-disiyanoanilinler genellikle 1-Aril/heteroariletidenmalononitril ile aril/heteroarilidenmalonodinitriline piperidin ortamında uygun bir çözücü içerisinde reaksiyona girmesi ile elde edilmektedir. Tez kapsamında uygun reaksiyon koşulunun belirlenmesinde başlangıç bileşeni olarak 2-(1-(7-(Dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)etiliden)malononitril ile 2-(2-Tiyenilmetilen) malononitril asetonitril içerisinde piperidin varlığında oda sıcaklığında % 80 verimle 2 saat içerisindeki tepkimesi sonucunda hedef ürün olan 2-Amino-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-6-(tiyofen-2-il)isofitalonitrile elde edilmiştir. Reaksiyon süresini ve verimi arttırmak için MDI tekniği uygulandığında ise verim geleneksel yöntemdeki elde edilenden daha azdır (% 72). Fakat reaksiyon süresi oldukça kısalmıştır. Hedef ürün 2 dakika içerisinde geleneksel yöntemden daha saf bir şekilde elde edilmiştir. Bu sonuç MDI tekniğinin geleneksel yöntemle göre daha avantajlı olduğunu göstermiştir. Aynı reaksiyonda 2-(2-Tiyenilmetilen)malononitril yerine Tiyofen-2-karbaldehit kullandığımızda oda koşullarında asetonitril içerisinde %80 verimle 2 saat sonrasında ürün elde edilmiştir. Aynı reaktiflerle reaksiyon 80°C' de gerçekleştirildiğinde verim %70' e inmiştir. MDI tekniği kullanıldığında ise süre 2 saatten 2 dakikaya verim ise %80' den %72' e düşmüştür. Ayrıca bu tekniğin kullanımı esnasında çözücü kullanılmamıştır. MDI kullanıldığında sürenin 2 saatten 2 dakikaya düşmesi ve çözücü kullanılmaması bu tip reaksiyonlar için oldukça avantajlıdır. Reaksiyonun MDI tekniği ile optimizasyonundan sonra kullanılan bazın ve mikrodalgaın gücünün optimizasyonu işlemine geçilmiştir. En uygun koşul reaksiyon süresinin 2 dakika

mikrodalga gücünün 300 Watt ve kullanılan bazın eşdeğer molar miktarda kullanılması olarak ortaya koyulmuştur.



Çizelge 5.1. MDI tekniğinde bazın miktarının, mikrodalga gücünün ve reaksiyon sürenin optimizasyonu

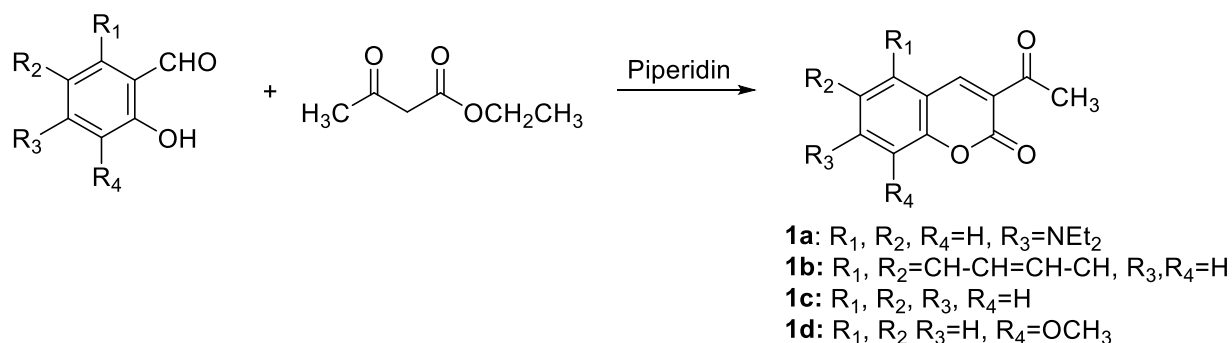
Süre (s)	200W		300W	
	Eşd. Pip.	kat. Pip.	eşd. Pip.	kat. Pip.
30	65	35	65	37
60	64	50	69	44
90	63	43	70	48
120	59	48	72	65
150	60	45	68	60

MDI tekniğinde optimum reaksiyon koşulları belirlendikten sonra kullanılan aldehit ve molononitrilin miktarı ve reaksiyon süresinin mikrodalga gücünün 300 Watt olarak kullanıldığı koşullarda optimizasyonu yapıldı. **3a**'nın sabit kaldığı, değişen miktarda aldehit ve malononitrilin kullanılmasının reaksiyon verimini arttırmadığı aksine azalttığı görülmüştür. Bu yüzden aldehit ve malononitrilin eşdeğer molar miktarlarda kullanıldığı ve sürenin 2 dakika olduğu koşul optimum koşuldur.

Çizelge 5.2. MDI tekniği ile reaksiyon süresinin ve reaktant miktarlarının optimizasyonu

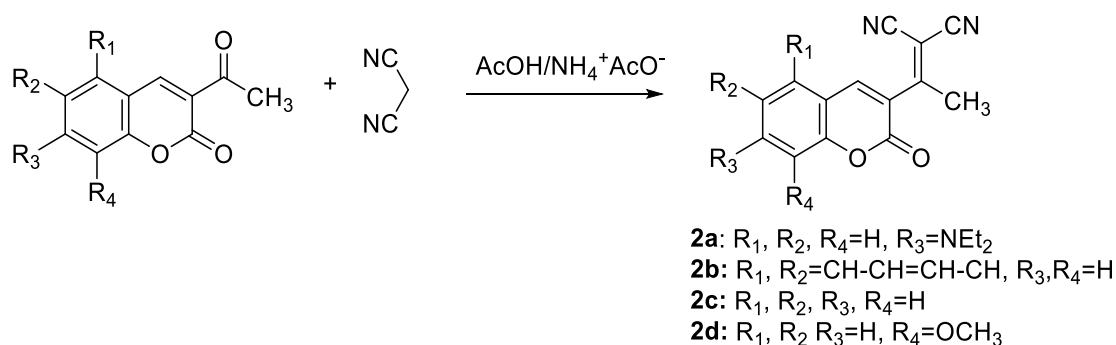
Süre (s)	3a (eşd.)	Aldehit (eşd.)	Malononitril (eşd.)	Verim(%)
30	1.0	1.0	1.0	42
30	1.0	1.5	1.5	50
30	1.0	2.0	2.0	15
60	1.0	1.0	1.0	53
60	1.0	1.5	1.5	40
60	1.0	2.0	2.0	32
90	1.0	1.0	1.0	41
90	1.0	1.5	1.5	47
90	1.0	2.0	2.0	27
120	1.0	1.0	1.0	72
120	1.0	1.5	1.5	43
120	1.0	2.0	2.0	22

2-Amino-4-(7-(diethylamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-6-(tiyofen-2-il)isofitalonitrile (3a) sentezi için uygun koşullar belirlendikten sonra molekülde floresans özellik gösteren 7-*N,N*-Dietilaminokumarin yerine farklı kumarin türevleri geçtiğinde elde edilecek bileşiklerin özellikle fotofiziksel özelliklerinin değişip-değişmediğini test ettik. Hedef ürünleri sentezlerken başlangıç bileşeni olarak kullanılan 3-asetil kumarin türevleri ve 2-(1-(2-Okso-2*H*-kromen-3-il)etiliden)malononitril türevleri sentezlenirken MDI tekniği kullanılmış ve literatürdeki sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Özellikle 2a-2d türevleri 3-asetil kumarin türevlerinin malononitril ile amonyumasetat asetik asit varlığında çözücüsüz ortamda MDI tekniği kullanılarak ilk defa tez kapsamında sentezlenmiştir. Her iki tepkimede verimler iyileştirilmese de reaksiyon süreleri 2 saatten 2 dakikaya inmiştir. Bu iki seride sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu ¹H-NMR yöntemi ile yapılmıştır.



Çizelge 5.3. 1a-d Bileşiklerinin oda sıcaklığında ve MDI tekniği ile verimleri

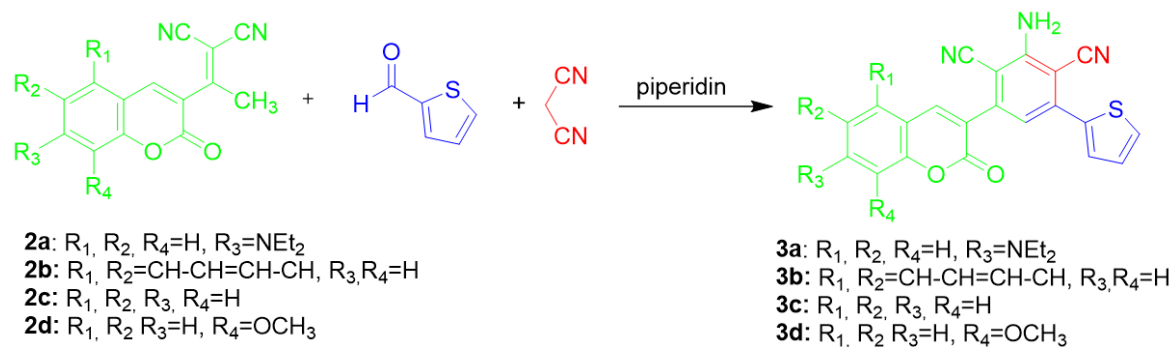
Bileşikler	Verim (%)	
	MDI (2 min)	Oda sıc. (2h)
1a	85	87
1b	93	85
1c	90	97
1d	82	89



Çizelge 5.4. 2a-d Bileşiklerinin 80 °C ' de ve MDI tekniği ile verimleri

Bileşikler	Verim (%)	
	MDI (2 min)	80 °C (2 saat)
2a	88	80
2b	73	81
2c	57	96
2d	49	82

3a Bileşiğindeki 7-*N,N*-Dietilaminokumarin yerine farklı kumarin türevlerinin geçmesi ile yapılan tepkime MDI' da, oda sıcaklığında ve 80 °C ' de koşullarında yapılmıştır, elde edilen 3b-d bileşiklerinin verimleri 3a bileşiğine göre daha düşüktür.



Çizelge 5.5. MDI altında 3a-d bileşiklerinin tek basamakta sentezi

			Verim (%)		
			MDI (2 min)	(80 °C)	Oda sıc. (2h)
2a	2-Tiyofenil	3a	72	70	80
2b	2-Tiyofenil	3b	56	63	32
2c	2-Tiyofenil	3c	59	70	54
2d	2-Tiyofenil	3d	58	66	56

Ayrıca, bileşiklerin (3a-d) fotofiziksel özellikleri incelendiğinde yapısında 7-*N,N*-Dietilaminokumarin içeren bileşiğin (3a) diğer türevlere göre (3b-d) maksimum absorpsiyon dalga boyu daha batokromik bölgede gözlenmiştir.

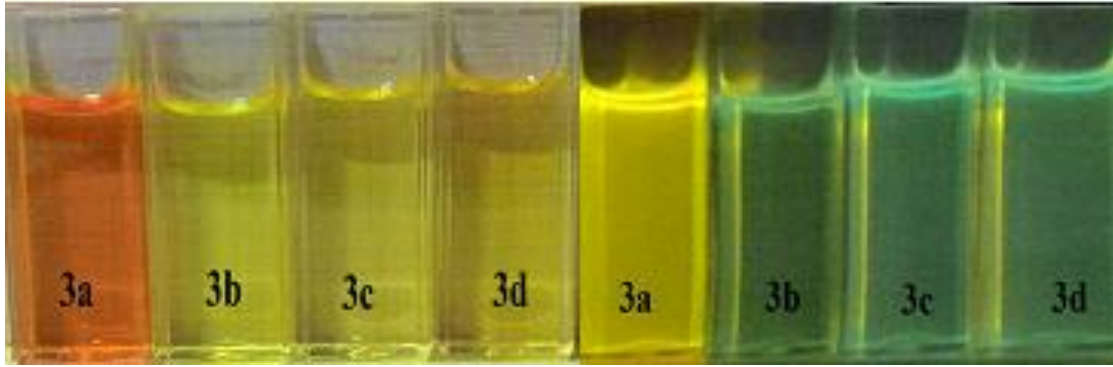
Çizelge 5.6. 3a-3d Bileşiklerinin fotofiziksel verileri

Bileşikler	^a λ_{abs} (nm)	^b λ_{fl} (nm)	^c Φ_{fl}	Stokes Kayması (cm ⁻¹)
3a	436	544	0.133	93457
3b	389	502	0.029	88495
3c	387	528	0.028	70921
3d	396	521	0.087	80000

^aUzun dalga boyu absorpsiyon maksimumu, nm' de ; c= 10 μ M; ^bFloresans maksimum, nm' de ; c= 0,1 μ M;

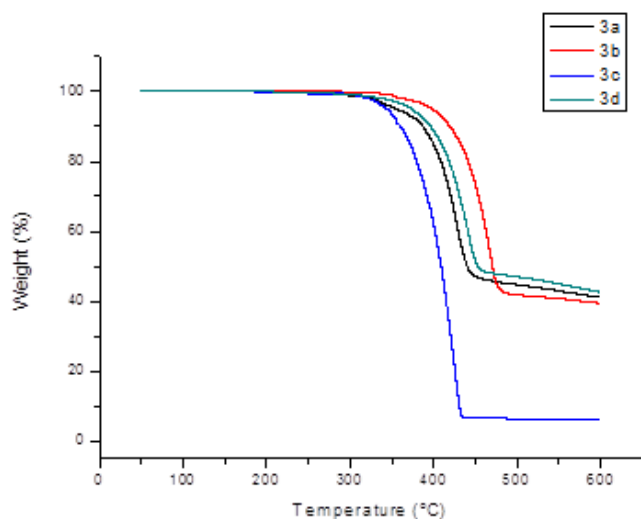
^cFloresans kuantum verimi (Kumarin 153 (etanoldeki kuantum verimi: 0.38) ile karşılaştırılmış hali)

Sentezlenen 4 kumarin içeren 3,5-Disübstitüe-2,6-disiyanoanilin türevleri floresans özelliğe sahiptir. Maksimum emisyon dalga boyu absorpsiyon dalga boyuna benzer şekilde yine 3a bileşiğinin en batokromik bölgede çıktığı görülmektedir. İlginç olarak UV ışığı altında emisyon görüntüleri alındığında 3a bileşiğinin sarı bölgede emisyonuna sahip olduğu, diğer türevlerin 3b-d yeşil bölgede emisyon maksimumuna sahip olduğu görülmektedir.



Resim 5.1. 3a-d Bileşiklerinin (c=10 mM DMSO' da) ortam ışığındaki (sol) ve UV ışığı altındaki (sağ, 365 nm) fotoğrafları

Floresans özelliğe sahip olan bileşiklerin optik sistemlerde kullanılabilirliğinin önemli parametresinden biri olan ısısal termal kararlılık özellikleri bu bileşikler için de geçerlidir. Bileşiklerin ısısal kararlılığının belirlenmesi için termal gravimetrik analiz (TGA) deneyi yapılmıştır. Sonuçlar, tüm bileşiklerin termal bozunma sıcaklıklarının (T_d) 300 °C'nin üzerinde olduğunu göstermiştir. Bu değerlerin optik sistemlerde kullanıma potansiyeli olan floresans organik moleküller için belirlenen minimum değerin (>200 °C) üzerinde olması, bileşiklerin optik sistemlerde kullanıma potansiyelinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.1. 3a-3d Kromoforlarının TGA eğrileri

Çizelge 5.7. 3a-3d Bileşiklerinin T_d ve erime noktası değerleri

Bileşikler	T_d (°C)	e.n. (°C)
3a	415	340-342
3b	453	355-356
3c	406	278-279
3d	409	307-308

Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde 7-*N,N*-Dietilkumarin içeren 3,5-Disübstütüe-2,6-disiyanoanilinin (3a) diğer kumarin türevi içeren benzerlerine göre daha iyi fotofiziksel ve yüksek reaksiyon verimine sahip olması sentezi düşünülen kumarin içeren 3,5-Disübstütüe-2,6-disiyanoanilinin türevlerinin sentezinde 2-(1-(2-Okso-2*H*-kromen-3-il)etiliden)malononitril (2a) bileşiğinin başlangıç kumarin bileşiği olarak kullanılmasının daha uygun olduğunu göstermektedir.

Bu doğrultuda bir seri kumarin 7-*N,N*-Dietilkumarin içeren 3,5-Disübstütüe-2,6-disiyanoanilinin bileşikler MDI tekniği kullanılarak çözücüsüz ortamda 2 dakika içerisinde iyi verimlerle elde edilmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde iki farklı reaksiyon yolu denenmiştir. İlkinde aril/heterokarboksialdehitler kullanılmış, ikincisinde ise aril/heteroarilidenmalononitriller kullanılmıştır. Her iki reaksiyon basamağında kumarin türevi olarak 2a, baz olarak piperidin kullanılmıştır. Reaksiyonlar oda koşullarında ve MDI tekniği kullanılarak yapılmış ve verimler karşılaştırılmıştır. Her iki tepkime koşullarında verimlerin birbirlerine üstünlükleri olmamakla birlikte reaksiyon süreleri 2 saatten 2

dakikaya inmiştir. Aril/heterokarboksialdehitler yerine aril/heteroarilidenmalononitriller kullanımı sonucunda verimlerde kayde değer bir farklılık görülmemektedir. Fakat aril/heterokarboksialdehitler kullanıldığında reaksiyon bir basamak kısaltılmıştır. Ayrıca her aldehitin ariliden veya heteroariliden malononitril türevi sentezlenemediğinden serbest aldehitin kullanılmasının daha avantajlı olduğu ortaya koyulmuştur. Sonuç olarak en uygun koşullarda 4a-17a bileşikler eşdeğer molar miktarlardaki 2a' nın uygun aril veya heteroaril aldehitlerle malononitril ve piperidin ortamında çözücüsüz koşullarda MDI (300 Watt) tekniği ile 2 dakikada elde edilmiştir.

Çizelge 5.8. Piperidin katalizörlüğünde üç bileşenli tek basamakta farklı koşullar altında reaksiyon

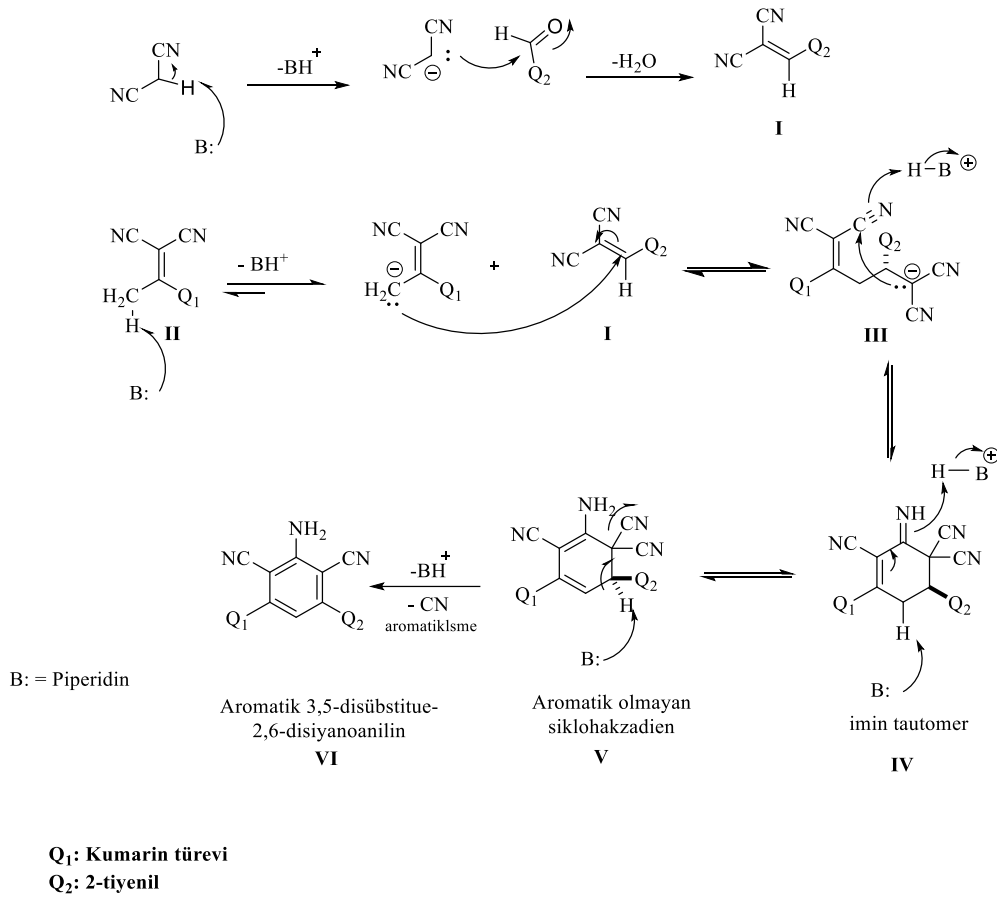
Q	Bileşikler	Verim (%)	
		MDI (2 min)	Oda sıc. (2h)
2-Furanil	4a	45	60
Fenil	5a	61	76
4-Metoksifenil	6a	48	59
4-Klorofenil	7a	74	84
4-Karboksifenil	8a	95	57
4-Nitrofenil	9a	62	84
2-Piridinil	10a	21	14
3-Piridinil	11a	70	83
4-Piridinil	12a	66	44
n-Butil	13a	68	65
4-(Benziloksi)fenil	14a	35	48
7-Dietilaminokumarin-3-il	15a	30	45
4-Nitro-5-hidroksifenil	16a	62	60
5-Nitro-2-hidroksifenil	17a	60	38

Çizelge 5.9. MDI tekniği ile aril/heteroarilidenmalononitrillerden 3a-9a ve 11a bileşiklerinin sentezi

Q ₂	Bileşikler	MDI verim	Lit. verim
2-Tiyenil	3a	72	80
2-Furil	4a	38	60
4-Klorofenil	5a	61	76
4-Nitrofenil	6a	41	59
Fenil	7a	74	84
3-Piridil	8a	95	57
4-Metoksifenil	9a	62	84
4-Karboksifenil	11a	68	83

6. HEDEF BİLEŞİKLERİN ÖNERİLEN SENTEZ MEKANİZMALARI

A ve B reaksiyon mekanizmaları birbirlerine benzer şekilde yürümektedir. A reaksiyon mekanizmasında birinci basamakta piperidin malononitrilin metilen hidrojenlerinden bir tanesinin uzaklaştırarak kararlı karbanyon oluşturur. Bu karbanyonun aril veya heteroarilkarbaldehit türevlerine atağı ve su ayrılması sonucu aril/heteroarilmalonodinitril türevleri (I) oluşur. İkinci basamakta piperidin 2a'da bulunan asidik metil hidrojenlerinden bir tanesini uzaklaştırır. Oluşan karbanyon Michael katılması tepkimesi üzerinden aril/heteroarilidenmalonodinitril türevleri ile tepkimeye girer. Oluşan III nolu bileşik de Thorpe-Zigler halkalaşması sonucunda IV nolu bileşik oluşur. IV ve V nolu bileşik tautomerik denge içerisinde. Bu bileşiklerden piperidin yardımıyla HCN uzaklaştırılması sonucu 3-(7-Dietilamino)kumarinil-5-aril/alkil/heteroaril-2,6-disiyanoanilinler elde edilir.



Şekil 6.1. Hedef bileşiklerin sentezine yönelik önerilen reaksiyon mekanizması

7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

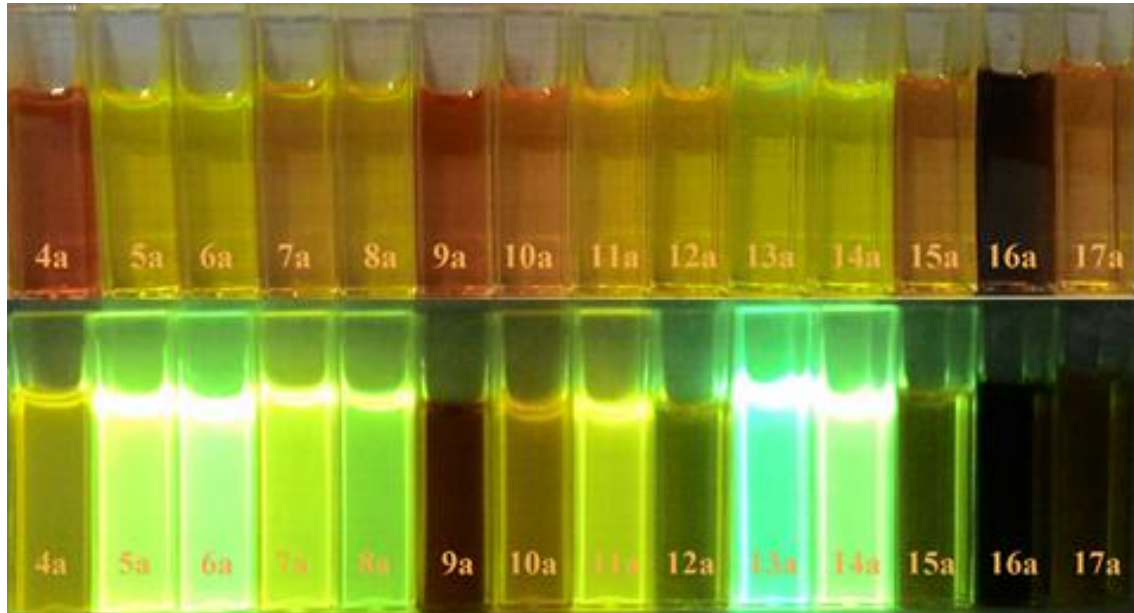
Son yıllarda donör-akseptör gruplarına sahip birçok kromofor floresans ışık yayıcı kemosensör ve optik boyarmadde olarak kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin en önemli özellikleri görünür bölgede maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boylarına sahip olmalarıdır. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerde A-D-A sistemine sahip 2,6-Disiyanoanilin iskeletine komşu 3- ve 5- konumunda kumarin, tiyofen, piridin gibi önemli fotofiziksel özelliklere sahip halkalar bulunmaktadır. Bu halkalar 2,6-Disiyanoanilin sahip olduğu zayıf floresans özelliklerine olumlu yönde katkıda bulunması muhtemel heterosiklik bileşiklerdir. Ayrıca 3- ve 5- konumunda bulunan 7-Dietilaminokumarin iskeleti metoksifenil, benziloksifenil ve tiyenil halkaları 2,6-Disiyanoanilin üzerine elektron vererek 2,6-Disiyanoanilin sahip olduğu A-D-A sisteminin özelliğini arttırmıştır. Sonuç 2,6-Disiyanoanilin yapısındaki donör-akseptör sistemi bu halkalar sayesinde kuvvetlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin UV-GB ve Fotolüminesans spektroskopik verileri DMSO içerisinde oda sıcaklığında elde edilmiştir. Ayrıca kuantum verimleri kumarin 153 referans bileşiğine göre belirlenmiştir. Bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları 2,6-disiyanoanilin ana iskeletine bağlanan halkalardan ve sübstitüentlerden çok fazla etkilenmemiştir. Buna karşın maksimum emisyon dalga boylarında önemli farklılıklar ortaya çıkmıştır.

Çizelge 7.1. 4a-17a Bileşiklerinin fotofiziksel verileri

Bileşikler	^a λ_{abs} (nm)	^b λ_{fl} (nm)	^c Φ_{fl}	Stokes Kayması (cm ⁻¹)
4a	435	544	0.177	91743
5a	431	533	0.364	98039
6a	431	526	0.582	105263
7a	433	542	0.270	91743
8a	432	529	0.211	103092
9a	438	506	0.004	147058
10a	438	554	0.036	86206
11a	434	545	0.269	90090
12a	427	529	0.008	108695
13a	425	511	0.729	116279
14a	431	523	0.415	108695
15a	440	522	0.018	121951
16a	418	521	0.005	97087
17a	430	520	0.004	111111

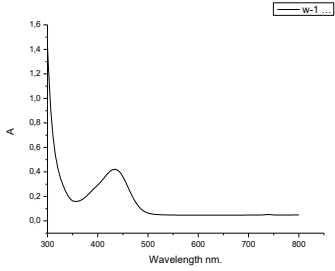
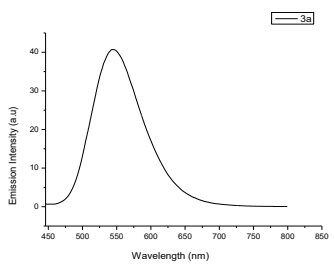
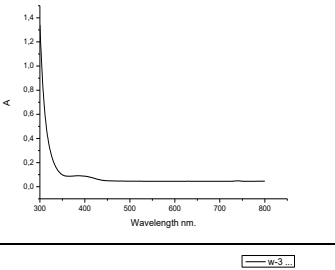
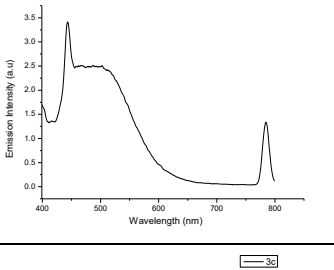
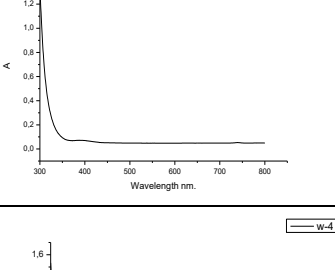
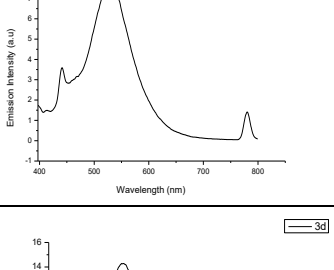
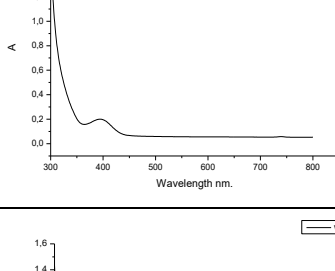
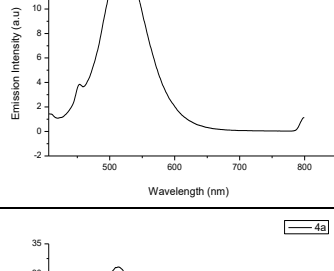
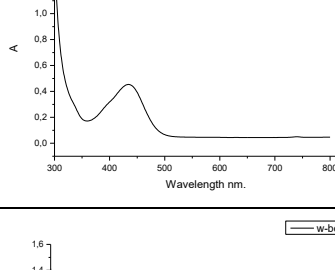
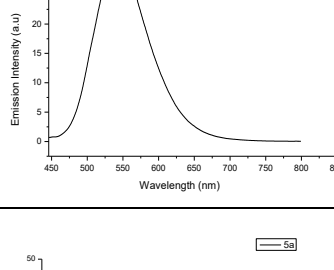
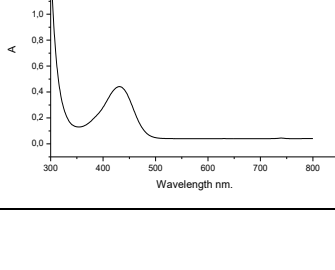
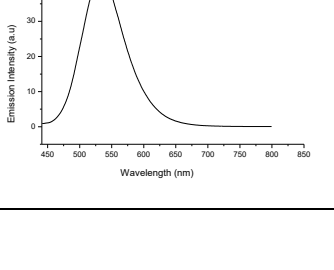
^aUzun dalga boyu absorpsiyon maksimumu, nm' de ; c= 10 μ M; ^bFloresans maksimum, nm' de ; c= 1-5 μ M; ^cFloresans kuantum verimi(Kumarin 153 (etanoldeki kuantum verimi: 0.38) ile karşılaştırılmış hali)

Bileşiklerin kuantum verimleri incelendiğinde bileşik 5a, 6a, 11a, 13a ve 14a kuantum verimlerinin referansa göre oldukça iyi olduğu görülmektedir. Bileşik 6a, 13a ve 14a 'nın kuantum verimleri referans bileşikten daha fazladır. Özellikle nitro grubu içeren bileşiklerin kuantum verimleri oldukça düşüktür. Ayrıca bileşiklerin bazılarını gün ışığında dahi emisyonla sahip olduğu görülmektedir. Tez kapsamında elde edilen bu bileşikler şimdiye kadar elde edilen 3,5-Disüstitüe-2,6-disiyanoanilin türevleri içerisinde en iyi fotofiziksel özelliklere sahip olan bileşiklerdir. İlginç olarak bileşikler genellikle sarı-yeşil bölgesinde emisyon maksimumuna sahiptirler. Fakat 13a bileşiği mavi bölgede emisyon yayarken 14a bileşiği yeşil bölgede emisyon maksimumuna sahiptir. Ayrıca 10a-12a bileşiklerini incelediğimizde bu bileşiklerde 2,6-Disiyanoanilin iskeletine 2-, 3- ve 4-konumlarından bağlı piridin halkaları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin emisyon maksimumları incelendiğinde sırasıyla kahverengi, sarı ve koyu yeşil bölgelerinde emisyon maksimumuna sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda 2,6-Disiyanoanilin ana iskeletine bağlı olan grupların ve süstitüentlerin değişmesiyle emisyon maksimumunun farklı bölgelerde ışık yaydığı görülmektedir. Başka bir deyişle 2,6-Disiyanoanilin ana iskeleti süstitüentin türüne ve halkaların konumlarının farklılandırılmasıyla ayarlanabilir emisyon maksimumuna sahip olmaktadır.



Resim 7.1. 4a-17a Bileşiklerinin (c=10 mM DMSO'da) ortam ışığı altında (üst) ve UV ışığı altında (alt, 365 nm) fotoğrafları

Çizelge 7.2. 3a-d ve 4a-17a bileşiklerinin UV ve Emisyon grafikleri

Bileşikler	UV Grafiği	Emisyon Grafiği
3a		
3b		
3c		
3d		
4a		
5a		

Çizelge 7.2. (devam) 3a-d ve 4a-17a bileşiklerinin UV ve Emisyon grafikleri

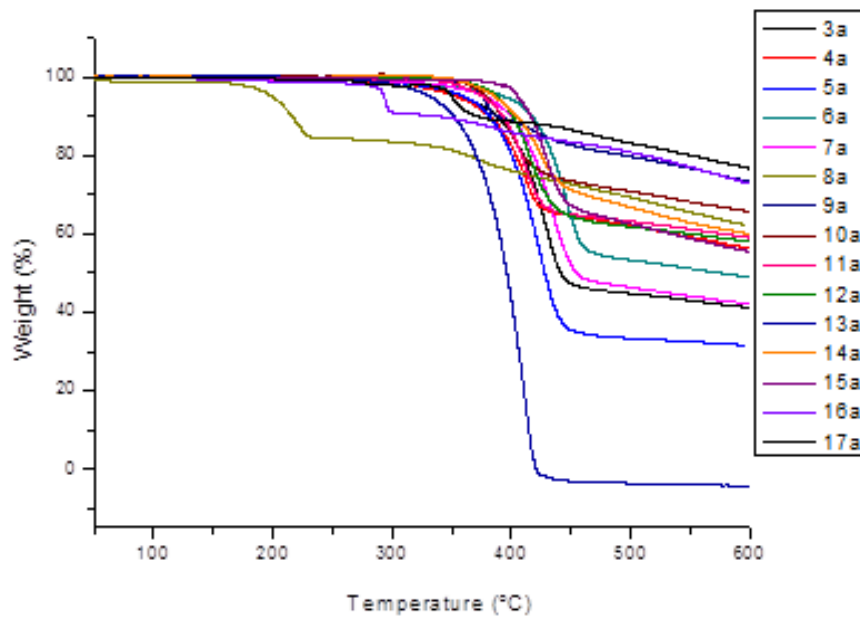
6a	UV-Vis absorption spectrum of compound 6a. The x-axis is Wavelength nm. (300-800) and the y-axis is A (0.0-1.6). The curve shows a sharp peak at ~310 nm (A ~1.5) and a broad shoulder peaking at ~420 nm (A ~0.4).	Photoluminescence emission spectrum of compound 6a. The x-axis is Wavelength (nm) (450-850) and the y-axis is Emission Intensity (a.u) (0-50). The spectrum shows a single broad peak centered at ~530 nm with an intensity of ~45 a.u.
7a	UV-Vis absorption spectrum of compound 7a. The x-axis is Wavelength nm. (300-800) and the y-axis is A (0.0-1.6). The curve shows a sharp peak at ~310 nm (A ~1.5) and a broad shoulder peaking at ~420 nm (A ~0.4).	Photoluminescence emission spectrum of compound 7a. The x-axis is Wavelength (nm) (450-850) and the y-axis is Emission Intensity (a.u) (0-30). The spectrum shows a single broad peak centered at ~530 nm with an intensity of ~25 a.u.
8a	UV-Vis absorption spectrum of compound 8a. The x-axis is Wavelength nm. (300-800) and the y-axis is A (0.0-1.6). The curve shows a sharp peak at ~310 nm (A ~1.5) and a broad shoulder peaking at ~420 nm (A ~0.4).	Photoluminescence emission spectrum of compound 8a. The x-axis is Wavelength (nm) (450-850) and the y-axis is Emission Intensity (a.u) (0-60). The spectrum shows a single broad peak centered at ~530 nm with an intensity of ~50 a.u.
9a	UV-Vis absorption spectrum of compound 9a. The x-axis is Wavelength nm. (300-800) and the y-axis is A (0.0-1.6). The curve shows a sharp peak at ~310 nm (A ~1.5) and a broad shoulder peaking at ~420 nm (A ~0.4).	Photoluminescence emission spectrum of compound 9a. The x-axis is Wavelength (nm) (450-850) and the y-axis is Emission Intensity (a.u) (0.0-2.5). The spectrum shows a single broad peak centered at ~530 nm with an intensity of ~2.2 a.u.
10a	UV-Vis absorption spectrum of compound 10a. The x-axis is Wavelength nm. (300-800) and the y-axis is A (0.0-1.4). The curve shows a sharp peak at ~310 nm (A ~1.3) and a broad shoulder peaking at ~420 nm (A ~0.2).	Photoluminescence emission spectrum of compound 10a. The x-axis is Wavelength (nm) (450-850) and the y-axis is Emission Intensity (a.u) (-2-14). The spectrum shows a single broad peak centered at ~530 nm with an intensity of ~13 a.u.
11a	UV-Vis absorption spectrum of compound 11a. The x-axis is Wavelength nm. (300-800) and the y-axis is A (0.0-1.6). The curve shows a sharp peak at ~310 nm (A ~1.5) and a broad shoulder peaking at ~420 nm (A ~0.4).	Photoluminescence emission spectrum of compound 11a. The x-axis is Wavelength (nm) (450-850) and the y-axis is Emission Intensity (a.u) (0-20). The spectrum shows a single broad peak centered at ~530 nm with an intensity of ~19 a.u.

Çizelge 7.2. (devam) 3a-d ve 4a-17a bileşiklerinin UV ve Emisyon grafikleri

12a	— w-4-piridin	— 12a
13a	— w-butiral	— 13a
14a	— w-4-benziloksi	— 14a
15a	— w-kumarnol	— 15a
16a		— 16a
17a	— w-5-nitroetanol	— 17a

8. BİLEŞİKLERİN TERMAL KARARLILIKLARI

4a-17a Kromoforlarının termal kararlılıkları bu bileşiklerin kemosensör ve optik boyar madde olarak kullanılmasının belirlenmesinde gözönüne alınacak önemli bir parametredir. Kromoforların termal kararlılıklarını incelemek için TGA yapılmıştır. Bileşiklerin kütlelerindeki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Bileşik **8a**'nın dışındaki tüm bileşikler çok iyi termal kararlılık göstermektedir ve termal bozunma sıcaklıkları 300 °C 'nin üzerindedir.



Şekil 8.1. 4a-17a Kromoforlarının TGA eğriler

Çizelge 8.1. 4a-17a Bileşiklerinin Td ve erime noktası değerleri

Bileşikler	Td (°C)	e.n. (°C)
4a	401	319-321
5a	419	315-317
6a	422	297-299
7a	419	347-349
8a	213,374,530	317-319
9a	355,402,543	360-362
10a	397	278-280
11a	406	327-329
12a	414	307-309
13a	378	264-266
14a	415	241-243
15a	410	288-290
16a	290,380,559	293-295
17a	333,482	322-325

9. SONUÇLAR

Sunulan tez kapsamında şu sonuçlar elde edilmiştir;

- Kumarin içeren bir seri 3,5-Disüstitüe-2,6-disiyanoanilinlerin sentezi MDI tekniği ile tek basamakta ve çözücüsüz olarak sentezlenmiştir.
- Sentezlenen bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları UV veya GB'de bulunmaktadır.
- Nitro süstitüenti içeren bileşiklerin dışında sentezlenen tüm bileşikler yüksek floresans özelliğe sahiptir.
- Bazı bileşiklerin floresans kuantum verimleri bu bileşiklerin optik ve fotonik sistemlerde kullanılan kumarin türevleri ile karşılaştırılabilir düzeydedir.
- Bileşik 5a, 6a, 11a, 13a ve 14a gün ışığında dahi floresans özelliğe sahiptir.
- Nitro süstitüenti içeren bileşik dışında (8a) bileşikler yüksek termal bozunma sıcaklıklarına sahiptir ($T_d > 300$ °C).

KAYNAKLAR

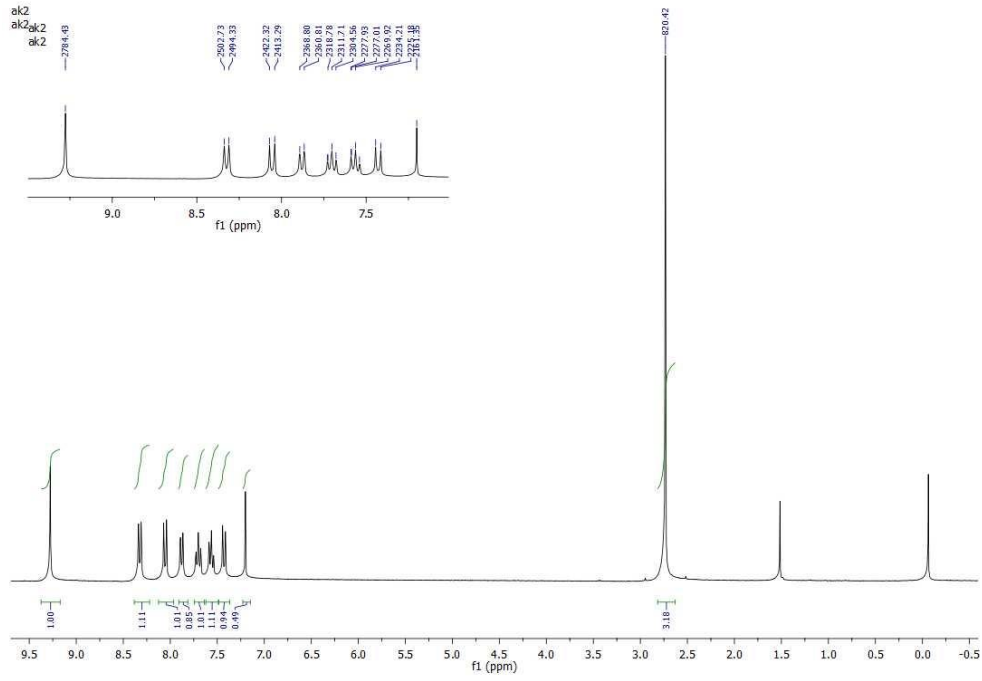
1. Borate, H.B., Kudale, A.S. And Agalave, S.G. (2012). Synthesis of substituted 2,6-dicyanoanilines and related compounds. A Review, *Organic Preparations and Procedures International*, 44, 467-521.
2. Datta, B. And Pasha, M.A. (2013). I_2/K_2CO_3 : An efficient catalyst for the synthesis of 5-aryl-2,6-dicyano-3-methylanilines, *Journal of Chemical Sciences*, 125(2), 291-294.
3. Sepiol, J. And Milart, P. (1985). Elimination of the nitrile group from o-aminonitriles. IV. A new and efficient synthesis of 3,5-diarylamino benzenes from arylidenemalonodinitriles and 1-arylethylidenemalonodinitriles, *Tetrahedron*, 41, 5261-5265.
4. El-Maghraby, M.A., Sadek, K.U., Selim, M.A. And Elnagdi, M.H. (1988). Nitriles in organic synthesis. *Bulletin Chemical Society of Japan*, 61, 1375-1377.
5. Elegamey, A.G. (1988). Nitriles in organic synthesis: synthesis of polysubstituted anilines and cyclohexenones, *Indian Journal of Chemistry*, 27, 766-768.
6. Milart, P. And Sepiol, J. (1990). New synthesis of substituted biphenyls, biaryls, and terphenyls from arylidenemalonodinitriles, ethyl pyruvate, and malonodinitrile, *Tetrahedron Letters*, 31, 2735-2738.
7. Milart, P., Wilamowski, J. And Sepiol, J.J. (1998). Synthesis of Di- and Triamino-1,1':3',1''-terphenyls from Arylethylidene- and Arylidenemalonodinitriles, *Tetrahedron*, 54, 15643-15656.
8. Selim, M.R. (1998). 3-(2,2-Dicyano-1-methylvinyl)coumarin in heterocyclic synthesis: synthesis of some new coumarin derivatives, *Journal of Chemical Research Synopses*, 2, 84-85.
9. Raghukumar, V., Murugan, P. And Rmakrishnan, V.T. (2001). A facile one pot synthesis of m-terphenyl and biaryl derivatives, *Synthetic Communication*, 31, 3494-3505.
10. Maitraie, D., Reddy, G.V., Rao, V.V.V.N.S.R., Kanth, S.R., Rao, P.S. And Narsaiah, B., (2002). A simple and facile method for the synthesis of novel 5/7 trifluoromethyl-substituted 4(3H)-quinazolinone regioisomers, *Journal of Fluorine Chemistry*, 118, 73-79.
11. Agarwal, N., Saxena, A.S., Farhanullah, Goel, A. And Ram, V.J. (2002). A diversity oriented synthesis of highly functionalized unsymmetrical biaryls through carbanion induced ring transformation of 2H-pyran-2-ones, *Tetrahedron*, 58, 8793-8798.
12. Cui, S., Lin, X. And Wang, Y., (2004). Parallel Synthesis of Strongly Fluorescent Polysubstituted 2,6-Dicyanoanilines via Microwave-Promoted Multicomponent Reaction, *Journal of Organic Chemistry*, 70, 2866-2869.
13. Rong, L., Li, X., Wang, H., Shi, D. And Tu, S. (2006). An efficient and facile synthesis of 2-amino-4,6-diarylbenzene-1,3-dicarbonitrile and 1,2-dihydro-2-oxo-4,6-

- diarylpyridine-3-carbonitrile under solvent-free conditions, *Chemistry Letters*, 35, 1314-1315.
14. Rong, L., Han, H., Yang, F., Yao, H., Jiang, H. And Tu, S. (2007). Efficient one-pot synthesis of 2-amino-4,6-diarylbenzene-1,3-dicarbonitrile under solvent-free conditions, *Synthetic Communication*, 37, 3767-3772.
 15. Al-Matar, H.M., Khalil, K.D., Meier, H., Kolshorn, H. And Elnagdi M.H., (2008). Chitosan as heterogeneous catalyst in Michael additions: the reaction of cinnamonitriles with active methylene moieties and phenols, *ARKIVOC*, 16, 288-301.
 16. Xin, X., Wang, Y., Lin, Y., Duan, H. And Dong, D., (2010). A facile and efficient one-pot synthesis of polysubstituted benzenes in guanidinium ionic liquids, *Green Chemistry*, 12, 893-898.
 17. Wang, J., Li, Q., Qi, Y., Ge, Z. And Li, R., (2010). Primary 1,2-diamine catalysis III: an unexpected domino reaction for the synthesis of multisubstituted cyclohexa-1,3-dienamines, *Organic and Biomolecular Chemistry*, 8, 4240-4242.
 18. Shaterian, H.R., Honarmand, M., (2010). Oveisi, Multicomponent synthesis of 3,5-diaryl-2,6-dicyanoanilines under solvent-free conditions, *Monatsh Chemical*, 141, 557-560.
 19. Jain, S., Keshwal, B.S., Rajguru, D. And Bhagwat, V. (2012). A simple and clean synthesis of polysubstituted 2,6-dicyanoanilines catalyzed by KF/alumina, *Journal of the Korean Chemical Society*, 56(6), 712-715.
 20. Das, P., Butcher, R.J. And Mukhopadhyay, C., (2012). Zinc titanate nanopowder: an advanced nanotechnology based recyclable heterogeneous catalyst for the one-pot selective synthesis of self-aggregated low-molecular mass acceptor-donor-acceptor-acceptor systems and acceptor-donor-acceptor triads, *Green Chemistry*, 14, 1376-1387.
 21. Datta, B. And Pasha, M.A., (2013). I₂/K₂CO₃: An efficient catalyst for the synthesis of 5-aryl-2,6-dicyano-3-methylanilines, *Journal of Chemical Sciences*, 125(2), 291-294.
 22. Ramulu, B.J., Chanda, T., Chowdhury, S. Nandi, G.C. And Singh, M.S. (2013). Organocatalyzed straightforward synthesis of highly fluorescent 3,5-disubstituted 2,6-dicyanoanilines via domino annulations of α -enolicdithioesters with malononitrile, *RSC Advance*, 3, 5345-5349.
 23. Balwant S. Keshwal, Deepika Rajguru, Aman D. (2016). Acharya, Shubha Jain Microwave-Assisted Solventless Synthesis of 3,5-Diaryl-2,6-dicyanoanilines, *Section A Physical Science*, 86(1), 1-5.
 24. Balwant S. Keshwal, Deepika Rajguru, Aman D. (2016). Acharya, DBU As A Novel and Highly Efficient Catalyst for The Synthesis of 3,5-Disubstituted-2,6-dicyanoanilines Under Conventional and Microwave Conditions, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 35(1).
 25. Li H., Li Cai L. and Chen Z., (2012). Coumarin-derived fluorescent chemosensors, *Advances in Chemical Sensors*, 121-150.

26. Wagner B. D., (2009). The use of coumarins as environmentally-sensitive fluorescent probes of heterogeneous inclusion systems, *Molecules*, 14, 210-237.
27. Hamann T.W., Jensen R.A., Martinson A.B.F., Ryswyk H.V. and Hupp J.T. (2008). Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells, *Energy Environmenatl Science*, 1, 66–78.
28. Musa M.A., (2002). *Application of the baylis-hillman reaction in the synthesis of coumarin derivates*, Ph. Thesis, Department of Chemistry Rhodes University Grahamstown, 23-31.
29. Venugopala K.N., Rashmi V. and Odhav B. (2013). Review on natural coumarin lead compounds for their pharmacological activity, *Bio Med Research International*, 1-14.
30. Shen W., Mao J., Sun J., Sun M., Zhang C. (2013). Synthesis and biological evaluation of resveratrol–coumarin hybrid compounds as potential antitumor agents, *Medicinal Chemistry Research*, 22, 1630–1640.
31. Kahveci, B., Özil, M., Menteşe, E. (2015). *Mikroalga destekli organik senteze giriş* (1. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 96-100.

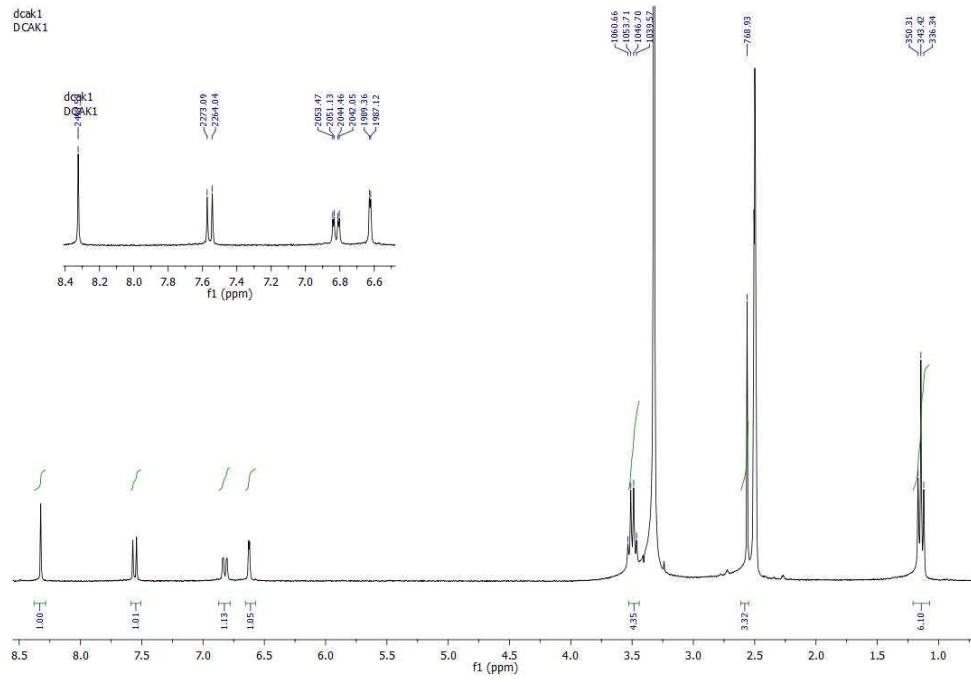
EKLER

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

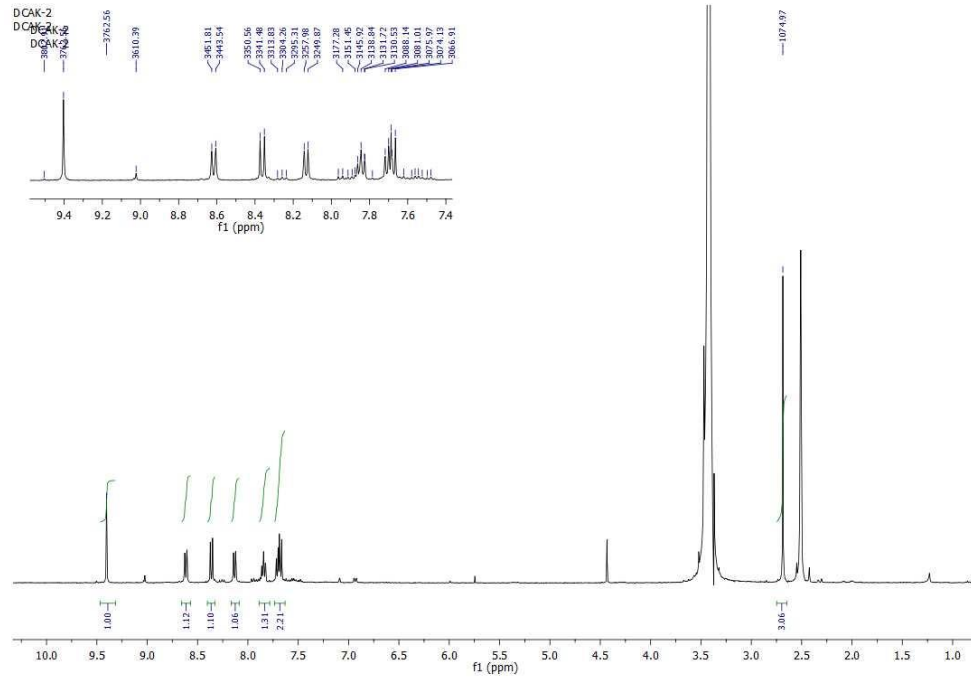


1b Bileşiğinin ^1H NMR spekturumu (CDCl_3-d_1 , 300 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

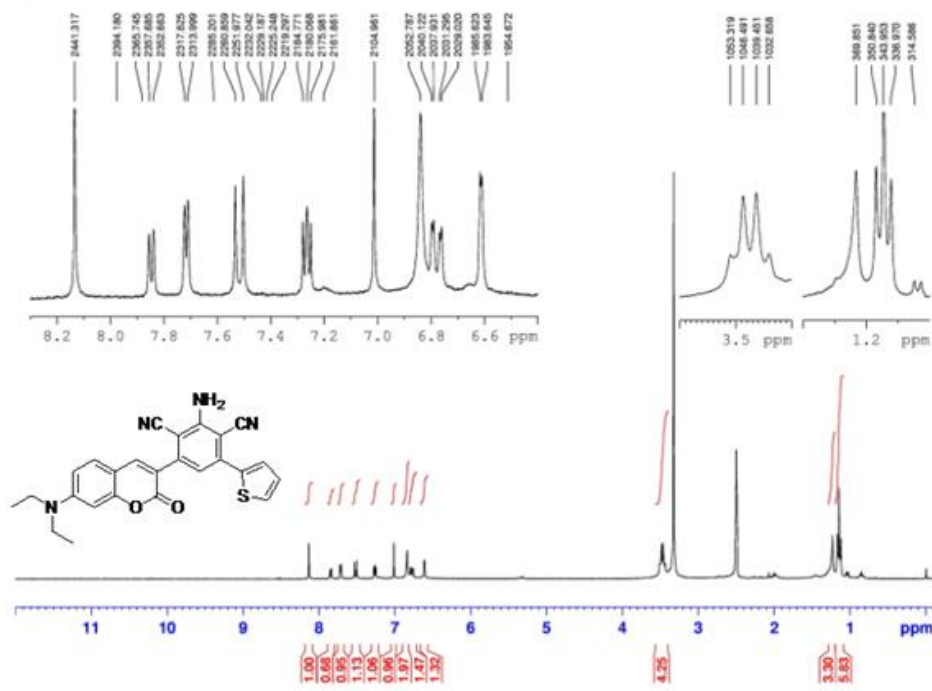
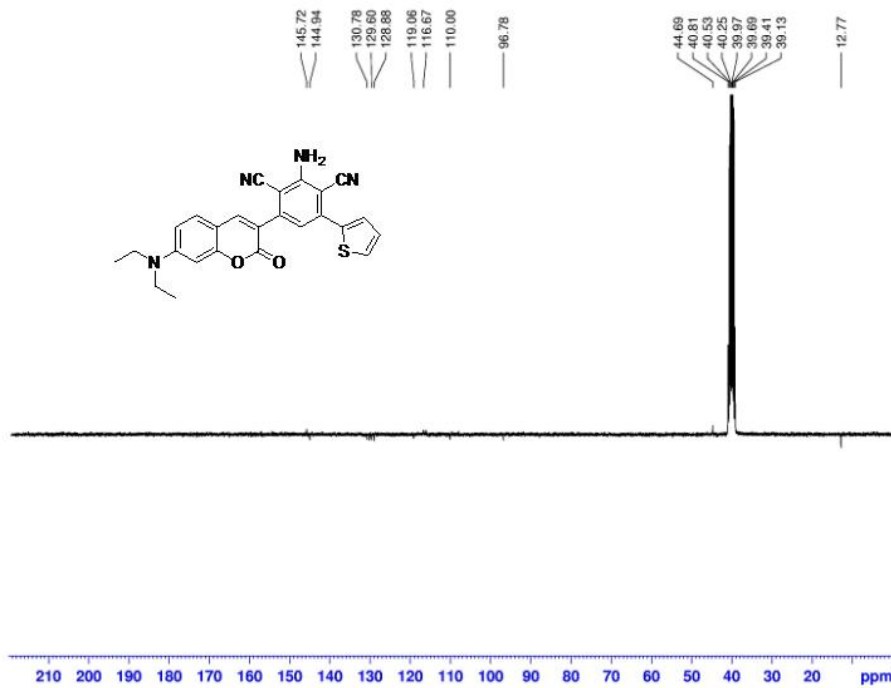


2a Bileşiğinin ^1H NMR spekturumu (DMSO- d_6 , 300 MHz)

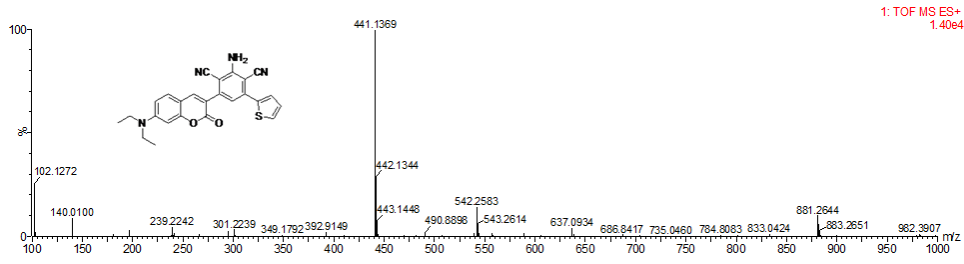


2b Bileşiğinin ^1H NMR spekturumu (DMSO- d_6 , 400 MHz)

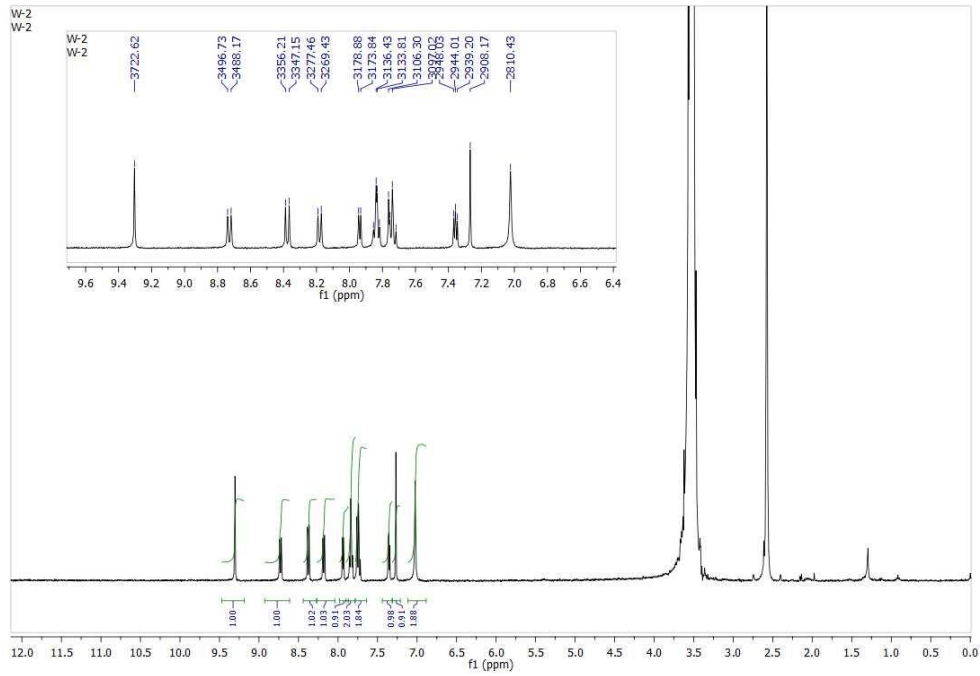
Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

3a Bileşiğinin ¹H NMR spekturumu (DMSO- *d*₆, 400 MHz)3a Bileşiğinin ¹³C NMR spekturumu (DMSO- *d*₆, 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

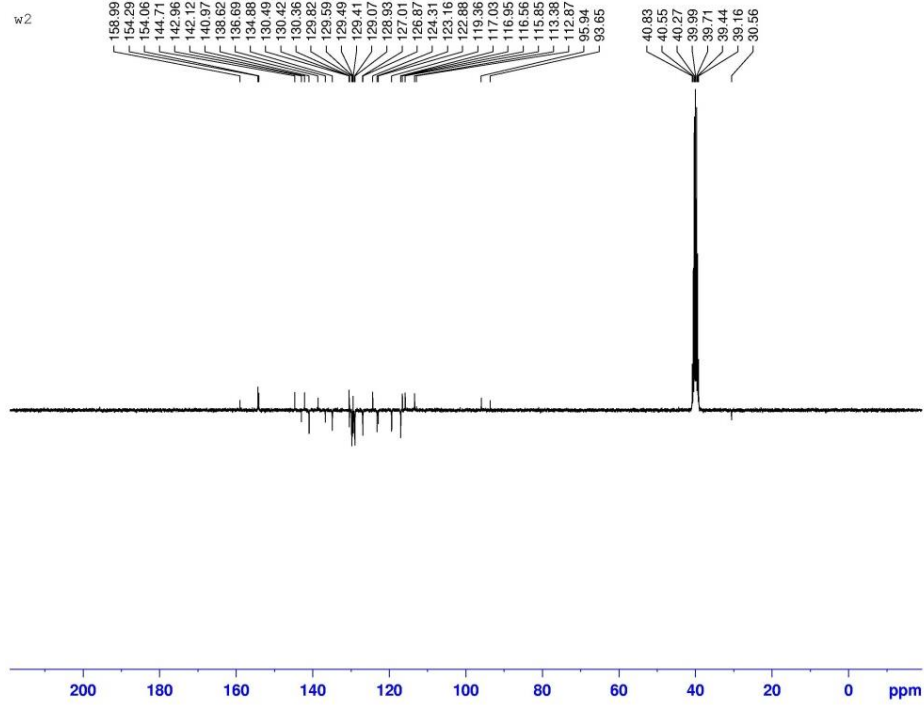


3a Bileşiğinin HRMS spektrumu

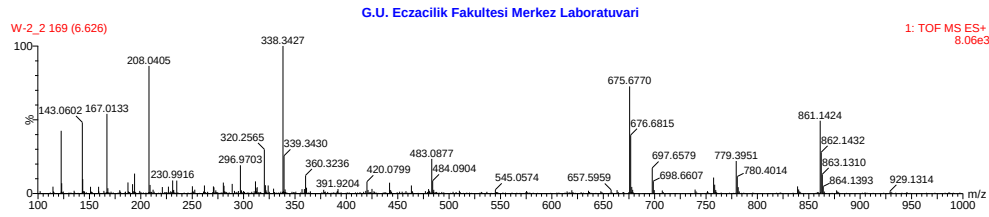


3b Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (DMSO- d₆, 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

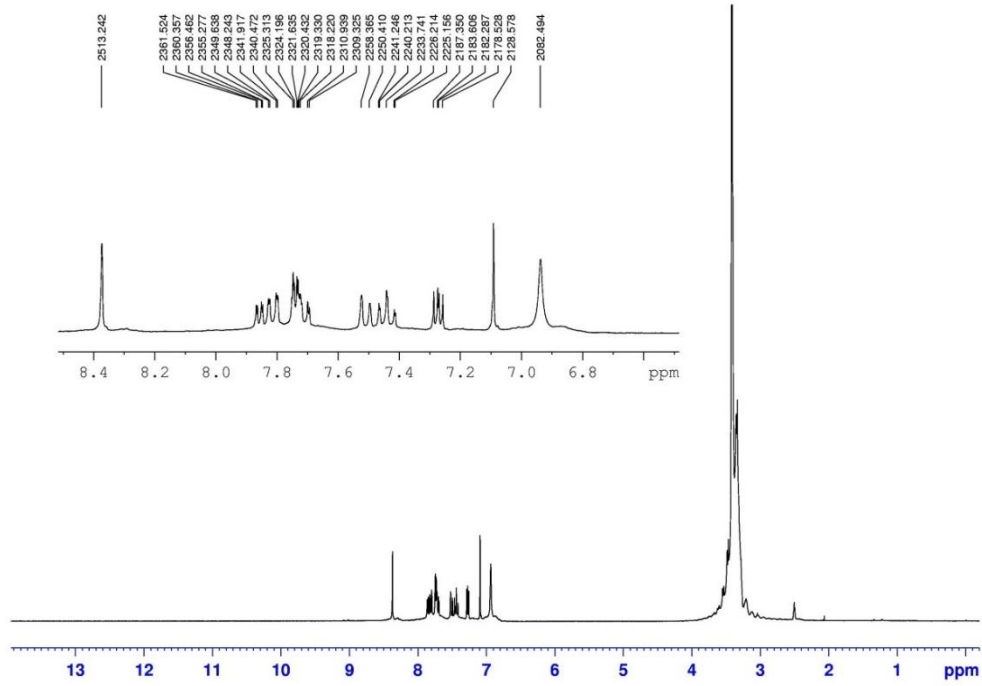


3b Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz)

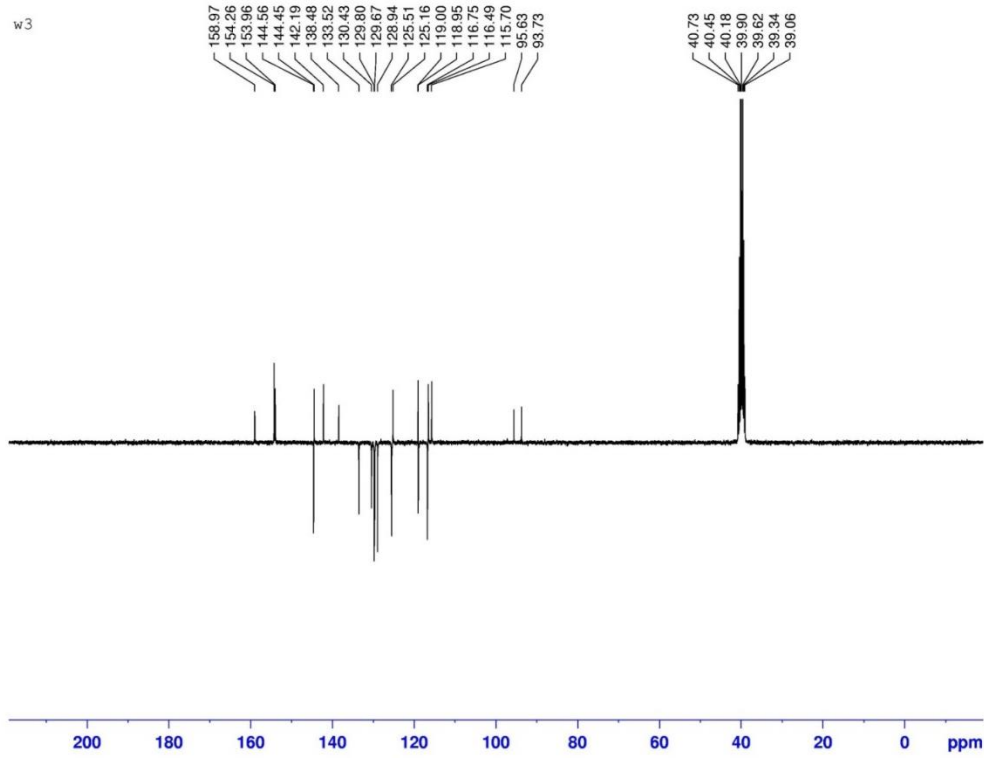


3b bileşiğinin HRMS spektrumu

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

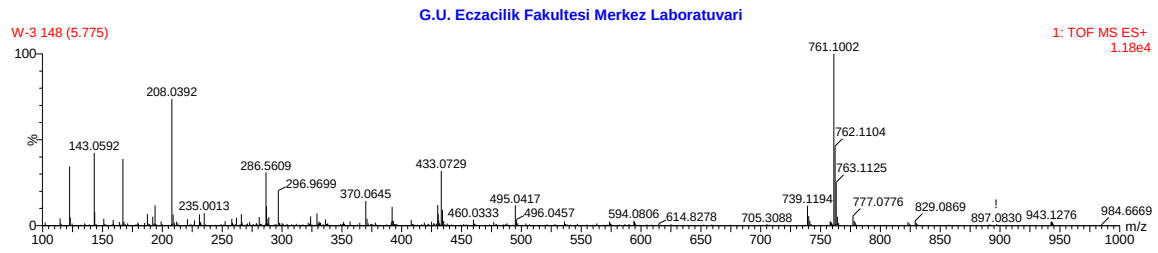


3c Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (DMSO- *d*₆, 400 MHz)

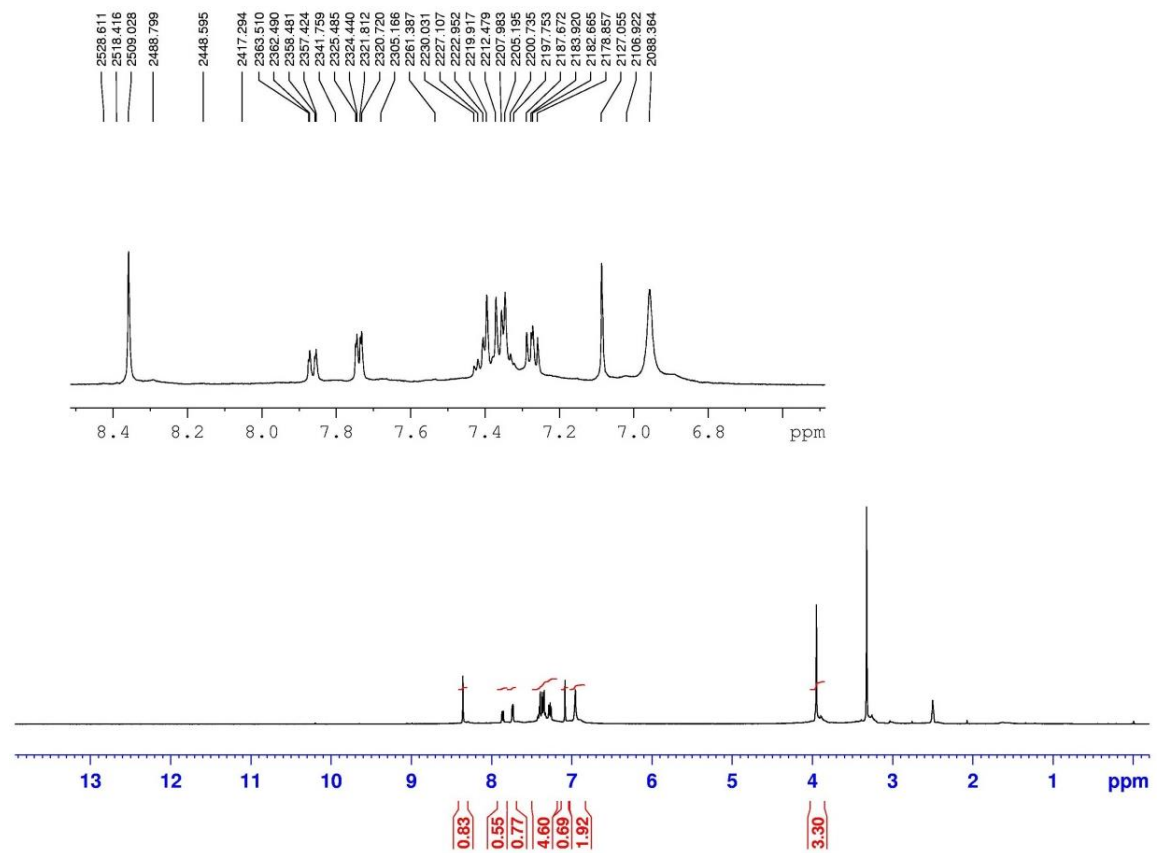


3c Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (DMSO- *d*₆, 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

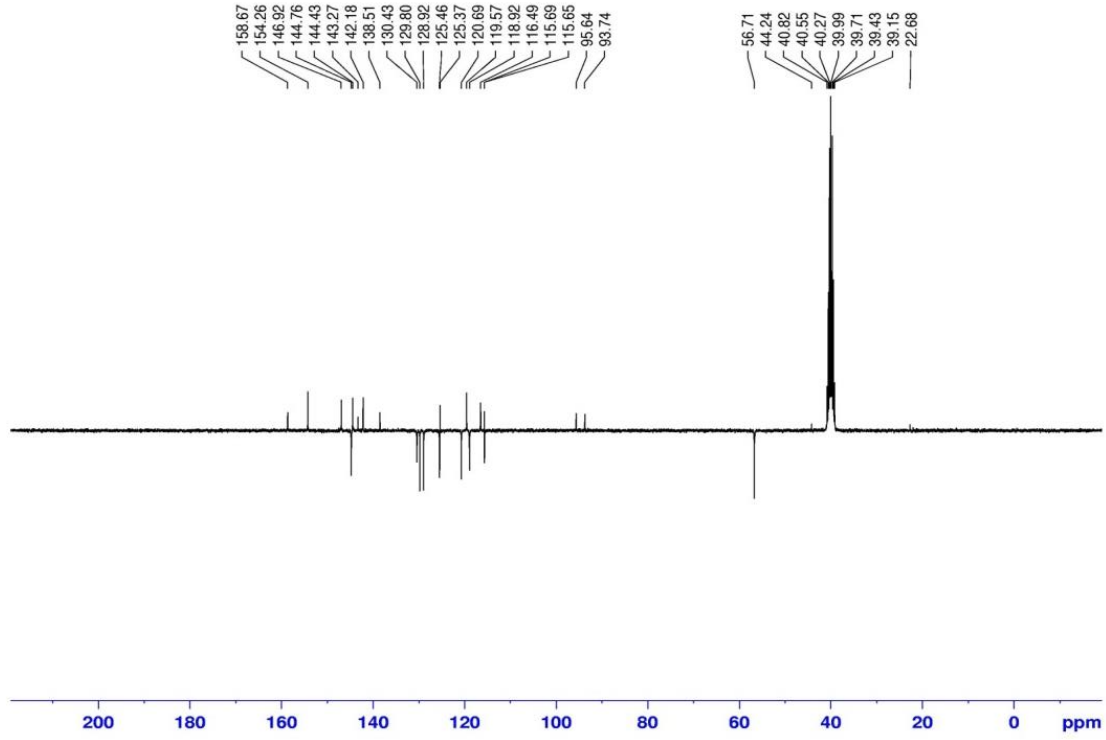


3c Bileşiğinin HRMS spekturumu

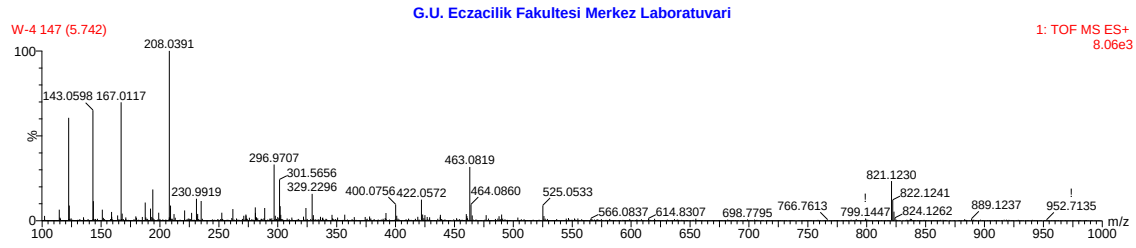


3d Bileşiğinin ¹H NMR spekturumu (DMSO- *d*₆, 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

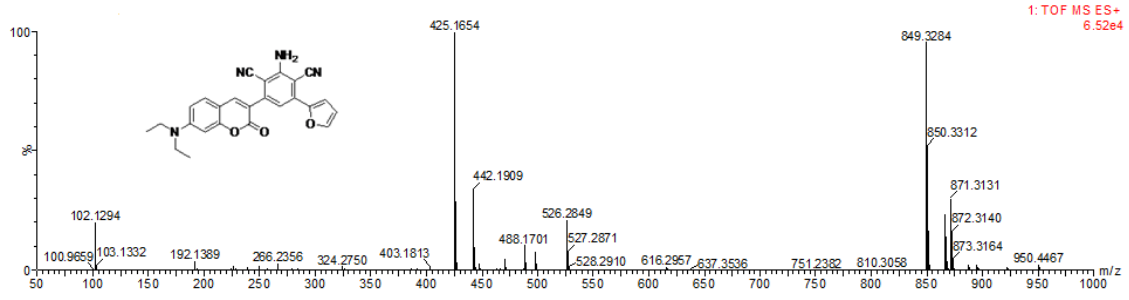


3d Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (DMSO-*d*₆, 400 MHz)

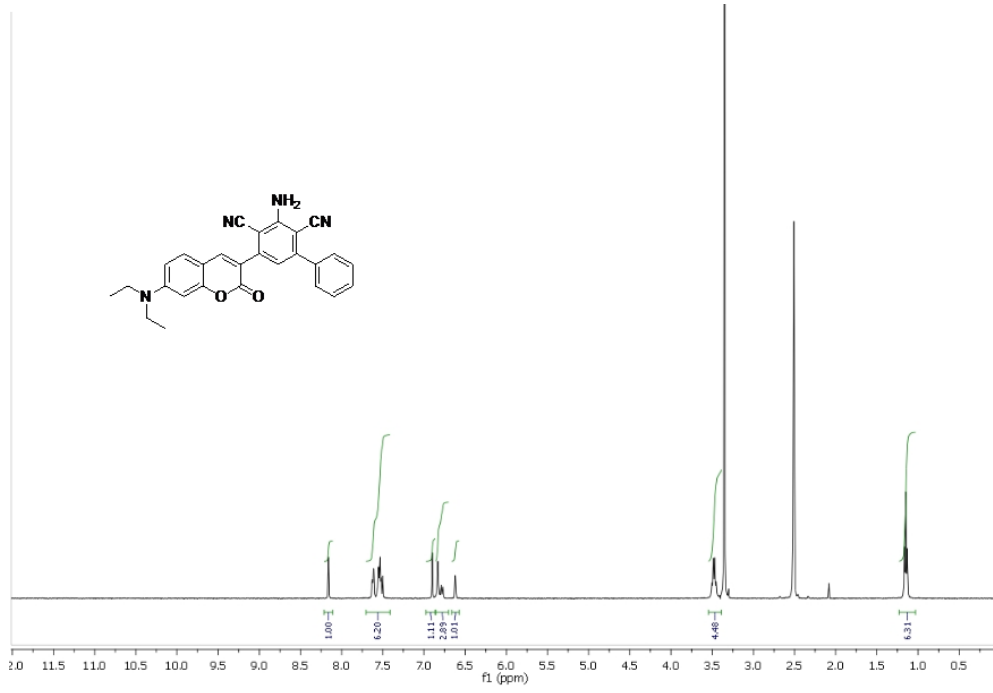


3d Bileşiğinin HRMS spektrumu

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

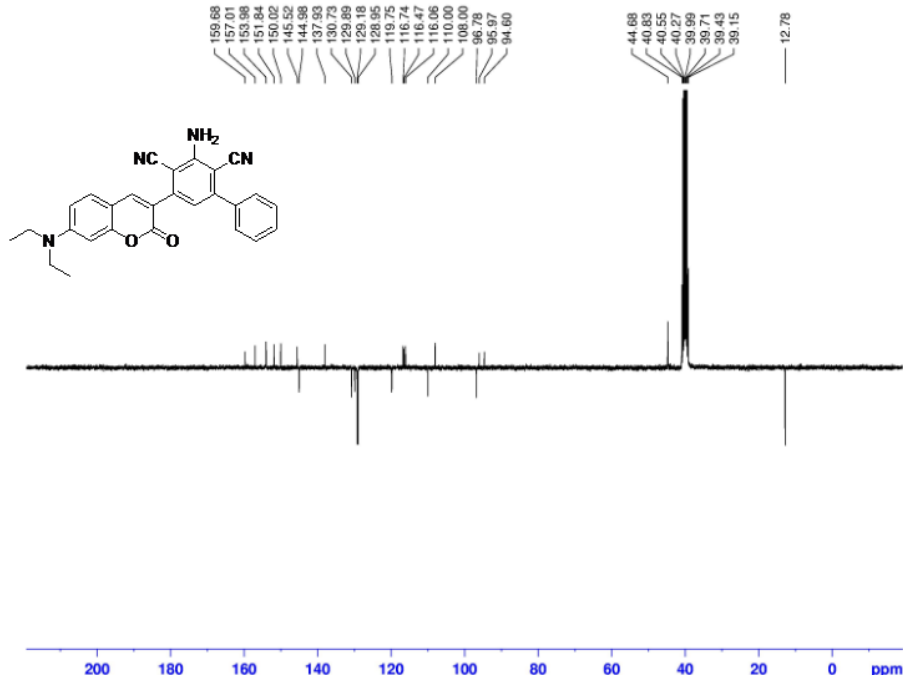
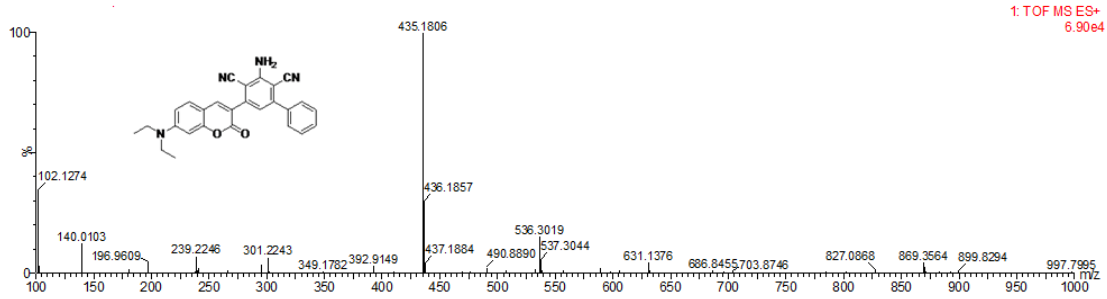


4a Bileşiğinin HRMS spektrumu



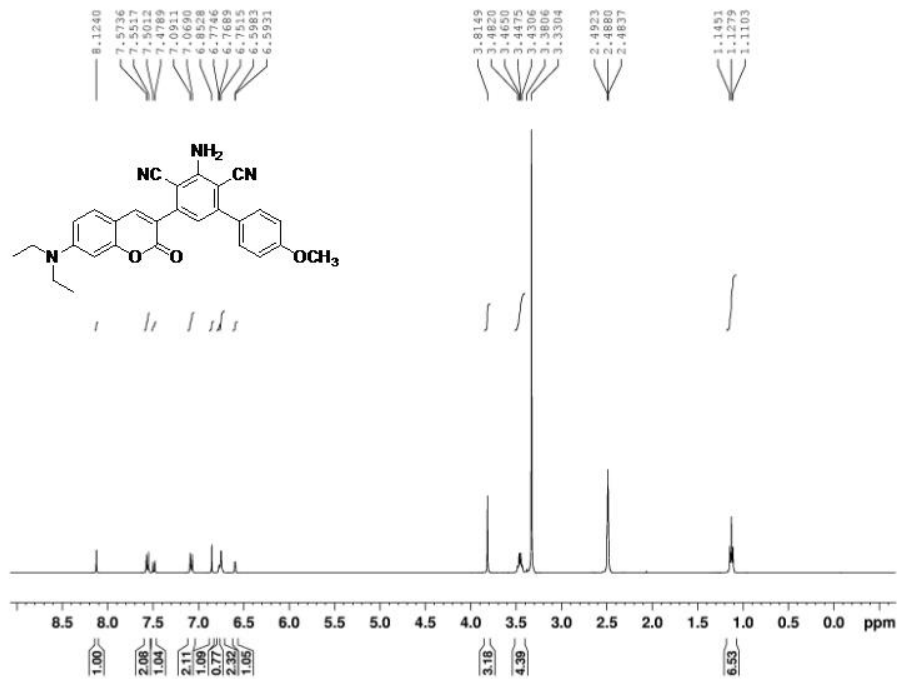
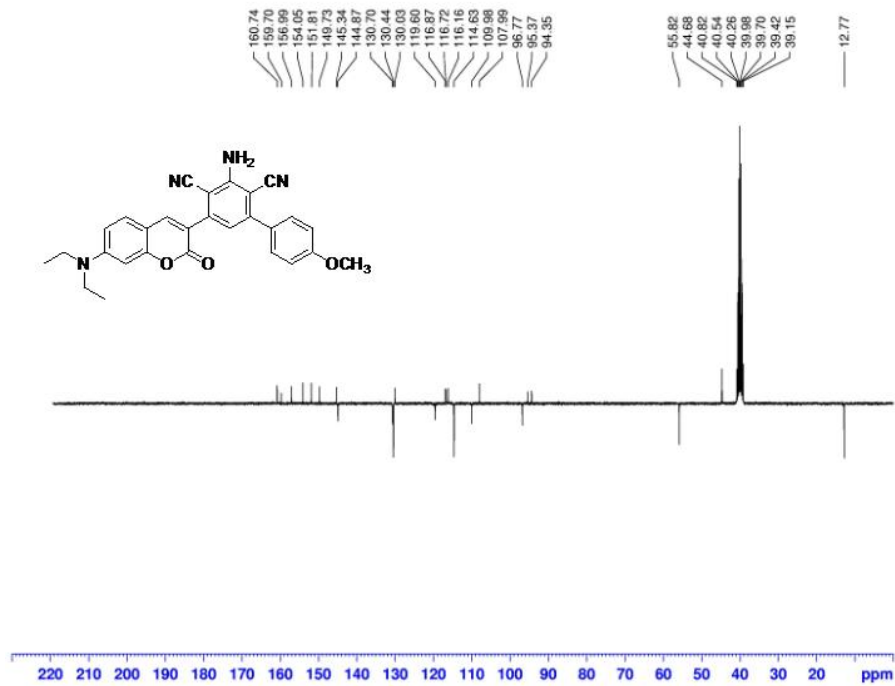
5a Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (DMSO- d₆, 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

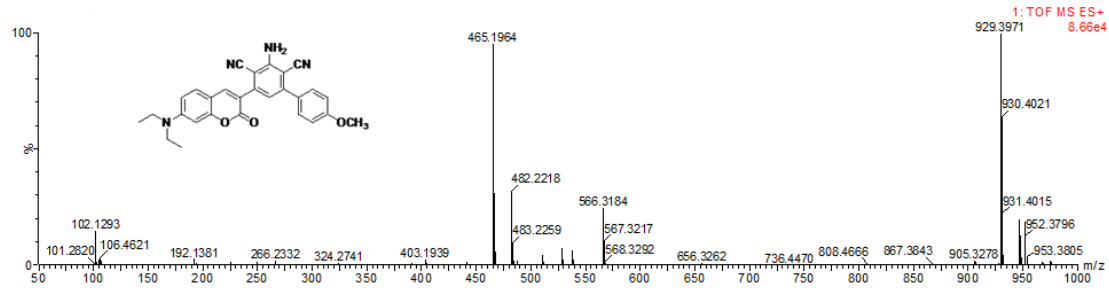
5a Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (DMSO- d₆, 400 MHz)

5a Bileşiğinin HRMS spektrumu

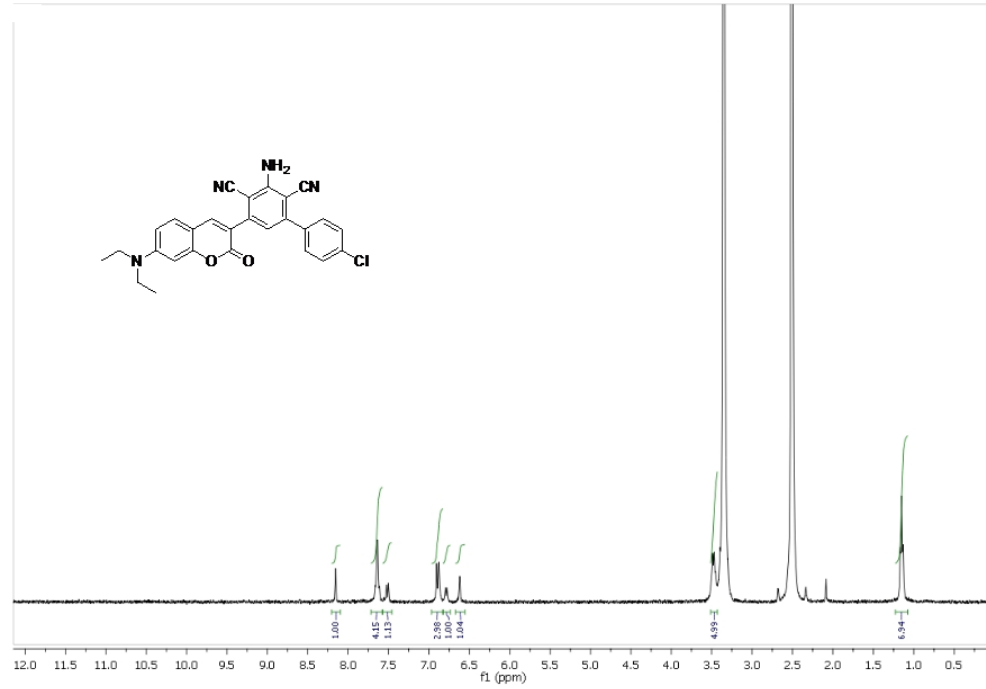
Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

6a Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (DMSO- *d*₆, 400 MHz)6a Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (DMSO- *d*₆, 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

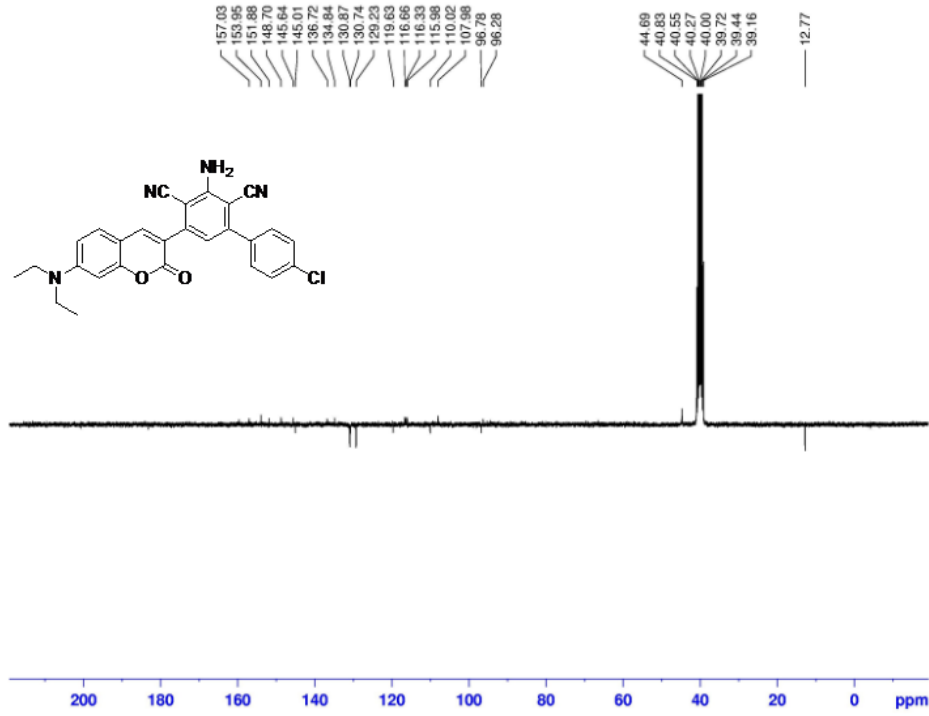
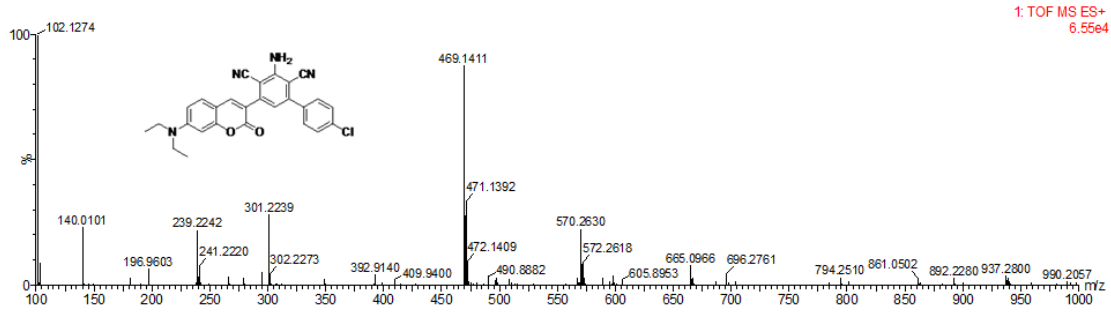


6a Bileşiğinin HRMS spektrumu



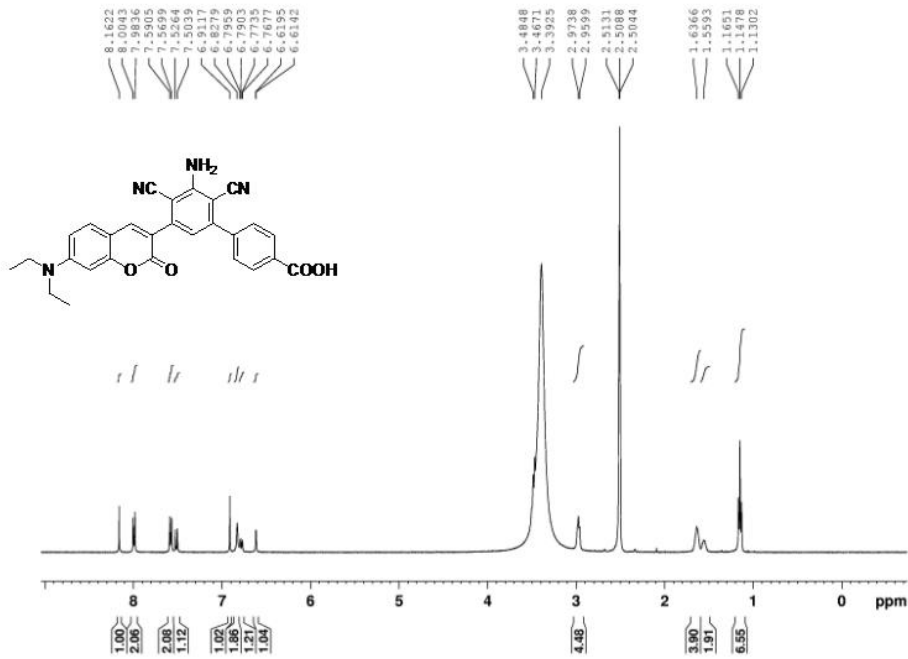
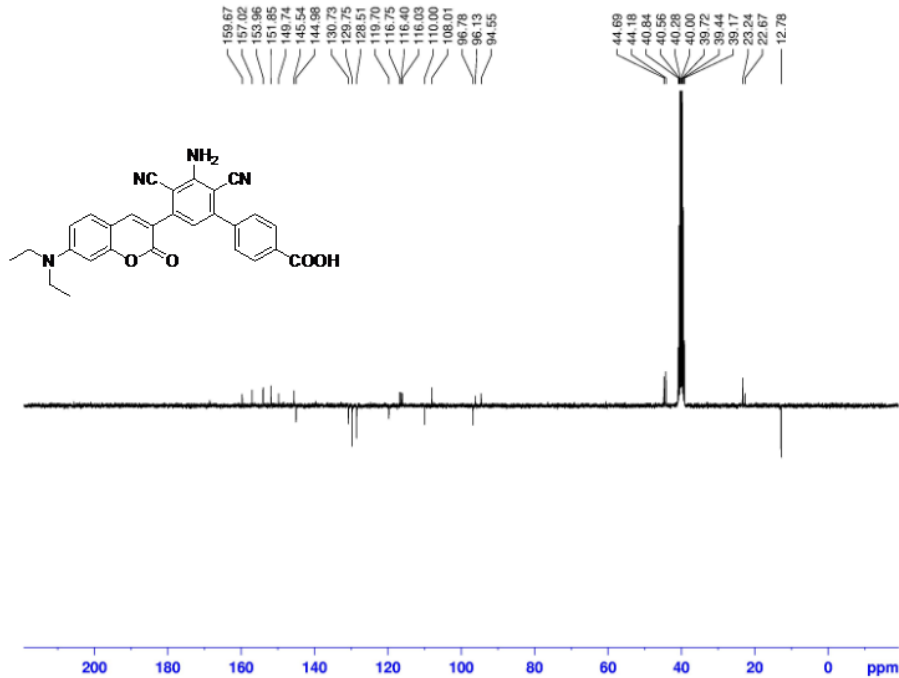
7a Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (DMSO- *d*₆, 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

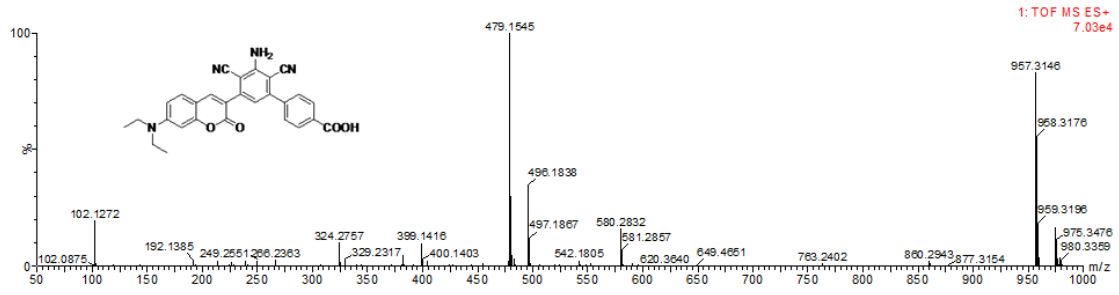
7a Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (DMSO- *d*₆, 400 MHz)

7a Bileşiğinin HRMS spektrumu

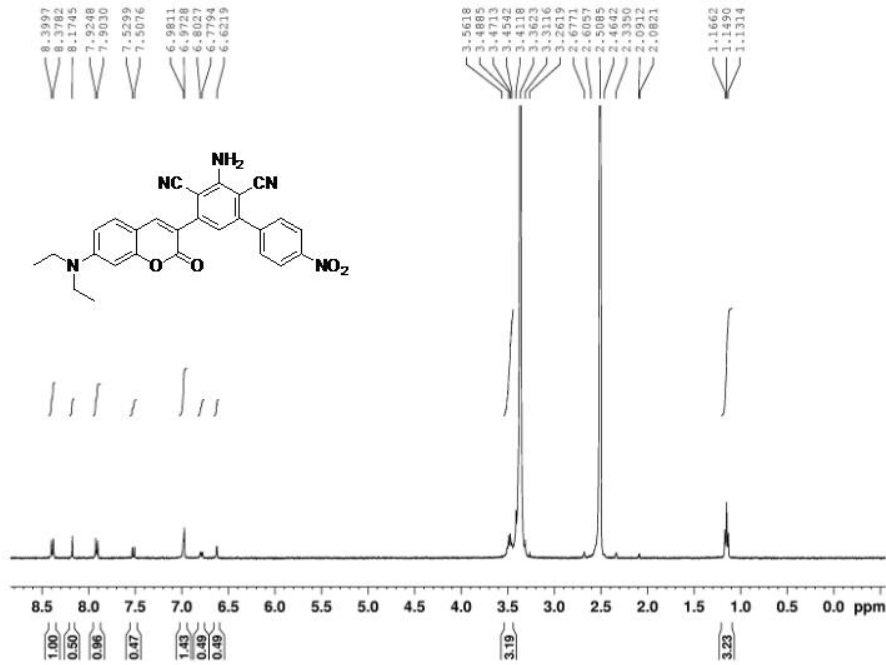
Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

8a Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (DMSO- *d*₆, 400 MHz)8a Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (DMSO- *d*₆, 400 MHz)

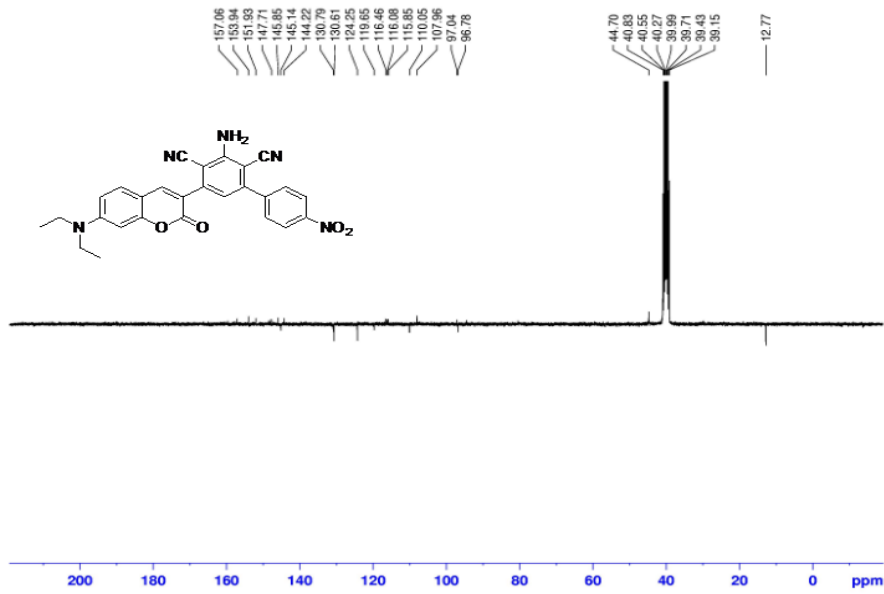
Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler



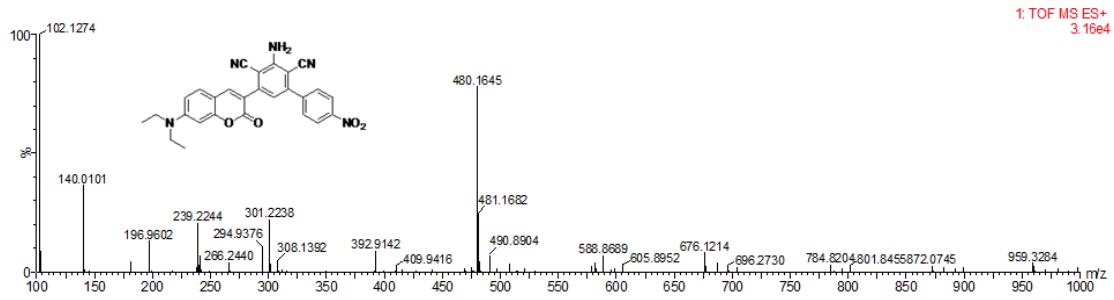
8a Bileşiğinin HRMS spektrumu

9a Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

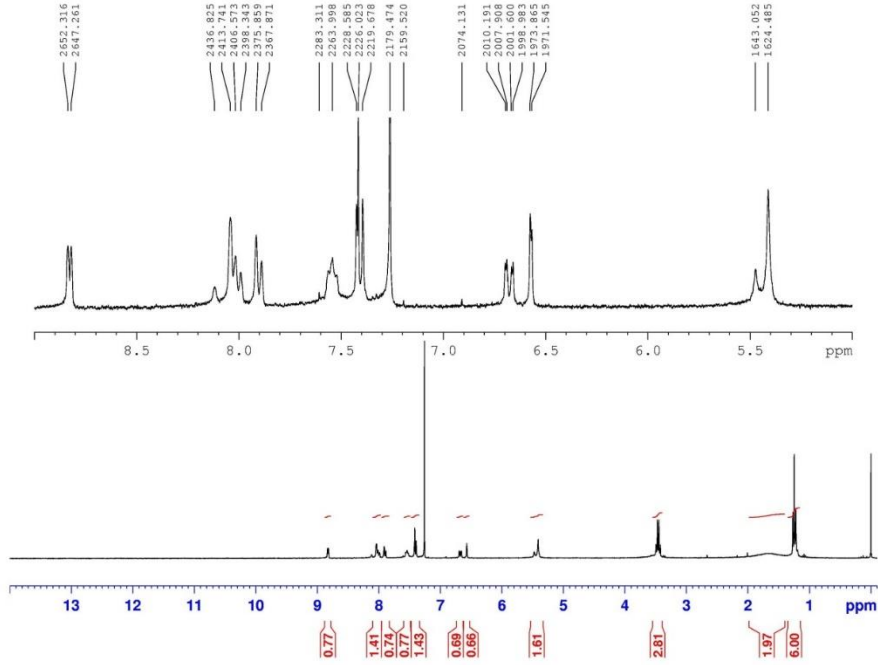


9a Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (DMSO- *d*₆, 400 MHz)

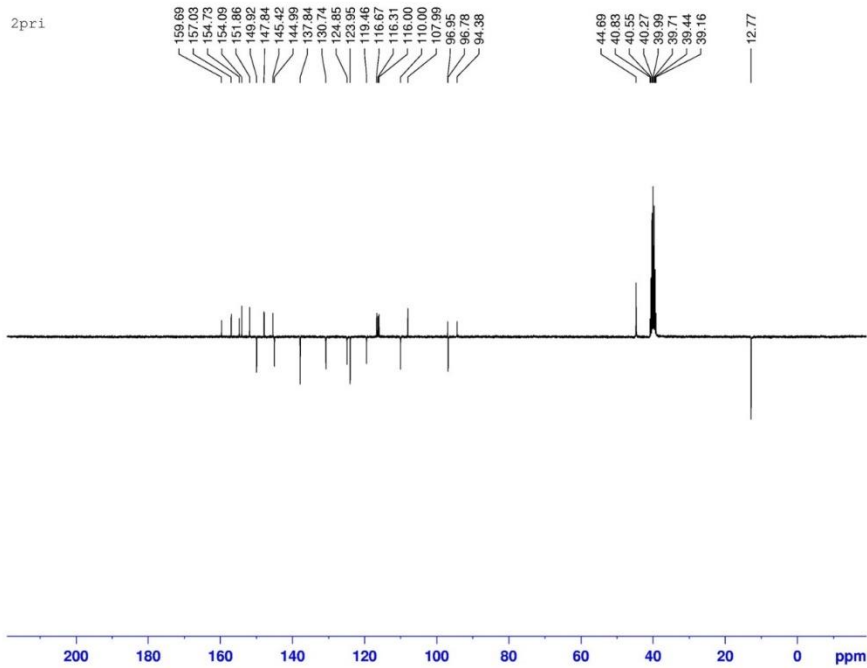


9a Bileşiğinin HRMS spektrumu

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

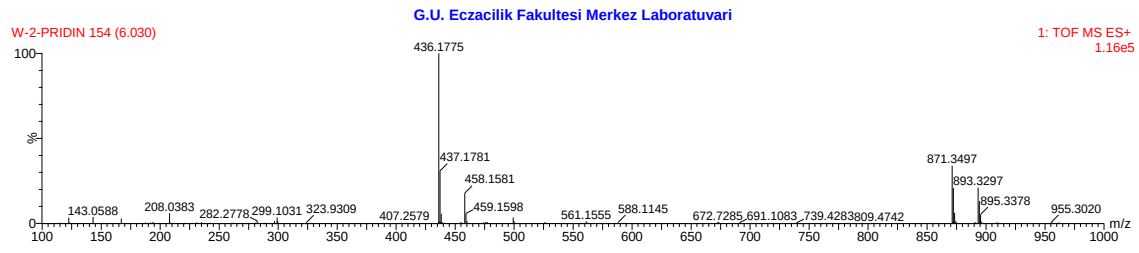


10a Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃-d₁, 400 MHz)

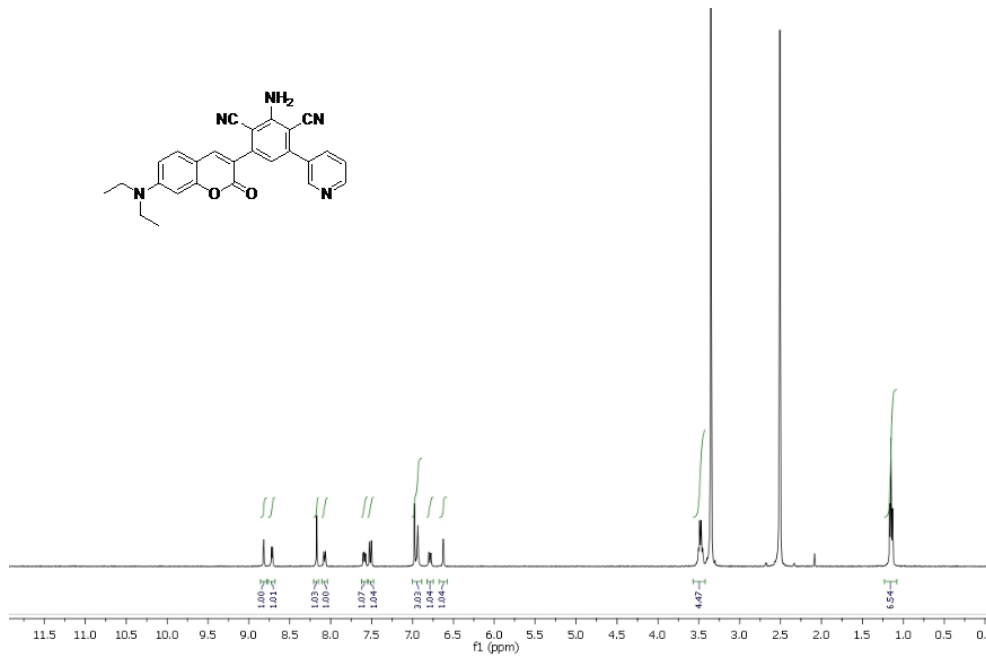


10a Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃-d₁, 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

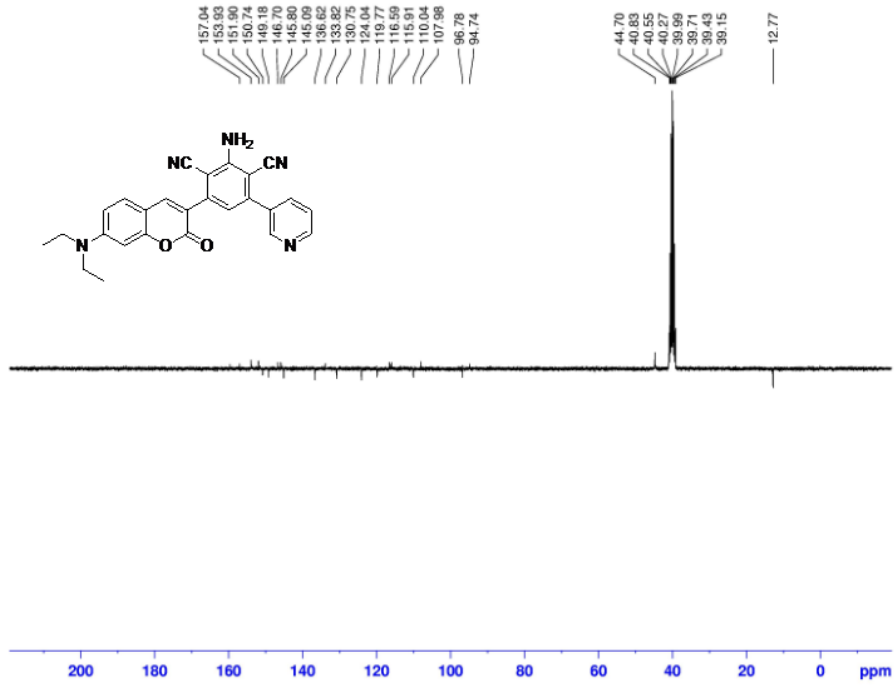
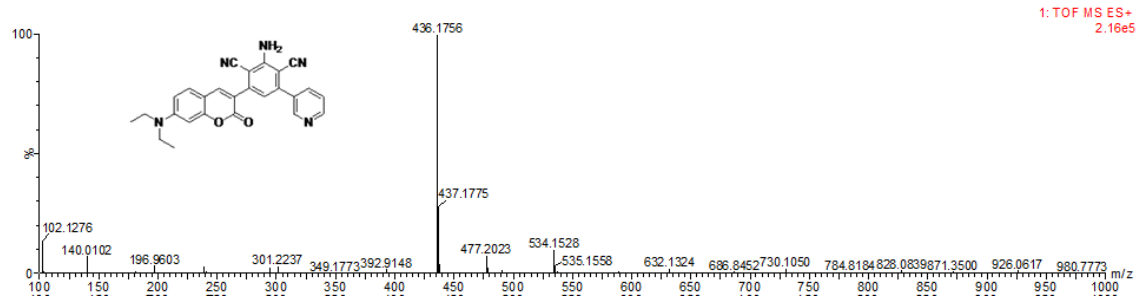


10a Bileşiğinin HRMS spektrumu



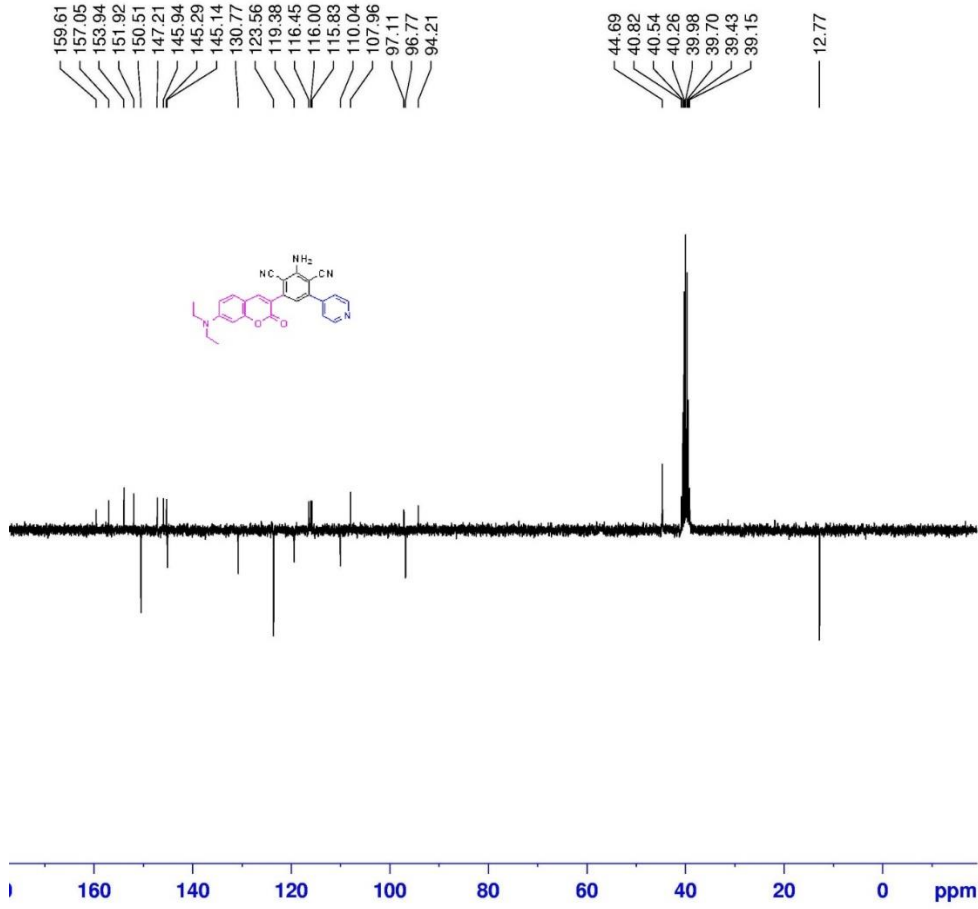
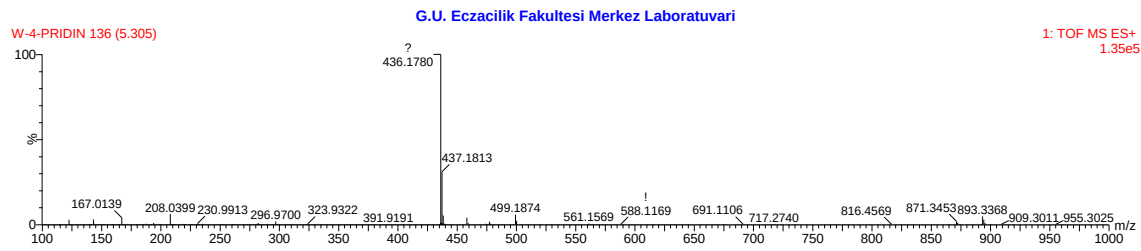
11a Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

11a Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

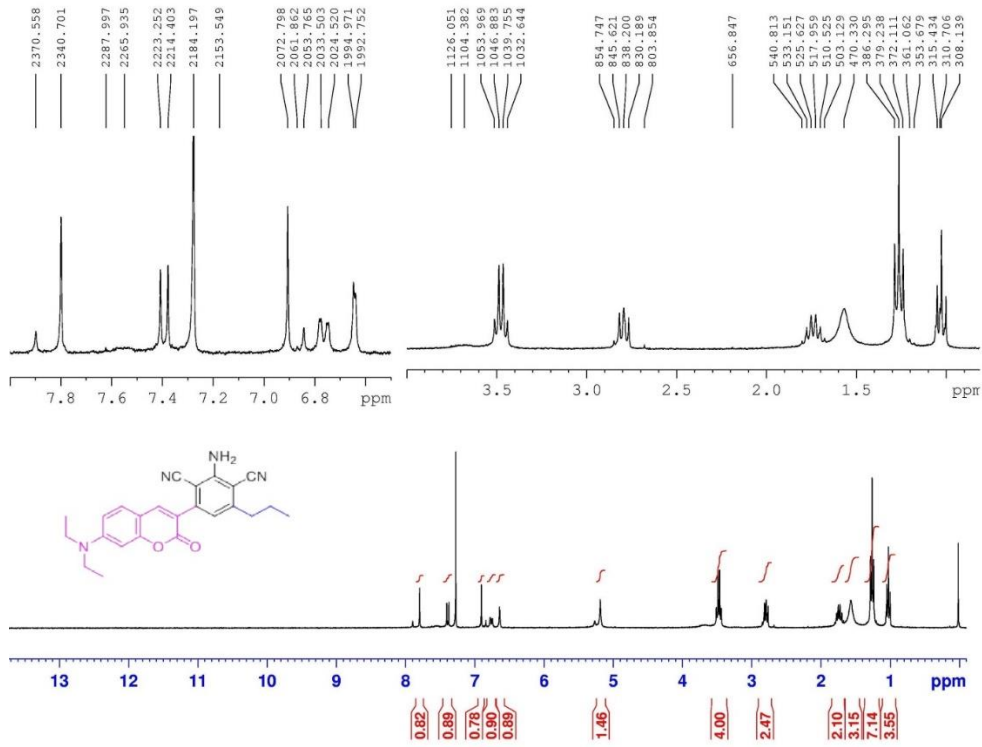
10a Bileşiğinin HRMS spektrumu

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

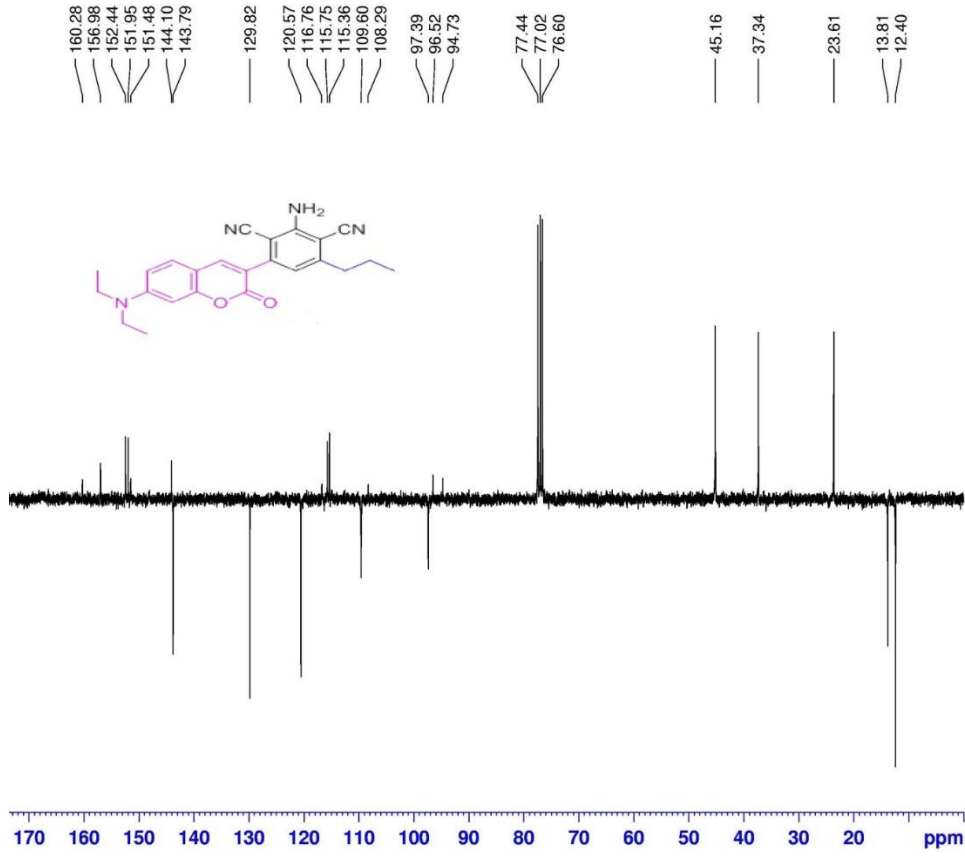
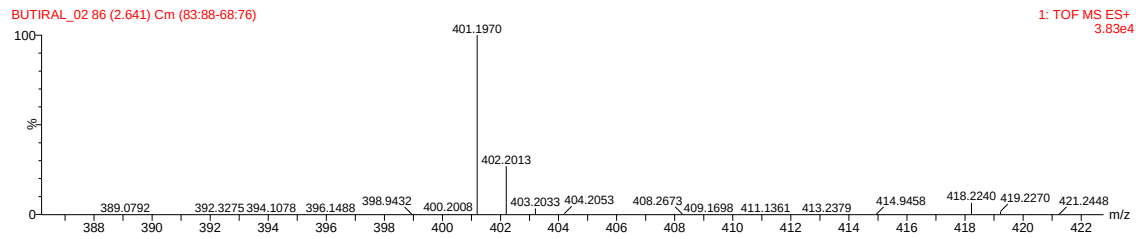
12a Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (DMSO-*d*₆, 400 MHz)

12a Bileşiğinin HRMS spektrumu

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

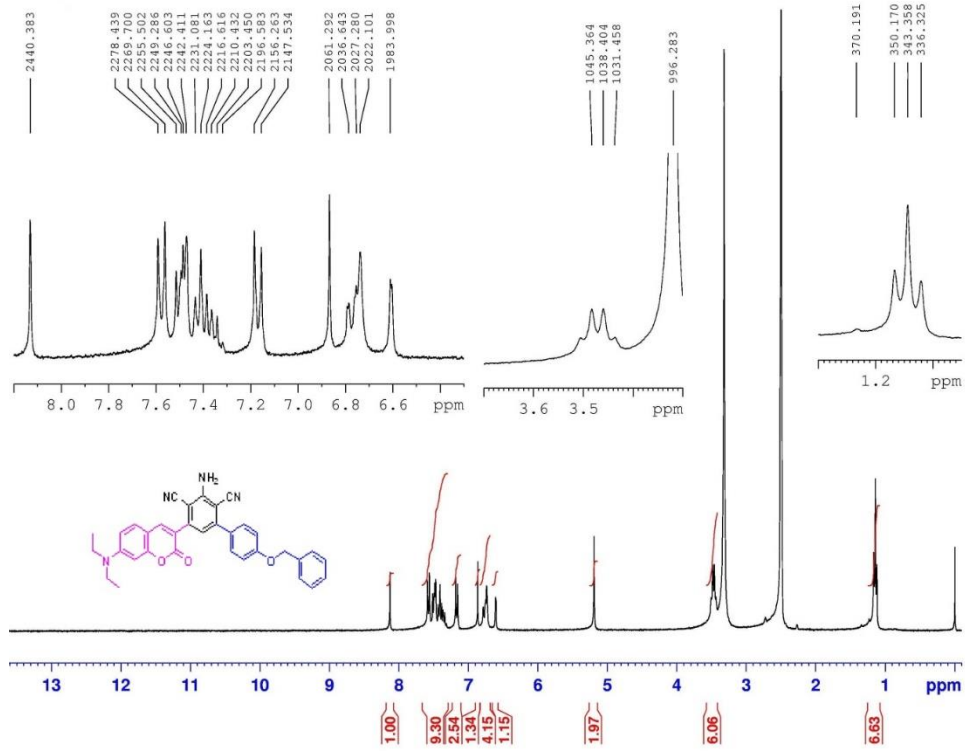
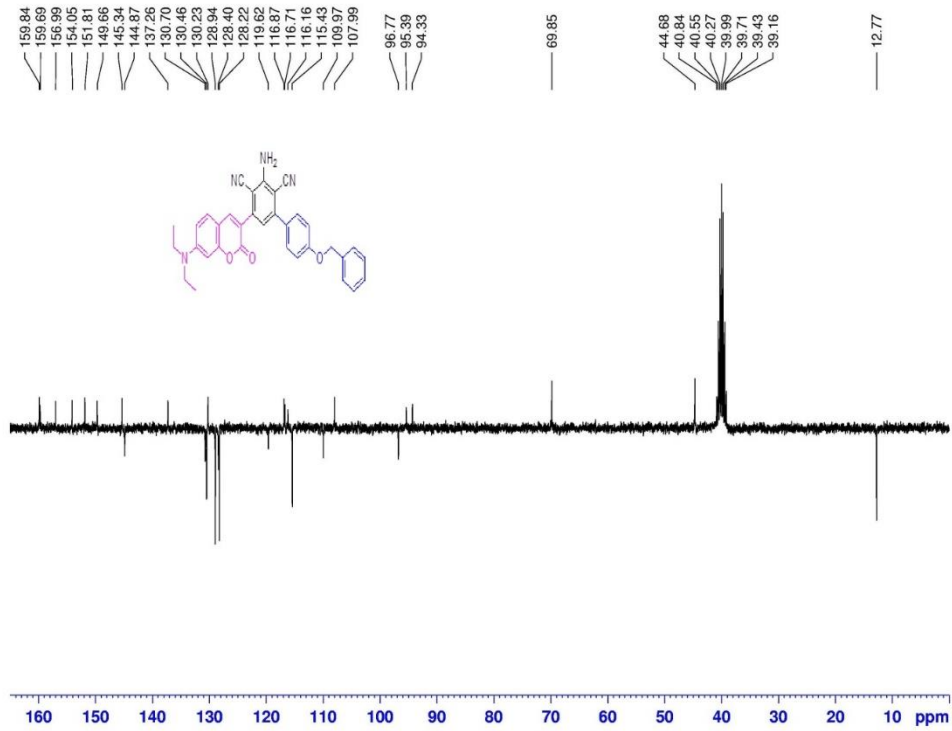
13a Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃-d₁, 300 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

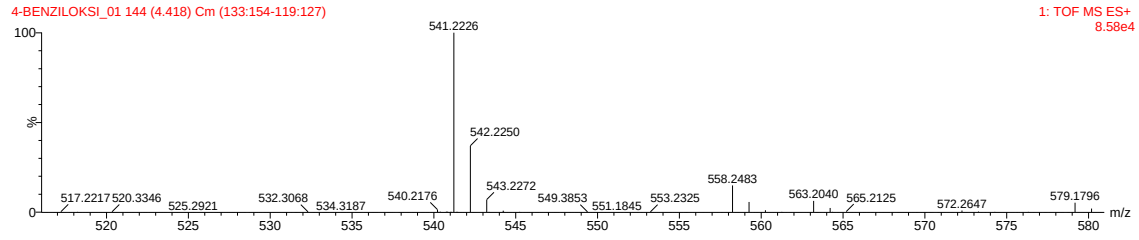
13a Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃-d₁, 300 MHz)

13a Bileşiğinin HRMS spektrumu

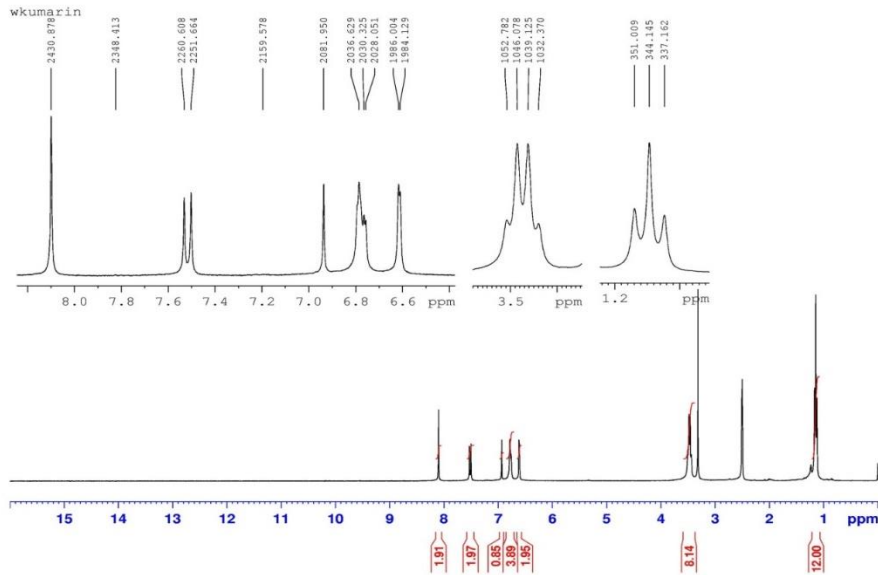
Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

14a Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (DMSO-*d*₆, 400 MHz)14a Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (DMSO-*d*₆, 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

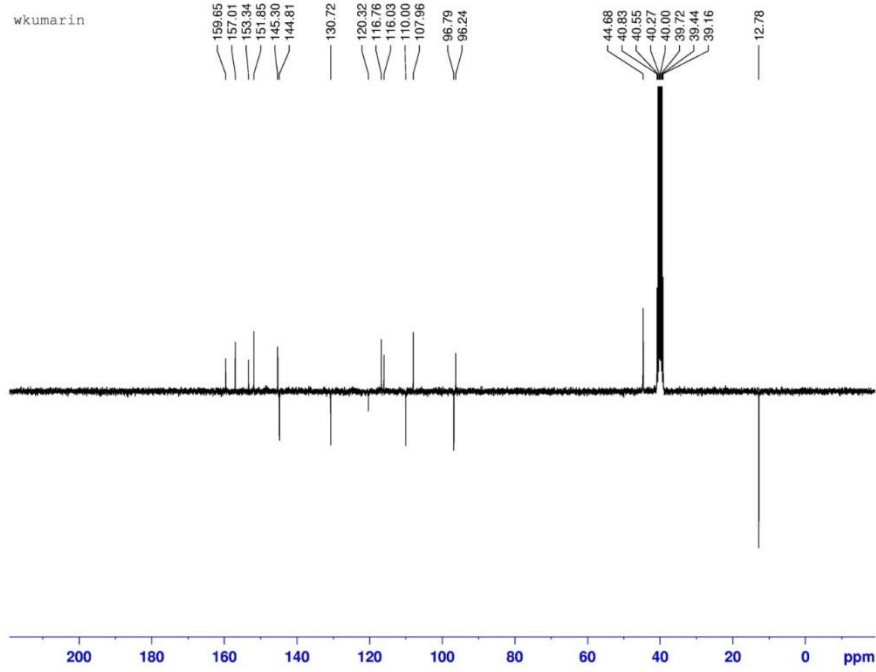


14a Bileşiğinin HRMS spektrumu

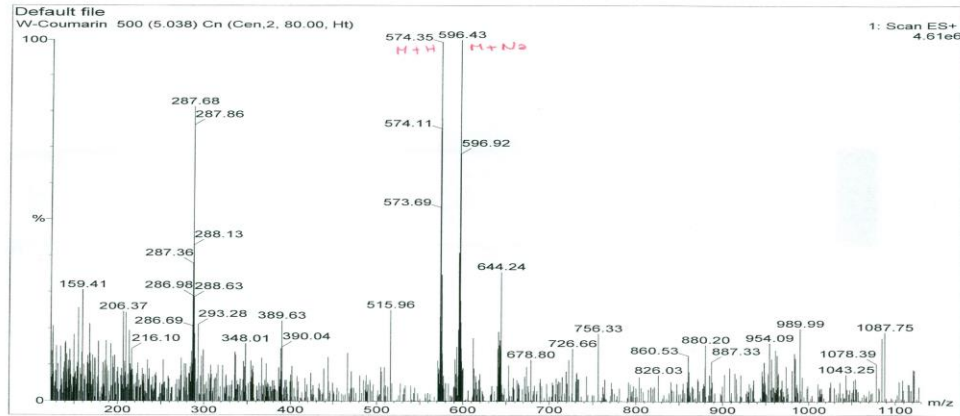


15a Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (DMSO-*d*₆, 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

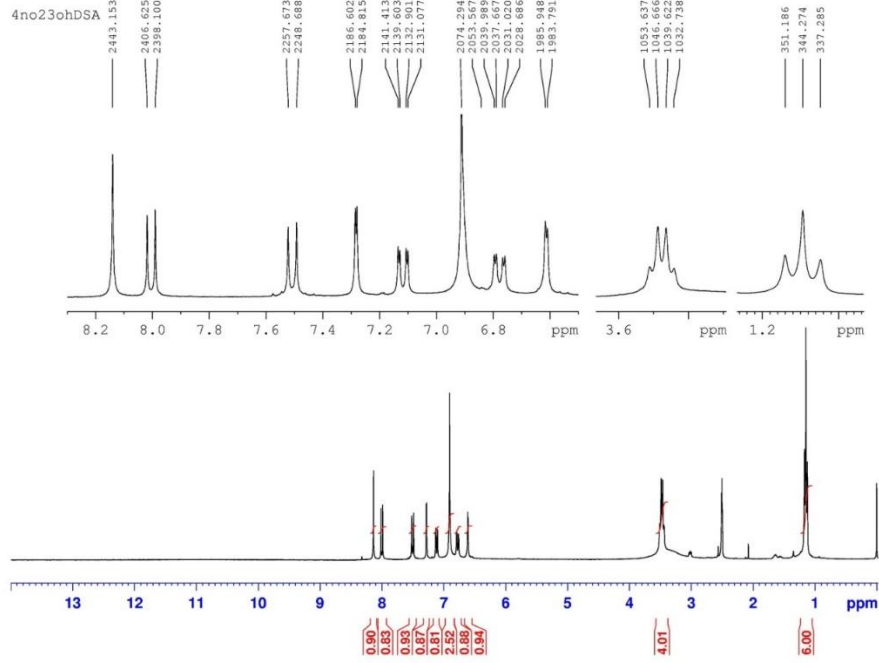


15a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz)

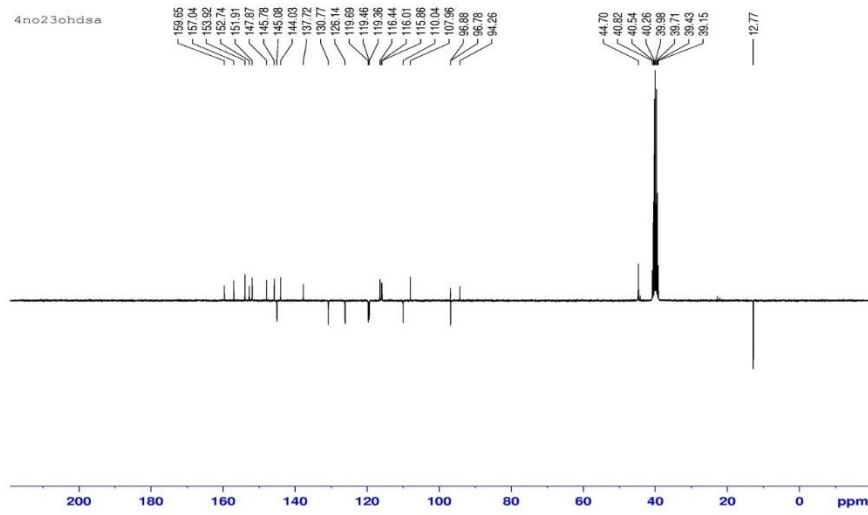


15a Bileşiğinin HRMS spektrumu

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

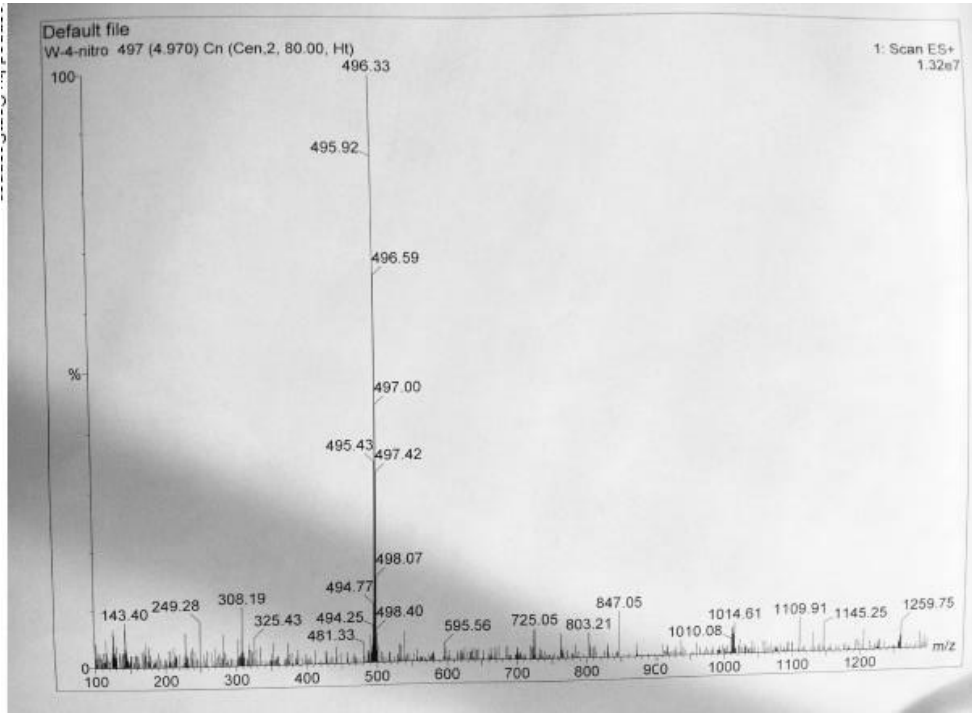


16a Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz)

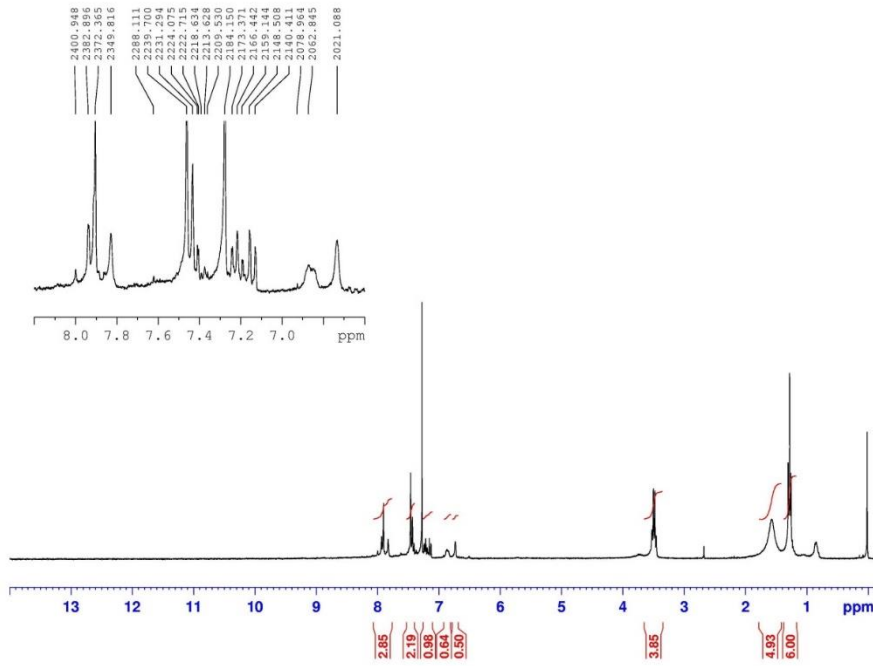


16a Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler

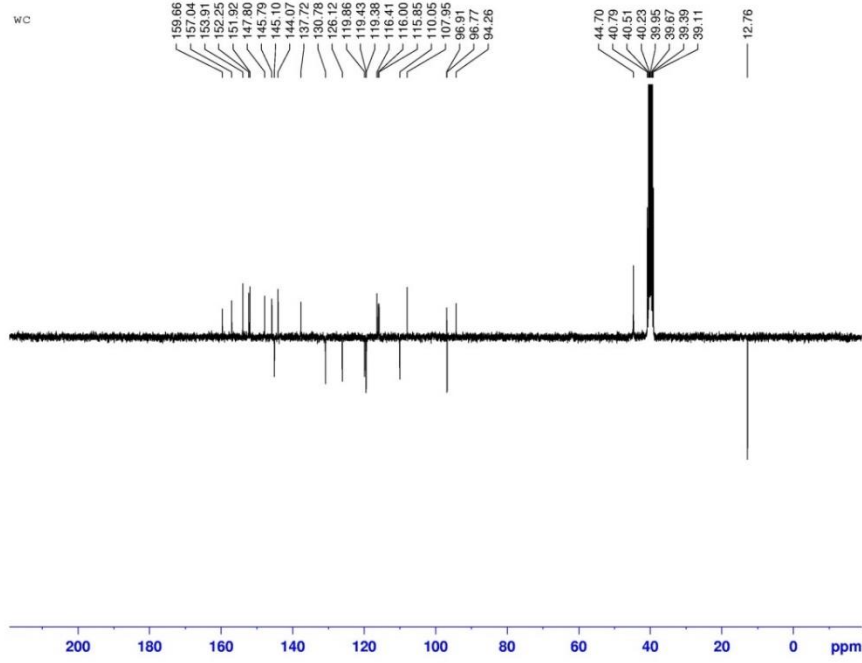


16a Bileşiğinin HRMS spektrumu

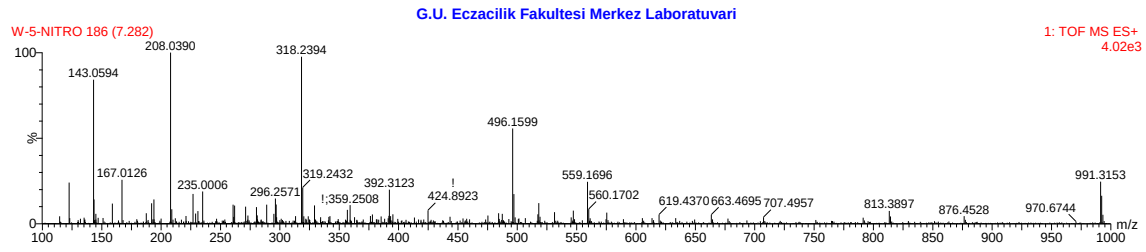


17a Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz)

Ek-1. (devam) Bileşiklerin spektroskopik sonuçlarına ait ekler



17a Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu (DMSO-*d*₆, 400 MHz)



17a Bileşiğinin HRMS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KORKMAZ, Vildan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 25.01.1988, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (554) 689 39 77
 e-mail : vldnkrkmz@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya	Devam Ediyor
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi /Kimya	2011
Lise	Bahçelievler Deneme Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016-Halen	Optimum CRO	Klinik Araştırma Uzmanı (CRA)
2014-2016	Atlas CRO	Klinik Araştırma Koordinatörü(CRC)

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Yalçın, E., Kutlua, Y. C., Korkmaz, V. Şahin, E. and Seferoğlu, Z. (2015). 2,6-Dicyanoaniline based donor-acceptor compounds: the facile synthesis of fluorescent 3,5-diaryl/hetaryl-2,6-dicyanoanilines. *Archive for Organic Chemistry*, 5, 202-218.

Hobiler

Kitap okumak, yazı yazmak, farklı şehirleri gezmek.



GAZİ GELECEKTİR..