

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENZOSİKLOBÜTENDİON TEMELLİ ORGANİK MOLEKÜLER
MATERYALLER: YENİ ANTRASEN TÜREVLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yavuz ÖZDEMİR**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENZOSİKLOBÜTENDİON TEMELLİ ORGANİK MOLEKÜLER
MATERYALLER: YENİ ANTRASEN TÜREVLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yavuz ÖZDEMİR
(509041229)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Haziran 2011

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Barış YÜCEL (İ.T.Ü.)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail YILMAZ (İ.T.Ü.)
: Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU (Akd.Ü.)**

HAZİRAN 2011

Aileme ve tüm bilim sevdalılarına,

ÖNSÖZ

Bu çalışmada siklobütendion ve benzosiklobütendion yapı taşlarının 2-lityo ve 2,7-dilityo fluoren bileşikleriyle gerçekleştirilen tepkimeleriyle çeşitli fluoren süstitüe naftakinon (asenkinon) türevlerinin sentezi etkin ve “bölgesel seçicilik” (regioselectivity) sağlayan bir yöntemle gerçekleştirilmiştir. Üretilen asenkinonlardan yola çıkılarak fluoresans özellik gösteren farklı asen türevleri elde edilmiştir.

Kimi zaman keşfedeg r, kimi zaman rutin, kimi zaman problemli, kimi zaman akıcı ve daha önemlisi sürekli birikim sağlayan bu  alıma sürecinde, bana eşlik eden, destek olan herkese; çalışma arkadaşlarım; Hüseyin AKBULUT, Hüseyin SÖYLEMEZ, Bahar şANLI ve Nurgül AKCEBE’ ye başta olmak üzere, benimle aynı dönemde lisansüstü eğitim alan bütün arkadaşlarıma ve tüm ITU Kimya Bölümü çalışanlarına, hizmetlilerine teşekkürü bir borç bilmekteyim ve sonrasında her türlü bilgi, deneyim ve heyecanını paylaştığı için hocam Yrd. Doç. Dr.Barış YÜCEL’e,

Her zaman yanımda olan anneme, babama, abim ve tüm akrabalarıma i ten dileklerle tesekkür ederim.

Haziran 2011

Yavuz ÖZDEMİR

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....	13
2.1 Benzosiklobütendion Başlangıç Maddesinin Sentezi.....	13
2.2 Floren Süstitüe Naftakinon Türevlerinin Sentezi ve; Asenkinon Sentezi	15
2.3 Asen Türevlerinin Sentezi	18
3. DENEYSEL BÖLÜM	27
3.1 Genel Bilgiler.....	27
3.2 Fluoren Süstitüe Naftakinon Türevlerinin Sentezi	27
3.2.1 13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (66A).....	27
3.2.2 13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (66B).....	28
3.2.3 2-bromo-13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73A)	29
3.2.4 2-bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73B)	30
3.3 Asen Türevlerinin Sentezi.....	31
3.3.1 Asen türevi (81A).....	31
3.3.2 Asen türevi (81B).....	32
3.3.3 Asen türevi (85A).....	33
3.3.4 Asen türevi (85B).....	34
3.3.5 Asen türevi (89).....	35
3.3.6 Asen türevi (93)	36
3.3.7 Asen türevi (95A).....	37
3.3.8 Asen türevi (95B).....	38
3.3.9 Asen türevi (97A).....	39
3.3.10 Asen türevi (97B)	40
KAYNAKLAR.....	41
EKLER.....	45
ÖZGEÇMİŞ	111

KISALTMALAR

°C	: Santigrat derece
δ	: kimyasal kayma
d	: dublet (spektrum)
dk	: dakika
FT	: fourier transform
Eq	: oran
g	: gram
h	: saat
Hz	: hertz
IR	: infrared
<i>i</i>-Pr	: isopropil
<i>J</i>	: Kimyasal kayma sabiti
m	: multiplet (spektrum)
Me	: Metil
mL	: mililitre
MHz	: megahertz
mmol	: milimol
NMR	: nükleer manyetik rezonans
ppm	: milyonda bir
q	: quartet (spektrum)
<i>R_f</i>	: alıkonma faktörü
s	: singlet (spektrum)
t	: triplet (spektrum)
<i>n</i>-BuLi	: Butil lityum
NBS	: N-bromosüksinimit

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Antresen dimer ve trimer örneği.....	1
Şekil 1.2 : Tetrasen ve zigzag gösterimi.....	2
Şekil 1.3 : Tetrasenin geri dönüşümlü fotodimerleşmesi	2
Şekil 1.4 : Kırmızı ışık yayan tetrasen türevi	3
Şekil 1.5 : Pentasen ve pentasenin kristal yapısı.....	3
Şekil 1.6 : Aril sübtütie pentasen türevleri	4
Şekil 1.7 : Pentasen (7) butterfly yapısı.....	5
Şekil 1.8 : Ftaldialdehit (14) ve 1,4-sikloheksandion'un (15) dört kat aldol kondensasyonu ile pentasenkinon (16) ve pentasen (17) sentezi.....	6
Şekil 1.9 : Ftaldialdehit (14) ve 1,4-antrasendion türevinin (18) iki kat aldol kondensasyonu ile pentasenkinon (19) ve pentasen (20) türevlerinin sentezi	6
Şekil 1.10 : Mukaiyama aldol kondensasyonu ile heteroasen kinon (23) ve heteroasen (24) türevinin sentezi.....	7
Şekil 1.11 : Triizopropilsililethinil sübtütie pentasen türevinin (28) 1,4-antrakınon (26) ve tetrafluorilaril dibromodimetil (25) bileşiğinden Diels-Alder tepkimesiyle sentezi.....	7
Şekil 1.12 : Kararlı bir heptasen türevinin (32) Diels-Alder yöntemiyle sentezi	8
Şekil 1.13 : Pentasenkinon türevinin (36) Diels-Alder tepkimesi aracılığıyla sentezi	9
Şekil 1.14 : <i>p</i> -Dihidroksi benzen (38) ve 3,4,5,6-tetrafluoroftalik anhidrid (37) arasında gerçekleştirilen Friedel-Crafts bissikloaçılleme reaksiyonuyla sentezlenen antrasen türevi (39)	9
Şekil 1.15 : Çalışmada kullanılan siklobütendion türevleri (40, 41) ve benzosiklobütendion(42).....	10
Şekil 1.16 : Benzosiklobütendion (42) ve PhLi bileşiğinin tepkimesiyle antrakınon türevinin (47) sentezi	10
Şekil 1.17 : Asen türevleri (E) için uygulanan sentez metodu	11
Şekil 2.1 : Benzosiklobütendion'un (42) kare asidi'nden (49) sentezi	13
Şekil 2.2 : Benzosiklobütendion'un (42) anthraanilik (55) asit'ten sentezi.....	14
Şekil 2.3 : Fluoren sübtütie naftakınon türevlerinin (66A ve 66B) sentez.....	16
Şekil 2.4 : Bromlu Fluoren sübtütie naftakınon türevlerinin (73A ve 73B) sentezi.....	17
Şekil 2.5 : Çeşitli asen türevlerinin (76A, B ve 77C, D) sentezi için uygulanan yöntem	18
Şekil 2.6 : Asen türevi 81A ve 81B'nin sentezi.....	19
Şekil 2.7 : Asen 81A yapısının UV-vis "absorption" ve fluoresans "emission" spektrumları [5 x 10 ⁻⁴ M CH ₂ Cl ₂ ; λ _{max} em. = 501nm, 523 nm]	20
Şekil 2.8 : Asen türevi 81A yapısının seyreltik CH ₂ Cl ₂ çözeltilerinde (M < 5 x 10 ⁻⁴ M CH ₂ Cl ₂) fluoresans "emission" spektrumları.....	20
Şekil 2.9 : Asen türevi (85A) ve (85B)'nin sentezi.....	21
Şekil 2.10 : Asen türevi (89)'in sentezi	22
Şekil 2.11 : Asen türevi (93)'un sentezi	23

Şekil 2.12 : Asen türevi (95A ve 95B)’nin sentezi	24
Şekil 2.13 : Asen türevi (97A ve 97B)’nin sentezi	25
Şekil 2.14 : Asen yapılarının seyreltik CH ₂ Cl ₂ çözeltilerinde ‘excitation’ (a) ve fluoresans ‘emission’ (b) spektrumları	26
Şekil A-1 : 13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (66A) için ¹ H-NMR spektrumu	47
Şekil A-2 : 13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (66A) için 7-9 ppm arası ¹ H-NMR spektrumu	48
Şekil A-3 : 13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (66A) için ¹³ C-NMR spektrumu	49
Şekil A-4 : 13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (66A) için 110-160 ppm arası ¹³ C-NMR spektrumu	50
Şekil A-5 : 13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (66B) için ¹ H-NMR spektrumu	51
Şekil A-6 : 13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (66B) için 7.2-9 ppm ¹ H-NMR spektrumu	52
Şekil A-7 : 13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (66B) için ¹³ C-NMR spektrumu	53
Şekil A-8 : 13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (66B) için 110-190 ppm arası ¹³ C-NMR spektrumu	54
Şekil A-9 : 2-bromo-13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73A) için ¹ H-NMR spektrumu	55
Şekil A-10 : 2-bromo-13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73A) için 7.2-9 ppm arası ¹ H-NMR spektrumu	56
Şekil A-11 : 2-bromo-13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73A) için ¹³ C-NMR spektrumu	57
Şekil A-12 : 2-bromo-13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73A) için 118-158 ppm arası ¹³ C-NMR spektrumu	58
Şekil A-13 : 2-bromo-13,13-dibütil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73A) için DEPT spektrumu	59
Şekil A-14 : 2-bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73B) için ¹ H-NMR spektrumu	60
Şekil A-15 : 2-bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73B) için 7.2-9 ppm arası ¹ H-NMR spektrumu	61
Şekil A-16 : 2-bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73B) için ¹³ C-NMR spektrumu	62
Şekil A-17 : 2-bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73B) için 110-190 ppm arası ¹³ C-NMR spektrumu	63
Şekil A-18 : 2-bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73B) için DEPT spektrumu	64
Şekil A-19 : Asen türevi 81A ¹ H-NMR spektrumu	65
Şekil A-20 : Asen türevi 81A 7.2-9.2 ppm arası ¹ H-NMR spektrumu	66
Şekil A-21 : Asen türevi 81A ¹³ C-NMR spektrumu	67
Şekil A-22 : Asen türevi 81A 115-135 ppm arası ¹³ C-NMR spektrumu	68
Şekil A-23 : Asen türevi 81A DEPT spektrumu	69
Şekil A-24 : Asen türevi 81B ¹ H-NMR spektrumu	70
Şekil A-25 : Asen türevi 81B 7.2-9.2 ppm ¹ H-NMR spektrumu	71
Şekil A-26 : Asen türevi 81B ¹³ C-NMR spektrumu	72
Şekil A-27 : Asen türevi 81B 115-155 ppm arası ¹³ C-NMR spektrumu	73
Şekil A-28 : Asen türevi 81B DEPT spektrumu	74

Şekil A-29 : Asen türevi 85A ^1H -NMR spektrumu	75
Şekil A-30 : Asen türevi 85A 7.2-9 ppm arası ^1H -NMR spektrumu	76
Şekil A-31 : Asen türevi 85A ^{13}C -NMR spektrumu	77
Şekil A-32 : Asen türevi 85A 100-155 ppm arası ^{13}C -NMR spektrumu.....	78
Şekil A-33 : Asen türevi 85B ^1H -NMR spektrumu.....	79
Şekil A-34 : Asen türevi 85B 7.2-9 ppm arası ^1H -NMR spektrumu.....	80
Şekil A-35 : Asen türevi 85B ^{13}C -NMR spektrumu.....	81
Şekil A-36 : Asen türevi 85B 100-155 ppm arası ^{13}C -NMR spektrumu.....	82
Şekil A-37 : Asen türevi 85B DEPT spektrumu	83
Şekil A-38 : Asen türevi 89 ^1H -NMR spektrumu	84
Şekil A-39 : Asen türevi 89 ^{13}C -NMR spektrumu	85
Şekil A-40 : Asen türevi 93 ^1H -NMR spektrumu	86
Şekil A-41 : Asen türevi 93 7.2-8 ppm arası ^1H -NMR spektrumu	87
Şekil A-42 : Asen türevi 93 ^{13}C -NMR spektrumu	88
Şekil A-43 : Asen türevi 93 115-155 ppm arası ^{13}C -NMR spektrumu	89
Şekil A-44 : Asen türevi 93 DEPT spektrumu.....	90
Şekil A-45 : Asen türevi 95A ^1H -NMR spektrumu	91
Şekil A-46 : Asen türevi 95A 7.2-9 ppm arası ^1H -NMR spektrumu	92
Şekil A-47 : Asen türevi 95A ^{13}C -NMR spektrumu	93
Şekil A-48 : Asen türevi 95A 115-155 ppm arası ^{13}C -NMR spektrumu.....	94
Şekil A-49 : Asen türevi 95A DEPT spektrumu.....	95
Şekil A-50 : Asen türevi 95B ^1H -NMR spektrumu.....	96
Şekil A-51 : Asen türevi 95B 7.2-9 ppm ^1H -NMR spektrumu.....	97
Şekil A-52 : Asen türevi 95B ^{13}C -NMR spektrumu.....	98
Şekil A-53 : Asen türevi 95B 115-160 ppm arası ^{13}C -NMR spektrumu.....	99
Şekil A-54 : Asen türevi 95B DEPT spektrumu	100
Şekil A-55 : Asen türevi 97A ^1H -NMR spektrumu	101
Şekil A-56 : Asen türevi 97A 7.2-9 ppm arası ^1H -NMR spektrumu	102
Şekil A-57 : Asen türevi 97A ^{13}C -NMR spektrumu	103
Şekil A-58 : Asen türevi 97A 115-131 ppm arası ^{13}C -NMR spektrumu.....	104
Şekil A-59 : Asen türevi 97B ^1H -NMR spektrumu.....	105
Şekil A-60 : Asen türevi 97B 7.2-9 ppm arası ^1H -NMR spektrumu.....	106
Şekil A-61 : Asen türevi 97B ^{13}C -NMR spektrumu.....	107
Şekil A-62 : Asen türevi 97B 100-160 ppm arası ^{13}C -NMR spektrumu.....	108
Şekil A-63 : Asen türevi 93 DEPT spektrumu.....	109

BENZOSİKLOBÜTENDİON TEMELLİ ORGANİK MOLEKÜLER MATERYALLER: YENİ ANTRASEN TÜREVLERİ

ÖZET

Bu çalışmada 2-fluorenil-2-hidroksi-benzosiklobütenon türevlerinin fluoren substitüe naftakinon türevlerine (asen kinonlara) bir termal yeniden düzenlenme reaksiyonu ile olan dönüşümleri incelendi. Benzosiklobütendion ile 2-lityo-9,9-dibütil-fluoren ve 2-lityo-9,9-dimetil-fluoren türevleriyle olan tepkimeleri öncelikle 2-fluorenil-2-hidroksi-benzosiklobütenon ara ürünlerini vermektedir. Bu ara ürünlerin *p*-ksilen içinde havaya açık biçimde kaynatılması sonucunda hedeflenen asenkinon türevleri üretilmektedir. Daha sonra elde edilen asenkinonların çeşitli organolityum bileşikleriyle gerçekleştirilen tepkimeleri dihidroksil fonksiyonel gruplarına sahip ara ürünleri vermektedir. Bu ara ürünlerin bir indirgeme ajanıyla tepkimeye sokulması sonucunda yüksek fluoresans özellik gösteren asen türevleri sentezlenmektedir.

Asenler elektron taşıma materyalleri olarak organik elektronik cihazlarda örneğin, organik ince film transistörlerinde (OTFT) önemli bir kullanım alanına sahiptirler. Öte yandan, asenlerin özellikle yüksek analogları (pentasen, hekzasen, heptasen gibi) yapıdaki birleşik benzen halkalarının artışıyla organik çözücülerdeki çözünürlükleri ve kararlılıkları azalmaktadır. Bu tür engeller asen yapısının çeşitli gruplar aracılığıyla fonksiyonellendirilmesi yoluyla aşılabilmektedir. Bu çalışmada, üretilen asen türevleri içerdikleri siklopentan halkası üzerindeki alkil grupları sayesinde organik çözücülerde oldukça iyi çözünmektedirler. Üstelik oda sıcaklığında hava ve su varlığında yüksek kararlılık sergilemektedirler.

BENZOCYCLOBUTENEDIONE BASED ORGANIC MOLECULAR MATERIALS: NEW ANTHRACENE DERIVATIVES

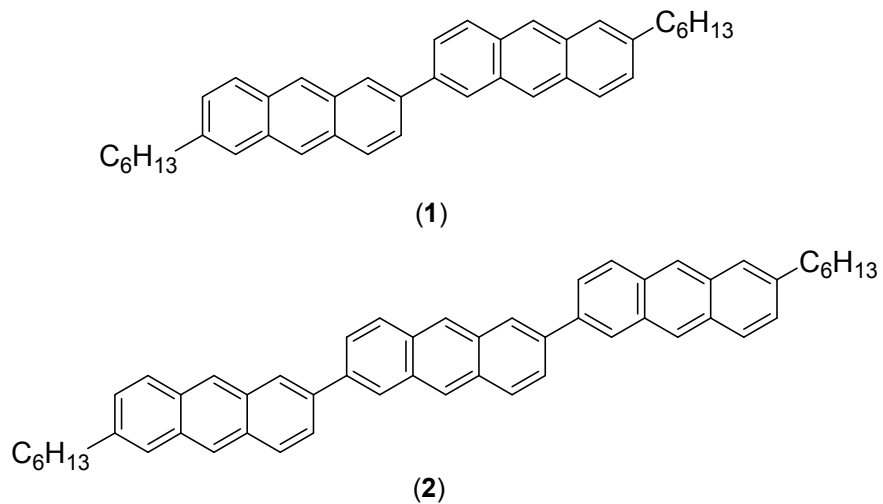
SUMMARY

The thermal rearrangement of 2-fluorenyl-2-hydroxybenzocyclobutenone to fluorene annelated naphthaquinone derivatives –acene quinones– was described. The reaction of benzocyclobutenedione with 2-lithio-9,9-dibutyl-fluorene and 2-lithio-9,9-dimethyl-fluorene gave 2-fluorenyl-2-hydroxybenzocyclobutenone derivatives which were heated in *p*-xylene at reflux open to the air to achieve acene quinones. After then, acene quinones were reacted with various organolithium reagents to produce intermediates involving dihydroxyl groups. These intermediates were further reacted with a reducing agent to obtain differently substituted highly fluorescent acenes.

Acenes constitute an important place as excellent electron transport materials in organic electronic devices, particularly, in organic thin film transistors (OTFTs). On the other hand, acenes particularly, higher acenes (pentacenes, hexacenes and heptacenes) are known as insoluble in common organic solvents and unstable, especially, with increased number of annelated benzene rings. These limitations are generally exceeded by functionalization of acene backbone. In this study, the prepared acene structures are highly soluble in common organic solvents because of alkyl chains on the cyclopentane ring in the main skeleton. Additionally, they are stable at room temperature in the presence of air and water.

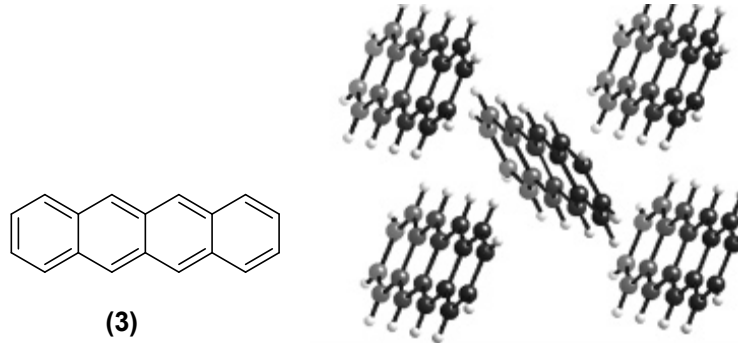
1. GİRİŞ

Asenler, birden fazla benzen halkasının çizgisel bir şekilde birleşmesinden oluşan organik maddeler olarak tanımlar. Asenlerin en küçük üyeleri olan naftalen ve antrasen türevleri uzun zamandır bilinmesine ve çeşitli amaçlar için kullanılmalarına karşın son yıllarda çeşitli antrasen ve grubun daha büyük tetrasen, pentasen gibi üyeleri elektronik özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedirler. Asenlerde yapı üzerine yayılan yüksek π -konjugasyonu nedeniyle düşük HOMO-LUMO enerji aralığına sahiptirler. Düşük HOMO-LUMO enerji aralığına sahip moleküller ise daha kolay elektron verebilme ve kabul edebilme kapasitelerinden dolayı elektron alışverişinin temel prensip olduğu organik elektronik cihazlar (örneğin; OLED: Organic light-emitting diode, FET: field effect transistors, fotovoltaik cihazlar) için uygun yapılardır [1-3]. Ayrıca asenler kuvvetli fluoresans özellik gösteren moleküller olarak yine elektrolüminesans uygulamalar için idealdir. Bu tarz asenlerin en basit örnekleri Şekil 1.1,de gösterilen antrasen-dimer (1) ve antrasen-trimer (2) yapılarıdır [4].



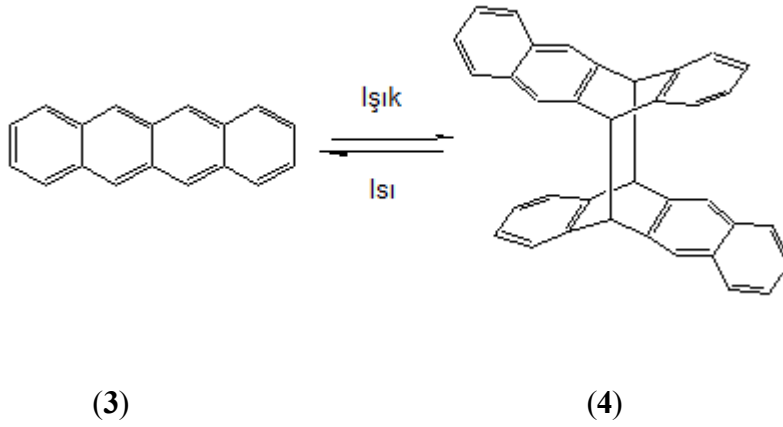
Şekil 1.1: Antresen dimer ve trimer örneği.

Yine oldukça basit bir yapıya sahip hiçbir fonksiyonel grup içermeyen asen türevleri olan tetrasenler zigzag yapıda katılar olarak kabul edilirler (Şekil 1.2).



Şekil 1.2: Tetrasen ve zigzag gösterimi

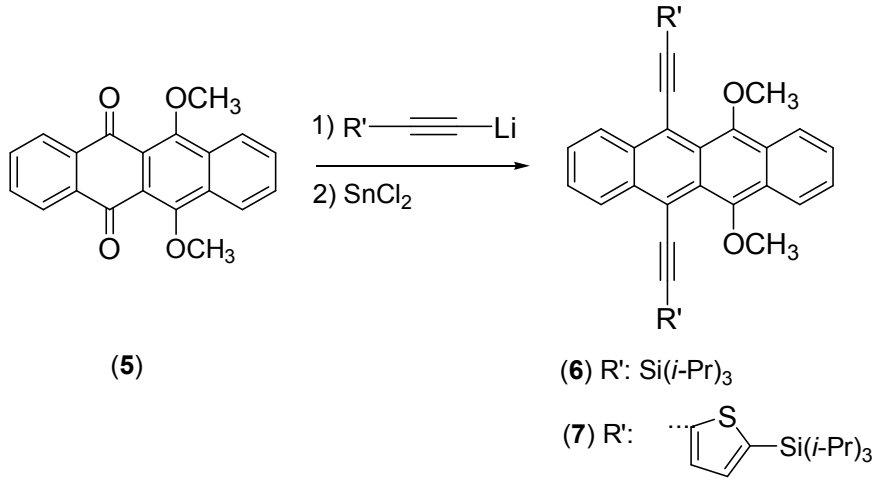
Tetrasenler kararlılık ve aygıt performansı arasında ilginç bir davranış sergilerler. Tetrasenler antresenlerden daha az kararlıdır. Buna karşın, tetrasenlerin daha yüksek oksidasyon potansiyeline ve daha düşük fotodimerizasyon hızına sahip olmalarından dolayı havada ve ışıktaki pentasenlerden daha düşük bozunma hızına sahiptirler. Tetrasen türevleri çözeltide fotodimerizasyon sonucu ‘‘butterfly’’ olarak adlandırılan dimerler halinde bulunmaktadır [5]. Ancak benzer pentasen dimerleri aksine tetrasen dimerleri çözeltide ısı verilerek tetrasen monomerlerine dönüştürülebilirler (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Tetrasenin geri dönüşümlü fotodimerleşmesi

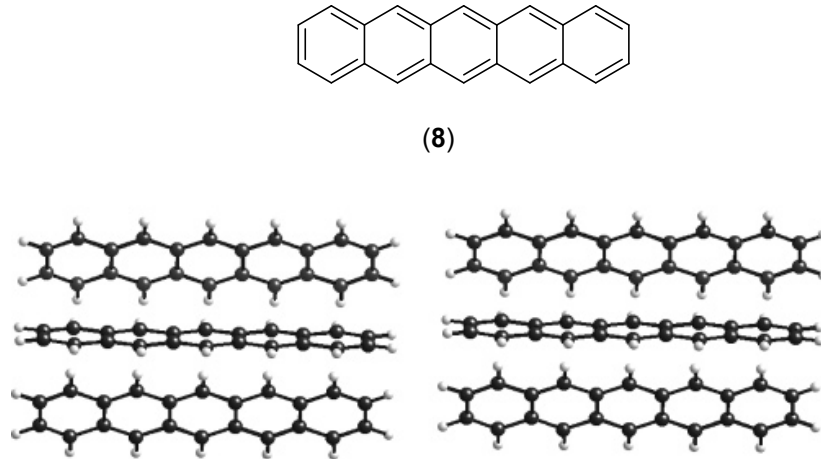
Tetrasen yeşilden maviye kayan bir emisyon dalga boyuna sahip olduğundan dolayı OLED sistemlerinde geniş bir şekilde kullanım alanı bulurlar. Bunun yanı sıra, tetrasenlerin floresans kuantum verimini arttıran yüksek delik hareketliliği sayesinde tetrasenler LEFED (Light-emitting field-effect transistors) sistemleri için ideal yapılardır [6-8]. Fonksiyonel gruplara sahip tetrasen türevleri literatürde önemli bir yere sahiptir. Çeşitli fonksiyonel gruplar aracılığıyla farklı dalga boylarında yüksek floresans emisyonuna sahip tetrasen türevleri elde edilebilmektedir. Örneğin, görüntü uygulamalarında ihtiyaç duyulan düşük enerjili kırmızı floresans emisyon

üreten etkin sübtitüe tetrasen türevleri 6,11-dimetoksi-5,12-tetrasenkinon'dan (5) yola çıkarak hazırlanmıştır (Şekil 1.4) [9].



Şekil 1.4: Kırmızı ışık yayan tetrasen türevleri

Pentasen (8) mavi kristal bir bileşiktir ve düşük homologları asenler gibi balık sırtı motifi biçiminde kristallenmektedir (Şekil 1.5) [10].

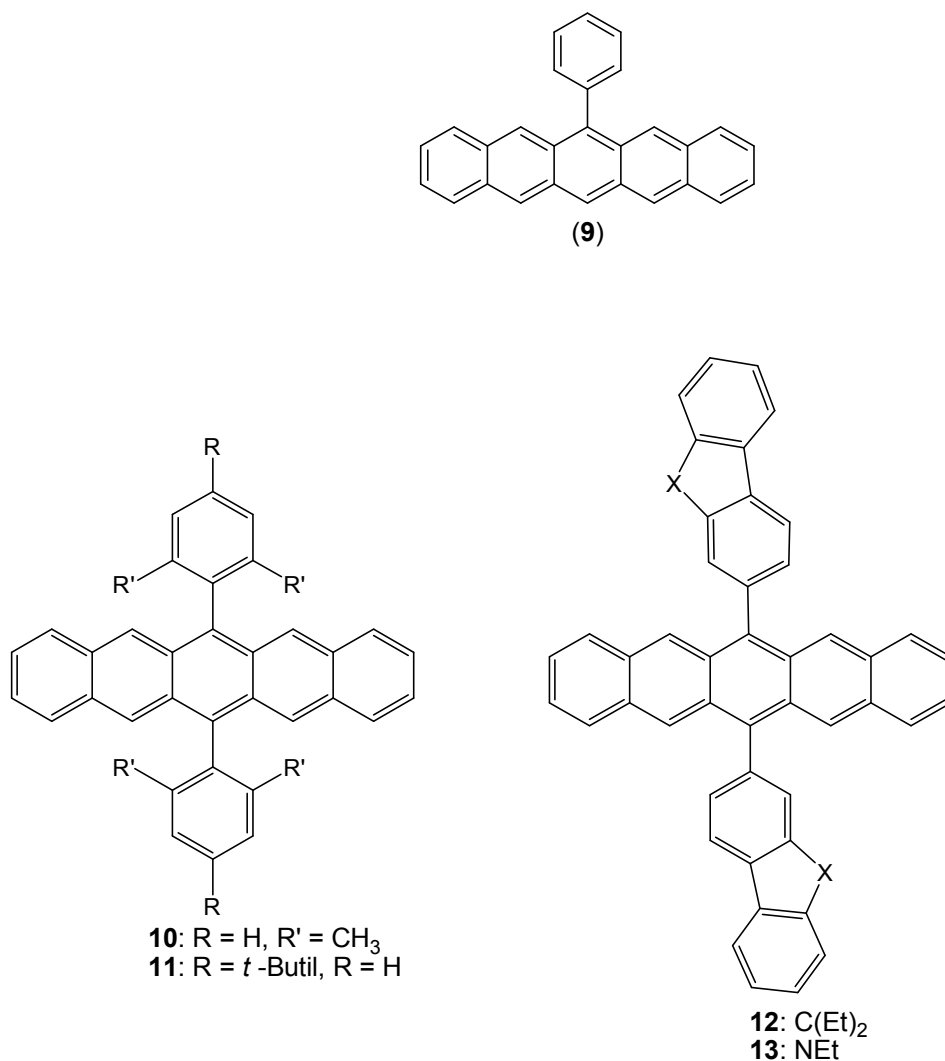


Şekil 1.5: Pentasen ve pentasenin kristal yapısı

Organik çözeltilerde çözünen pentasenler, yoğun kırmızı floresans nedeniyle pembe çözelti oluşturur. Pentasenler 578 nm'de %8 civarında floresans kuantum verimi vermektedir [11].

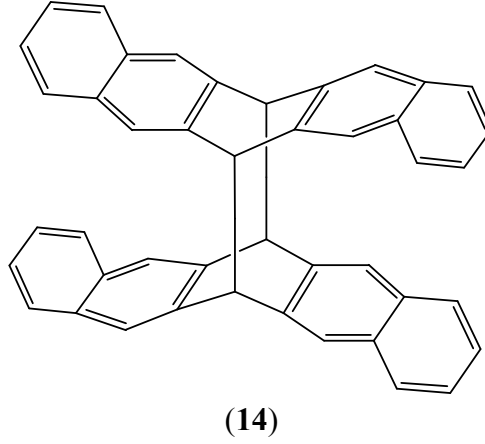
Kırmızı emisyonu sahip OLED sistemleri elde etmek için 6 ve 13 pozisyonlarında aril sübtitüe pentasenler (9) kullanılmaktadır [12]. Pentasen 9 üzerinde yapılan çalışmalar ümit verici olması aril sübtitüe pentasenler üzerinde yapılan çalışmaların

çoğalmasına sebep olmuştur. Aril sübtitüe pentasenler ilginç bir şekilde, sübtitüe olmayan pentasenlerle karşılaştırıldığı zaman daha iyi çözünürlük göstermektedir. Bu yüzden aril sübtitüe pentasenler kolon kromatografisi kolaylıkla saflaştırılabilmektedir. Şekil 1.6.'da görülen aril substitute (9-13) pentasen türevlerinin derişimleri %4 mol'den daha az olduğu durumlarda çok iyi kırmızı emisyon vermektedir.



Şekil 1.6: Aril sübtitüe pentasen türevleri (9-13).

Çözünmüş pentasen (8) oksijenin azalması ile "butterfly" (14) foto bozunma ürünü vermektedir. Tetrasenin (4) dimer oluşumunun aksine pentasen (8) dimer oluşumunun kolay geri dönüşümü yoktur.



Şekil 1.7: Pentasenin (8) “butterfly” yapısı (14)

Artan birleşik benzen halkalarıyla birlikte asenlerin kararlılıkları ve organik çözücülerdeki çözünürlükleri azalmaktadır. Özellikle 6 üyeli hekzasen ve daha yüksek üyeli asenlerin kararlılıkları çok düşük olmakla beraber özel sentez metodlarıyla elde edilmektedirler [13, 14]. Asenlerin organik çözücülerdeki düşük çözünürlükleri sentez aşamasında sorunlara yol açmanın yanı sıra bazı teknik uygulamalar için de asenlerin yetersiz kalmalarına neden olmaktadır.

Antrasen türevleri yüksek kararlılıkları özellikle de antrakininon türevlerinden kolayca elde edilebilmeleri nedeniyle OLED’lerde ışık yayan tabaka (*emissive layer*) için uygun malzemelerdir. Antrasenlerin genellikle 9,10 pozisyonları türevlendirilerek agregasyona olan eğilimleri azaltılarak fluoresans verimlerinde artış sağlanabilmektedir. Bunun yanı sıra sahip oldukları çeşitli substitüentlerin asenlerin fluoresans ve diğer elektronik özelliklerine olan etkileri araştırma konusudur [1-3].

Asenlerin genel özellikleri ve bir araştırma konusu olarak neden önem kazandıkları hakkında giriş bölümündeki açıklamalardan sonra bu bölümde ise asenlerin üretimi için literatürde en çok başvurulan sentetik metodlar incelenecektir.

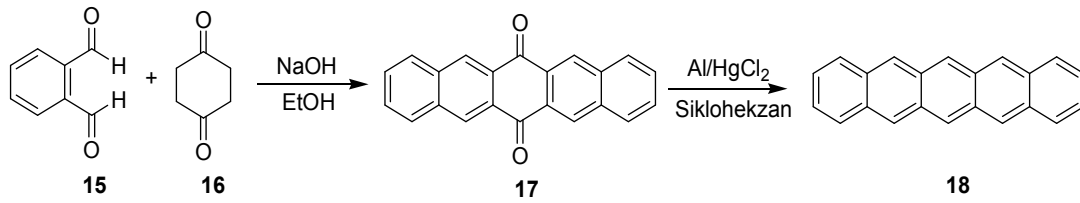
Literatürde asenlerin üretimi için uygulanan en genel yöntem; öncelikle amaca uygun bir asenkinon türevinin sentezini daha sonra bu asenkinonun çeşitli indirgeme ajanlarıyla substitüent içermeyen bir asene dönüştürülmesini ya da asenkinonun çeşitli organolityum bileşikleriyle tepkimesinden sonra fonksiyonel yan gruplar içeren bir asene dönüştürülmesini içerir.

Asenkinon eldesinden sonra yukarıda tarif edildiği biçimde asen türevinin eldesi ortak bir sentez yöntemi olmasına karşın, asenkinon türevlerinin sentezi için başvuru farklı sentez yöntemleri mevcuttur;

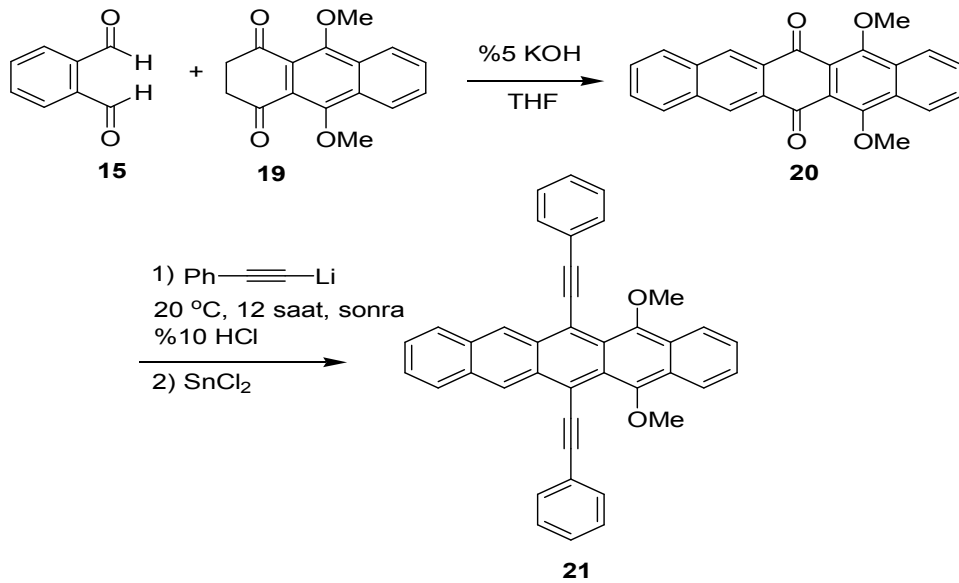
- a) Aldol kondensasyonu aracılığıyla asenkinonların sentezi,
- b) Diels Alder reaksiyonu aracılığıyla asenkinonların sentezi,
- c) Friedel-Crafts açılme reaksiyonu aracılığıyla asenkinonların sentezi

a) Aldol kondensasyonu aracılığıyla asenkinonların sentezi:

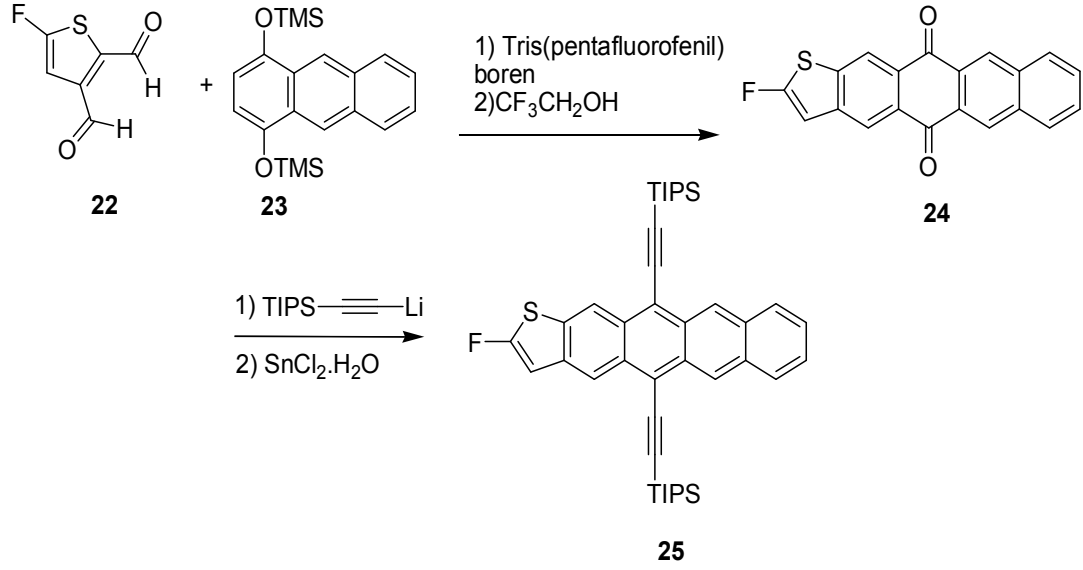
Genellikle 1,4-sikloheksandion (**16**) ya da 1,4-antrasendion (**19**) türevleri ile aril-dikarboksialdehit (örneğin, **15**) türevleri arasında gerçekleştirilen iki kat (*two-fold*) ya da dört kat (*four-fold*) aldol kondensasyon tepkimeleriyle asenkinon türevlerinin sentezidir (Şekil 1.8, Şekil 1.9 ve Şekil 1.10).



Şekil 1.8: Ftaldialdehit (**15**) ve 1,4-sikloheksandion'un (**16**) dört kat aldol kondensasyonu ile pentasenkinon (**17**) ve pentasen (**18**) sentezi [15].



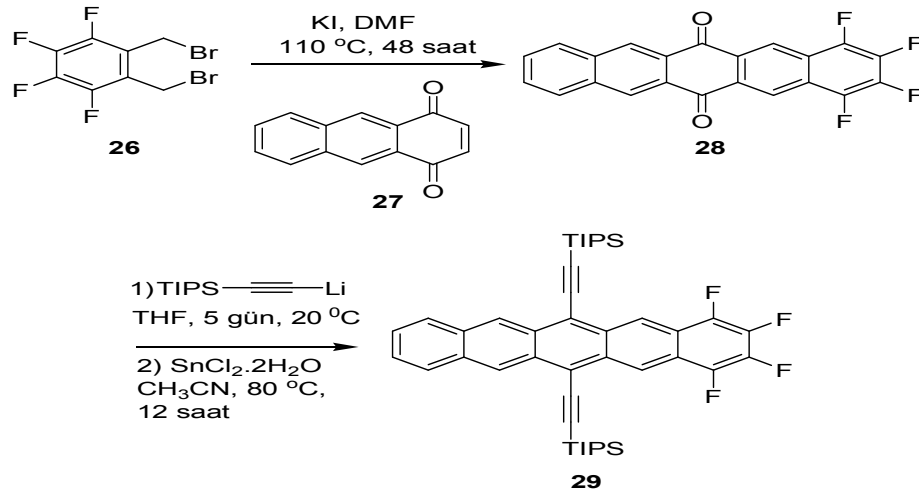
Şekil 1.9: Ftaldialdehit (**15**) ve 1,4-antrasendion türevinin (**19**) iki kat aldol kondensasyonu ile pentasenkinon (**20**) ve pentasen (**21**) türevlerinin sentezi [16].



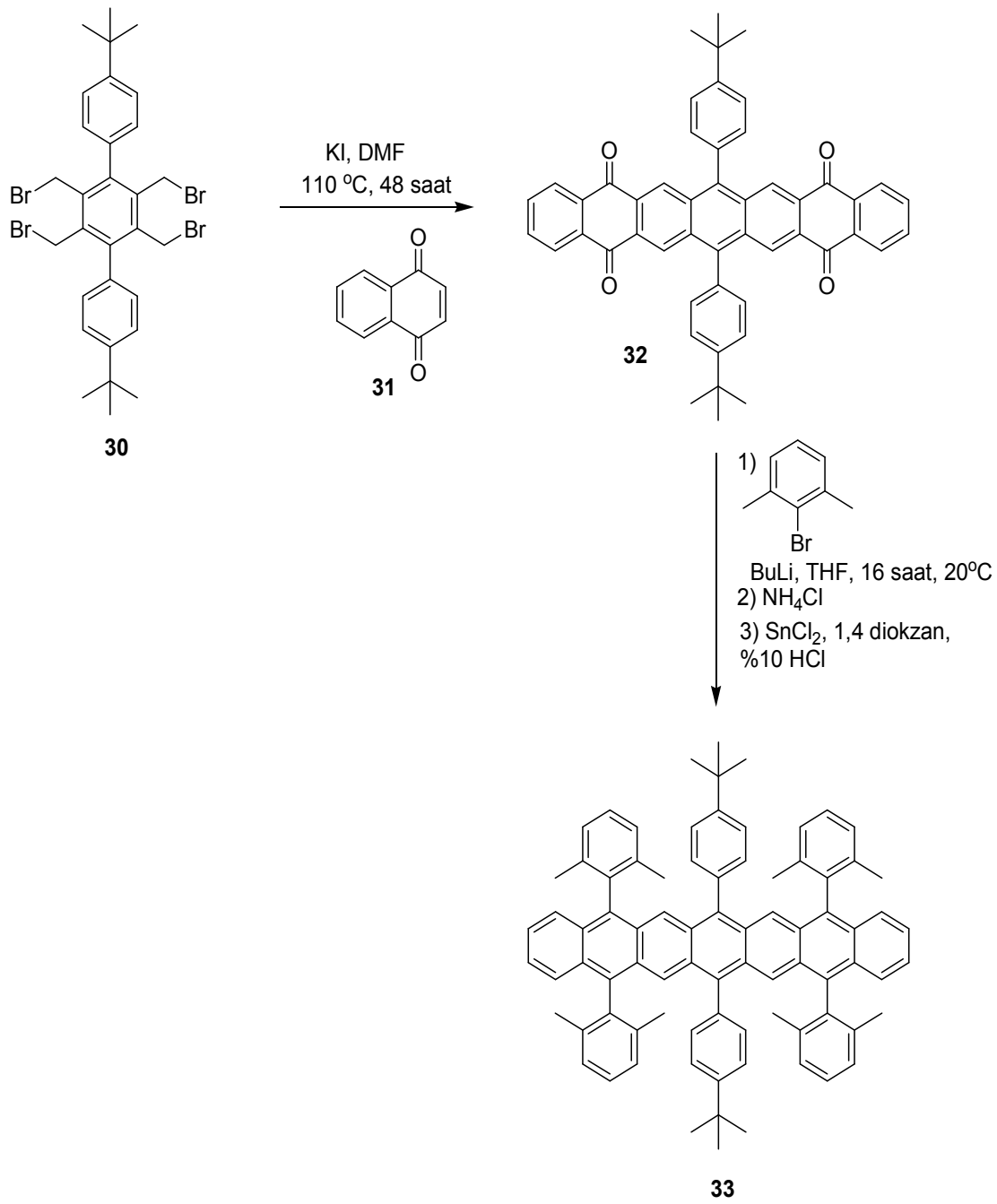
Şekil 1.10: Mukaiyama aldol kondensasyonu ile heteroasen kinon (**24**) ve heteroasen (**25**) türevinin sentezi [17].

b) Diels Alder reaksiyonu aracılığıyla asenkinonların sentezi:

Asenkinonların sentezinde başvurulan diğer bir yöntem 1,4-kinon türevlerinin güçlü dienofil olmalarından yararlanılarak bir Diels-Alder reaksiyonu aracılığıyla sentezidir. Bu tür yaklaşımda genel olarak aril bromometil türevleri (örneğin, **26** ve **30**) dien öncülleri olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.11 ve 1.12).

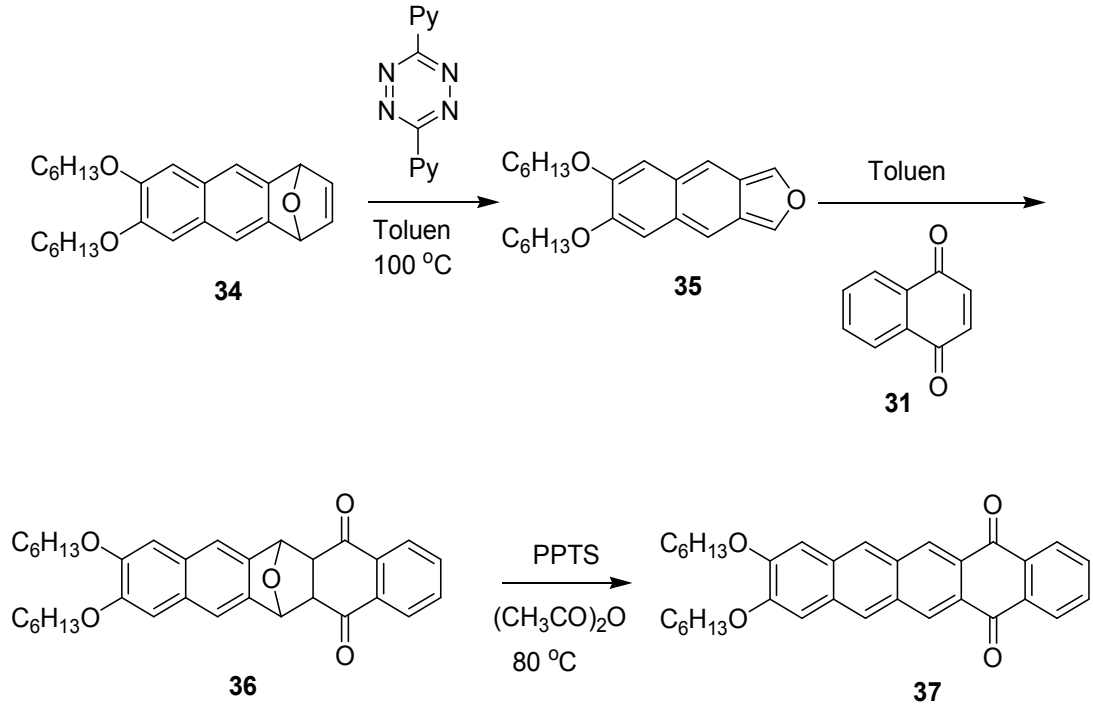


Şekil 1.11: Triizopropilsililethinil süstitüe pentasen türevinin (**29**) 1,4-antrakınon (**27**) ve tetrafluorilaril dibromodimetil (**26**) bileşiğinden Diels-Alder tepkimesiyle sentezi [18].



Şekil 1.12: Kararlı bir heptasen türevinin (**33**) Diels-Alder yöntemiyle sentezi [19].

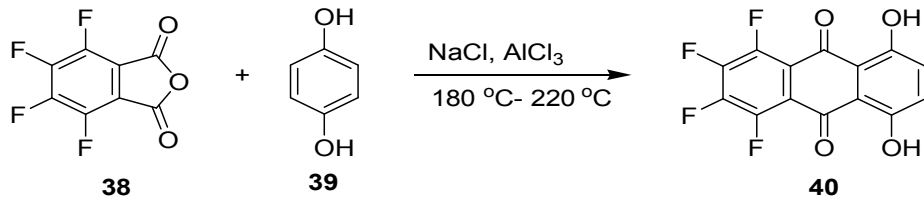
Asenkinon türevleri ve dolayısıyla asenler izobenzofuran ve doğrusal 1,4-kinonların Diels-Alder reaksiyonu aracılığıyla da sentezlenebilirler. Aşağıdaki örnekte antrasen 1,4-endoksid (**34**) ve 3,6-di-2-piridil-1,2,4,5-tetrazin'in tepkimesi sonucunda elde edilen izonaftafuran (**35**), 1,4-naftakinon (**31**) ile Diels-Alder tepkimesi aracılığıyla önce kinon **36** ara yapısını üretmektedir. Daha sonra bu kinonun piridinium *p*-toluen sulfonat (PPTS) ve asetik anhidrid eşliğinde dehidrasyonu sonucu pentasenkinon türevi **37** oluşmaktadır (Şekil 1.13).



Şekil 1.13: Pentasenkinon türevinin (37) Diels-Alder tepkimesi aracılığıyla sentezi [20].

c) Friedel-Crafts açılme reaksiyonu aracılığıyla asenkinonların sentezi:

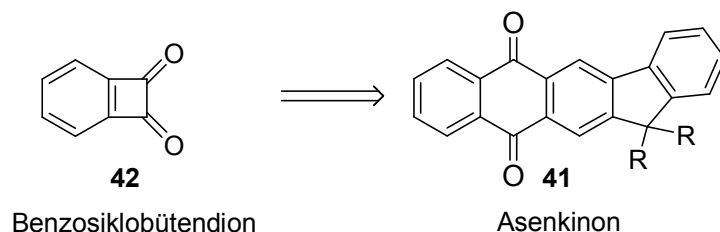
Daha az sıklıkta başvurulmuş bir yöntem olmakla beraber asenkinon türevleri ftalik anhidrid ve benzen türevleri arasında gerçekleştirilen Friedel-Crafts bissikloaçılme reaksiyonlarıyla da sentezlenebilmektedir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14: *p*-Dihidroksi benzen (39) ve 3,4,5,6-tetrafluoroftalik anhidrid (38) arasında gerçekleştirilen Friedel-Crafts bissikloaçılme reaksiyonuyla sentezlenen antrasen türevi (40) [20].

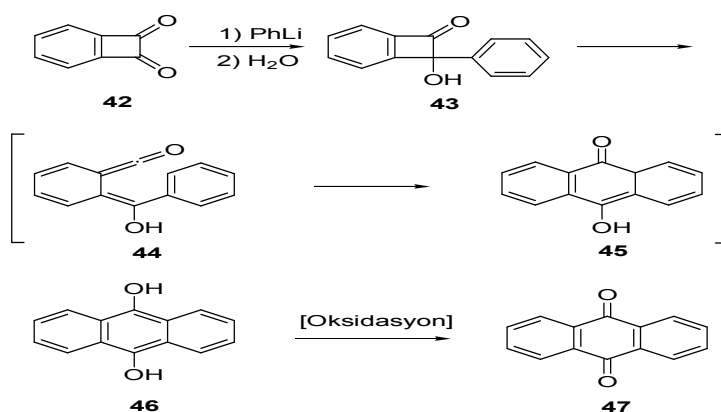
Bu çalışmada benzosiklobütendion (42) başlangıç maddesinin bir yapı taşı olarak rol oynadığı literatürde bilinen bir sentez metodu kullanılarak önce antrakınon türevleri ve sonrasında yeni asen yapıları elde edilmektedir. Bu sentez metodu ilk defa asenler gibi organik elektronik materyallerin sentezinde kullanılmaktadır. Çalışmada elde edilen asen yapıları literatürde daha önce tanımlanmamıştır, yapıları ve gösterebilecekleri özelliklerden dolayı ilgi çekecekleri düşünülmektedir. Şekil

1.15’de çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan ve fluoren substitüe asenkinon ve naftakinon türevlerinin sentezi için uygulanan methodun temelini oluşturan gerilimli benzosiklobütendion (**42**) yapı taşı gösterilmektedir. (Şekil 1.15).



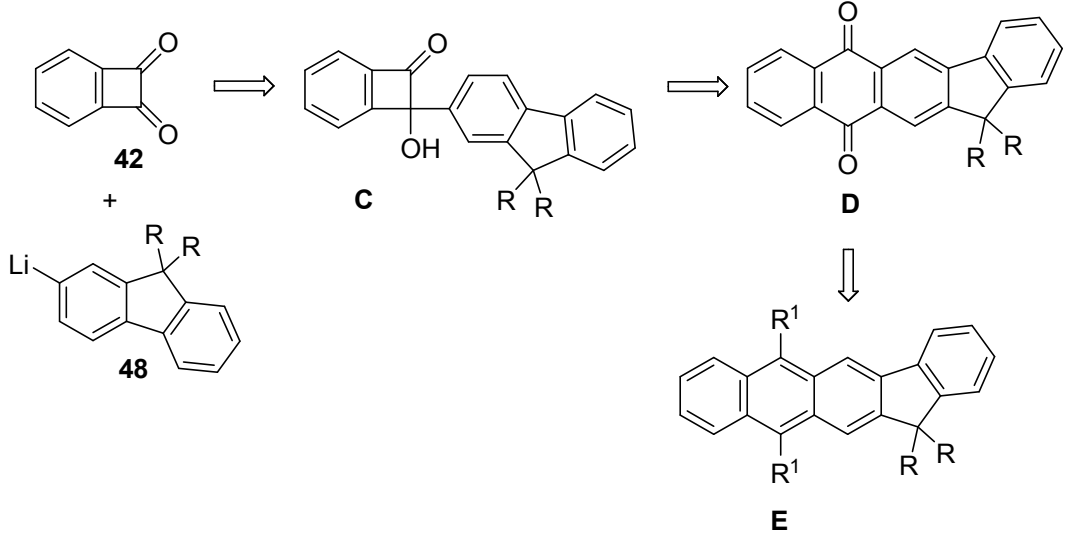
Şekil 1.15: Çalışmada kullanılan benzosiklobütendion (**42**) yapıtaşı

Benzosiklobütendion (**42**), siklobütendion türevlerinin bir analogu olarak siklobütendionlar gibi çeşitli aril ve heteroarillityum bileşikleriyle tepkimeye girerek öncelikle alkol fonksiyonel grubunu içeren benzosiklobütenon türevlerini (örneğin **43**, Şekil 1.16) verirler. Bu gerilimli alkol (**43**) önce bir elektrosiklik halka açılımı ile keten **44** araürünü ve hemen sonrasında 6π elektrosiklik halka kapanması ile enol **45** yapısını vermektedir. Tautomerizasyon sonucu hidrokinon yapısı (örneğin **46**) oluşmaktadır. Oluşan hidrokinon (**46**) daha sonra antrakina (47) yükseltgenmektedir (Şekil 1.16). Benzosiklobütendion (**42**) yapısının türevlendirilmesi siklobütendionlara göre daha zor ve sınırlı olmasına karşın, benzosiklobütendion (**42**) antrakinin türevlerinin sentezi için ideal bir başlangıç maddesidir (Bkz. Şekil 1.16). Literatürde benzosiklobütendion (**42**) başlangıç maddesinden yola çıkılarak antrakinin içeren biyolojik aktiviteye sahip moleküller sentezlenmiştir [21-23]. Bu çalışmada ise bu yöntemin daha yüksek antrasen anaologlarının (asenlerin) sentezi için uygun olabileceği gösterilmektedir.



Şekil 1.16: Benzosiklobütendion (**42**) ve PhLi bileşiğinin tepkimesiyle antrakinin türevinin (**47**) sentezi.

Bu çalışmada benzosiklobütendion (**42**) ile 2-lityo-9,9-dialkil-fluoren (**48**) arasında gerçekleştirilen reaksiyon ile öncelikle hidroksi benzosiklobütendion (**C**) ara ürünleri üretilmektedir. Daha sonra bu ürünün *p*-ksilen içinde havaya açık biçimde ısıtılmasıyla açığa çıkacak olan termal yeniden düzenleme ürünü diol, doğrudan reaksiyon ortamında asenkinon (**D**) yapısına yükseltgenmektedir. Elde edilen asenkinon türevleri bilenen literatür yöntemleri kullanılarak fonksiyonel yan gruplar içeren asen türevlerine (**E**) dönüştürülmüştür (Şekil 1.17) [24-28].

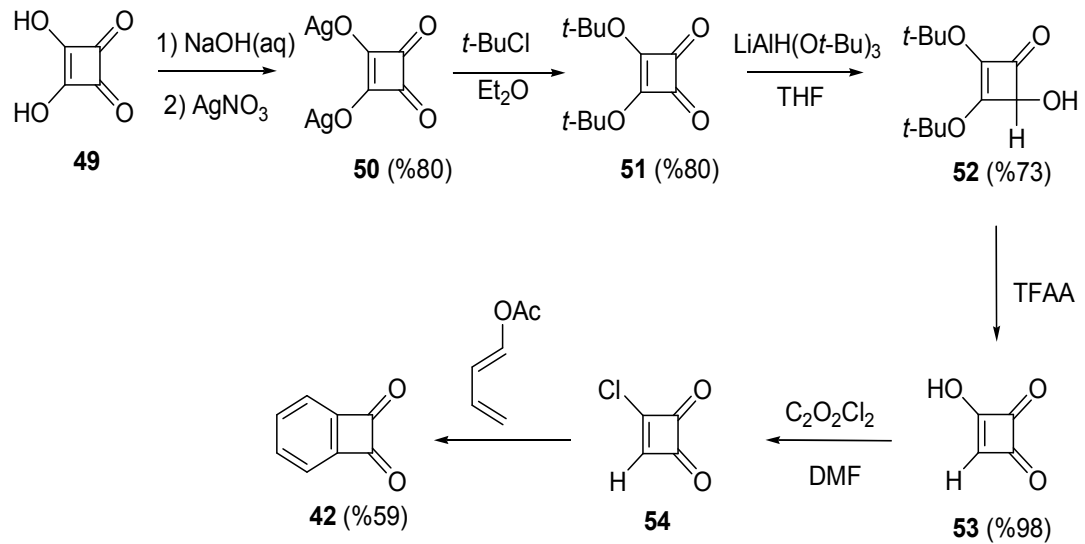


Şekil 1.17: Asen türevleri (**E**) için uygulanan sentez metodu.

2. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

2.1. Benzosiklobütendion başlangıç maddesinin sentezi

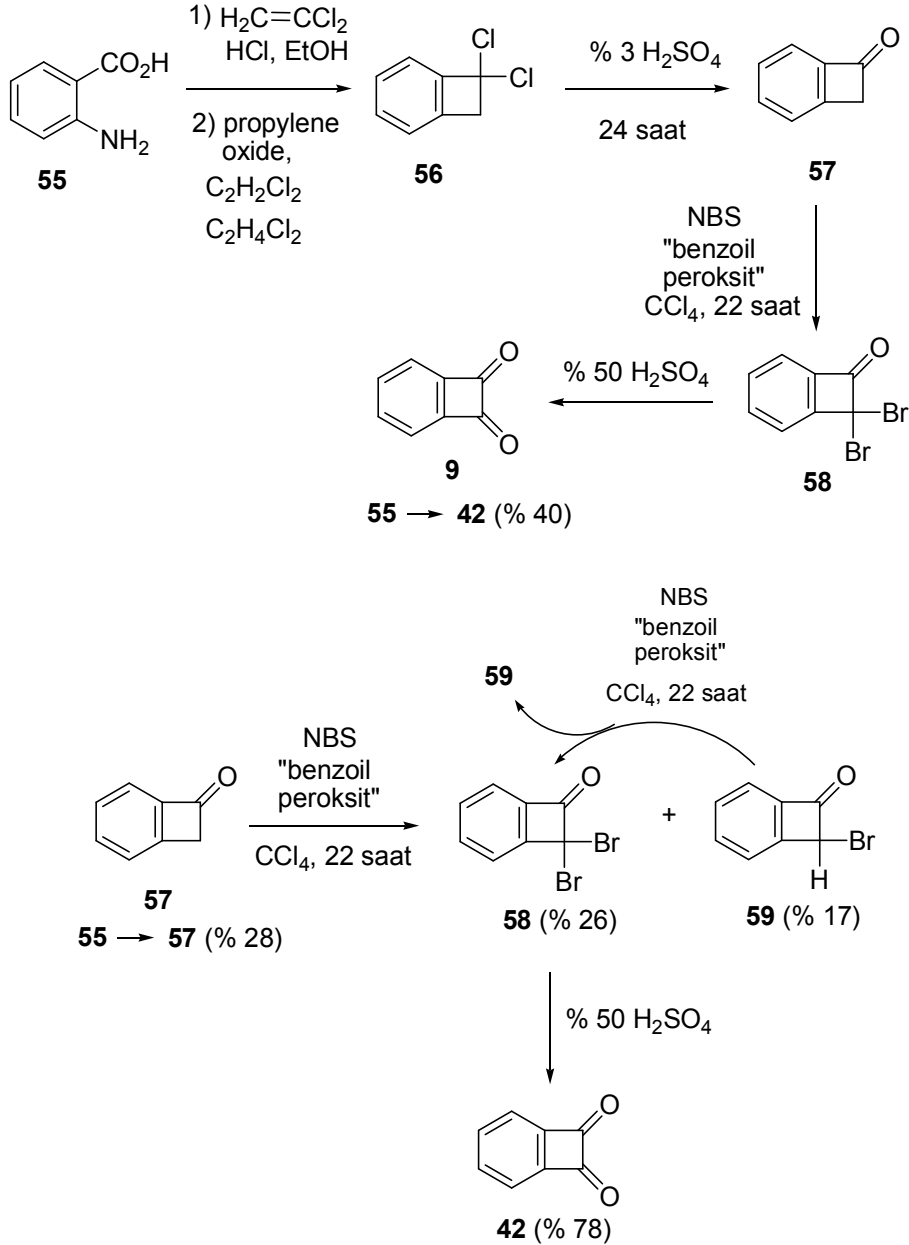
Benzosiklobütendion (**42**) literatürde çeşitli sentez metodlarıyla sentezlenebilmesine karşın bu çalışmada benzosiklobütendion (**42**) literatür prosedürlerinden yararlanılarak iki farklı yöntemle sentezlendi [29]. Birinci yöntemde benzosiklobütendion sentezi kare asidinden (**49**) başlanarak toplam 6 adımda gerçekleştirilmektedir. 3,4-Di-*tert*-bütoksi-siklobütendion (**51**) gümüş skuvarat (**50**) ve *t*-BuCl'den yola çıkılarak hazırlandı. Daha sonra siklobütendion (**51**) LiAlH(*Ot*-Bu)₃ ile indirgenerek 4-hidroksi-siklobütenon (**52**) yapısı üretildi. Bu alkolün TFAA ile hidroliziyle oluşan semiskuvarik asit (**53**) okzalil klorür ile dien yapısı semiskuvarik asit klorür'e (**54**) dönüştürüldü ve bu dienin üzerine eklenen dienofil 1-asetoksi-1,3-bütadien ile istenen başlangıç maddesi benzosiklobütendion (**42**) sentezlendi. (Şekil 2.1) [30-32].



Şekil 2.1: Benzosiklobütendion'un (**42**) kare asidi'nden (**49**) sentezi

Uygulanan ikinci yöntem ise benzosiklobütendion'un (**42**) anthraanilik asit'ten (**55**) üretimini içermektedir [33]. Bu yöntem 4 ana adımdan oluşmakta ve benzosiklobütendion, anthraanilik asitten (**55**) %40 toplam verimle üretilebilmektedir (Şekil 2.2). Bu literatür prosedürü uygulandığında siklobütenon yapısının (**57**)

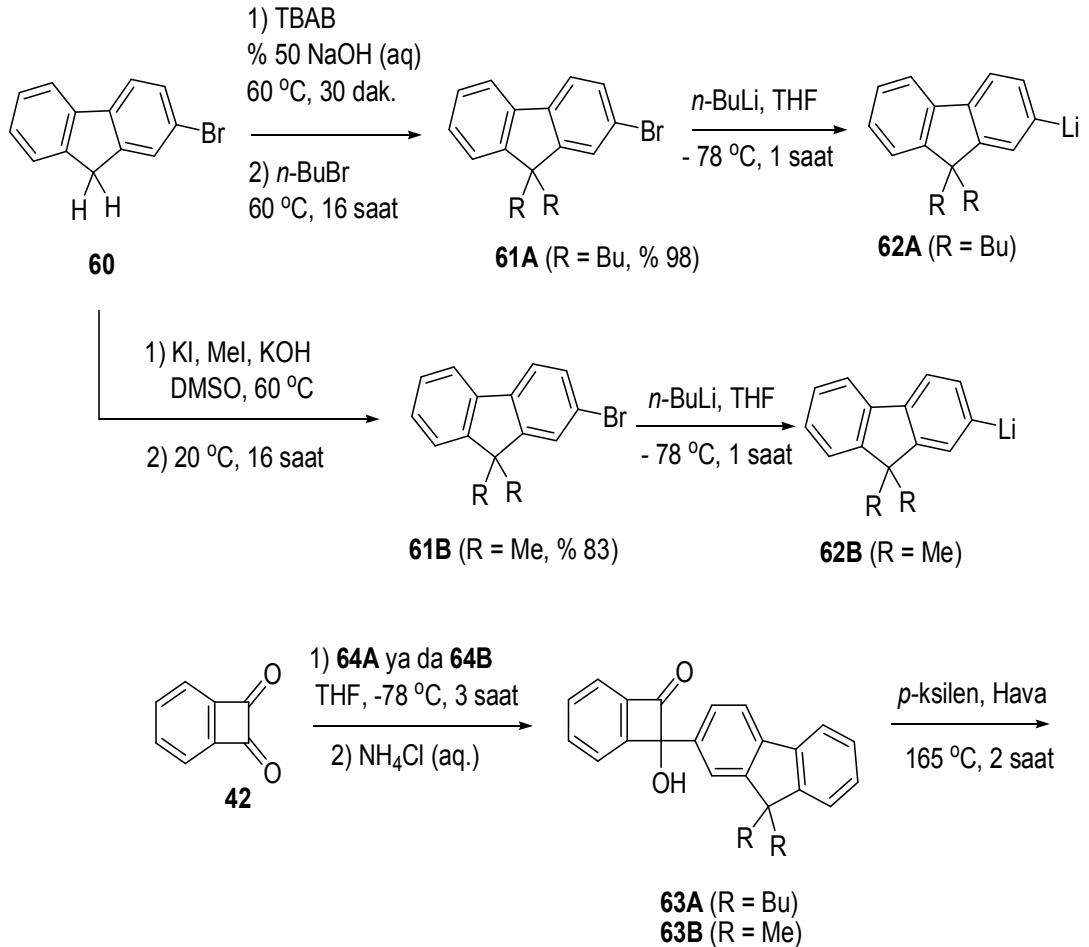
benzoil peroksit ve NBS eşliğinde brominasyonunun her zaman dibromo (**59**) ve monobromo (**58**) siklobütenon yapılarını birlikte oluşturduğu tesbit edildi. Daha az oluşan monobromo siklobütenon (**58**) yapısının yeniden benzoil peroksit ve NBS eşliğinde brominasyonu yoluyla dibromo siklobütendion (**59**) yapısının miktar olarak artışı sağlanabilmektedir. Brominasyon işleminin monobromo siklobütenon yapısı (**59**) üzerinden tekrarlanması yoluyla istenilen miktarda dibromo siklobütendionun (**58**) eldesi mümkün olmaktadır (Şekil 2.2).

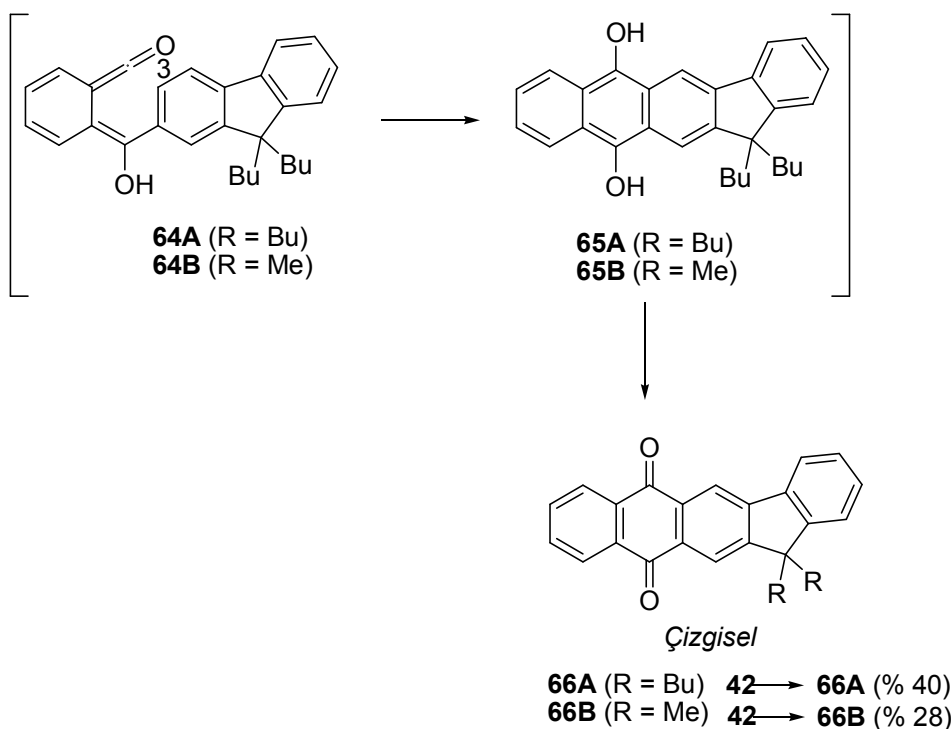


Şekil 2.2: Benzosiklobütenedion'un (**42**) anthraanilik (**55**) asit'ten sentezi.

2.2. Fluoren sübstitüe naftakinon türevlerinin sentezi; asenkinonların sentezi

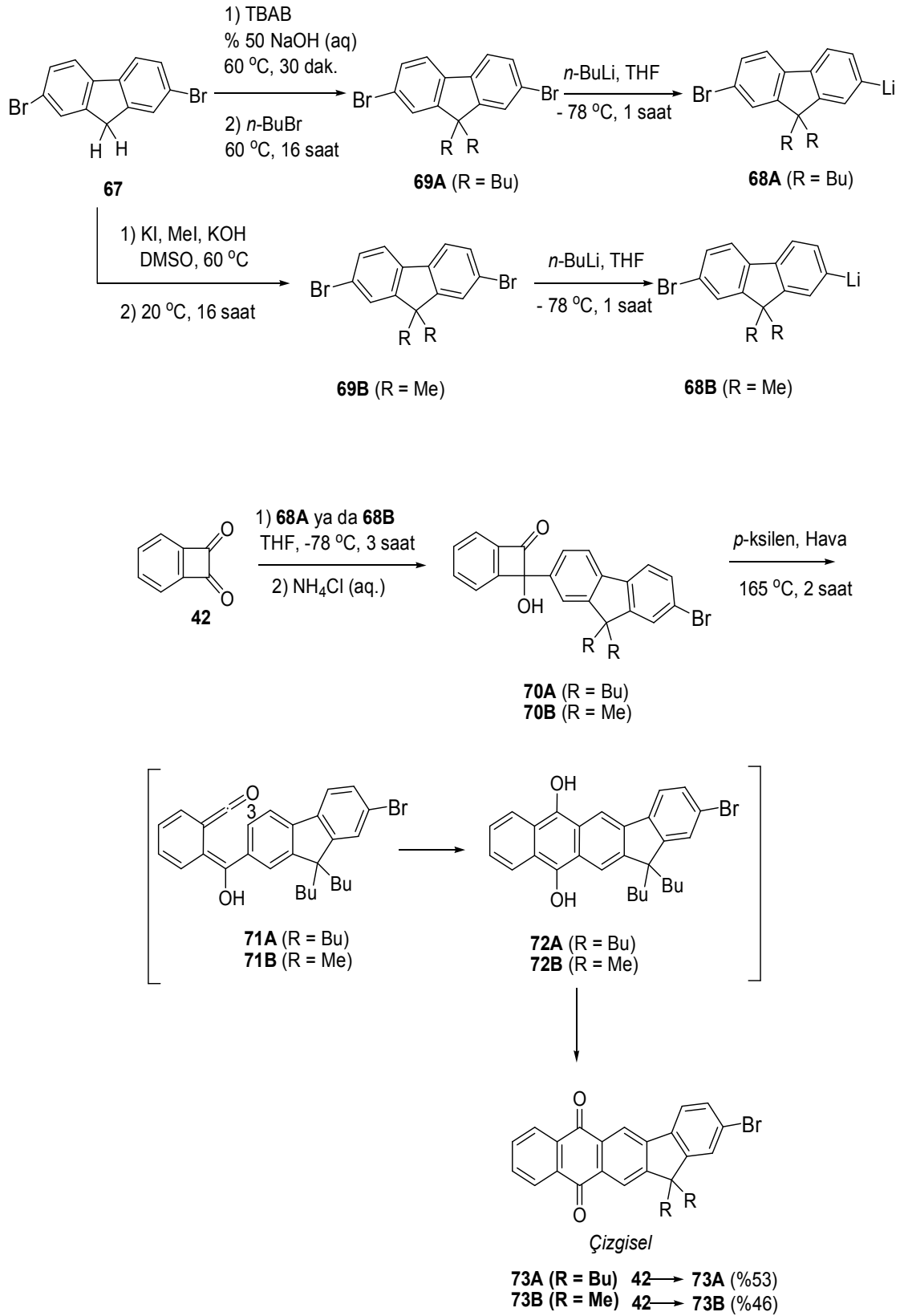
Fluoren sübstitüe naftakinon türevleri benzosiklobütendion (**42**) ile lityo fluoren türevleri (**62A** ve **62B**) arasında gerçekleştirilen bir tepkimeden yola çıkılarak üretildi. Lityo fluoren türevleri (**62A** ve **62B**) 2-bromo-9,9-dialkil-fluoren'lerin (**61A** ve **61B**) *n*-BuLi ile reaksiyonu sonucunda oluşturularak bir 'canula' yardımıyla -78 °C sıcaklıktaki benzosiklobütendion (**42**) çözeltisi içine aktarıldı. Elde edilen yeni karışıma -78 °C sıcaklıkta 3 saat sonra NH₄Cl çözeltisi eklenerek tepkime sonlandırıldı. Oluşan karışımdan su fazı ayrıldıktan sonra organik kısım yoğunlaştırılarak tepkime sonucu oluşan fluoren sübstitüe benzosiklobütenon yapılarını (**63A** ve **63B**) içeren ham karışımlar elde edildi. Bu karışımlar doğrudan *p*-ksilen içinde çözülerek 165 °C sıcaklıkta iki saat havaya açık bir biçimde geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda çözelti döner buharlaştırıcıda yoğunlaştırıldı. Kolon kromatografisi sonucunda fluoren sübstitüe naftakinon türevleri **66A** ve **66B** sırasıyla %40 ve %28 verimle *çizgisel* geometride sentezlendi. (Şekil 2.3).





Şekil 2.3: Fluoren süstitüe naftakinon türevlerinin (**66A** ve **66B**) sentezi.

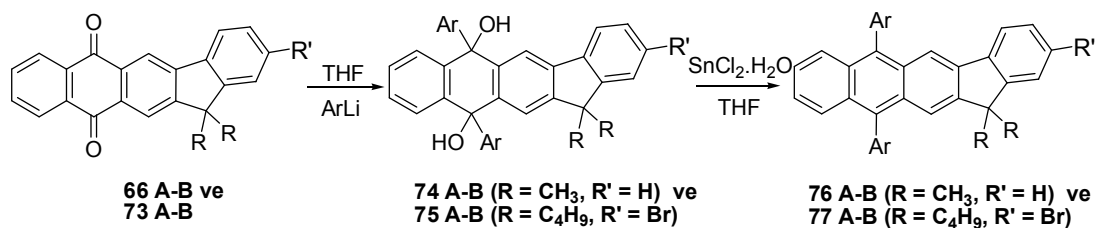
2-bromo-7-lityo-9,9-dialkilfluoren türevleri (**68A** ve **68B**) 2,7-dibromo-9,9-dialkilfluoren'lerin (**69A** ve **69B**) *n*-BuLi ile reaksiyonu sonucunda oluşturularak bir 'canula' yardımıyla $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki benzosiklobütendion (**42**) çözeltisi içine aktarıldı. Elde edilen yeni karışıma $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 3 saat sonra NH_4Cl çözeltisi eklenerek tepkime sonlandırıldı. Oluşan karışımdan su fazı ayrıldıktan sonra organik kısım yoğunlaştırılarak tepkime sonucu oluşan fluoren süstitüe benzosiklobütenon yapılarını (**70A** ve **70B**) içeren ham karışımlar elde edildi. Bu karışımlar doğrudan *p*-ksilen içinde çözülerek $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta iki saat havaya açık bir biçimde geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda çözelti döner buharlaştırıcıda yoğunlaştırıldı. Kolon kromatografisi sonucunda fluoren süstitüe naftakinon türevleri (**73A** ve **73B**) sırasıyla %53 ve %46 verimle çizgisel geometride sentezlendi. (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Bromofluoren süstitüe naftakinon türevlerinin (73A ve 73B) sentezi.

2.3. Asen türevlerinin sentezi

Sentezlenen fluoren süstitüe naftakinon yapıları **66A-B** ve **73A-B** hedeflenen asen türevleri için başlangıç maddeleri olarak kullanıldılar. Asenlerin üretimi için izlenen method öncelikle naftakinon yapılarının çeşitli organolityum bileşikleriyle olan tepkimesini içermektedir. Bu tepkime sonucunda oluşan diol yapılarının (**74A-B** ve **75A-B**) bir Lewis asidi eşliğinde asen türevlerine (**76A-B** ve **77A-B**) indirgenmesi ise sentez methodunun ikinci adımını oluşturmaktadır.



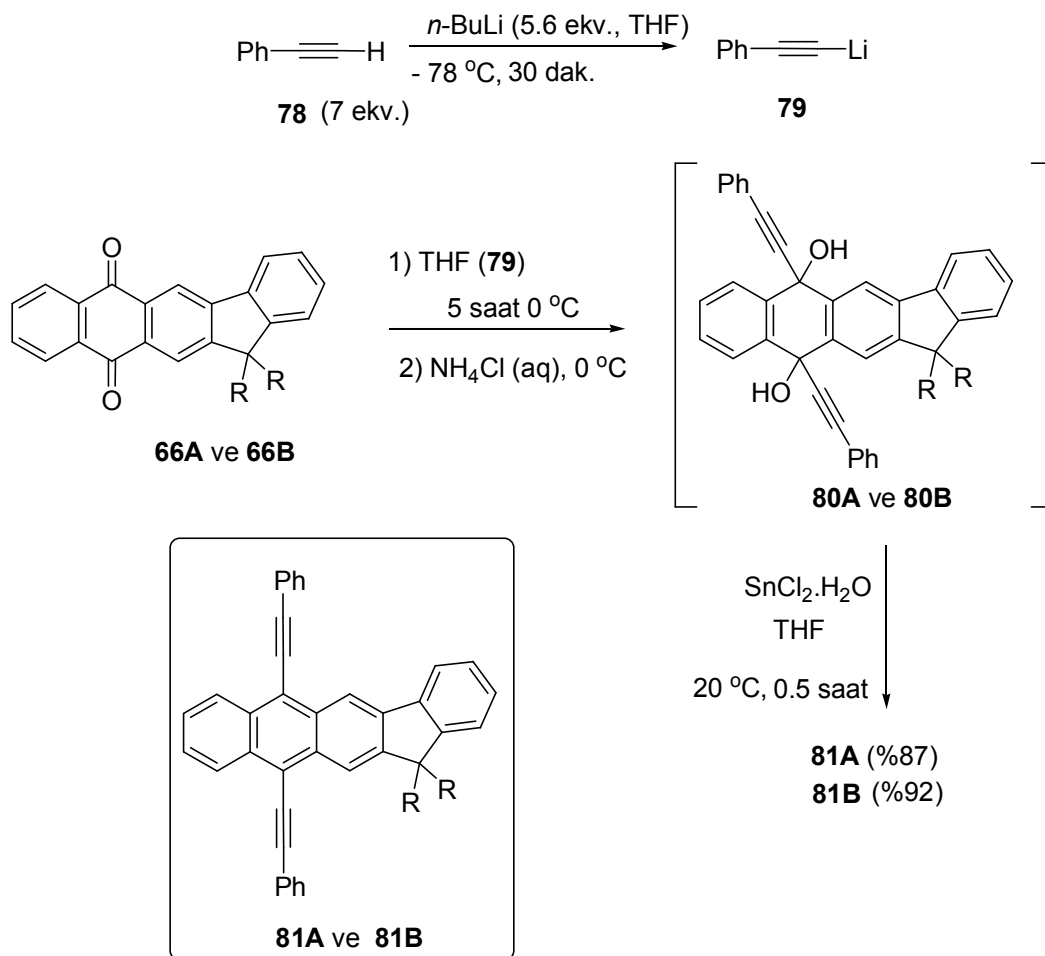
	R	R'
66A	C ₄ H ₉	H
66B	CH ₃	H
73A	C ₄ H ₉	Br
73B	CH ₃	Br

Şekil 2.5: Çeşitli asen türevlerinin (**76A-B** ve **77A-B**) sentezi için uygulanan yöntem.

Şekil 2.5' de gösterilen sentez yönteminde **74A-B** ve **75A-B** gibi ara ürün diol yapılarının tek bir adımda elde edilmesi öncelikli hedef olarak belirlenmiştir. Daha sonra üretilen diol'ün herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan doğrudan ikinci basamakta kullanılarak asen türevlerine (**76A-B** ve **77A-B**) en kolay ve çabuk bir biçimde dönüştürülmesi planlanmıştır. Bu tarz bir yaklaşımın istenen asen yapılarının daha yüksek bir verimle üretimini ve ayrıca sentez yönteminin daha ekonomik olmasını sağlayacaktır.

İlk olarak Şekil 2.6'da gösterilen asen türevlerinin (**81A-B**) sentezi gerçekleştirildi. Bunun için asenkinon (**66A** ve **66B**) yapıları fenilasetilen (**78**) ve *n*-BuLi'un tepkimesiyle sonucunda oluşan fenilethinillityum (**79**) THF içinde -78 °C sıcaklıkta tepkimeye sokuldu. Fenilasetilen (**78**) miktarı asenkinon miktarının (**66A** ve **66B**) 7 katı olarak belirlenerek asenkinon yapısındaki iki karbonil grubuna saldırarak yeterli miktarda fenilethinillityum (**79**) bileşiğinin üretilmesi sağlandı. Azot atmosferi altında -78 °C sıcaklıkta üretilen fenilethinillityum (**79**) "canula" yardımıyla fluoren süstitüe naftakinon (**66A** ve **66B**) üzerine eklendi ve karışım 0 °C sıcaklıkta 5saat

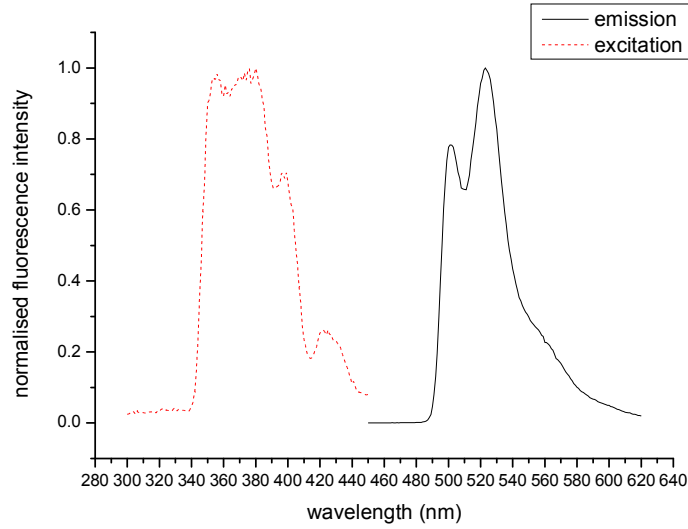
süreyle karıştırıldı. Daha sonra sulu NH_4Cl çözeltisinin eklenmesinden sonra ayrılan organik faz döner buharlaştırıcıda yoğunlaştırılarak ham karışımlar elde edildi. Diol (**80A** ve **80B**) yapılarını içeren ham karışımlar doğrudan THF içinde $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona sokuldu. Meydana gelen karışımdaki ana fraksiyon kolon kromatografisinde izole edilerek ^1H ve ^{13}C -NMR, HRMS, IR spektrumlarıyla istenilen asen türevlerinin (**81A** ve **81B**) sırasıyla %87 ve %92 toplam verimle sentezlendiği tespit edildi (Şekil 2.6).



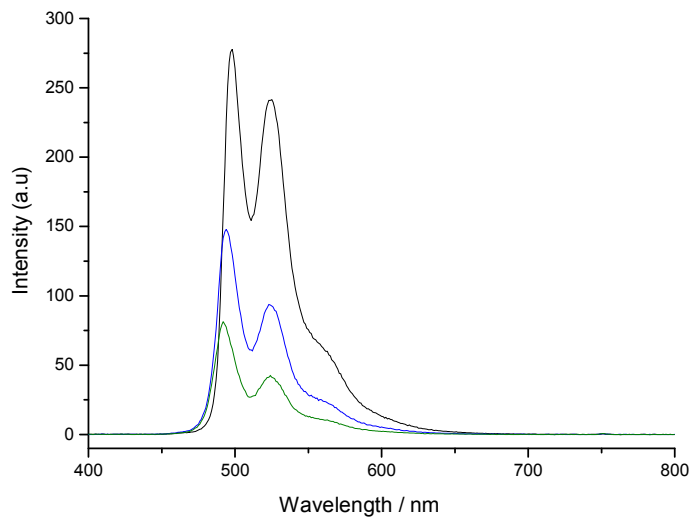
Şekil 2.6: Asen türevi **81A** ve **81B**'nin sentezi.

Sentezlenen asen **81A** yapısının oldukça kuvvetli sarı-yeşil renkli bir ışımaya yaptığı gözlemlendi. Aşağıda bu yapının CH_2Cl_2 çözeltisinde alınan 'absorption' ve 'emmission' spektumları gösterilmektedir (Şekil 2.7). Asen **81A** yapısının CH_2Cl_2 çözeltisinde 355 nm dalga boyunda uyarılmasıyla elde edilen floresans spektrumu 501 ve 523 nm dalgaboylarında maksimuma ulaşan iki bant halinde gözlemlenmektedir. Bu iki floresans bandının CH_2Cl_2 çözeltisinin seyreltilmesiyle

fluoresans şiddetlerindeki değişimin birbirlerinden farklı davranış sergilendiği gözlemlendi. Çözeltinin derişimi azaltıldıkça 501 nm dalgaboyunda maksimuma ulaşan bandın şiddeti artmakta ve 523 nm dalgaboyunda maksimuma ulaşan diğer bandın intensitesi ise azalmaktadır. Çözelti derişiminin $10^{-7} \approx 10^{-8}$ M seviyelerine indirildiğinde ise fluoresans şiddetlerindeki değişimin sabitlendiği saptandı (Şekil 2.8).

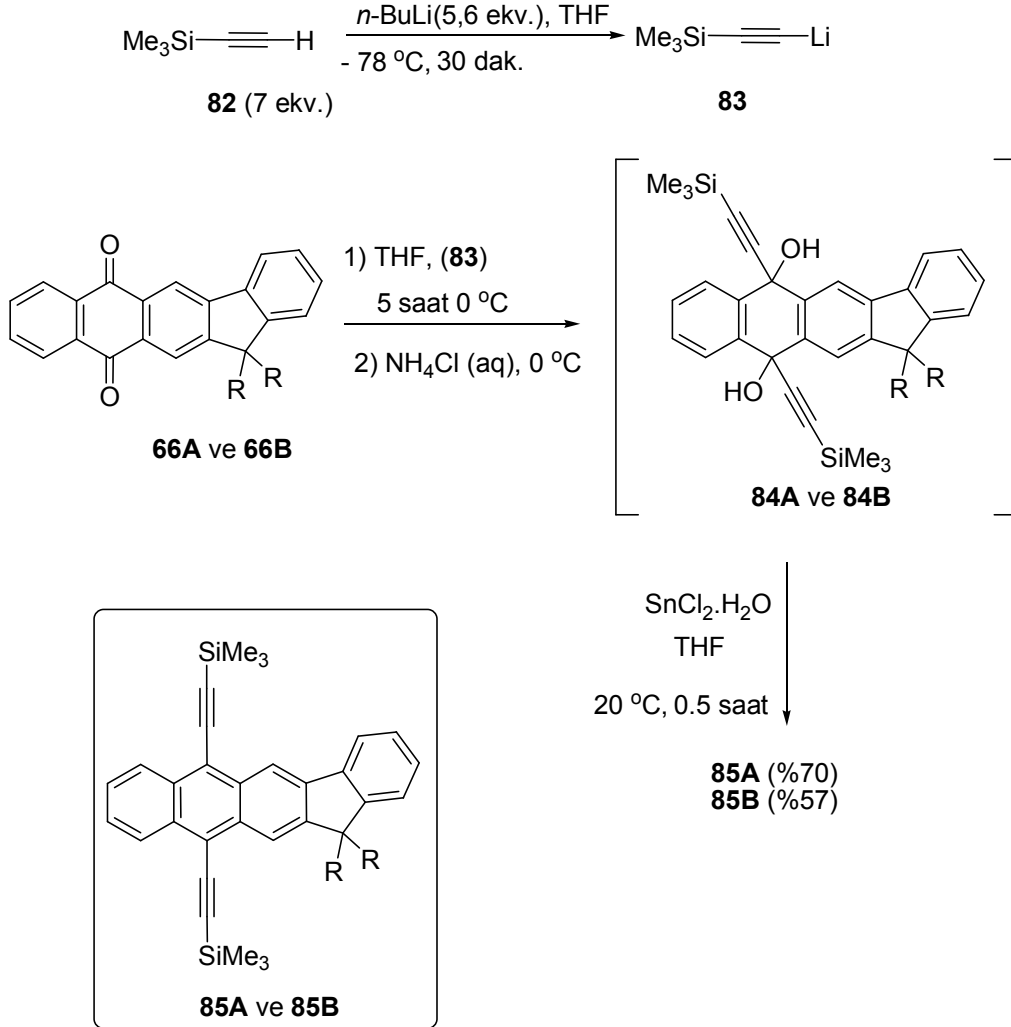


Şekil 2.7: Asen **81A** yapısının UV-vis “absorption” ve fluoresans “emission” spektrumları [5×10^{-4} M CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{max. em.}} = 501\text{nm}, 523\text{ nm}$].



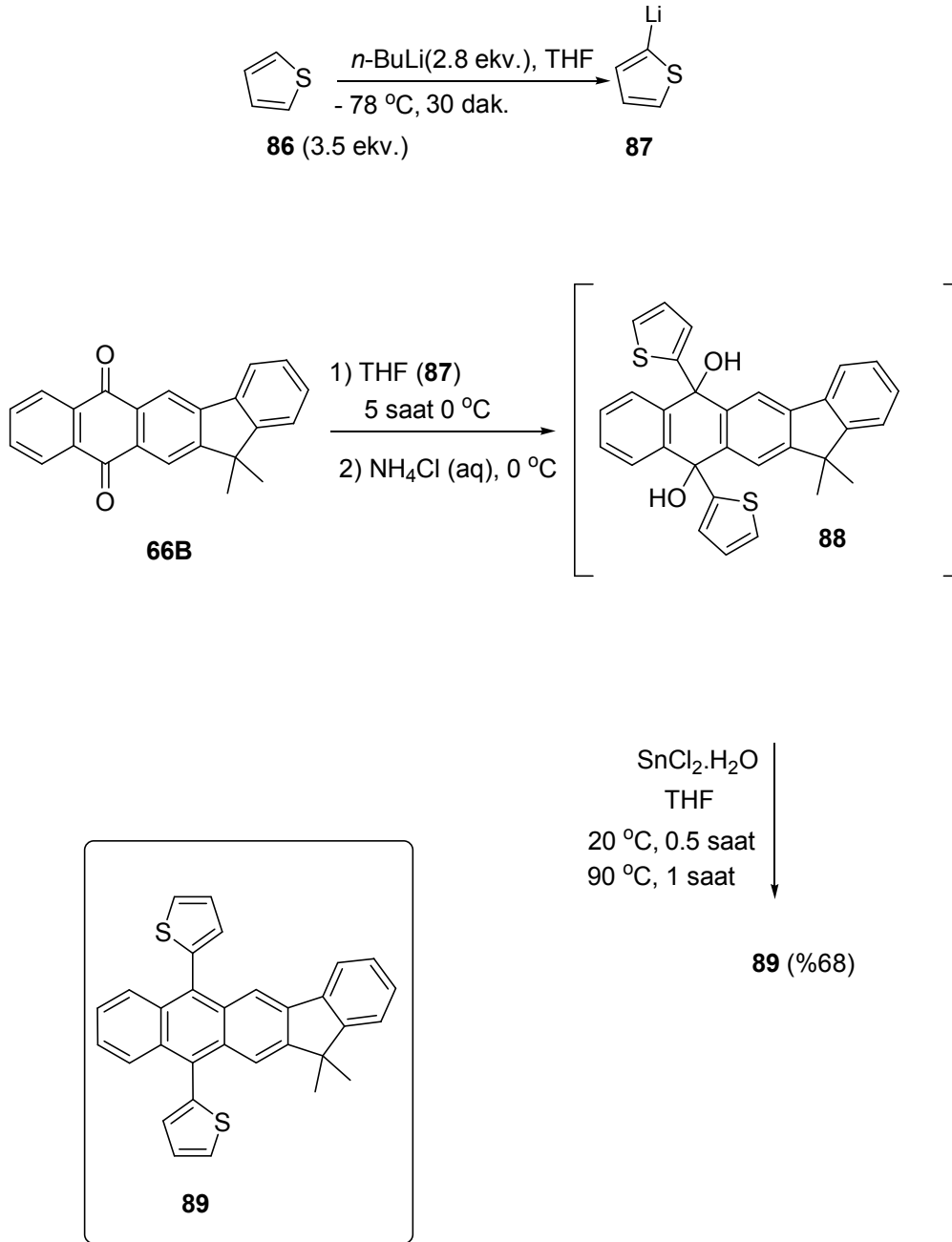
Şekil 2.8: Asen **81A** yapısının seyreltik CH_2Cl_2 çözeltilerinde ($M < 5 \times 10^{-4}$ M CH_2Cl_2) fluoresans “emission” spektrumları.

Asenkinon (**66A** ve **66B**) ve trimetilsililethinillityum'un (**83**) arasında gerçekleştirilen tepkimelerde yukarıdaki tepkime şartları uygulanarak asentürevleri **85A** (%70) ve **85B** (%57) elde edildi. (Şekil 2.9).



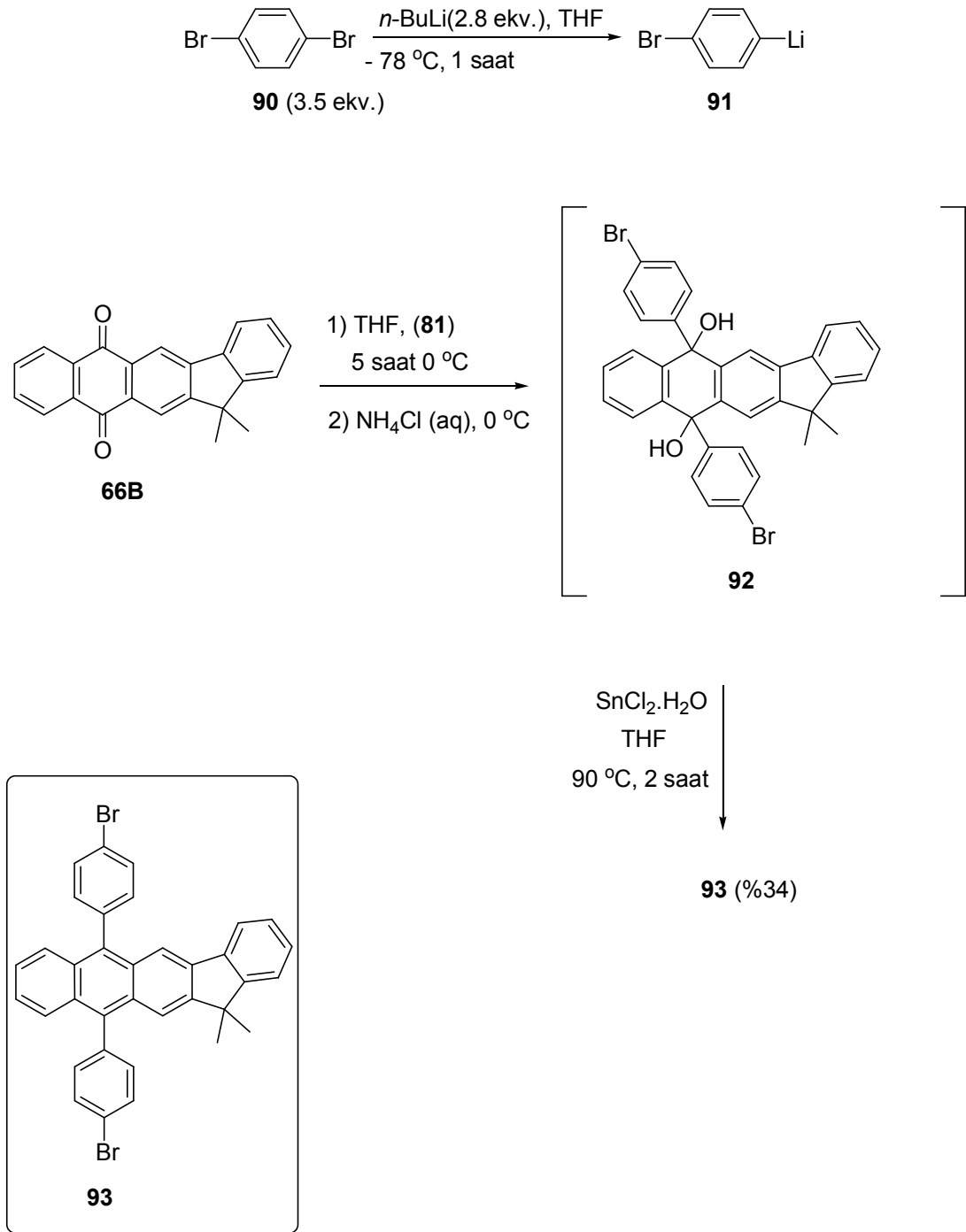
Şekil 2.9: Asen türevi (**85A**) ve (**85B**)'nin sentezi.

Bir başka asen türevi (**89**) ise asenkinon (**66B**) ve tienillityum (**83**) arasında gerçekleştirilen tepkime ile üretildi. Tepkimenin dialkol ara ürününü (**88**) üretildikten sonra $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ile tepkimeye sokuldu. Alkinil gruplarını içeren dialkol ara ürünleri (**80A, B** ve **84A, B**) ve $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ arasında gerçekleştirilen tepkime oldukça kısa zamanda ve oda sıcaklığında karşılık gelen asen türevlerinin (**81A, B** ve **85A, B**) meydana gelmesiyle sonuçlanırken, dialkol ara ürünü (**88**) ile $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ arasındaki tepkime daha uzun süreye ve yüksek sıcaklığa ihtiyaç duymaktadır (Şekil 2.10).



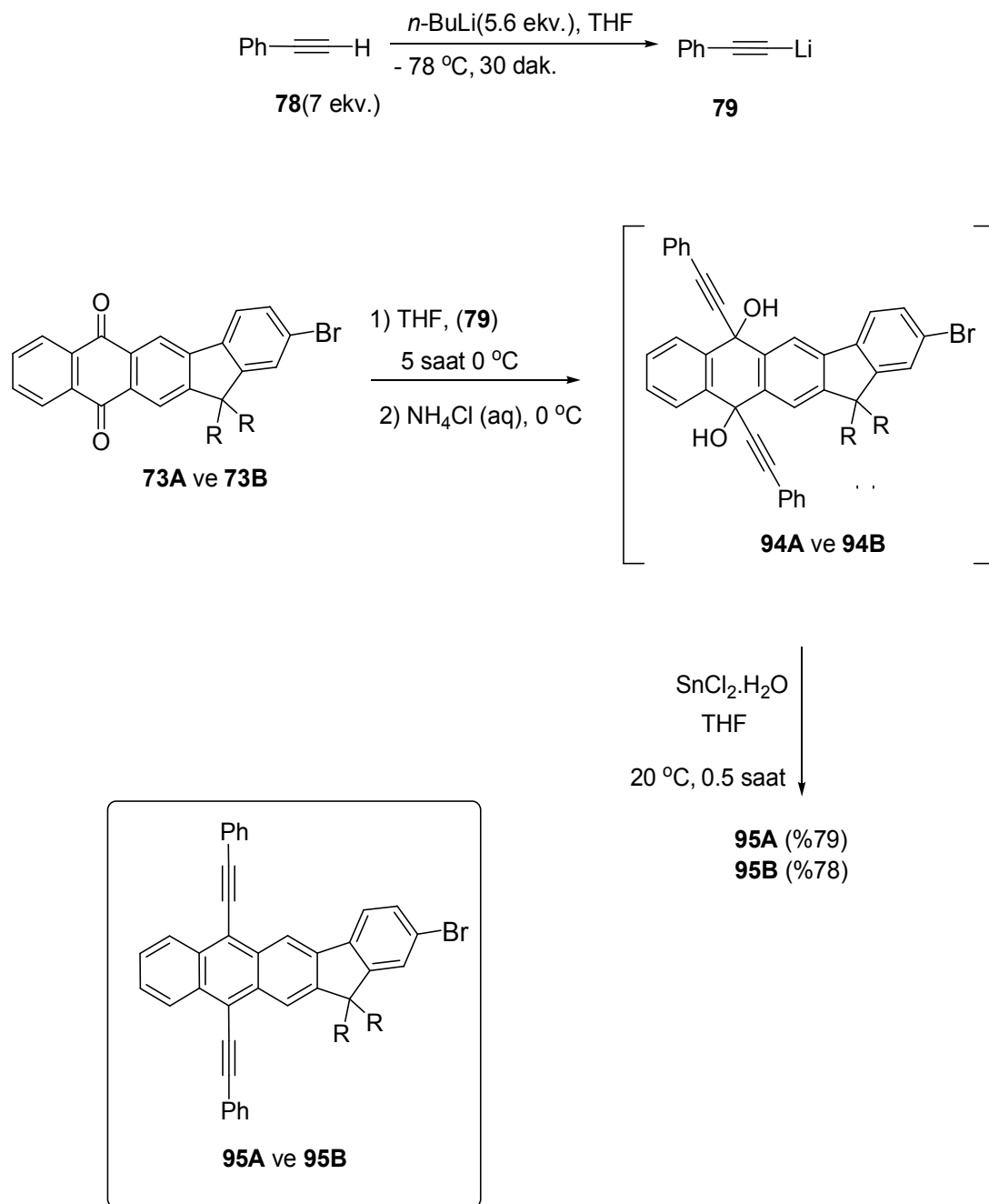
Şekil 2.10: Asen türevi (**89**)'in sentezi.

Yapılan bir diğer çalışma ise naftakinon (**66B**) ve *p*-lityo bromobenzen (**91**) arasında gerçekleştirilen tepkime ile bromobenzen gruplarını taşıyan asen türevinin (**93**) sentezidir. 1,4-dibromo benzen (**94**) ve *n*-BuLi bileşiğinin tepkimesiyle elde edilen *p*-lityo bromobenzen (**95**) THF içerisinde -78 °C sıcaklıkta bulunan benzokinon (**66B**) yapısı üzerine bir ‘canula’ yardımı ile aktarıldı ve sonrasında karışım 5 saat süre ile 0 °C döndürüldü. Bu sürenin sonunda dialkol ara ürünün (**92**) birlikte olduğu tespit edildi. Bu ara ürünü içeren ham karışımın SnCl₂.H₂O ile tepkimesi sonucu istenilen asen yapısı (**93**) toplam %34 verimle üretildi (Şekil 2.11).



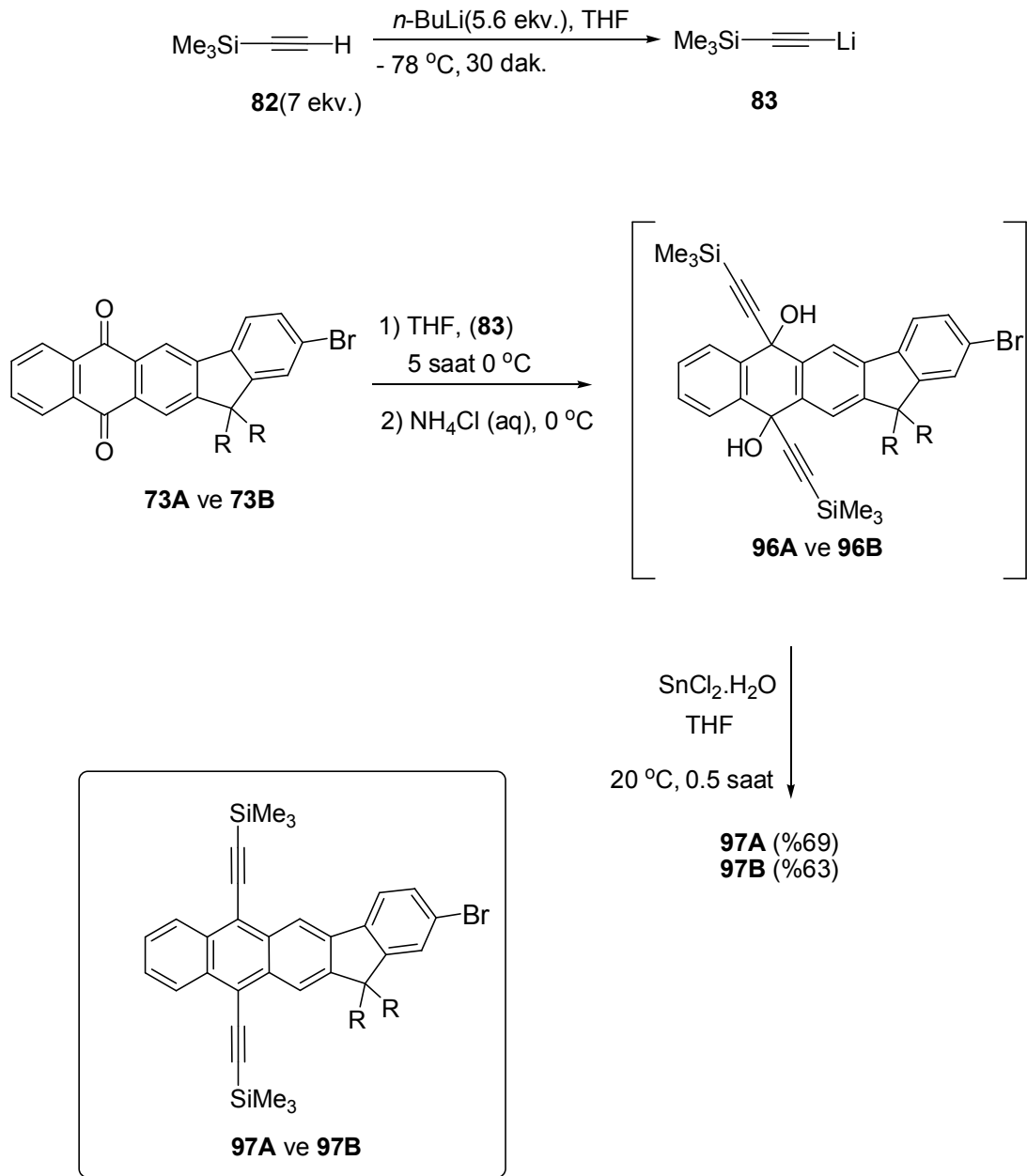
Şekil 2.11: Asen türevi (**93**)'ün sentezi.

Daha sonra bromo süstitüe asenkinonlar (**73A** ve **73B**) ve fenilethinillityum (**79**) arasında THF içerisinde 0°C 'de 5 saat süreyle gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda (**94A** ve **94B**) diol ara ürünü elde edildi. Bu alkoller (**94A** ve **94B**) hiçbir şaflştırma işlemi gerçekleştirilmeden THF içinde çözülerek, $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ile oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Bu sürenin sonunda elde edilen karışımlardan kolon kromatografisiyle asen türevleri **95A** (%79) ve **95B** (%78) izole edildi (Şekil 2.12).



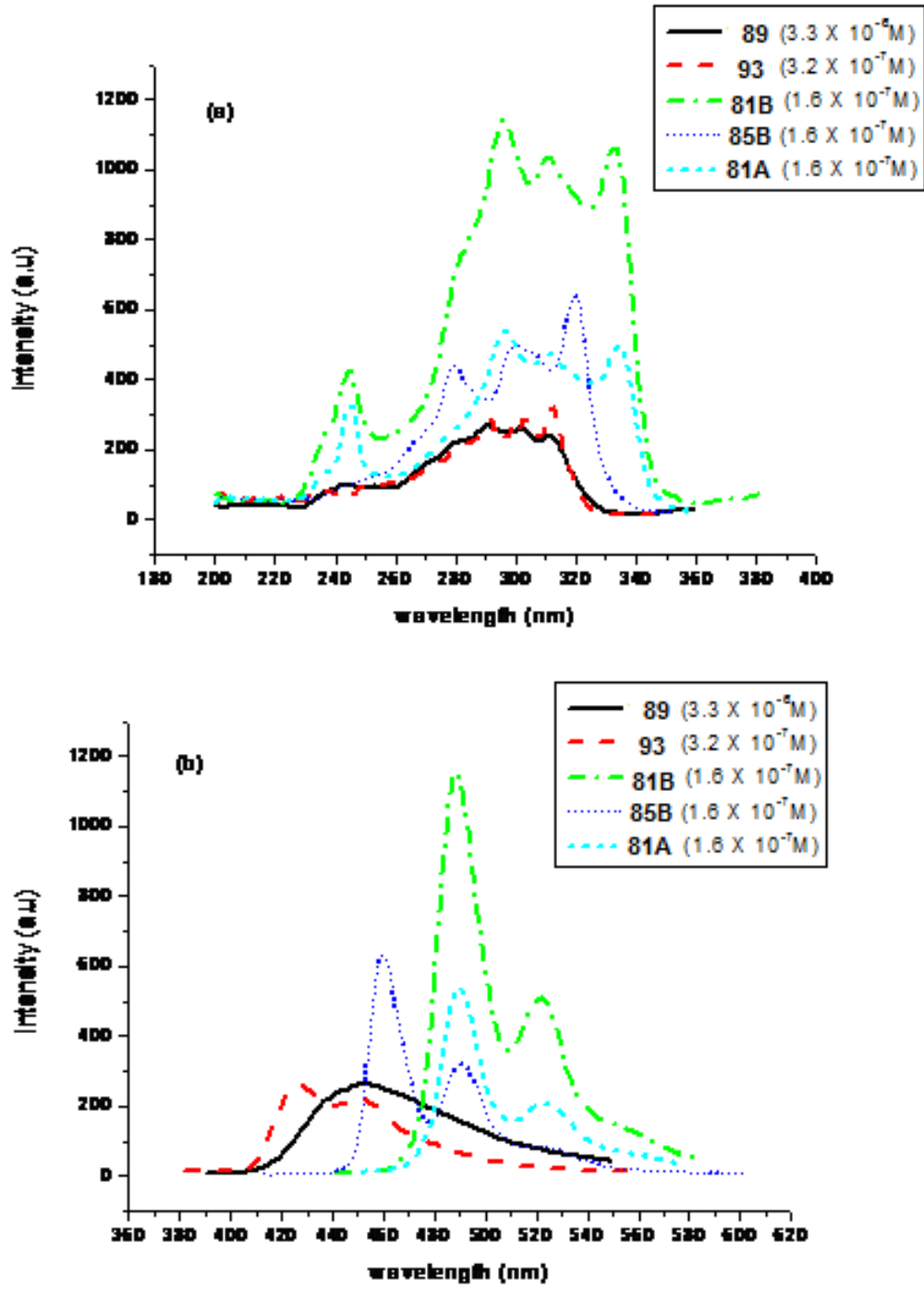
Şekil 2.12: Asen türevi (**95A** ve **95B**)'nin sentezi.

Benzer şekilde naftakinon türevlerinin (**73A** ve **73B**) trimetilsililethinillityum (**83**) gerçekleştirilen tepkimeleri sonucunda önce ara ürün **96A** ve **96B** sentezlendiler. Bu alkoller içeren ham karışım yine doğrudan $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile THF içinde asen yapıları **97A** ve **97B** sırasıyla %69 ve %63 verimlerle üretildiler. (Şekil 2.13).



Şekil 2.13: Asen türevi (**97A**) ve (**97B**)’nin sentezi.

Sentezlenen asenler (**81A-B**, **85B**, **89** ve **93**) fluoresans özellik göstermektedirler. Fluoresans şiddetleri özellikle alkinil süstitüe asen türevlerinde (**81A-B** ve **85B**) kuvvetlidir. Asen yapısı üzerindeki alkil gruplarının fluoresans “emission” şiddetleri üzerinde büyük bir etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Asen **81A** ve **81B** yapılarının aynı solvent (CH_2Cl_2) ile hazırlanan 1.6×10^{-7} M konsantrasyonluk çözeltilerinin fluoresans şiddetleri büyük farklılık göstermektedir. Butil grupları taşıyan asen **81B**’nin fluoresans şiddeti daha düşüktür (Şekil 2.14). Asen yapılarının (**89** hariç) ‘emission’ spektrumları iki band olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14: Asen yapılarının seyreltik CH_2Cl_2 çözeltilerinde ‘excitation’ (a) ve fluoresans ‘emission’ (b) spektrumları.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Genel Bilgiler

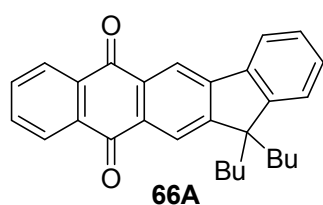
NMR spektrumları Bruker AM 250 (^1H -NMR için 250 MHz ve ^{13}C NMR için 62.9 MHz), a Bruker Spectrospin Avance DPX400 Ultrashield (^1H -NMR için 400 MHz ve ^{13}C NMR için 100.59 MHz), Varian Inova 600 MHz (^1H -NMR için 600 MHz ve ^{13}C NMR için 150.0 MHz) cihazlarında kaydedildi. Kimyasal kayma δ değerleri ppm cinsinden ve etkileşme sabitleri, J , Hertz cinsinden verilmektedir. Belirtilen kısaltmalar spin-spin etkileşmelerini tanımlamak için kullanılmıştır: ^1H NMR ölçümleri; s = singlet; bs = geniş singlet; d = dublet; t = triplet; q = kvartet; m = multiplet; spt. = septet. ^{13}C NMR ölçümleri; metil, metilen ve metin karbonları DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) deneyi ile bazı örnekler için belirlenmiştir ve kvaternary karbon atomları (C_{quat}) olarak gösterilmiştir. IR ölçümleri NICOLET 6700 FT IR marka spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Belirtilen kısaltmalar pik intensitelerini tanımlamak için kullanılmıştır: s = keskin, vs = çok keskin, m = orta, w = zayıf, vw = çok zayıf. Kütle spektrumları Agilent 6890 GC (5973N Mass Selective Detector) GC/MS ve Thermo LCQ-Deca Ion Trap Mass cihazlarıyla elde edildi. Kolon kromatografisi Merck Silica 60 (200–400 or 70–230 mesh) silica jelleri kullanılarak yapıldı. Satın alınan tüm kimyasallar aksi belirtilmedikçe her hangi bir saflaştırma yapılmadan doğrudan kullanıldı. THF ve diethyl ether sodyum/benzofenon ketil üzerinden damıtılarak kullanıldı.

3.2. Fluoren Sübstitüe Naftakinon Türevlerinin Sentezi

3.2.1 13,13-dibütil-13*H*-indeno[2,1-*b*]antrasen-6,11-dion (66A):

Azot gazı altında, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de THF (50 mL) içerisinde hazırlanan 2-bromo-9,9-dibütil-fluoren (**61A**, 3.6 g, 0.0100 mol, 1.2 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6 M, hekzan çözeltisinde, 0.0106 mol, 1.3 ekv. 6.6 mL) 15 dakikada eklendi. Oluşan karışım $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 1 saat karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de azot

altında THF (20 mL) içerisinde hazırlanan benzosiklobütendion (**42**, 1.1 g, 0.0083 mol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı -78 °C' de 3 saat karıştıktan sonra yine -78 °C' de %10 luk NH₄Cl (40 mL) çözeltisi karışıma eklendi ve oda sıcaklığına gelene kadar beklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 mL) ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen ham alkol **63A** karışımı, 30 mL *p*-ksilen içinde çözüldü ve çözelti 2 saat havaya açık biçimde geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime süresinin sonunda *p*-ksilen döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı ve elde edilen sarı sıvı hammadde kolon kromatografi (20:1 hekzan/ etil asetat çözücülerini ile) metoduyla saflaştırılarak naftakinon yapısı **66A**, toplam % 40 verimle elde edildi (1.34 g, sarı katı).



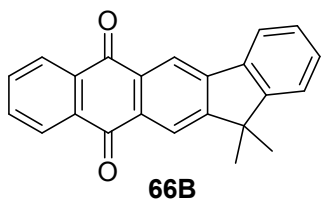
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.53–0.59 (m, 4 H, 2 x CH₂), 0.65 (t, *J* = 7.1 Hz 6 H, 2 x CH₃), 1.03–1.12 (m, 4 H, 2 x CH₂), 2.04–2.17 (m, 4 H, 2 x CH₂), 7.42–7.44 (m, 3 H, Ar), 7.79–7.82 (m, 2 H, Ar), 7.91–7.93 (m, 1 H, Ar),

8.30 (s, 1 H, Ar), 8.34–8.37 (m, 2 H, Ar), 8.62 (s, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 13.65 (2 x CH₃), 22.91 (2 x CH₂), 26.03 (2 x CH₂), 39.92 (2 x CH₂), 56.07 (C_{quat}), 118.26 (CH), 121.47 (CH), 121.58 (CH), 123.16 (CH), 127.17 (2 x CH), 127.44 (CH), 129.77 (CH), 132.52 (C_{quat}), 133.53 (C_{quat}), 133.82 (CH, C_{quat}), 133.90 (CH, C_{quat}), 139.22 (C_{quat}), 147.24 (C_{quat}), 151.81 (C_{quat}), 157.16 (C_{quat}), 183.44 (C_{quat}; 2 x C=O). Ms (APCI) *m/z* (%): 409 (100) [M + H]⁺, 279 (10). HRMS [TOF MS ES⁺]: *m/z* [M + H]⁺ calcd. for C₂₉H₂₉O₂ 409.2168, found 409.2163 (-1.2 ppm).

3.2.2 13,13-dimetil-13*H*-indeno[2,1-*b*]antracen-6,11-dion (**66B**):

Azot gazı altında, -78 °C' de THF (35 mL) içerisinde hazırlanan 2-bromo-9,9-dimetil-fluoren (**61B**, 2.5 g, 0.0092 mol, 1.2 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (2.5 M, hekzan çözeltisinde, 0.0098 mol, 1.3 ekv. 3.91 mL) 15 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C' de 1 saat karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C' de azot altında THF (20 mL) içerisinde hazırlanan benzosiklobütendion (**42**, 1.0 g, 0.0076 mol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı -78 °C' de 3 saat karıştıktan sonra yine -78 °C' de %10 luk NH₄Cl (25 mL) çözeltisi karışıma eklendi ve oda sıcaklığına gelene kadar beklendi. Karışım eter (100 mL) ile

seyreltikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 mL) ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen ham alkol **63B** karışımı, 30 mL *p*-ksilen içinde çözüldü ve çözelti 2 saat havaya açık biçimde geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime süresinin sonunda *p*-ksilen döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı ve elde edilen sarı sıvı hammadde kolon kromatografi (20:1 hekzan/ etil asetat çözücüler ile) metoduyla saflaştırılarak naftakinon yapısı **66B**, toplam % 40 verimle elde edildi (0.68 g, sarı katı).

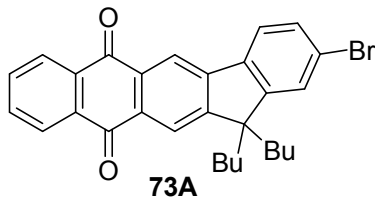


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ = 1.57 (s, 6 H, 2 x CH₃), 7.35–7.40 (m, 2 H, Ar), 7.44–7.46 (m, 1 H, Ar), 7.73–7.77 (m, 2 H, Ar), 7.85–7.87 (m, 1 H, Ar), 8.25–8.30 (m, 2 H, Ar), 8.31 (s, 1 H, Ar), 8.52 (s, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (100.59 MHz, CDCl₃ + CCl₄): δ = 26.88 (2 x CH₃), 47.65 (C_{quat}), 118.66 (CH), 121.49 (CH), 121.77 (CH), 122.82 (CH), 127.19 (CH), 127.22 (CH), 127.63 (CH), 129.40 (CH), 132.74 (C_{quat}), 133.56 (C_{quat}), 133.69 (CH, C_{quat}), 133.77 (CH), 133.81 (C_{quat}), 137.31 (C_{quat}), 145.21 (C_{quat}), 154.50 (C_{quat}), 159.30 (C_{quat}), 182.75 (C_{quat}; C=O), 182.89 (C_{quat}; C=O). HRMS [TOF MS ES⁺]: m/z [M + H]⁺ calcd. for C₂₃H₁₇O₂ 325.1229, found 325.1230 (0.3 ppm).

3.2.3 2-bromo-13,13-dibütül-13H-indeno[2,1-*b*]antracen-6,11-dion (73A):

Azot gazı altında, -78 °C' de THF (30 mL) içerisinde hazırlanan 2-7 dibromo-9,9-dibütül-fluoren (**69A**, 3.46 g, 8.74 mmol, 1.2 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6 M, hekzan çözeltisinde, 8.74 mmol, 1.2 ekv. 5.46 mL) 15 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C' de 1 saat karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C' de azot altında THF (20 mL) içerisinde hazırlanan benzosiklobütendion (**42**, 0.962 g, 7.28 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı -78 °C' de 3 saat karıştıktan sonra yine -78 °C' de %10 luk NH₄Cl (35 mL) çözeltisi karışıma eklendi ve oda sıcaklığına gelene kadar beklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 mL) ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen ham alkol **70A** karışımı, 25 mL *p*-ksilen içinde çözüldü ve çözelti 2 saat havaya açık biçimde geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime süresinin sonunda *p*-ksilen döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı ve elde edilen sarı sıvı hammadde kolon kromatografi (20:1 hekzan/ etil asetat çözücüler ile)

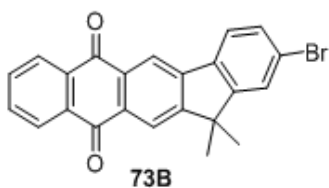
metoduyla saflaştırılarak naftakinon yapısı **73A**, toplam %53 verimle elde edildi (1.9 g, sarı katı).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.53–0.59 (m, 4 H, 2 x CH₂), 0.65 (t, J = 7.3 Hz, 6 H, 2 x CH₃), 1.03–1.12 (m, 4 H, 2 x CH₂), 2.02–2.14 (m, 4 H, 2 x CH₂), 7.41–7.43 (m, 3 H, Ar), 7.78–7.80 (m, 2 H, Ar), 7.91–7.93 (m, 1 H, Ar), 8.31 (s, 1 H, Ar), 8.33–8.36 (m, 2 H, Ar), 8.62 (s, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (100.59 MHz, CDCl₃): δ = 13.67 (2 x CH₃), 22.88 (2 x CH₂), 25.95 (2 x CH₂), 39.91 (2 x CH₂), 56.00 (C_{quat}), 118.23 (CH), 121.43 (CH), 121.50 (CH), 123.08 (CH), 127.12 (CH), 127.39 (CH), 129.24 (CH), 132.42 (C_{quat}), 133.42 (C_{quat}), 133.62 (C_{quat}), 133.76 (C_{quat}), 133.83 (CH), 133.91 (CH), 139.12 (C_{quat}), 147.20 (C_{quat}), 151.71 (C_{quat}), 183.42 (2 x C_{quat}).

3.2.4 2-bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-*b*]antrasen-6,11-dion (**73B**):

Azot gazı altında, -78 °C’ de THF (35 mL) içerisinde hazırlanan 2-7 dibromo-9,9-dimetil-fluoren (**69B**, 3.2 g, 9.08 mmol, 1.2 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (2.5 M, hekzan çözeltisinde, 9.08 mmol, 1.2 ekv. 3.63 mL) 15 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C’ de 1 saat karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C’ de azot altında THF (20 mL) içerisinde hazırlanan benzosiklobütendion (**42**, 1.0 g, 0.757 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı -78 °C’ de 3 saat karıştıktan sonra yine -78 °C’ de %10 luk NH₄Cl (25 mL) çözeltisi karışıma eklendi ve oda sıcaklığına gelene kadar beklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 mL) ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen ham alkol **70B** karışımı, 30 mL *p*-ksilen içinde çözöldü ve çözelti 2 saat havaya açık biçimde geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime süresinin sonunda *p*-ksilen döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı ve elde edilen sarı sıvı hammadde kolon kromatografisi (3:1 hekzan/ etil asetat çözöcöleri ile) metoduyla saflaştırılarak naftakinon yapısı **73B**, toplam %46 verimle elde edildi (1.42 g, sarı katı).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.56 (s, 6 H, 2 x CH₃), 7.53 (dd, J = 17 Hz, 8.0 Hz, 1 H, Ar), 7.62 (d, J = 17 Hz, 1 H, Ar), 7.74 (d, J = 8.0 Hz, 1 H, Ar), 7.78–7.80

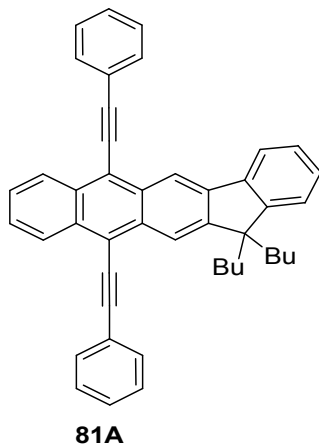
(m, 2 H, Ar), 8.30–8.32 (m, 2 H, Ar), 8.34 (s, 1 H, Ar), 8.54 (s, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (100.59 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 26.59 (2 x CH₃), 47.89 (C_{quat}), 118.72 (CH), 121.58 (CH), 122.96 (CH), 123.61 (C_{quat}), 126.48 (CH), 127.70 (CH), 130.87 (CH), 132.87 (C_{quat}), 133.43 (C_{quat}), 133.54 (C_{quat}), 133.60 (C_{quat}), 133.95 (CH), 134.05 (CH), 136.18 (C_{quat}), 144.04 (C_{quat}), 156.41 (C_{quat}), 158.93 (C_{quat}), 183.03 (C_{quat}), 183.15 (C_{quat}).

3.3. Asen Türevlerinin Sentezi

3.3.1 Asen türevi 81A:

Azot gazı altında, -78 °C’ de THF (15 mL) içerisinde hazırlanan fenil asetilen (**78**, 0.349 g, 3.42 mmol, 7 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6 M, hekzan çözeltisinde, 2.74 m mol, 5.6 ekv. 1.72 mL) 10 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C’ den 0 °C sıcaklığa gelene kadar karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C’ de azot altında THF (15 mL) içerisinde hazırlanan asenkinon (**66A**, 0.2 g, 0.49 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı -78 °C’ de 0.5 saat karıştıktan sonra 0 °C sıcaklığa gelene kadar 5 saat karıştırıldı ve %10 luk NH₄Cl (20 mL) çözeltisi karışıma eklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 ml) ekstraksiyon yapıldı. Organik faz NaSO₄ ile kurutulup döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan 0.369 g ham karışım, dialkol **80A** ara yapısı 25 ml THF içinde çözöldü. Çözelti üzerine damla damla SnCl₂.H₂O çözeltisi (5 mL THF, 0.437 g, 1.94 mmol, 3.96 ekv.) eklendi ve oluşan karışım oda sıcaklığında 30 dakika döndüröldü. Karışım eter (100 ml) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Organik faz NaSO₄ ile kurutulup döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan kavuniçi parlak ham karışım kolon kromatografi (6:1 hekzan/ etil asetat çözücöleri ile) metoduyla saflaştırılarak asen yapısı **81A**, toplam % 87 verimle elde edildi (0.245 g, kavuniçi katı).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.71 (t, *J* = 7.0 Hz 6 H, 2 x CH₃), 0.75–0.82 (m, 4 H, 2 x CH₂), 1.12–1.21 (m, 4 H, 2 x CH₂), 2.09–2.26 (m, 4 H, 2 x CH₂), 7.46–7.54 (m, 9 H, Ar), 7.65–7.67 (m, 2 H, Ar), 7.84–7.88 (m, 4 H, Ar), 8.04–8.06 (m, 1 H, Ar), 8.64 (s, 1 H, Ar), 8.72–8.75 (m, 2 H, Ar), 9.01 (s, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (100.59 MHz, CDCl₃): δ = 13.87 (2 x CH₃), 23.16 (2 x CH₂), 26.34 (2 x CH₂), 41.43 (2 x

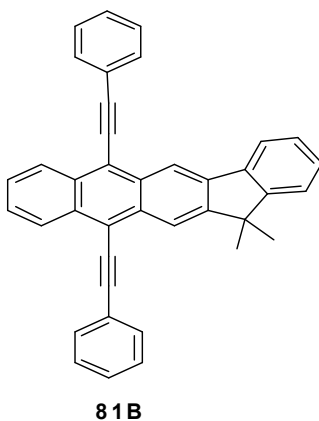


CH₂), 54.78 (C_{quat}), 87.02 (C_{quat}), 87.05 (C_{quat}), 102.20 (C_{quat}), 102.40 (C_{quat}), 116.52 (CH), 118.16 (C_{quat}), 118.42 (C_{quat}), 120.16 (CH), 121.03 (CH), 123.33 (CH), 123.68 (C_{quat}), 123.73 (C_{quat}), 126.62 (CH), 127.16 (CH), 127.21 (CH), 128.69 (CH), 128.84 (CH), 131.70 (CH), 131.73 (CH), 131.97 (C_{quat}), 132.00 (C_{quat}), 132.45 (C_{quat}), 132.47 (C_{quat}), 140.02 (C_{quat}), 141.64 (C_{quat}), 150.58 (C_{quat}), 151.62 (C_{quat}). HRMS [TOF MS ES⁺]: m/z [M]⁺ calcd. for C₄₅H₃₈ 578.2974, found 578.2985

(1.9 ppm).

3.3.2 Asen türevi 81B:

Azot gazı altında, -78 °C' de THF (10 mL) içerisinde hazırlanan fenil asetilen (**78**, 0.441 g, 4.32 mmol, 7 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6 M, hekzan çözeltisinde, 3.47 mmol, 5.6 ekv. 2.158 mL) 5 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C' de 0.5 saat karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C' de azot altında THF (7 mL) içerisinde hazırlanan asenkinon (**66B**, 0.2 g, 0.62 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı sonra 0 °C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı ve %10 luk NH₄Cl (20 ml) çözeltisi karışıma eklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 mL) ekstraksiyon yapıldı. Geriye kalan 0.672 g ham karışım, dialkol **80B** yapısı 27 ml THF içinde çözöldü. Çözelti üzerine damla damla SnCl₂.H₂O çözeltisi (11 mL THF, 0.921 g, 4.08 mmol, 6.58 ekv.) eklendi ve oluşan karışım oda sıcaklığında 30 dakika döndüröldü. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Organik faz NaSO₄ ile kurutulup döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan kavuniçi parlak ham karışım kolon kromatografi (10:1 hekzan/ etil asetat çözöcöleri ile) metoduyla saflaştırılarak asen yapısı **81B**, toplam % 92 verimle elde edildi (0.281 g, kavuniçi katı).

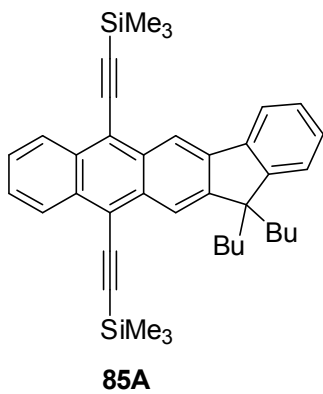


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.74 (s, 6 H, 2 x CH₃), 7.45–7.54 (m, 9 H, Ar), 7.63–7.65 (m, 2 H, Ar), 7.83–7.87 (m, 4 H, Ar), 8.03–8.05 (m, 1 H, Ar), 8.69 (s, 1 H, Ar), 8.69–8.72 (m, 2 H, Ar), 8.98 (s, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (100.59 MHz, CDCl₃): δ = 28.56 (2 x CH₃), 46.51

(C_{quat}), 86.89 (C_{quat}), 86.99 (C_{quat}), 102.06 (C_{quat}), 102.31 (C_{quat}), 116.91 (CH), 118.12 (C_{quat}), 118.36 (C_{quat}), 119.91 (CH), 121.19 (CH), 122.97 (CH), 123.62 (C_{quat}), 126.51 (CH), 127.10 (CH), 127.34 (CH), 128.58 (CH), 128.83 (CH), 131.63 (CH), 131.65 (CH), 131.87 (C_{quat}), 131.91 (C_{quat}), 132.30 (C_{quat}), 132.35 (C_{quat}), 138.11 (C_{quat}), 139.70 (C_{quat}), 153.09 (C_{quat}), 154.34 (C_{quat}). HRMS [TOF MS ES⁺]: m/z [M]⁺ calcd. for C₃₉H₂₆ 494.2032, found 494.2035 (-0.6 ppm).

3.3.3 Asen türevi 85A:

Azot gazı altında, -78 °C' de THF (10 mL) içerisinde hazırlanan trimetilsilil asetilen (**82**, 0.336 g, 3.42 mmol, 7 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6 M, hekzan çözeltisinde, 2.74 mmol, 5.6 ekv. 1.72 mL) 5 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C' de 0.5 saat karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C' de azot altında THF (10 mL) içerisinde hazırlanan asenkinon (**66A**, 0.2 g, 0.49 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı sonra 0 °C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı ve %10 luk NH₄Cl (20 ml) çözeltisi karışıma eklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 mL) ekstraksiyon yapıldı. Geriye kalan 0.384 g ham karışım, dialkol **84A** 35 ml THF içinde çözüldü. Çözelti üzerine damla damla SnCl₂.H₂O çözeltisi (18 mL THF, 0.459 g, 2.04 mmol, 4.16 ekv.) eklendi ve oluşan karışım oda sıcaklığında 30 dakika döndürüldü. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Organik faz NaSO₄ ile kurutulup döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan kavuniçi parlak ham karışım kolon kromatografi (hekzan) metoduyla saflaştırılarak asen yapısı **85A**, toplam % 70 verimle elde edildi (0.196 g, kavuniçi katı)



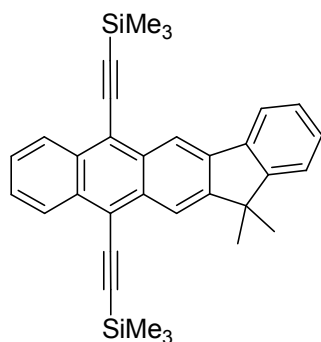
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.46 (s, 9 H, SiMe₃), δ = 0.51 (s, 9 H, SiMe₃), 0.70 (t, *J* = 7.3 Hz, 6 H, 2 x CH₃), 0.69-0.78 (m, 4 H, 2 x CH₂), 1.10-1.18 (m, 4 H, 2 x CH₂), 2.04-2.18 (m, 4 H, 2 x CH₃), 7.43-7.47 (m, 3 H, Ar), 7.61-7.63 (m, 2 H, Ar), 7.96-7.97 (m, 1 H, Ar), 8.53 (s, 1 H, Ar), 8.60-8.62 (m, 2 H, Ar), 8.89 (s, 1 H, Ar).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 0.23 (CH₃, SiMe₃), 0.27 (CH₃, SiMe₃), 13.75 (2 x CH₃), 26.21 (2 x CH₂), 41.33 (2 x CH₂), 54.62 (C_{quat}), 102.08 (C_{quat}), 102.24 (C_{quat}), 107.84 (C_{quat}),

107.99 (C_{quat}), 116.43 (CH), 118.03 (C_{quat}), 118.29 (C_{quat}), 120.18 (CH), 120.87 (CH), 123.25 (CH), 126.57 (CH), 127.05 (CH), 127.10 (CH), 127.18 (CH), 128.77 (CH), 131.85 (C_{quat}), 131.97 (C_{quat}), 132.62 (C_{quat}), 132.71 (C_{quat}), 139.92 (C_{quat}), 141.55 (C_{quat}), 150.84 (C_{quat}), 151.60 (C_{quat}).

3.3.4 Asen türevi 85B:

Azot gazı altında, -78 °C' de THF (10 mL) içerisinde hazırlanan trimetilsilil asetilen (**82**, 0.424 gr, 4.32 mmol, 7 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6 M, hekzan çözeltisinde, 3.47 mmol, 5.6 ekv. 2.158 mL) 5 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C' de 0.5 saat karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C' de azot altında THF (10 mL) içerisinde hazırlanan asenkinon (**66B**, 0.2 g, 0.62 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı sonra 0 °C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı ve %10 luk NH₄Cl (20 ml) çözeltisi karışıma eklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 mL) ekstraksiyon yapıldı. Geriye kalan 0.411 g ham karışım, dialkol **84B** 35 ml THF içinde çözöldü. Çözelti üzerine damla damla SnCl₂.H₂O çözeltisi (18 mL THF, 573 g, 2.54 mmol, 4.10 ekv.) eklendi ve oluşan karışım oda sıcaklığında 30 dakika döndüröldü. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Organik faz NaSO₄ ile kurutulup döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan kavuniçi parlak ham karışım kolon kromatografi (hekzan) metoduyla saflaştırılarak asen yapısı **85B**, toplam % 57 verimle elde edildi (0.171 g, kavuniçi katı)



85B

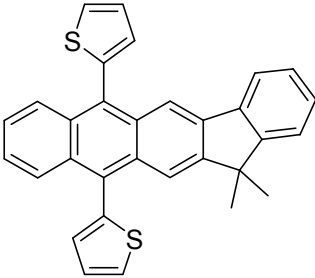
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.46 (s, 9 H, SiMe₃), δ = 0.48 (s, 9 H, SiMe₃), 1.65 (s, 6 H, 2 x CH₃), 7.43–7.51 (m, 3 H, Ar), 7.57–7.61 (m, 2 H, Ar), 7.93–7.95 (m, 1 H, Ar), 8.56–8.59 (m, 2 H, Ar), 8.56 (s, 1 H, Ar), 8.87 (s, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (100.59 MHz, CDCl₃): δ = 0.22 (SiMe₃), 0.26 (SiMe₃), 28.57 (2 x CH₃), 46.47 (C_{quat}), 102.09 (2 x C_{quat}), 107.86 (C_{quat}), 108.04 (C_{quat}), 116.91 (CH), 118.12

(C_{quat}), 118.34 (C_{quat}), 119.96 (CH), 121.11 (CH), 123.03 (CH), 126.59 (CH), 126.62 (CH), 127.10 (CH), 127.12 (CH), 127.40 (CH), 128.88 (CH), 131.90 (C_{quat}), 132.00 (C_{quat}), 132.62 (C_{quat}), 132.64 (C_{quat}), 138.14 (C_{quat}), 139.76 (C_{quat}), 153.15 (C_{quat}),

154.33 (C_{quat}). HRMS [TOF MS ES⁺]: m/z [M]⁺ calcd. for C₃₃H₃₄Si₂ 486.2199, found 486.2195 (-0.8 ppm).

3.3.5 Asen türevi 89:

Azot gazı altında, -78 °C' de THF (10 mL) içerisinde hazırlanan tiyofen (**86**, 0.18 g, 2.17 mmol, 3.5 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (2.5 M, hekzan çözeltisinde, 1.74 mmol, 2.8 ekv. 0.7 mL) 5 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C' de 0.5 saat karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C' de azot altında THF (10 mL) içerisinde hazırlanan asenkinon (**66B**, 0.2 g, 0.62 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı sonra 0 °C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı ve %10 luk NH₄Cl (20 mL) çözeltisi karışıma eklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 ml) ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen ham dialkol karışımı **88** (0.44 g) 30 mL THF içinde çözüldü. Çözelti üzerine damla damla SnCl₂.H₂O çözeltisi (15 mL THF, 0.65 g, 2.88 mmol, 4.65 ekv.) eklendi ve oluşan karışım oda sıcaklığında 30 dakika ve 1 saat 90 °C sıcaklıkta döndürüldü. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Organik faz NaSO₄ ile kurutulup döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan sarı ham karışım kolon kromatografi (10:1 hekzan/ etil asetat çözücüleri ile) metoduyla saflaştırılarak asen yapısı **89**, toplam % 68 verimle elde edildi (0.19 g, sarı katı).

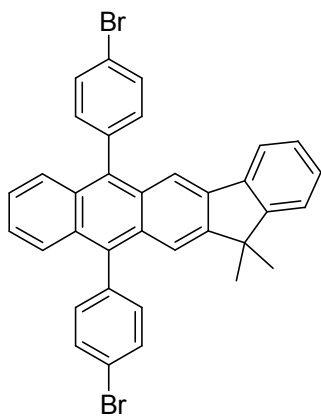


89

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.49 (s, 6 H, 2 x CH₃), 7.33–7.39 (m, 9 H, Ar), 7.66–7.81 (m, 6 H, Ar), 8.1 (s, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (100.59 MHz, CDCl₃): δ = 28.31 (2 x CH₃), 46.34 (C_{quat}), 116.20 (CH), 119.26 (CH), 121.15 (CH), 122.87 (CH), 125.39 (CH), 125.41 (CH), 126.56 (CH), 126.58 (CH), 126.77 (CH), 126.81 (CH), 127.14 (CH), 127.18 (CH), 127.21 (CH), 126.60 (CH), 129.47 (CH), 129.57 (CH), 129.92 (C_{quat}), 130.10 (C_{quat}), 131.34 (C_{quat}), 131.76 (C_{quat}), 131.79 (C_{quat}), 138.14 (C_{quat}), 138.63 (C_{quat}), 139.38 (C_{quat}), 151.78 (C_{quat}), 154.28 (C_{quat}). HRMS [TOF MS ES⁺]: m/z [M]⁺ calcd. for C₃₃H₂₂S₂ 458.1163, found 458.1166 (0.7 ppm).

3.3.6 Asen türevi 93:

Azot gazı altında, -78 °C' de THF (15 mL) içerisinde hazırlanan 1,4-dibromobenzen (**90**, 0.76 g, 3.22 mmol, 3.5 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (2.5 M, hekzan çözeltisinde, 2.58 mmol, 2.8 ekv. 1.0 mL) 5 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C' de 0.5 saat karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C' de azot altında THF (10 mL) içerisinde hazırlanan asenkinon (**66B**, 0.3 g, 0.92 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı sonra 0 °C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı ve %10 luk NH₄Cl (30 mL) çözeltisi karışıma eklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 mL) ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen ham dialkol **92** (0.77 g) 50 ml THF içinde çözüldü. Çözelti üzerine damla damla SnCl₂.H₂O çözeltisi (23 mL THF, 0.87 g, 3.85 mmol, 4.2 ekv.) eklendi ve oluşan karışım 2 saat 90 °C sıcaklıkta döndürüldü. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Organik faz NaSO₄ ile kurutulup döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan sarı ham karışım kolon kromatografi (hekzan) metoduyla saflaştırılarak asen yapısı **93**, toplam % 34 verimle elde edildi (0.19 g, beyaz katı).



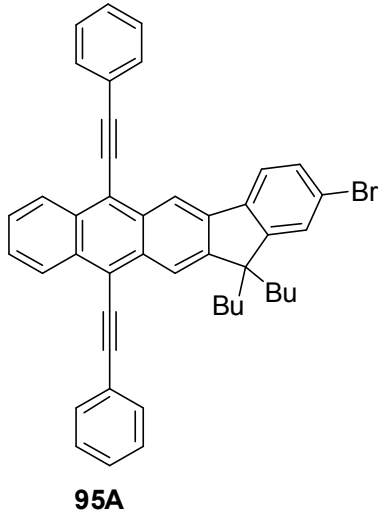
93

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.48 (s, 6 H, 2 x CH₃), 7.30–7.36 (m, 4 H, Ar), 7.38–7.42 (m, 5 H, Ar), 7.61–7.64 (m, 3 H, Ar), 7.71–7.73 (m, 1 H, Ar), 7.77–7.80 (m, 4 H, Ar), 7.92 (s, 1 H, Ar). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.48 (s, 6 H, 2 x CH₃), 7.30–7.36 (m, 4 H, Ar), 7.38–7.42 (m, 5 H, Ar), 7.61–7.64 (m, 3 H, Ar), 7.71–7.73 (m, 1 H, Ar), 7.77–7.80 (m, 4 H, Ar), 7.92 (s, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (100.59 MHz, CDCl₃): δ = 28.35 (2 x CH₃), 46.34 (C_{quat}), 116.13 (CH), 119.12 (CH), 121.06 (CH), 121.79 (C_{quat}), 121.85 (C_{quat}), 122.87 (CH), 125.10 (CH), 125.12 (CH), 126.54 (CH), 126.58 (CH), 127.18 (CH), 128.63 (CH), 129.62 (C_{quat}), 129.66 (C_{quat}), 129.86 (C_{quat}), 129.93 (C_{quat}), 131.76 (CH), 131.78 (CH), 133.04 (CH), 133.12 (CH), 135.67 (C_{quat}), 135.92 (C_{quat}), 137.98 (C_{quat}), 138.23 (C_{quat}), 138.41 (C_{quat}), 151.60 (C_{quat}), 154.19 (C_{quat}). HRMS [TOF MS ES⁺]: m/z [M]⁺ calcd. for C₃₅H₂₄Br₂ 602.0245, found 602.0252 (1.2 ppm).

3.3.7 Asen türevi 95A:

Azot gazı altında, -78 °C’ de THF (15 mL) içerisinde hazırlanan fenil asetilen (**78**, 0.292 g, 2.87 mmol, 7 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6 M, hekzan çözeltisinde, 2.30 mmol, 5.6 ekv. 1.43 mL) 10 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C’ den 0 °C sıcaklığa gelene kadar karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C’ de azot altında THF (15 mL) içerisinde hazırlanan asenkinon (**73A**, 0.2 g, 0.41 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı -78 °C’ de 0.5 saat karıştıktan sonra 0 °C sıcaklığa gelene kadar 5 saat karıştırıldı ve %10 luk NH₄Cl (20 mL) çözeltisi karışıma eklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 mL) ekstraksiyon yapıldı. Organik faz NaSO₄ ile kurutulup döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan 0.417 g ham karışım dialkol **94A** yapısı 25 mL THF içinde çözöldü. Çözelti üzerine damla damla SnCl₂.H₂O çözeltisi (5 mL THF, 0.436 g, 1.94 mmol, 4.73 ekv.) eklendi ve oluşan karışım oda sıcaklığında 30 dakika döndüröldü. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Organik faz NaSO₄ ile kurutulup döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan kavuniçi parlak ham karışım kolon kromatografi (10:1 hekzan/ etil asetat çözöcöleri ile) metoduyla saflaştırılarak

asen yapısı **95A**, toplam % 79 verimle elde edildi (0.214 g, kavuniçi katı).



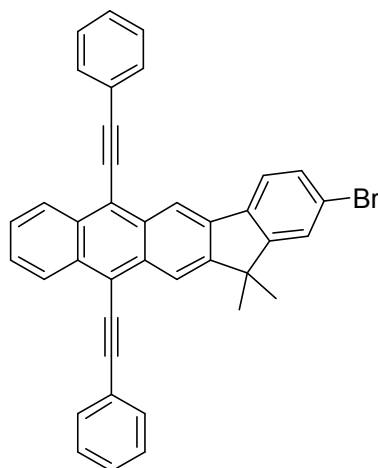
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.73 (t, *J* = 7.3 Hz 6 H, 2 x CH₃), 0.75–0.81 (m, 4 H, 2 x CH₂), 1.14–1.21 (m, 4 H, 2 x CH₂), 2.06–2.12 (m, 2 H, 2 x CH₂), 2.19–2.25 (m, 2 H, 2 x CH₂), 7.46–7.49 (m, 2 H, Ar), 7.51–7.54 (m, 4 H, Ar), 7.58–7.60 (m, 2 H, Ar), 7.64–7.68 (m, 2 H, Ar), 7.88–7.90 (m, 1 H, Ar), 8.62 (s, 1 H, Ar), 8.71–8.74 (m, 2 H, Ar), 8.97 (s, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 13.79 (2 x CH₃), 23.05 (2 x CH₂), 26.24 (2 x CH₂),

41.24 (2 x CH₂), 55.03 (C_{quat}), 86.81 (C_{quat}), 86.84 (C_{quat}), 102.26 (C_{quat}), 102.45 (C_{quat}), 116.87 (CH), 118.22 (C_{quat}), 118.51 (C_{quat}), 120.25 (CH), 122.32 (CH), 123.50 (C_{quat}), 123.57 (C_{quat}), 126.56 (CH), 126.67 (CH), 126.72 (CH), 127.09 (CH), 127.15 (CH), 128.60 (CH), 128.63 (CH), 128.68 (CH), 130.42 (CH), 131.62 (CH),

131.65 (CH), 132.00 (C_{quat}), 132.25 (C_{quat}), 132.33 (C_{quat}), 139.02 (C_{quat}), 140.32 (C_{quat}), 149.77 (C_{quat}), 153.71).

3.3.8 Asen türevi 95B:

Azot gazı altında, -78 °C' de THF (10 mL) içerisinde hazırlanan fenil asetilen (**78**, 0.354 g, 3.46 mmol, 7 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6 M, hekzan çözeltisinde, 2.8 mmol, 5.6 ekv. 1.732 mL) 5 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C' de 0.5 saat karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C' de azot altında THF (7 mL) içerisinde hazırlanan asenkinon (**73B**, 0.2 g, 0.50 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı sonra 0 °C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı ve %10 luk NH₄Cl (20 mL) çözeltisi karışıma eklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 mL) ekstraksiyon yapıldı. Geriye kalan 0.494 g ham karışım, dialkol **94B** yapısı 27 mL THF içinde çözüldü. Çözelti üzerine damla damla SnCl₂.H₂O çözeltisi (11 mL THF, 0.589 g, 2.16 mmol, 5.23 ekv.) eklendi ve oluşan karışım oda sıcaklığında 30 dakika döndürüldü. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Organik faz NaSO₄ ile kurutulup döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan kavuniçi parlak ham karışım kolon kromatografi (10:1 hekzan/ etil asetat çözücüleri ile) metoduyla saflaştırılarak asen yapısı **95B**, toplam % 78 verimle elde edildi (0.229g, kavuniçi katı).



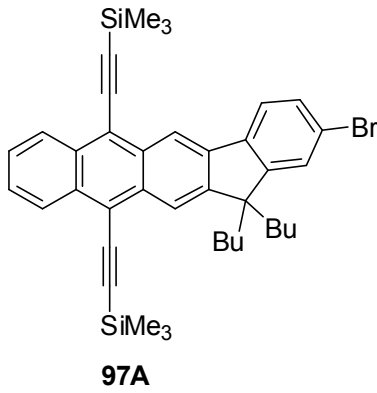
95B

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.68 (s, 6 H, 2 x CH₃), 7.44–7.56 (m, 6 H, Ar), 7.62–7.64 (m, 3 H, Ar), 7.79–7.85 (m, 5 H, Ar), 8.63 (s, 1 H, Ar), 8.66–8.69 (m, 2 H, Ar), 8.91 (s, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (100.59 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 28.46 (CH₃), 46.76 (C_{quat}), 86.73 (C_{quat}), 86.85 (C_{quat}), 102.20 (C_{quat}), 102.42 (C_{quat}), 117.25 (CH), 118.24 (C_{quat}), 118.50 (C_{quat}), 120.08 (CH), 122.55 (CH), 122.70 (CH), 123.54 (C_{quat}), 126.54 (CH), 126.67 (CH), 127.14 (CH), 128.61 (CH), 128.68 (CH), 130.55 (CH),

131.65 (CH), 131.67 (CH), 131.98 (C_{quat}), 132.00 (C_{quat}), 132.21 (C_{quat}), 132.25 (C_{quat}), 137.17 (C_{quat}), 138.50 (C_{quat}), 152.40 (C_{quat}), 156.33 (C_{quat}).

3.3.9 Asen türevi 97A:

Azot gazı altında, -78 °C’ de THF (10 mL) içerisinde hazırlanan trimetilsilil asetilen (**82**, 0.281g, ? mmol, 7 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6 M, hekzan çözeltisinde, 2.30 mmol, 5.6 ekv. 1.43 mL) 5 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C’ de 0.5 saat karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C’ de azot altında THF (10 mL) içerisinde hazırlanan asenkinon (**73A**, 0.2 g, 0.41 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı sonra 0 °C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı ve %10 luk NH₄Cl (20 mL) çözeltisi karışıma eklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 mL) ekstraksiyon yapıldı. Geriye kalan 0.361 g ham karışım, dialkol **96A** 35 mL THF içinde çözöldü. Çözelti üzerine damla damla SnCl₂.H₂O çözeltisi (18 mL THF, 0.381 g, 1.69 mmol, 4.12 ekv.) eklendi ve oluşan karışım oda sıcaklığında 30 dakika döndüröldü. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Organik faz NaSO₄ ile kurutulup döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan kavuniçi parlak ham karışım kolon kromatografı (hekzan) metoduyla saflaştırılarak asen yapısı **97A**, toplam % 69 verimle elde edildi (0.185 g, sarı katı)

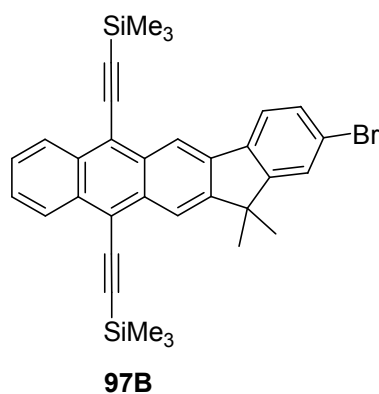


¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.49 (s, SiMe₃), δ = 0.51 (s, SiMe₃), 0.71 (t, *J* = 7.3 Hz, 6 H, 2 x CH₃), 0.70-0.79 (m, 4 H, 2 x CH₂), 1.11-1.18 (m, 4 H, 2 x CH₂), 2.01-2.07 (m, 2 H, 2 x CH₂), 2.11-2.17 (m, 2H, 2 x CH₂), 7.56–7.63 (m, 4 H, Ar), 7.81 (d, 1 H, Ar), 8.51 (s, 1 H, Ar), 8.59–8.61 (m, 2 H, Ar), 8.87 (s, 1 H, Ar). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 0.20 (CH₃, SiMe₃), 0.26 (CH₃, SiMe₃), 13.73 (2 x

CH₃), 23.02 (2 x CH₂), 26.15 (2 x CH₂), 41.27 (2 x CH₂), 54.94 (C_{quat}), 101.95 (C_{quat}), 102.08 (C_{quat}), 108.05 (C_{quat}), 108.20 (C_{quat}), 116.83 (CH), 118.17 (C_{quat}), 118.44 (C_{quat}), 120.36 (CH), 122.22 (CH), 122.80 (C_{quat}), 126.57 (CH), 126.72 (CH), 126.76 (CH), 127.08 (CH), 127.13 (CH), 130.47 (CH), 131.97 (C_{quat}), 132.08 (C_{quat}), 132.47 (C_{quat}), 132.67 (C_{quat}), 139.02 (C_{quat}), 140.33 (C_{quat}), 149.73 (C_{quat}), 153.78 (C_{quat}).

3.3.10 Asen türevi 97B:

Azot gazı altında, -78 °C' de THF (10 mL) içerisinde hazırlanan trimetilsilil asetilen (**82**, 0.34 g, 3.46 mmol, 7 ekv.) çözeltisine, şırınga yardımı ile *n*-BuLi (1.6 M, hekzan çözeltisinde, 2.8 mmol, 5.6 ekv. 1.732 mL) 5 dakikada eklendi. Oluşan karışım -78 °C' de 0.5 saat karıştırıldıktan sonra kannula yardımı ile -78 °C' de azot altında THF (10 mL) içerisinde hazırlanan asenkinon (**73B**, 0.2 g, 0.50 mmol, 1 ekv.) çözeltisine transfer edildi. Reaksiyon karışımı sonra 0 °C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı ve %10 luk NH₄Cl (20 mL) çözeltisi karışıma eklendi. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Su fazı eter ile (2 x 50 mL) ekstraksiyon yapıldı. Geriye kalan 0.382 g ham karışım, dialkol **96B** 35 mL THF içinde çözöldü. Çözelti üzerine damla damla SnCl₂.H₂O çözeltisi (18 mL THF, 0.462 g, 2.05 mmol, 4.10 ekv.) eklendi ve oluşan karışım oda sıcaklığında 30 dakika döndüröldü. Karışım eter (100 mL) ile seyreltildikten sonra organik faz ayrıldı. Organik faz NaSO₄ ile kurutulup döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan kavuniçi parlak ham karışım kolon kromatografı (hekzan) metoduyla saflaştırılarak asen yapısı **97B**, toplam % 63 verimle elde edildi (0.176 g, sarı katı)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.49 (s, SiMe₃), δ = 0.50 (s, SiMe₃), 1.66 (s, 6 H, 2 x CH₃), 7.56–7.65 (m, 4 H, Ar), 7.81 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H, Ar), 8.57 (s, 1 H, Ar), 8.57–8.61 (m, 2 H, Ar), 8.86 (s, 1 H, Ar).
¹³C-NMR (100.59 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 0.20 (CH₃, SiMe₃), 0.25 (CH₃, SiMe₃), 28.46 (2 x CH₃), 46.70 (C_{quat}), 101.91 (2 x C_{quat}), 108.04 (C_{quat}), 108.23 (C_{quat}), 117.26 (CH), 118.21 (C_{quat}), 118.45 (C_{quat}), 120.14 (CH), 122.47 (CH), 122.71 (C_{quat}),

126.58 (CH), 126.76 (CH), 127.10 (CH), 127.13 (CH), 130.60 (CH), 131.98 (C_{quat}), 132.07 (C_{quat}), 132.44 (C_{quat}), 132.56 (C_{quat}), 137.17 (C_{quat}), 138.55 (C_{quat}), 152.43 (C_{quat}), 156.27 (C_{quat}).

KAYNAKLAR

- [1] **Anthony, J. E.**, 2008. The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 452-483.
- [2] **Anthony, J. E.**, 2006. Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics, *Chem. Rev.*, **106**, 5028-5048.
- [3] **Bendikov, M.; Wudl, F.**, 2004. Oligoacenes and their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics, *Chem. Rev.*, **104**, 4891-4945.
- [4] **Ito, K.; Suzuki, T.; Sakamoto, Y.; Kubota, D.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S.**, 2003. Oligo(2,6-anthrylene)s: acene-oligomer approach for organic field-effect transistors, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1159-1162.
- [5] **Reichwagen, J.; Hopf, H.; Del Guerzo, A.; Desvergne, J.-P.; Bouas-Laurent, H.** 2004. Photodimers of a soluble tetracene derivative. excimer fluorescence from the head-to-head isomer, *Org. Lett.*, **6**, 1899-1902.
- [6] **Verlaak, S.; Cheyns, D.; Debucquoy, M.; Arkhipov, V.; Heremans, P.**, 2004. Numerical simulation of tetracene light-emitting transistors: A detailed balance of exciton processes, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2405-2407.
- [7] **Reynaert, J.; Cheyns, D.; Janssen, D.; Müller, R.; Arkhipov, V. I.; Genoe, J.; Borghs, G.; Heremans, P.**, 2005. Ambipolar injection in a submicron-channel light-emitting tetracene transistor with distinct source and drain contacts, *J. Appl. Phys.*, **97**, 114501-114506.
- [8] **Santato, C.; Capelli, R.; Loi, M. A.; Murgia, M.; Ciccoira, F.; Roy, V. A. L.; Stallinga, P.; Zamboni, R.; Rost, C.; Karg, S. F.; Muccini, M.**, 2004. Tetracene-based organic light-emitting transistors: optoelectronic properties and electron injection mechanism, *Synth.Met.*, **146**, 329-334.
- [9] **Odom, S. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E.**, 2003. Tetracene Derivatives as Potential Red Emitters for Organic LEDs, *Org. Lett.*, **5**, 4245-4248.
- [10] **Campbell, R. B.; Monteath Robertson, J.; Trotter, J. Acta**, 1961. The crystal and molecular structure of pentacene, *Crystallogr.*, **14**, 705-711.
- [11] **Siegrist, T.; Kloc, C.; Schon, J. H.; Batlogg, B.; Haddon, R. C.; Berg, S.; Thomas, G. A.**, 2001. Enhanced Physical Properties in a Pentacene Polymorph, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1732-1736.
- [12] **Picciolo, L. C.; Murata, H.; Kafafi, Z. H.**, 2001. Organic light-emitting devices with saturated red emission using 6,13-diphenylpentacene, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2378-2380.

- [13] Tönshoff, C.; Bettinger, H. F., 2010. Photogeneration of octacene and nonacene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4125-4128.
- [14] Zade, S. S.; Bendikov, M., 2010. Heptacene and beyond: the longest characterized acenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4012-4015.
- [15] Godings, E. P.; Mitchard, D. A.; Owen, G. 1972. Synthesis, structure, and electrical properties of naphthacene, pentacene, and hexacene sulphides, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1310-1314.
- [16] Palayangoda, S. S.; Mondal, R.; Shah, K. B.; Neckers, D. C., 2007. Synthesis of Highly Soluble and Oxidatively Stable Tetraceno[2,3-b]thiophenes and Pentacenes, *J. Org. Chem.*, **72**, 6584-6587.
- [17] Tang, M. L.; Reichardt, A. D.; Wei, P.; Bao, Z., 2009. Correlating carrier type with frontier molecular orbital energy levels in organic thin film transistors of functionalized acene derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5264-5273.
- [18] Swartz, C. R.; Parkin, S. R.; Bullock, J. E.; Anthony, J. E.; Mayer, A. C.; Malliaras, G. G., 2005. Synthesis and Characterization of Electron-Deficient Pentacenes, *Organic Lett.*, **7**, 3163-3166.
- [19] Kaur, I.; Stein, N. N.; Kopreski, R. P.; Miller, G. P., 2009. Exploiting Substituent Effects for the Synthesis of a Photooxidatively Resistant Heptacene Derivative, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3424-3425.
- [20] Chen, Z.; Swager, T. M., 2007. Synthesis and Characterization of Fluorescent Acenequinones as Dyes for Guest-Host Liquid Crystal Displays, *Organic Lett.*, **9**, 997-1000.
- [21] Foland, L. D.; Decker, O. H. W.; Moore, H. W., 1989. Synthesis of isoarnebifuranone, nanaomycin, and deoxyfrenolicin. Structure elucidation of arnebifuranone, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 989-995.
- [22] Liebeskind, L. S.; Iyer, S.; Jewell, Jr. C. F., 1986. A general, regiospecific synthesis of highly substituted quinones, *J. Org. Chem.*, **51**, 3065-3067.
- [23] Perri, S. T.; Foland, L. D.; Decker, O. H. W.; Moore, H. W., 1986. Synthesis of benzoquinones and annulated derivatives from conjugated ketenes, **51**, *J. Org. Chem.*, 3067-3068.
- [24] Lydon, D. P.; Porrés, L. ; Beeby, A., Marder, T. B.; Low, P. J. New J., 2005: A simple "palladium-free" synthesis of phenyleneethynylene-based molecular materials revisited, *Chem.*, **29**, 972-976.
- [25] Zhou, Q.; Swager, T. M., 1995: Methodology for Enhancing ... Phenylene Diamines, *J. Org. Chem.*, **60**, 7096-7100.
- [26] Long, T. M.; Swager, T. M., 2002. Triptycene-containing bis(phenylethynyl)benzene nematic liquid crystals, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3407-3412.
- [27] Butler, I. R.; Callebrou, A. G.; Kelly, G. A.; Amey, J. R.; Kraemer, T.; Thomas, D. A.; Light, M. E.; Gelbrich, T.; Coles, S. J., 2004. Ferrocenyl-substituted fluorescent anthracenes and anthraquinones, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 467-472.

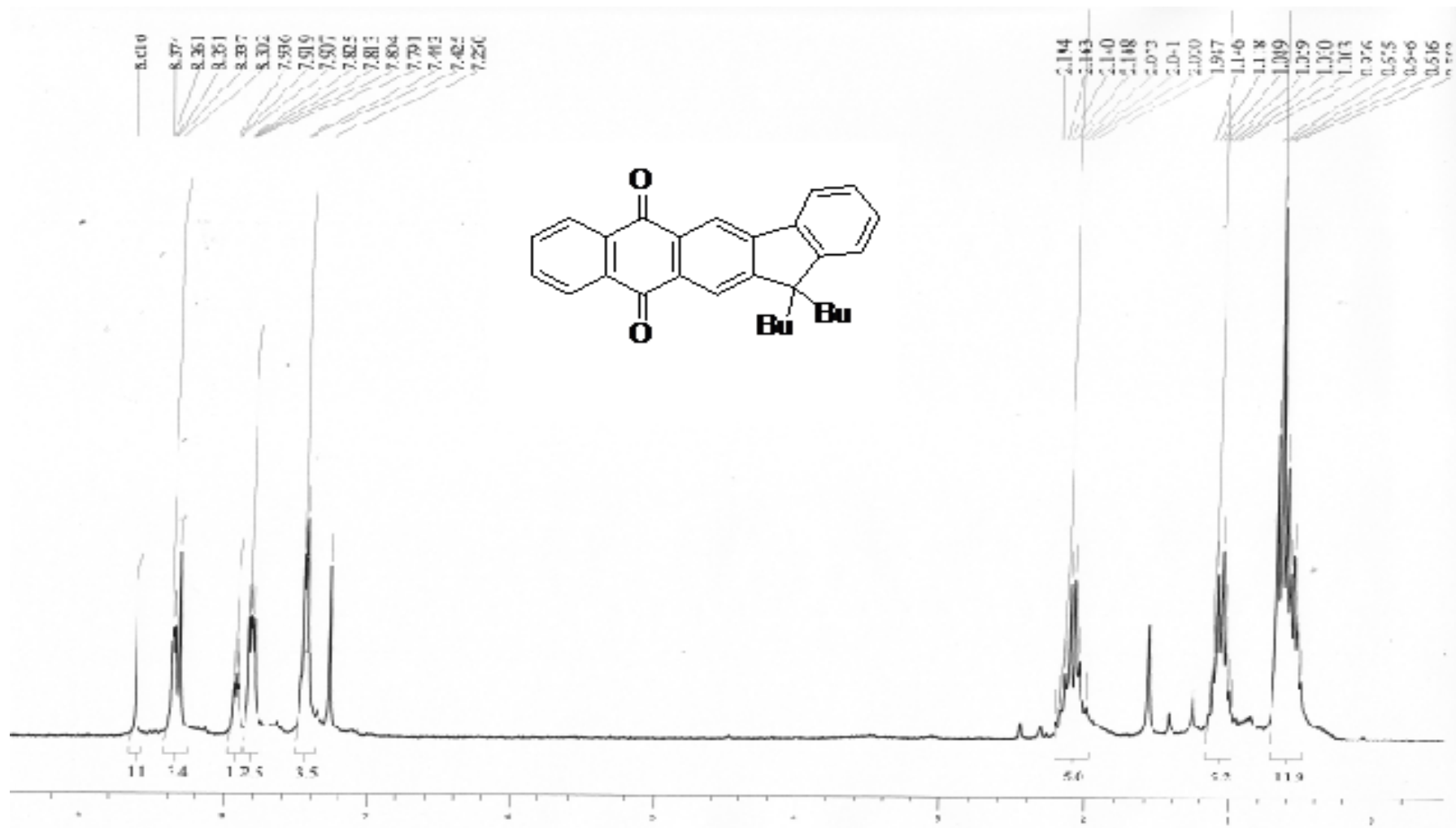
- [28] Smet, M.; Shukla, R.; Fülöp, L.; Dehaen, W., 1998. A General Synthesis of Disubstituted Rubicenes, *Eur. J. Org. Chem.*, 2769-2773.
- [29] Mukkanti, A.; Periasamy, M., 2005. Methods of synthesis of cyclobutenediones, *Arkivoc*, **11**, 48-77.
- [30] Schimdt, A. H.; Kircher, G.; Willems, M., 2000. General Synthetic Entry to Linearly-Fused Dihydrobenzocyclobutene-1,2-diones and Benzocyclobutene-1,2-diones via Annulation of 1,2-Bis(methylene)carbocycles with 3-Chloro-3-cyclobutene-1,2-dione, *J. Org. Chem.*, **65**, 2379-2385.
- [31] Schimdt, A. H.; Kircher, G.; Bräu E., 1998. Regioselective Annulation of Alicyclic-Aromatic Dienes with 3-Halo-3-cyclobutene-1,2-diones. Synthesis of Annulated α -Halobenzocyclobutenones, *J. Org. Chem.*, **63**, 1954-1960.
- [32] Schimdt, A. H.; Kircher, G.; Zylla J.; Veit, S., 1999. Oxocarbons and related compounds. Part 28.¹ Polycycle-fused dihydrobenzocyclobutenediones and benzocyclobutenediones. Synthesis of cyclobuta[*c*]- and cyclobuta[*a*]-phenanthrene-1,2-diones and cyclobuta[*a*]triphenylene-11,12-dione, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 409-414.
- [33] South, M. S. Liebeskind, L .S., 1982. Acylantranils. 12. Reaction of acetylantranil with alcohols to give products of self-condensation, *J. Org. Chem.*, **47**, 3811-3815.

EKLER

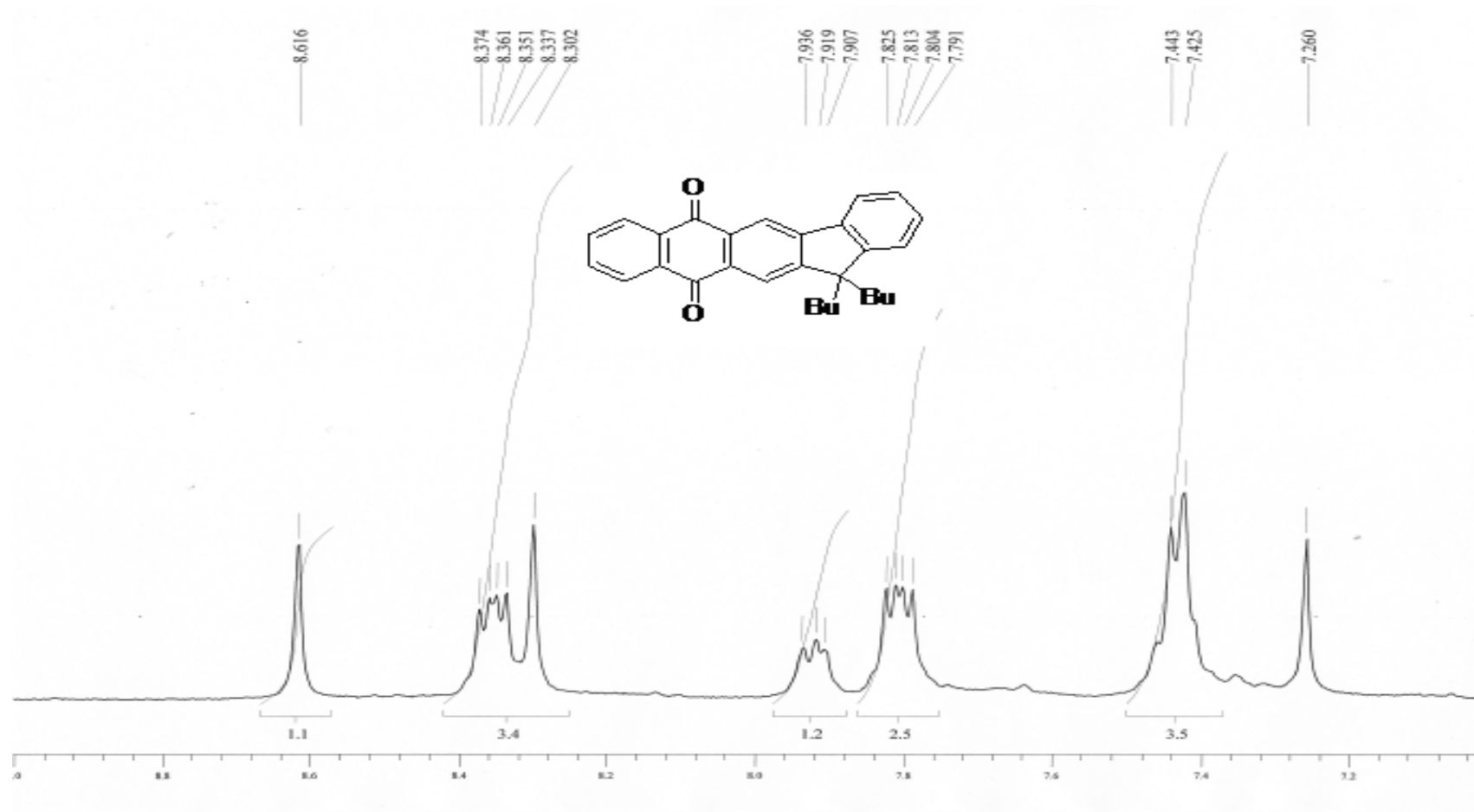
EK A.(1, 2, 5, 6, 9, 10, 14, 15, 19, 20, 24, 25, 29, 30, 33, 34, 38, 40, 41, 45, 46, 50, 51, 55, 56, 59, 60) ^1H -NMR Spektrumları,

EK A.(3, 4, 7, 8, 11, 12, 16, 17, 21, 22, 26, 27, 31, 32, 35, 36, 39, 42, 44, 47, 48, 52, 53, 57, 58, 61, 62) ^{13}C -NMR Spektrumları,

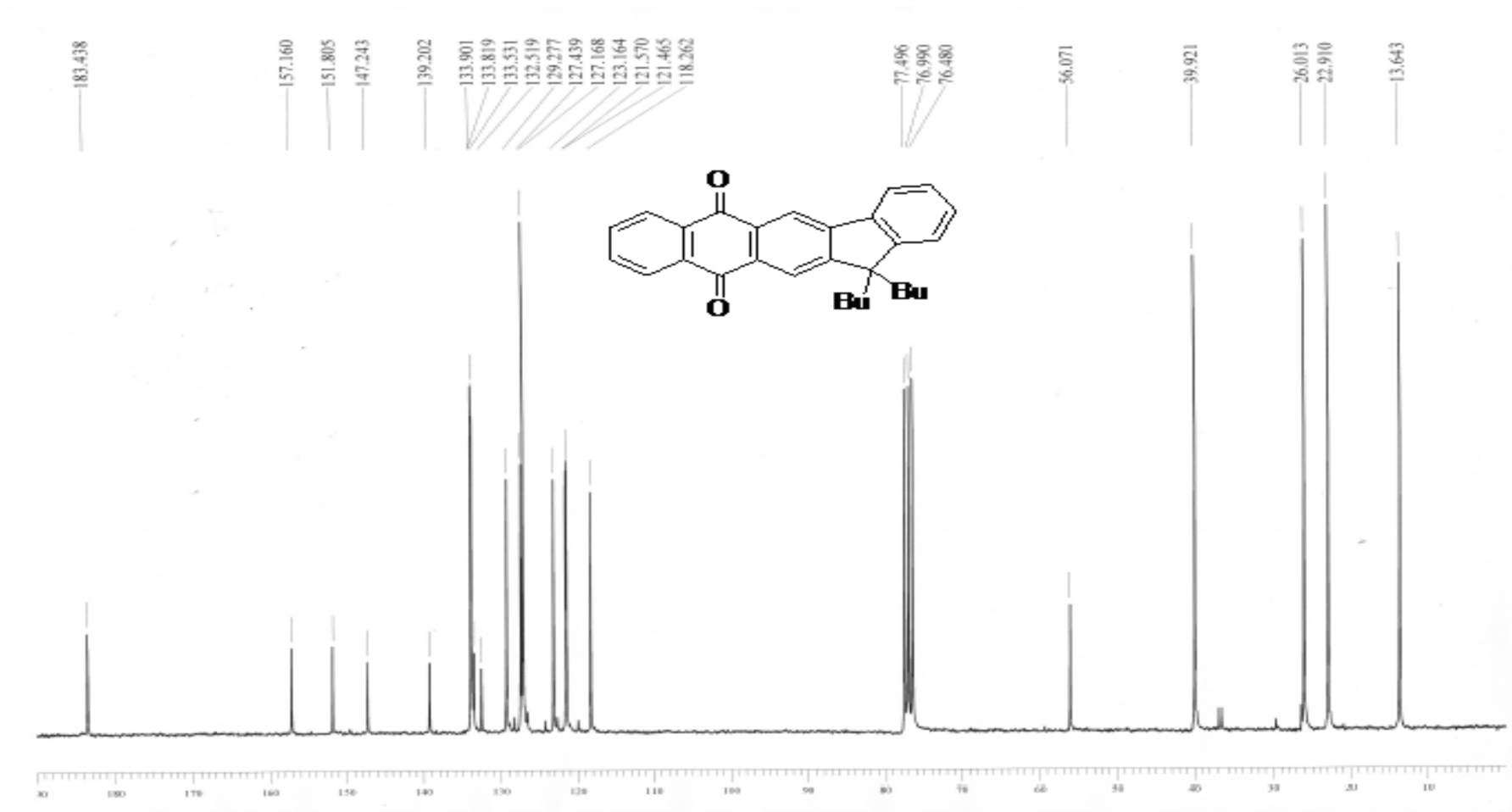
EK A.(13, 18, 23, 28, 37, 44, 49, 54, 63) DEPT Spektrumları.



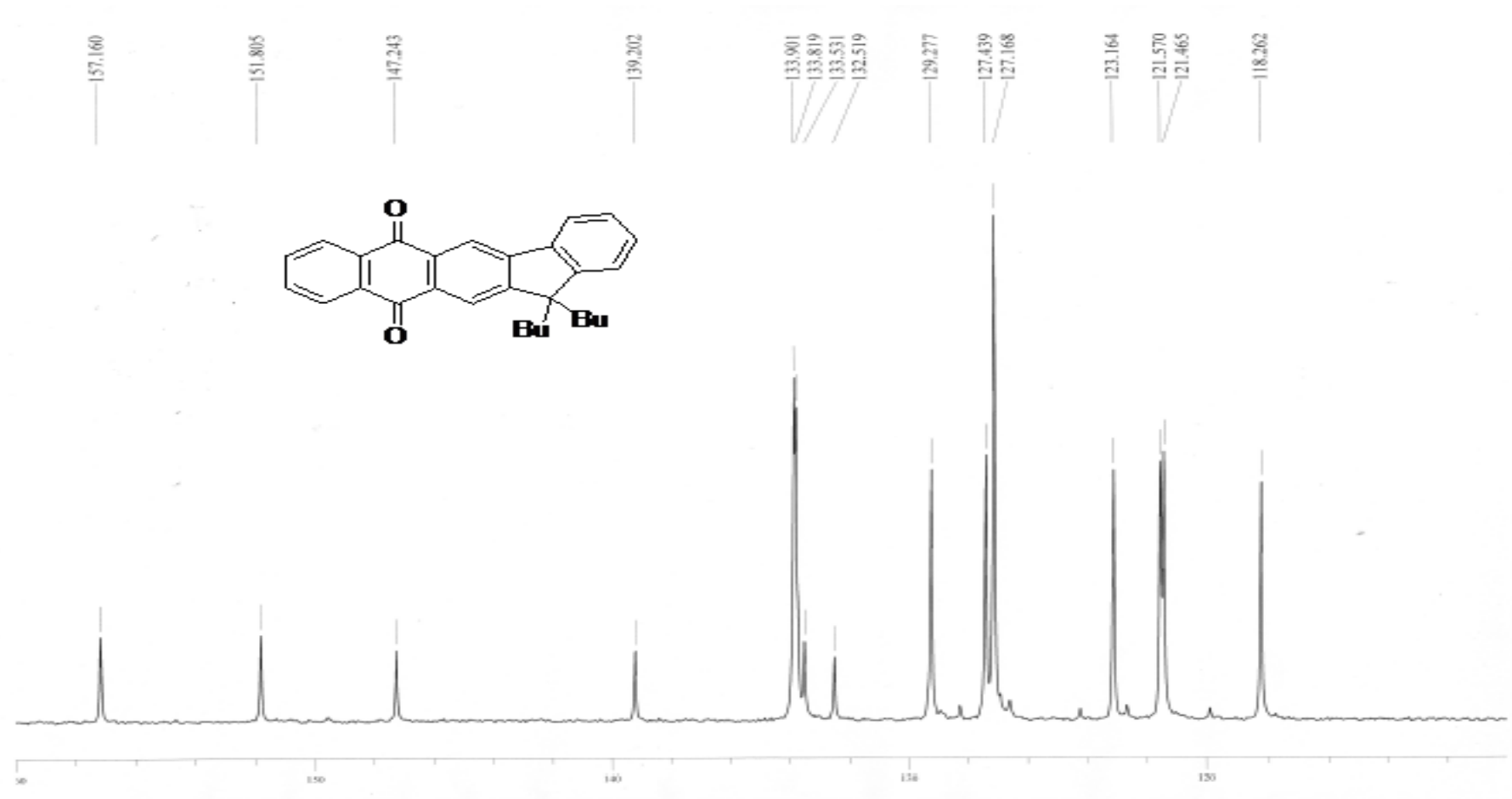
Şekil A.1 : 13,13-dibütöl-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (66A) için ¹H-NMR spektrumu



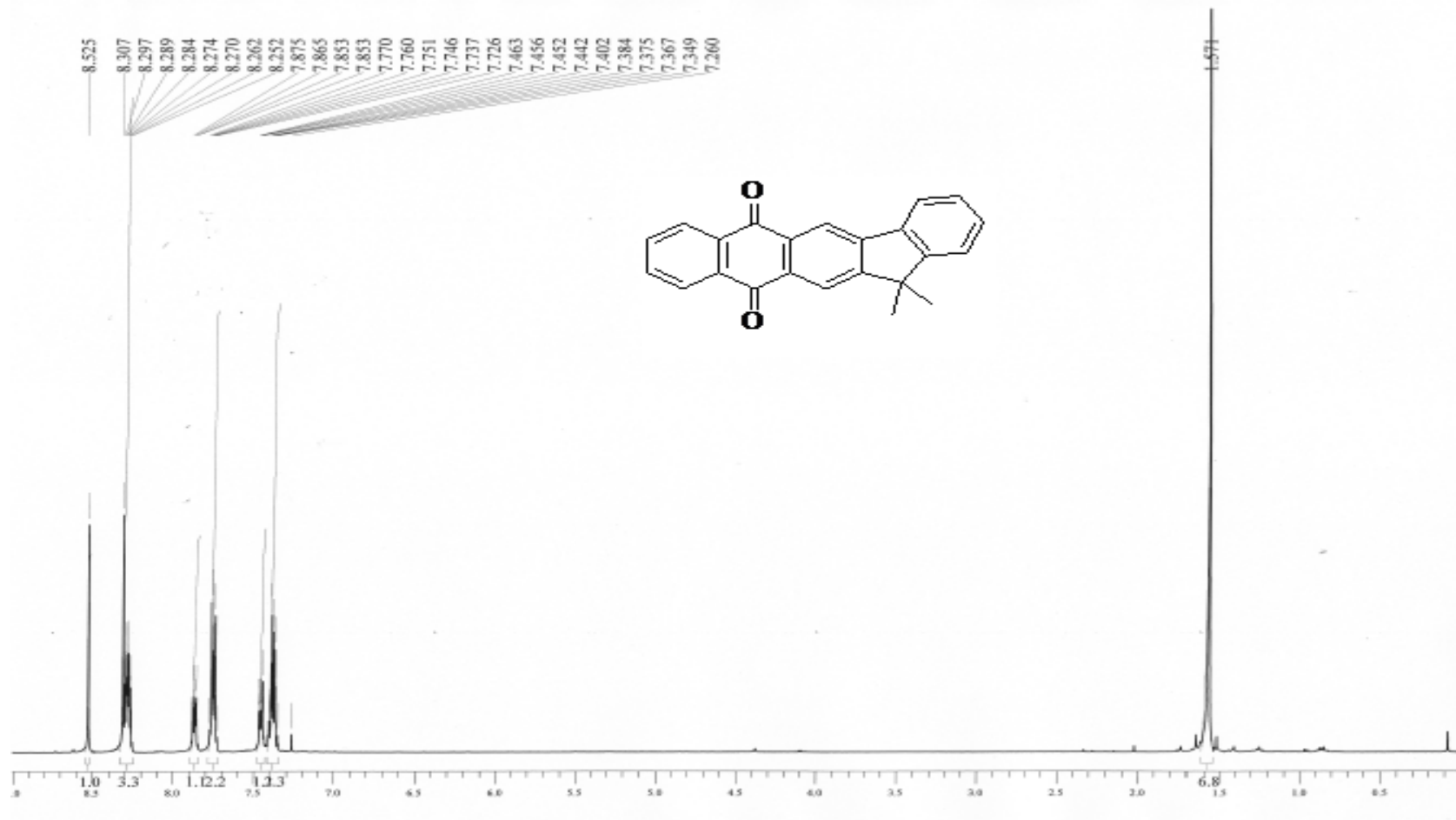
Şekil A.2 : 13,13-dibütül-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**66A**) için 7-9 ppm arası ^1H -NMR spektrumu



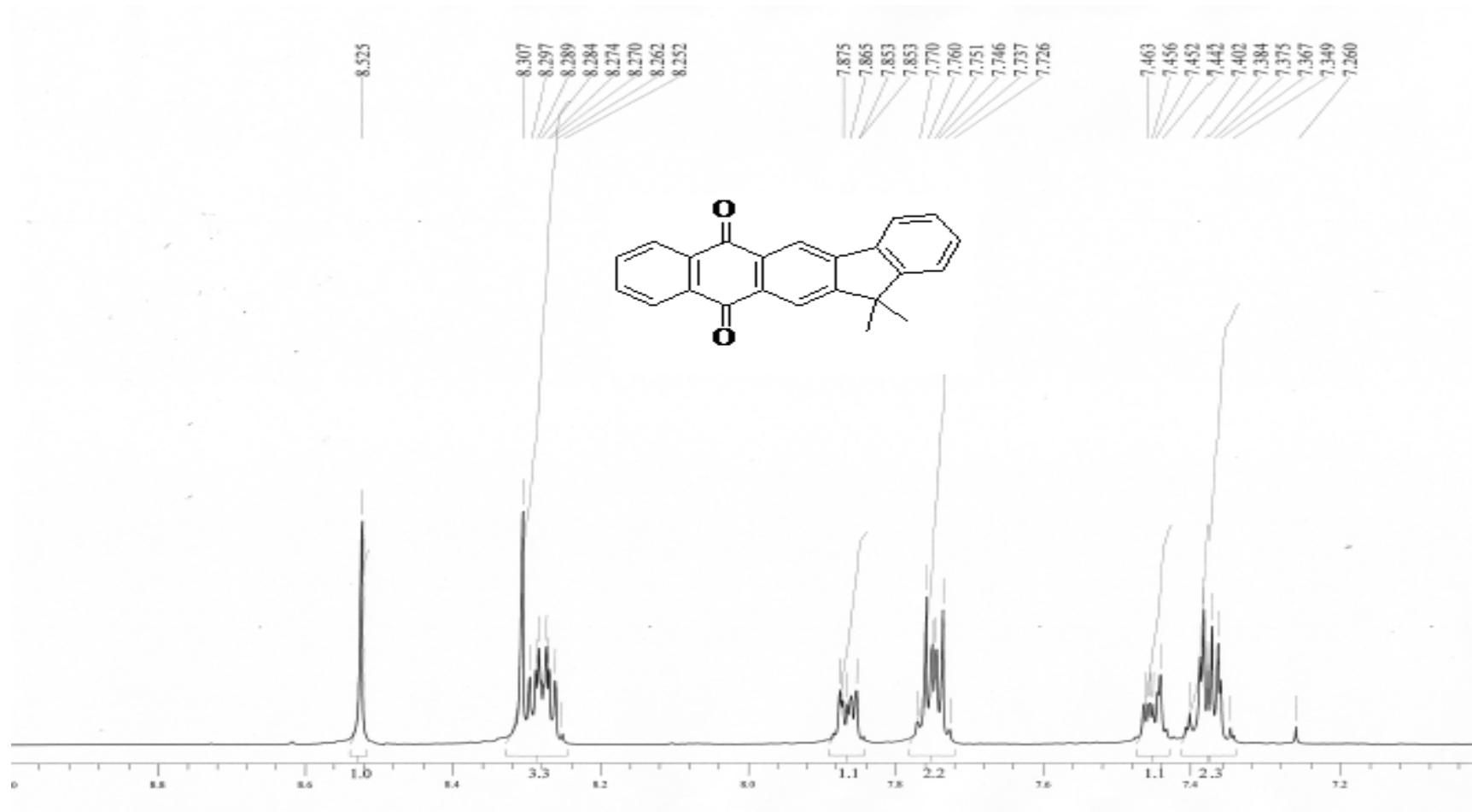
Şekil A.3 : 13,13-dibütöl-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**66A**) için ¹³C-NMR spektrumu



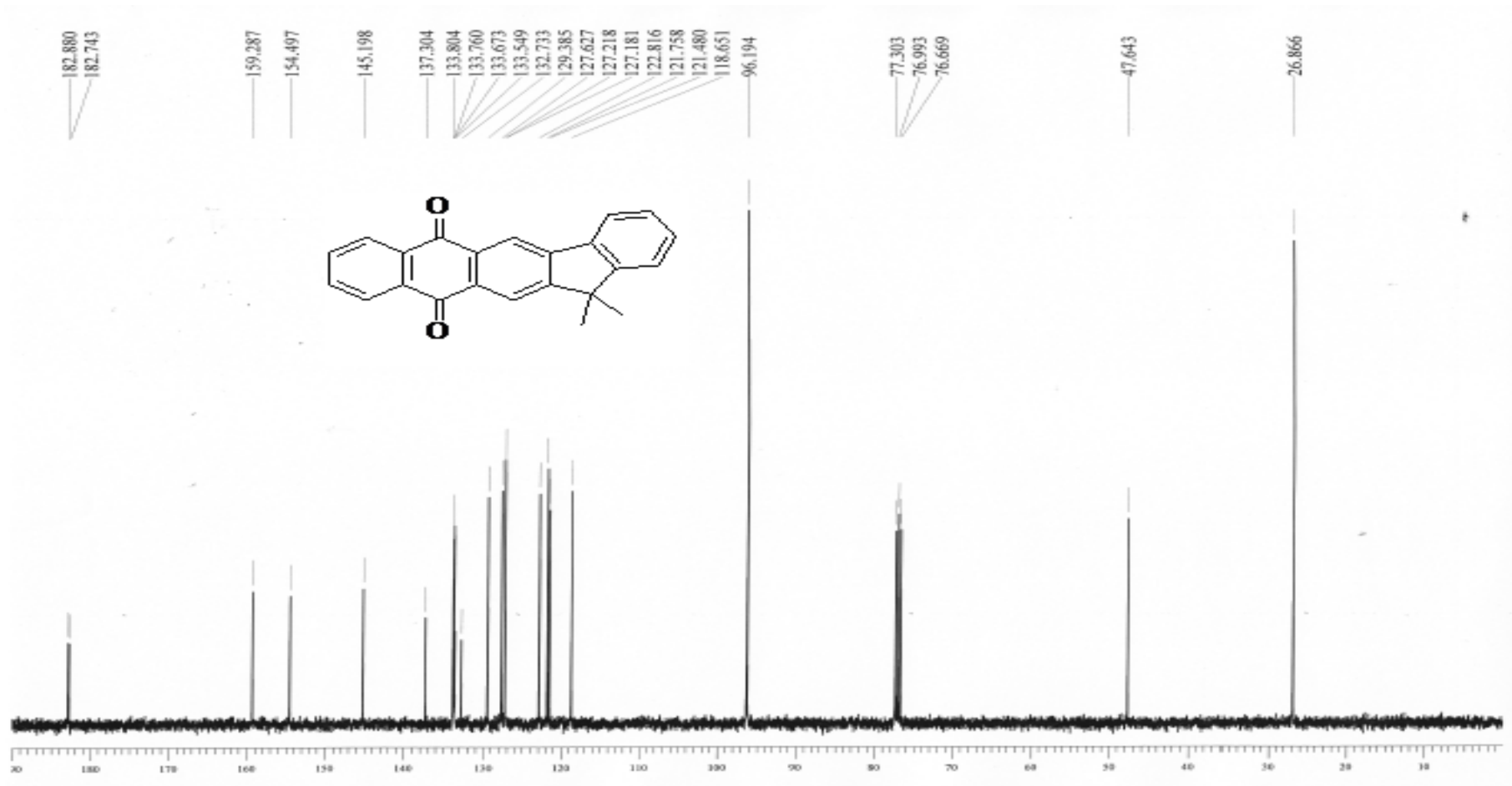
Şekil A.4 : 13,13-dibütıl-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**66A**) için 110-160 ppm arası ^{13}C -NMR spektrumu



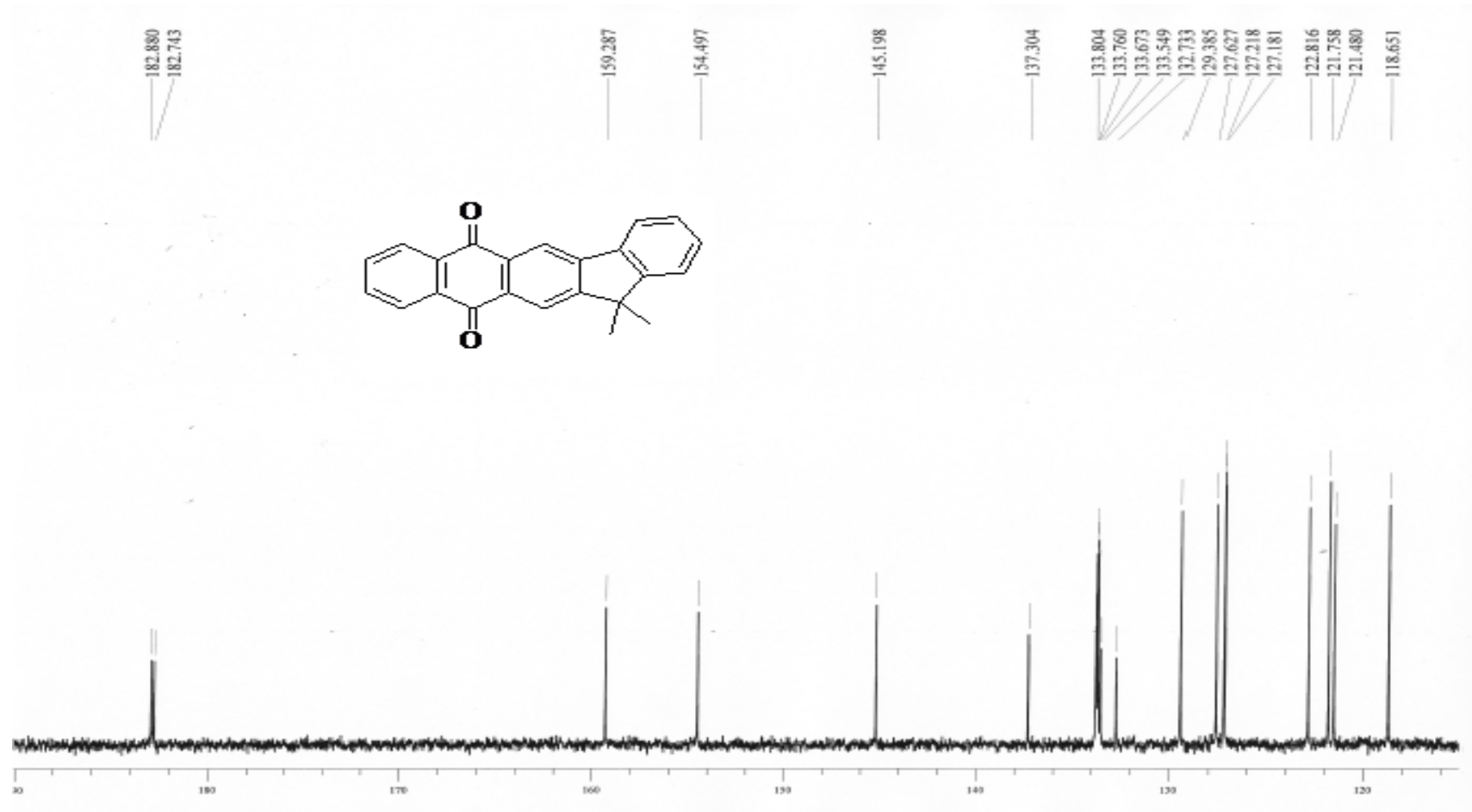
Şekil A.5 : 13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**66B**) için ^1H -NMR spektrumu



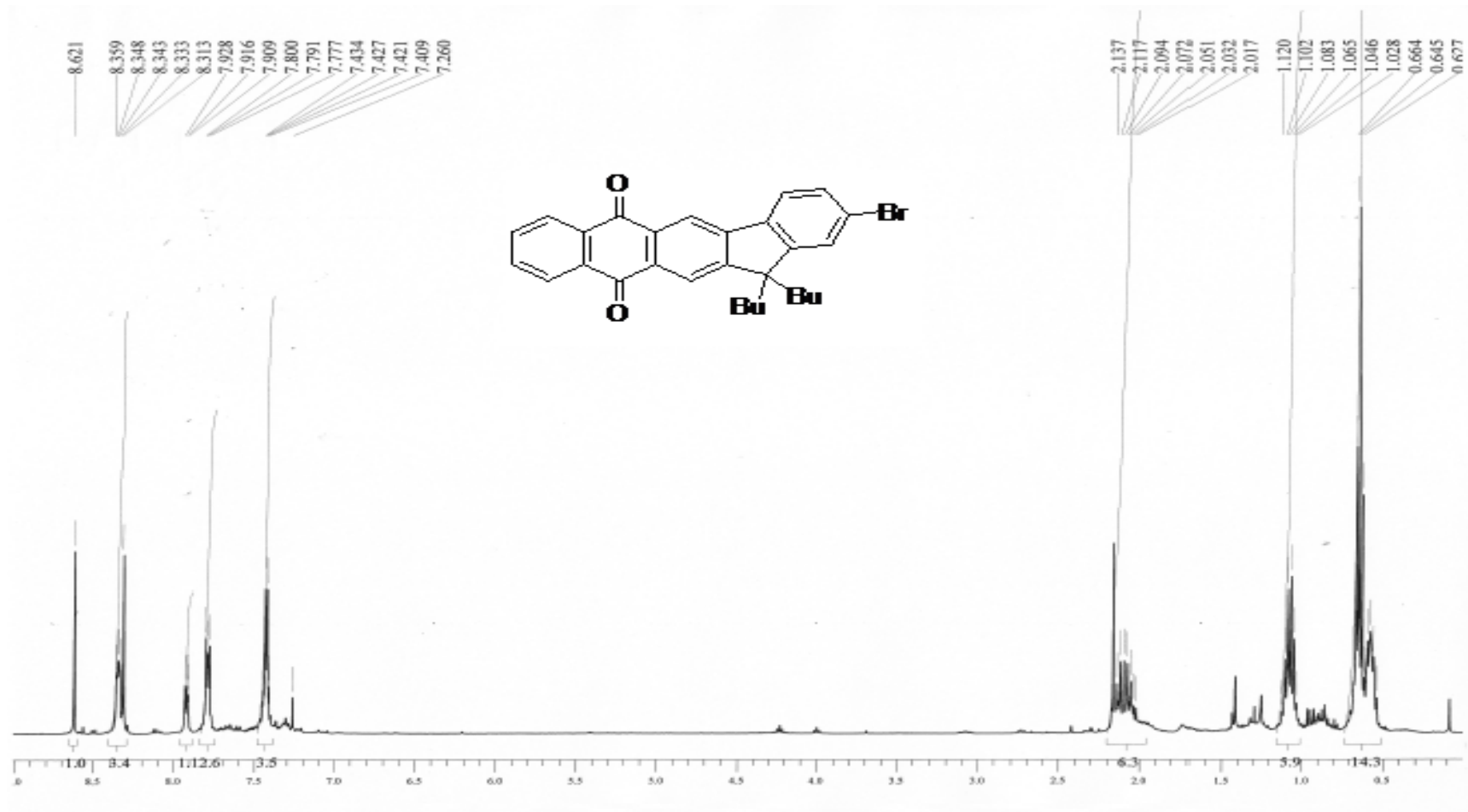
Şekil A.6 : 13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**66B**) için 7.2-9 ppm arası ^1H -NMR spektrumu



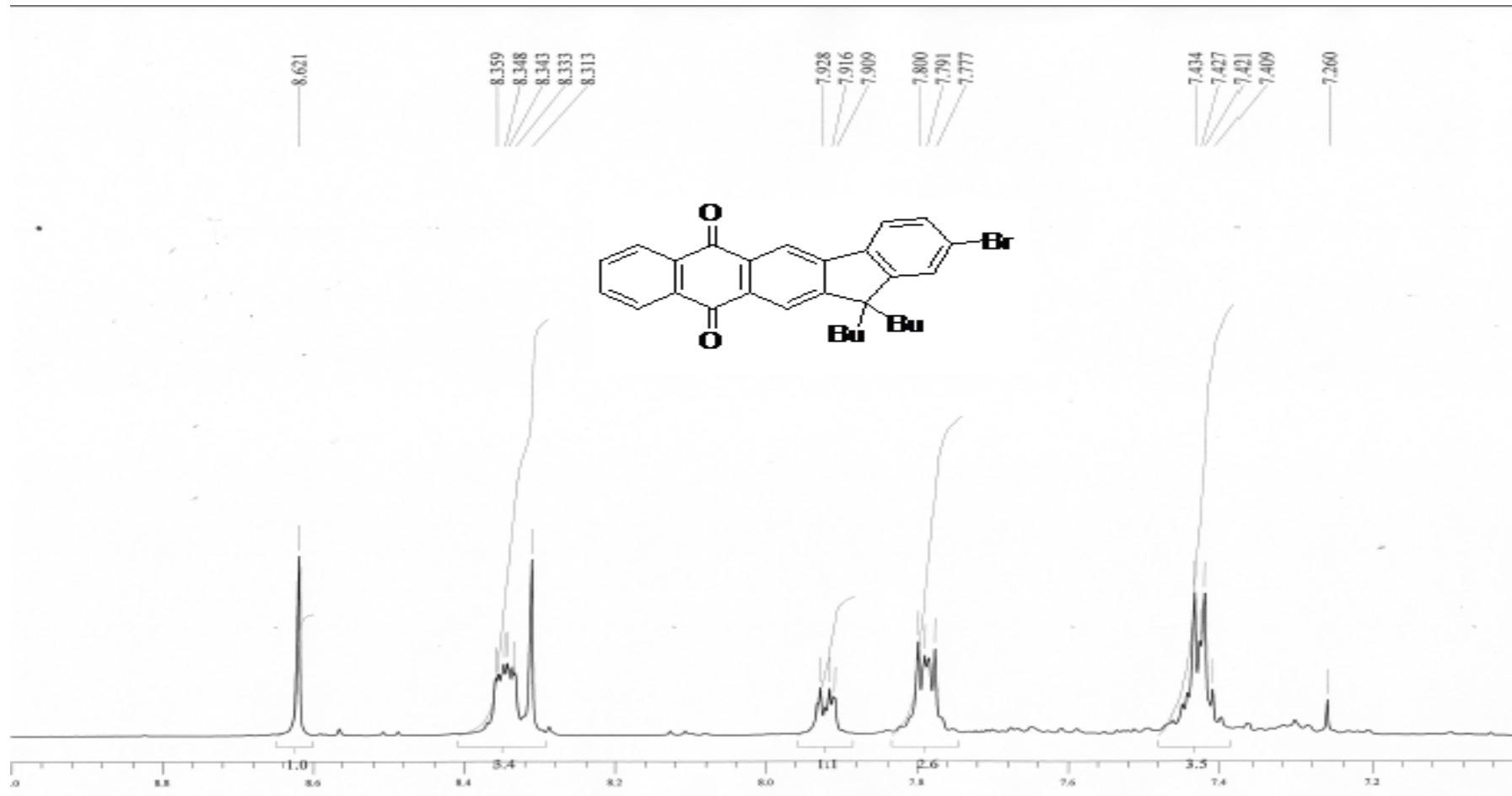
Şekil A.7 : 13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**66B**) için ^{13}C -NMR spektrumu



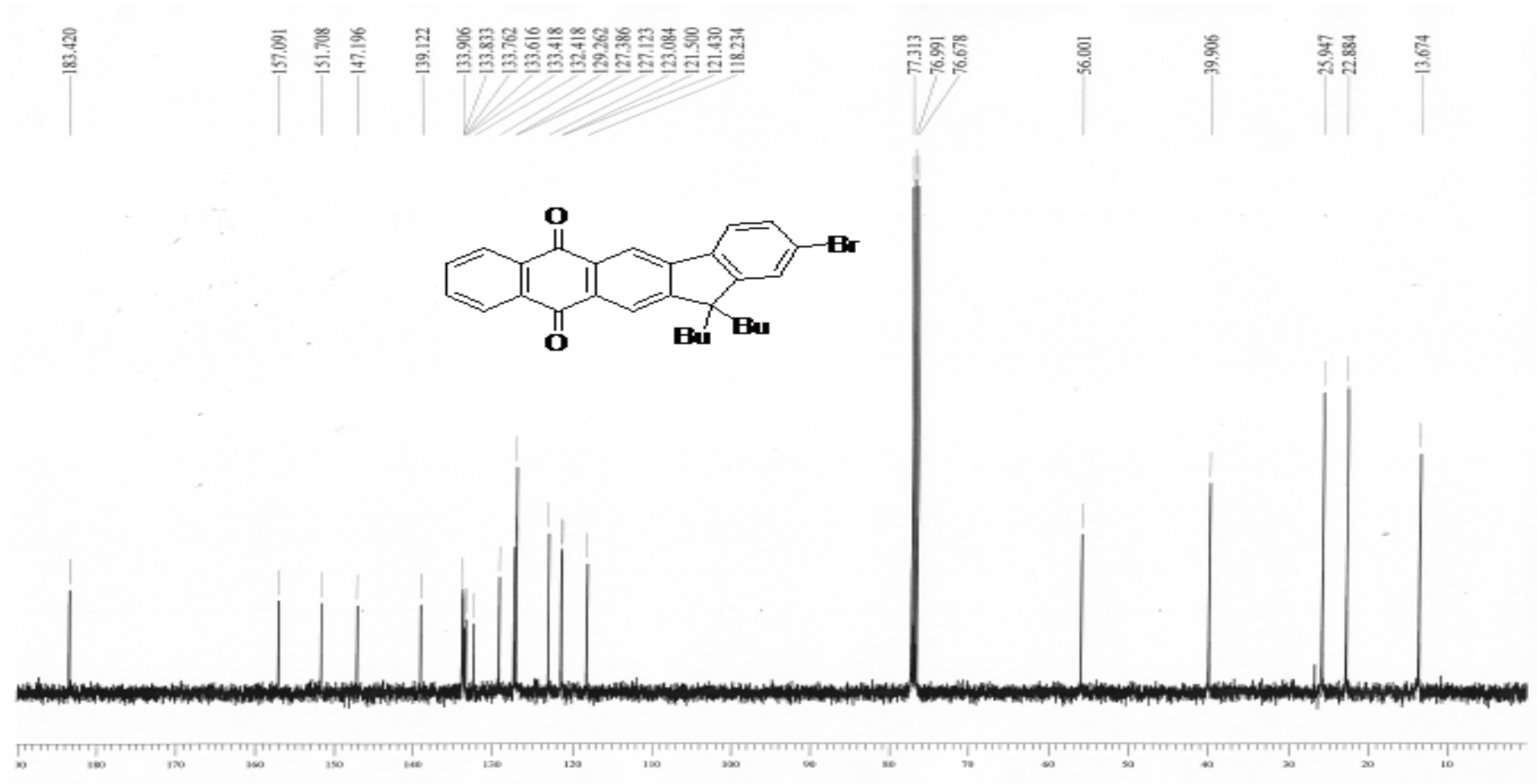
Şekil A.8 : 13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**66B**) için 110-190 ppm arası ^{13}C -NMR spektrumu



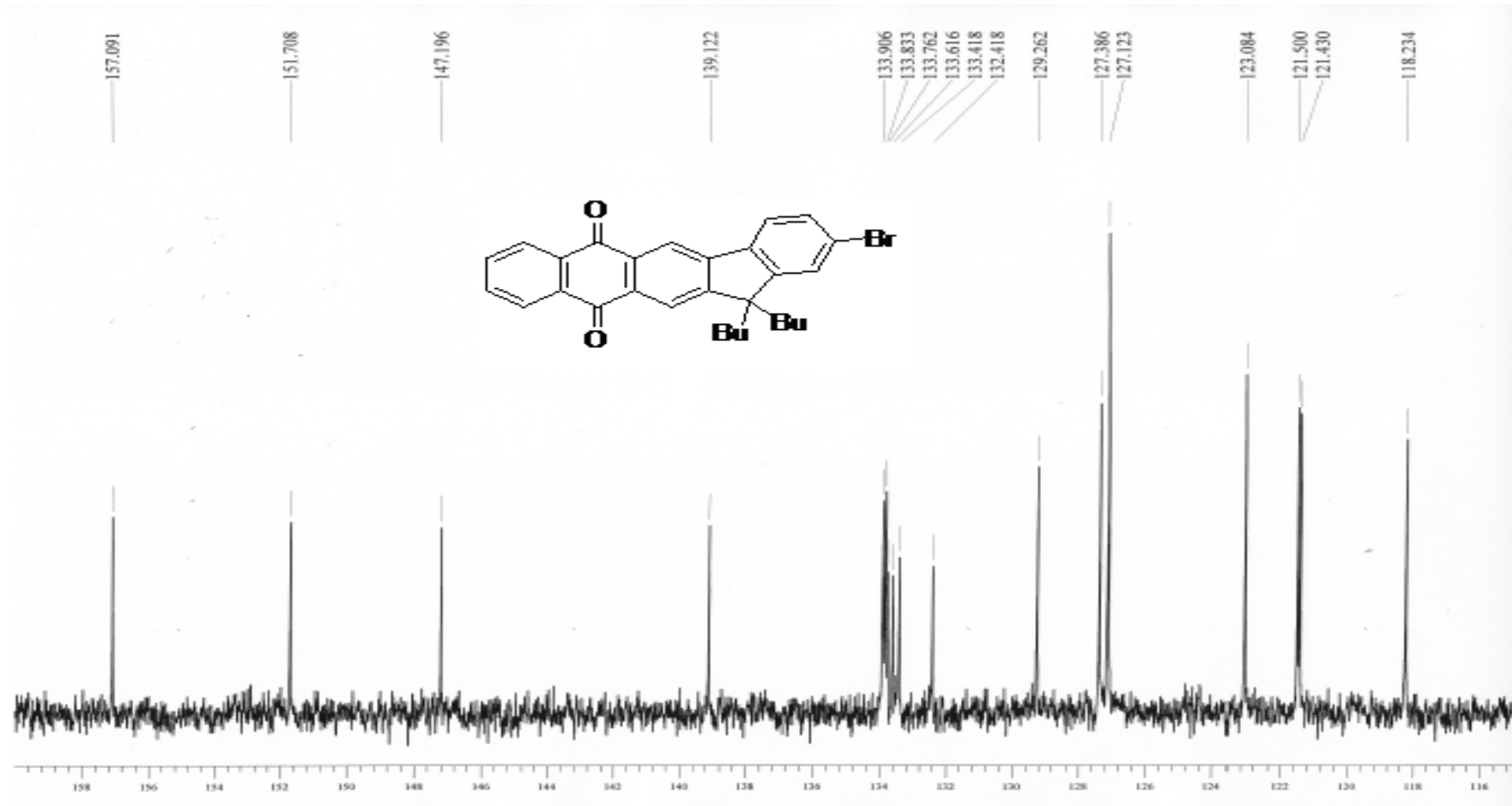
Şekil A.9 : 2-bromo-13,13-dibütül-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**73A**) için ¹H-NMR spektrumu



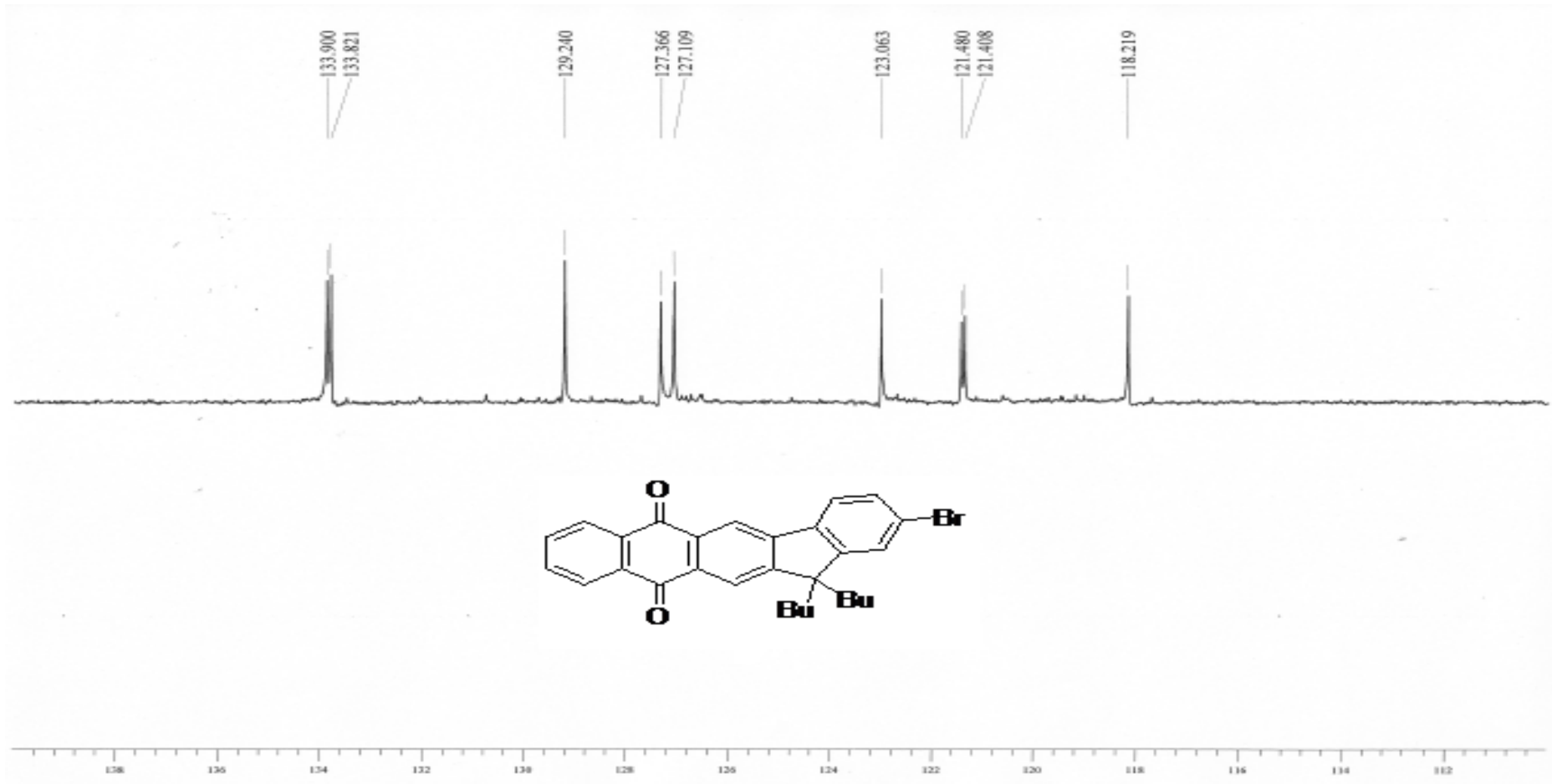
Şekil A.10 : 2-bromo-13,13-dibütül-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**73A**) için 7.2-9 ppm arası ¹H-NMR spektrumu



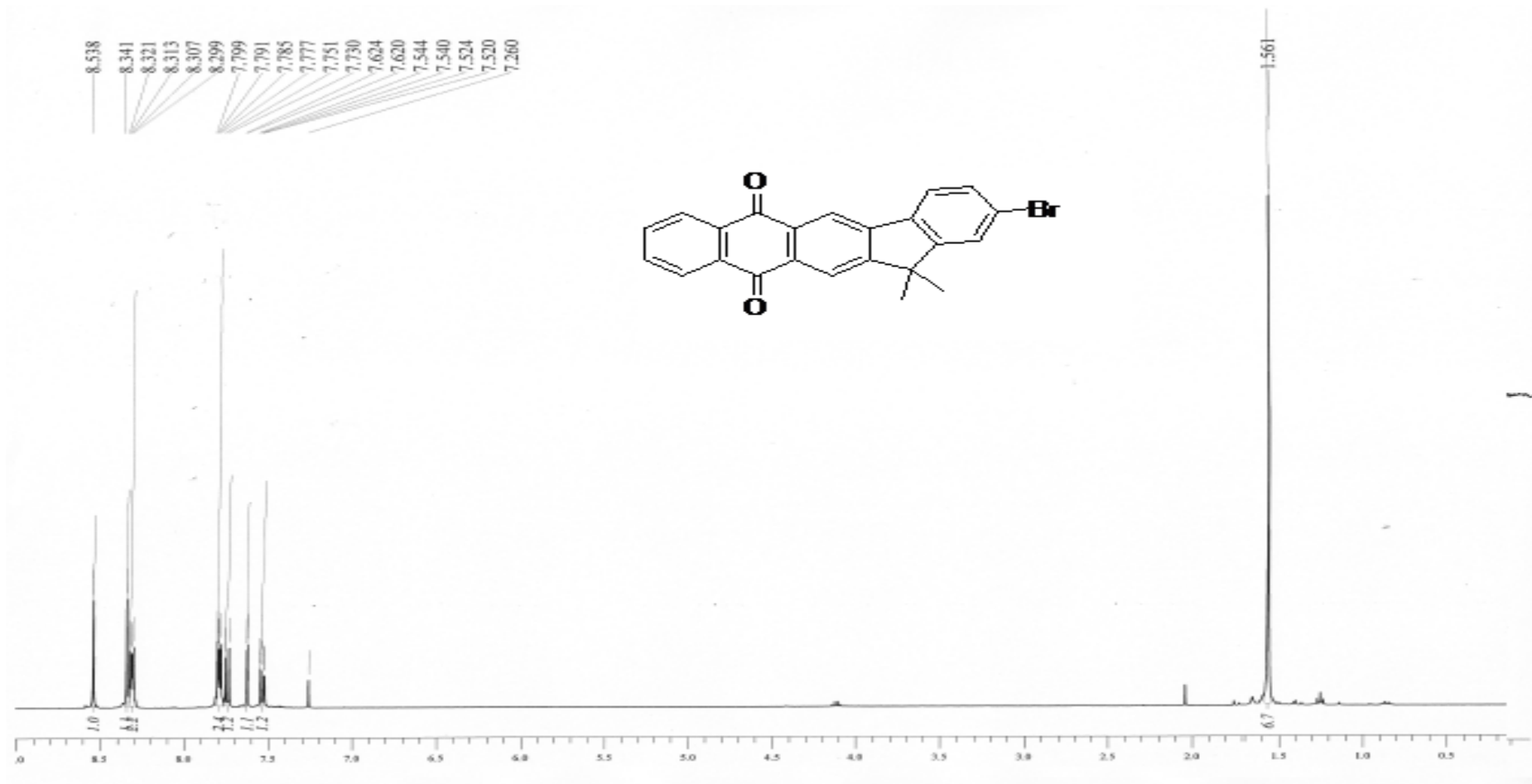
Şekil A.11 : 2-bromo-13,13-dibütül-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**73A**) için ^{13}C -NMR spektrumu



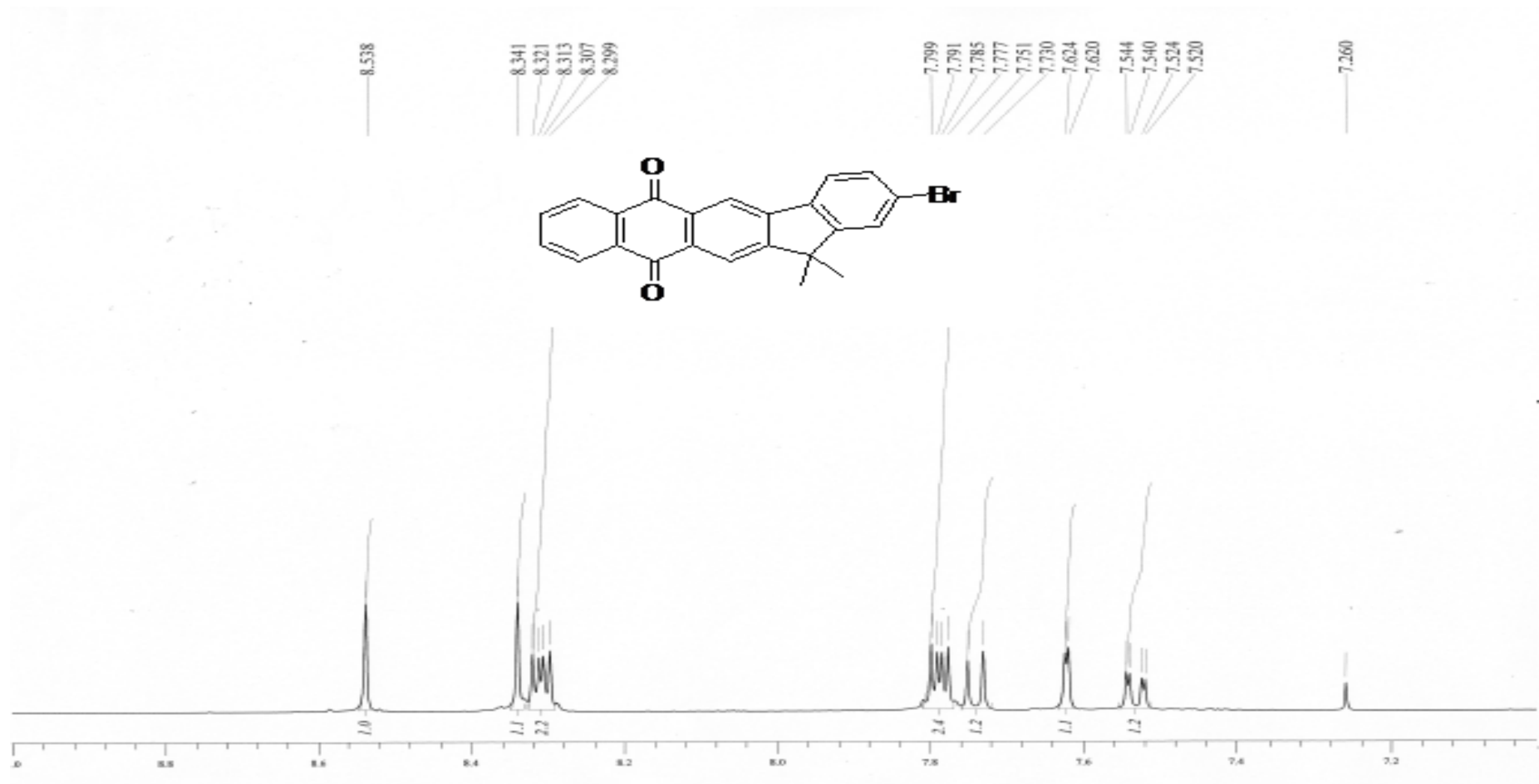
Şekil A.13 : 2-bromo-13,13-dibütöl-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (73A) için 118-158 ppm ¹³C-NMR spektrumu



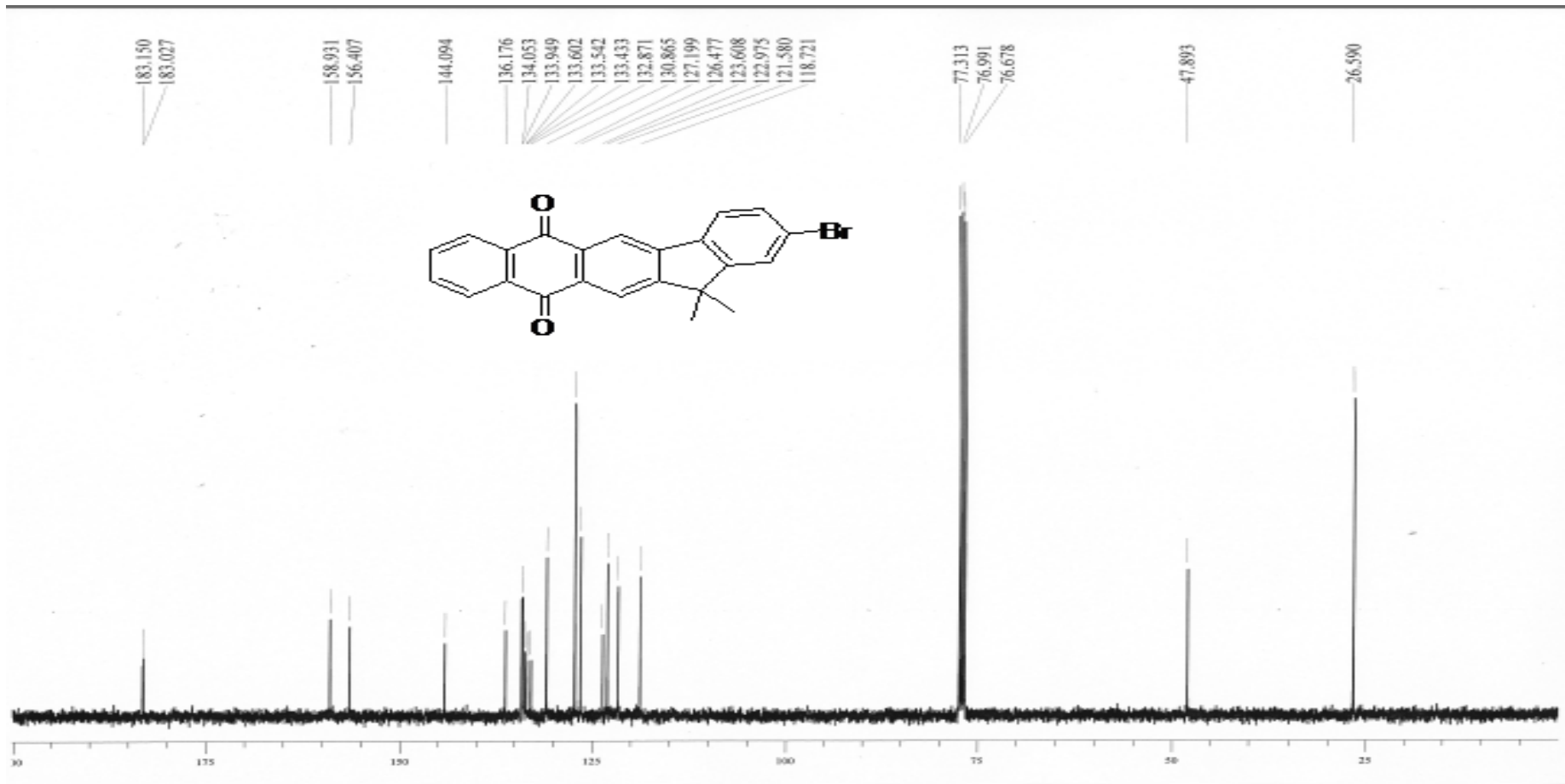
Şekil A.13 : 2-bromo-13,13-dibütü-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**73A**) için DEPT spektrumu



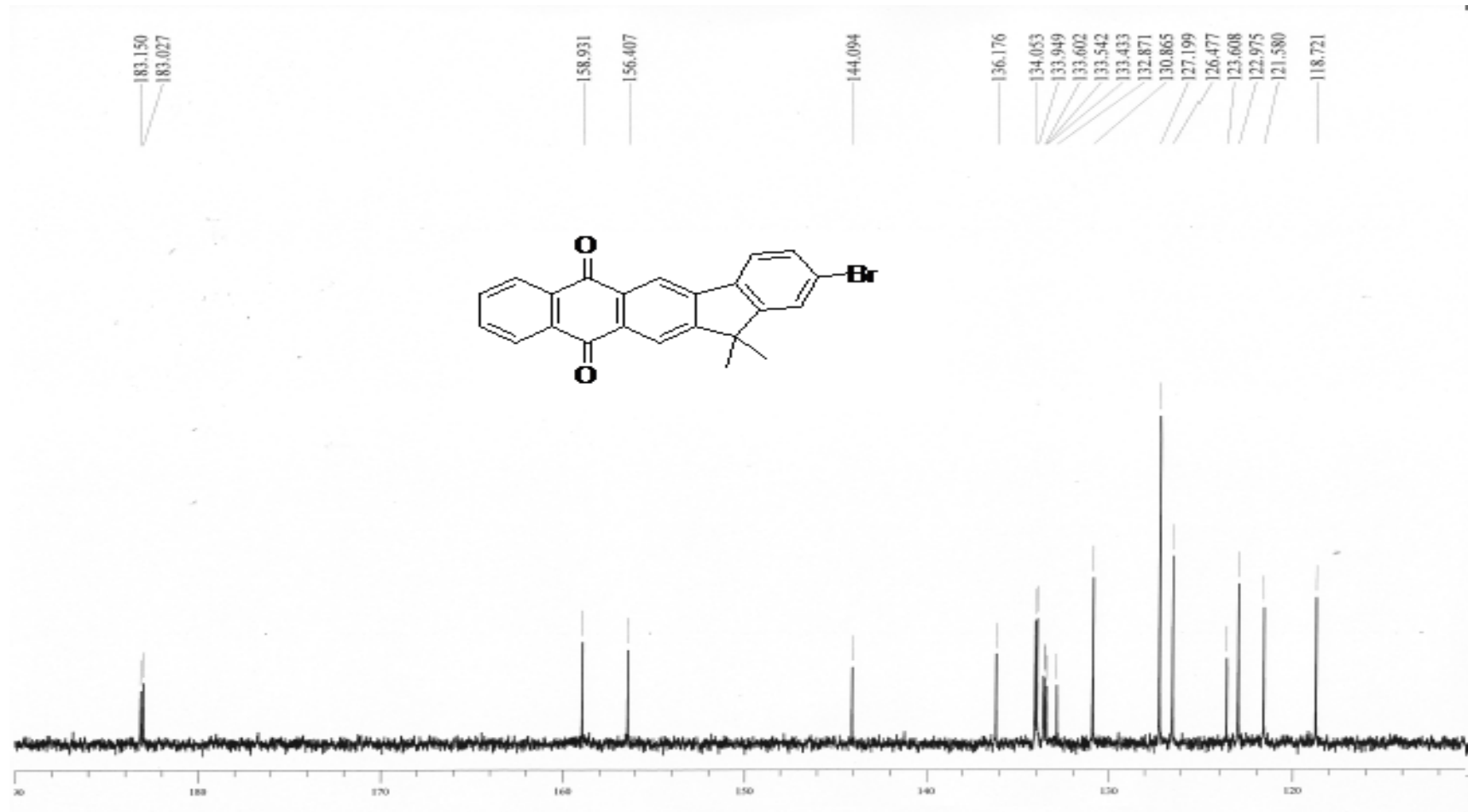
Şekil A.14 : 2-bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**73B**) için ^1H spektrumu



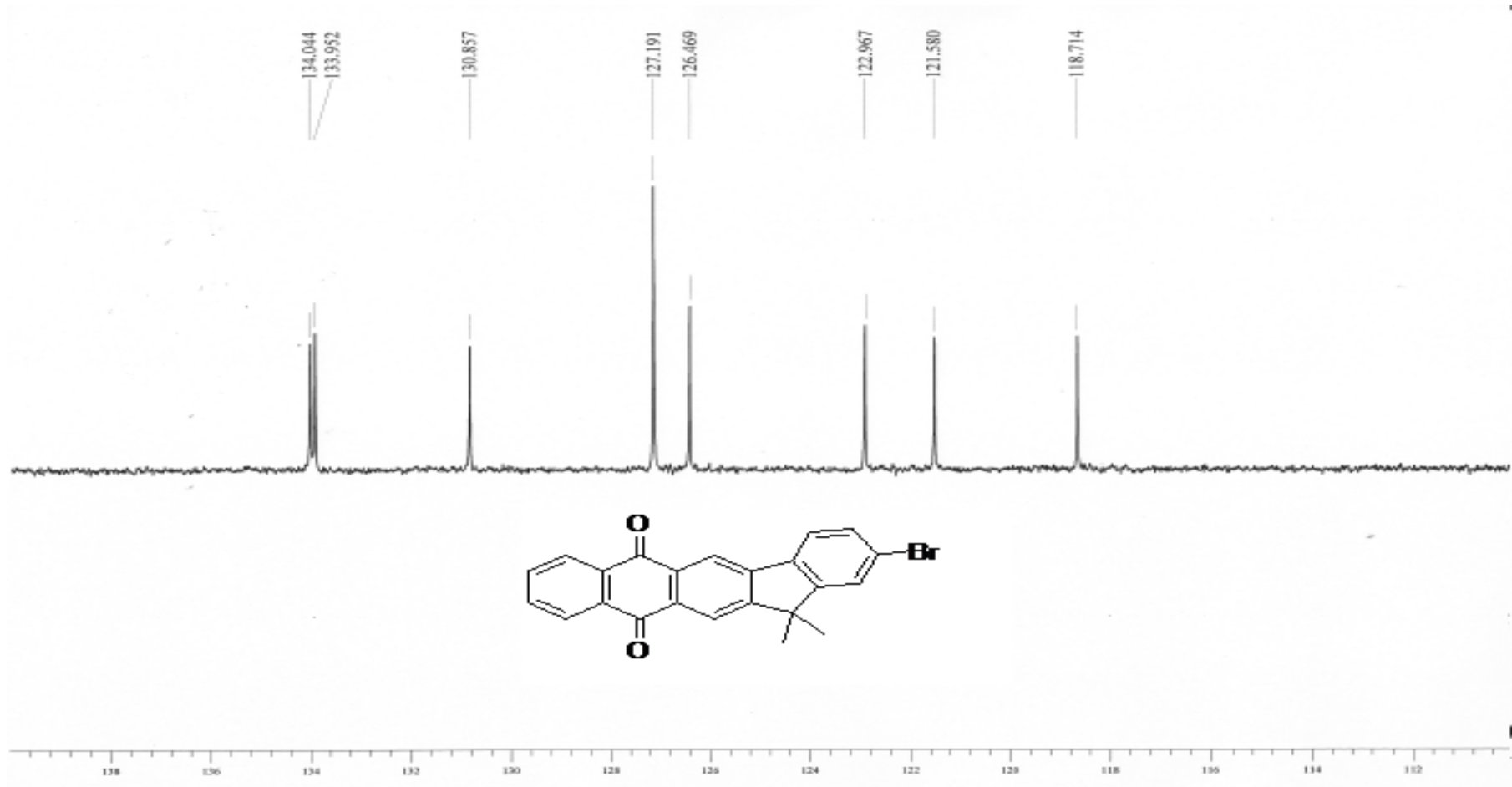
Şekil A.15 : 2-bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**73B**) için 7.2-9 ppm ¹H spektrumu



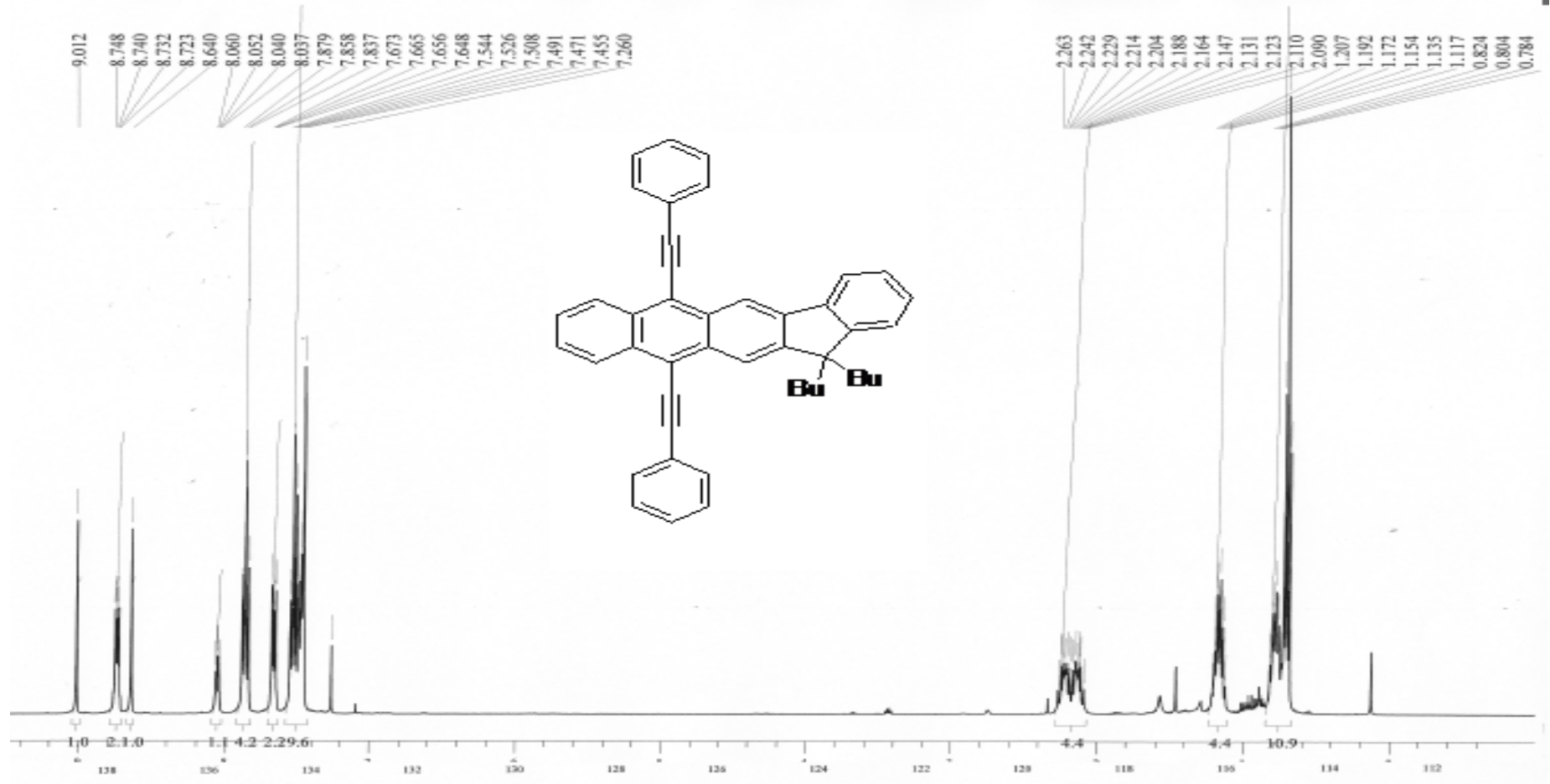
Şekil A.16 : 2-bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**73B**) için ¹³C spektrumu



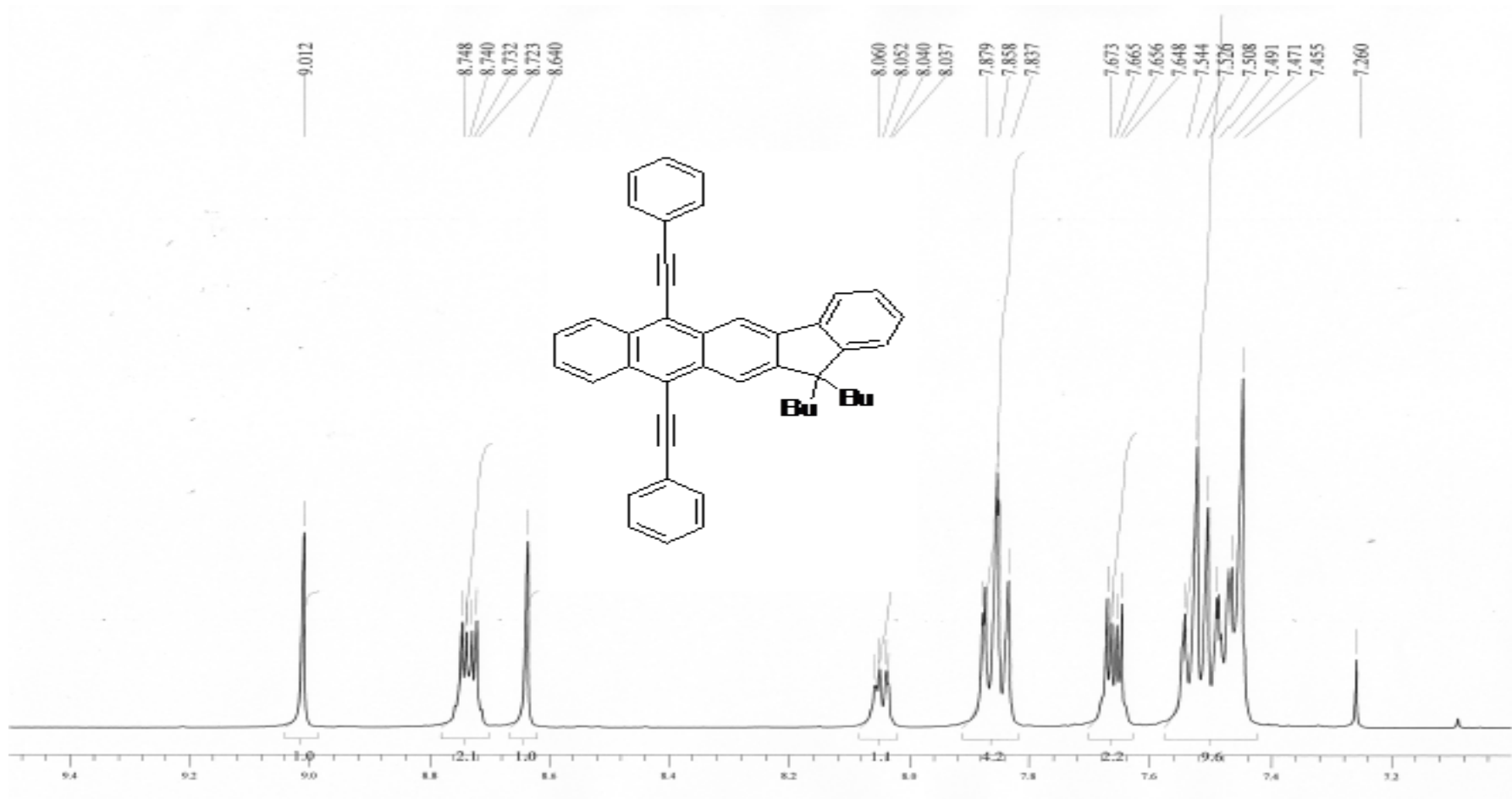
Şekil A.17 : 2-bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**73B**) için 110-190 ppm arası ¹³C spektrumu



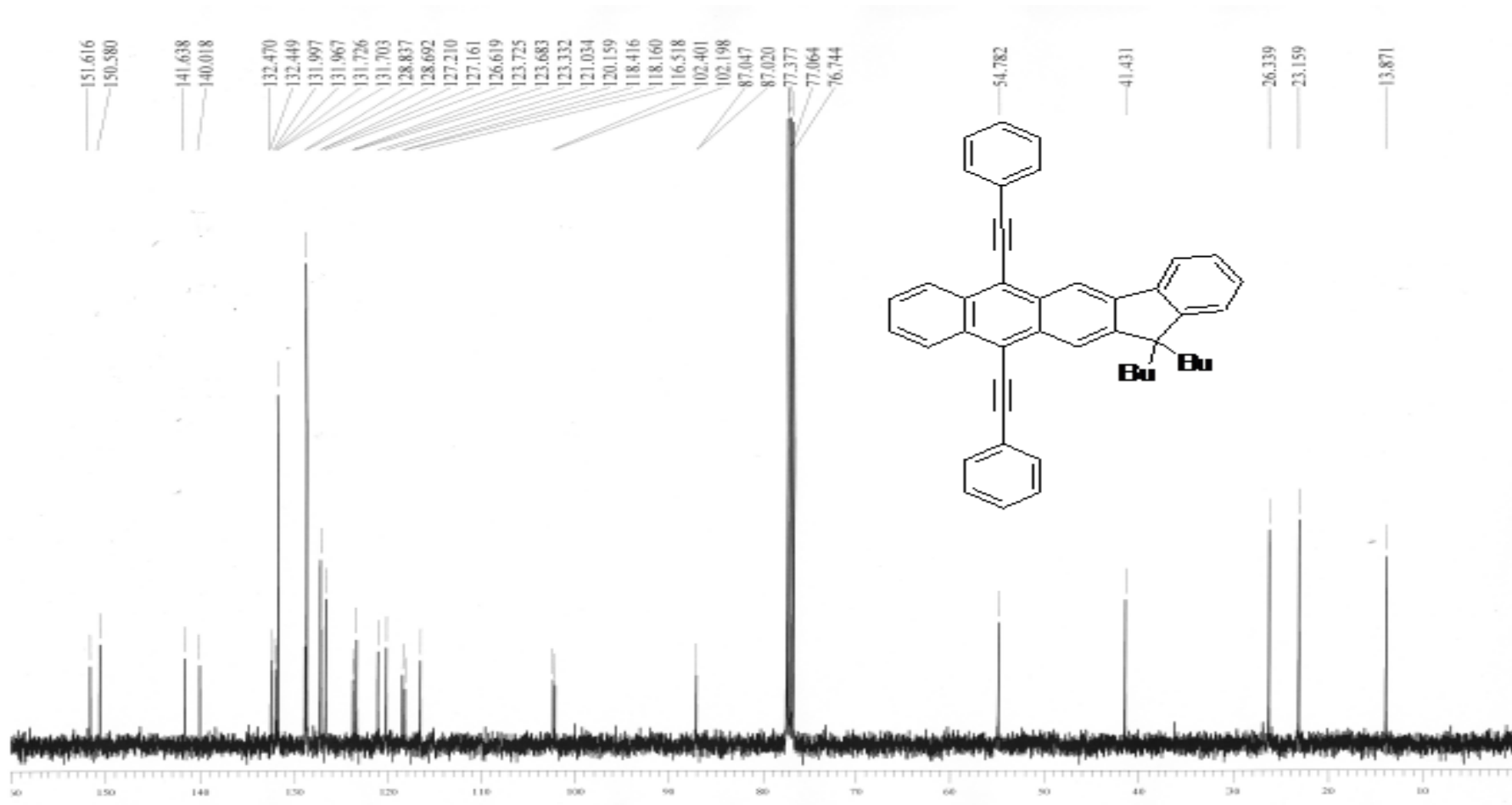
Şekil A.18 : 2-bromo-13,13-dimetil-13H-indeno[2,1-b]antrasen-6,11-dion (**73B**) için DEPT spektrumu



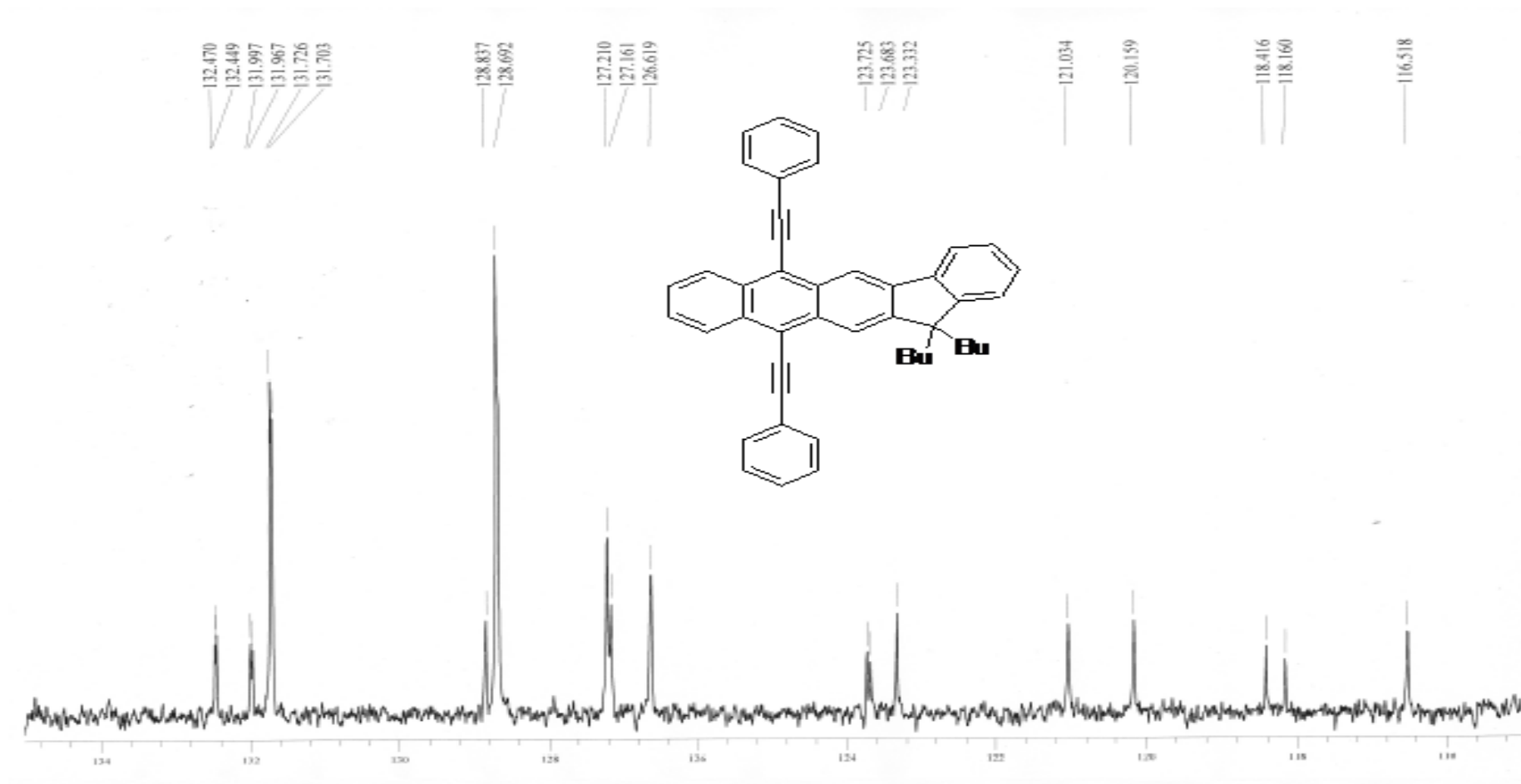
Şekil A.19 : Asen türevi 81A ¹H-NMR spektrumu



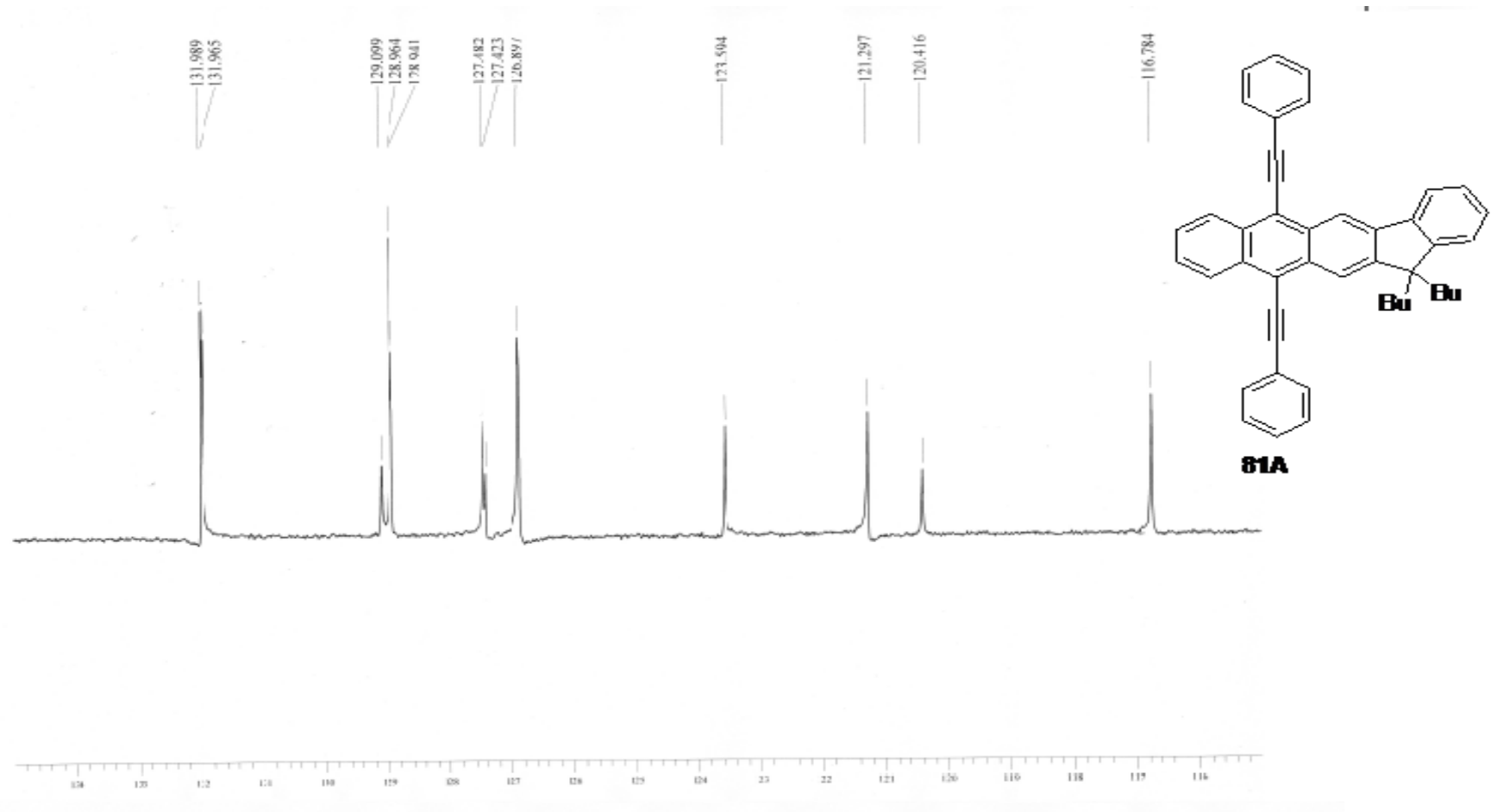
Şekil A.20 : Asen türevi **81A** 7.2-9.2 ppm ¹H-NMR spektrumu



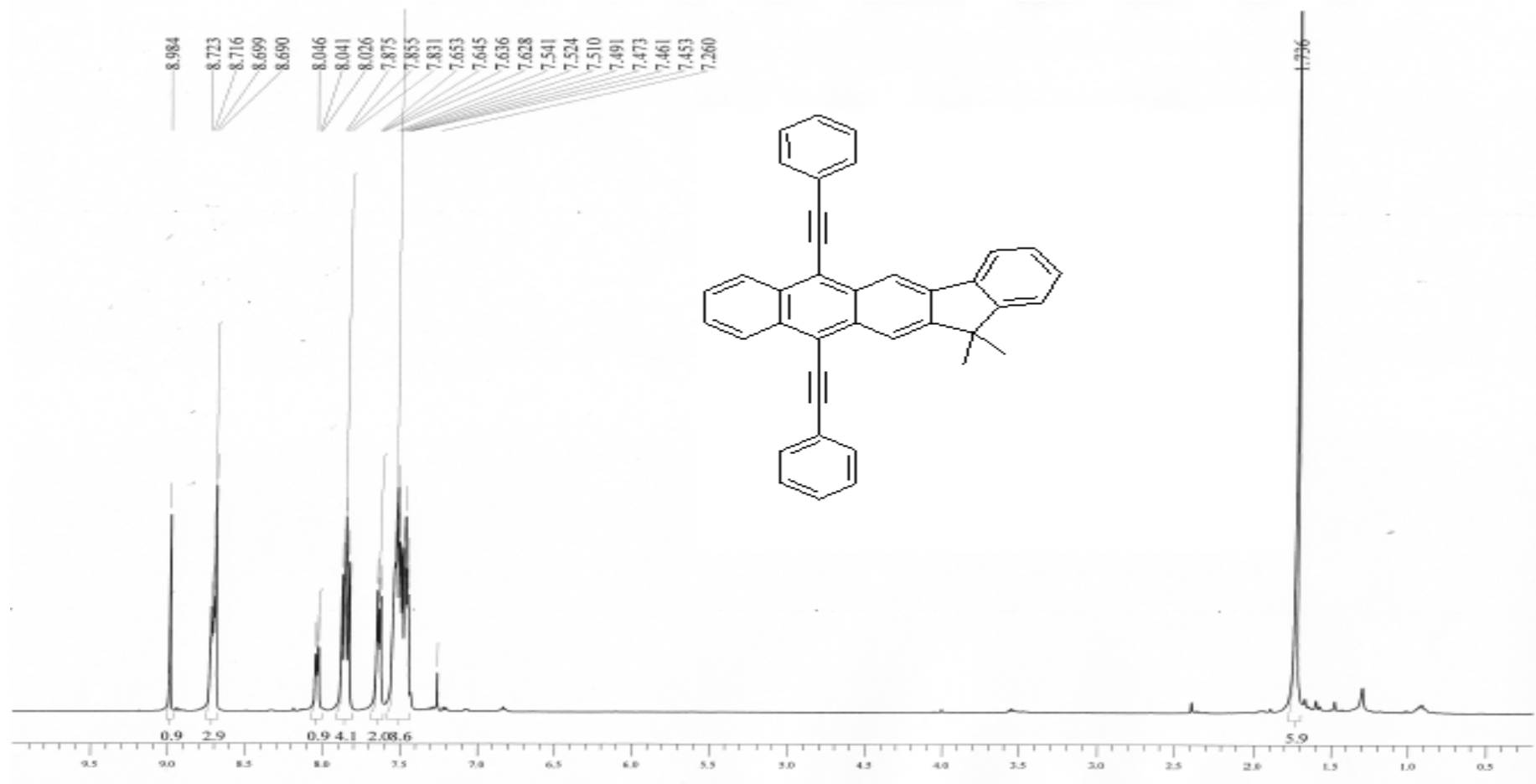
Şekil A.21 : Asen türevi **81A** ^{13}C -NMR spektrumu



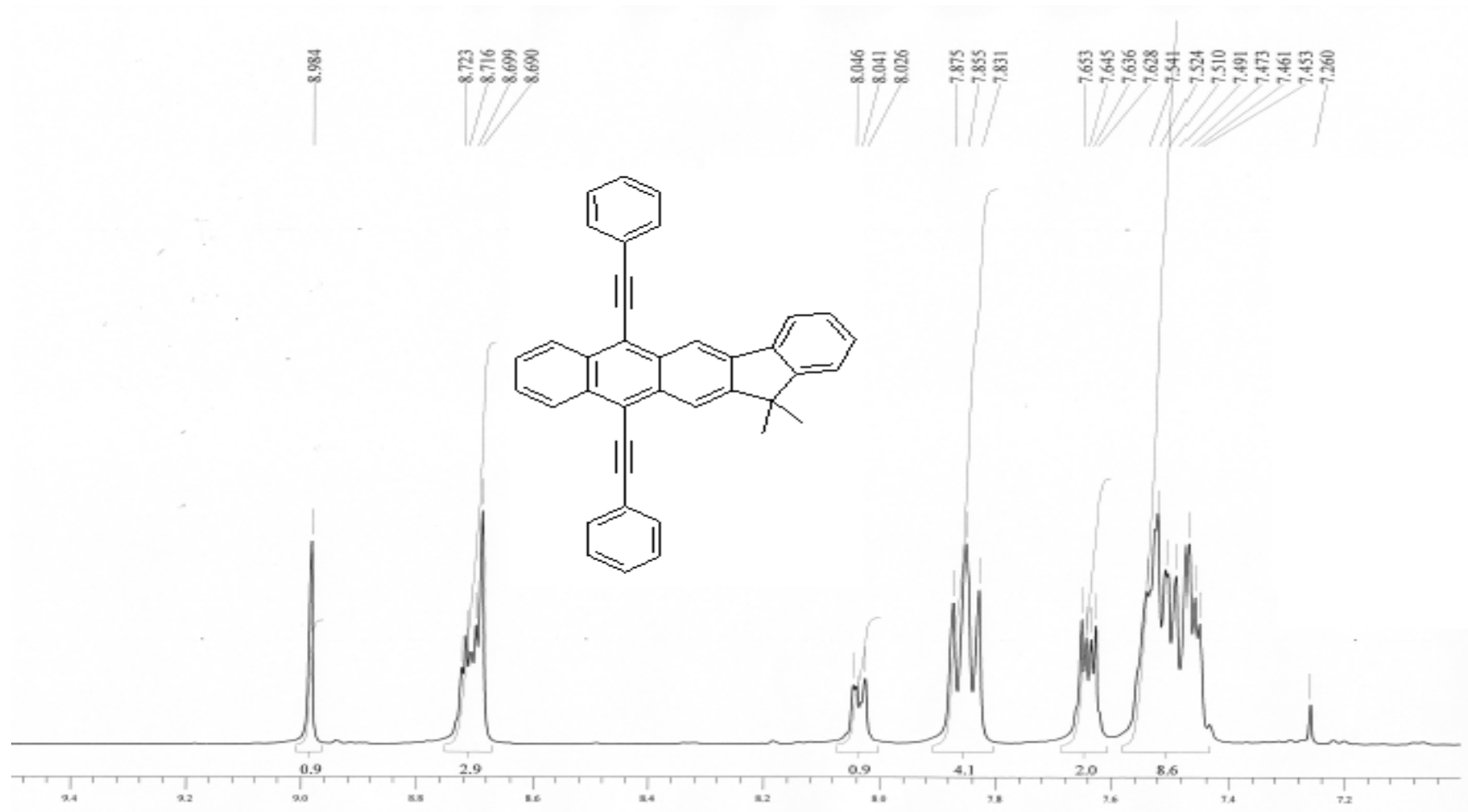
Şekil A.22 : Asen türevi **81A** 115-135 ppm arası ¹³C-NMR spektrumu



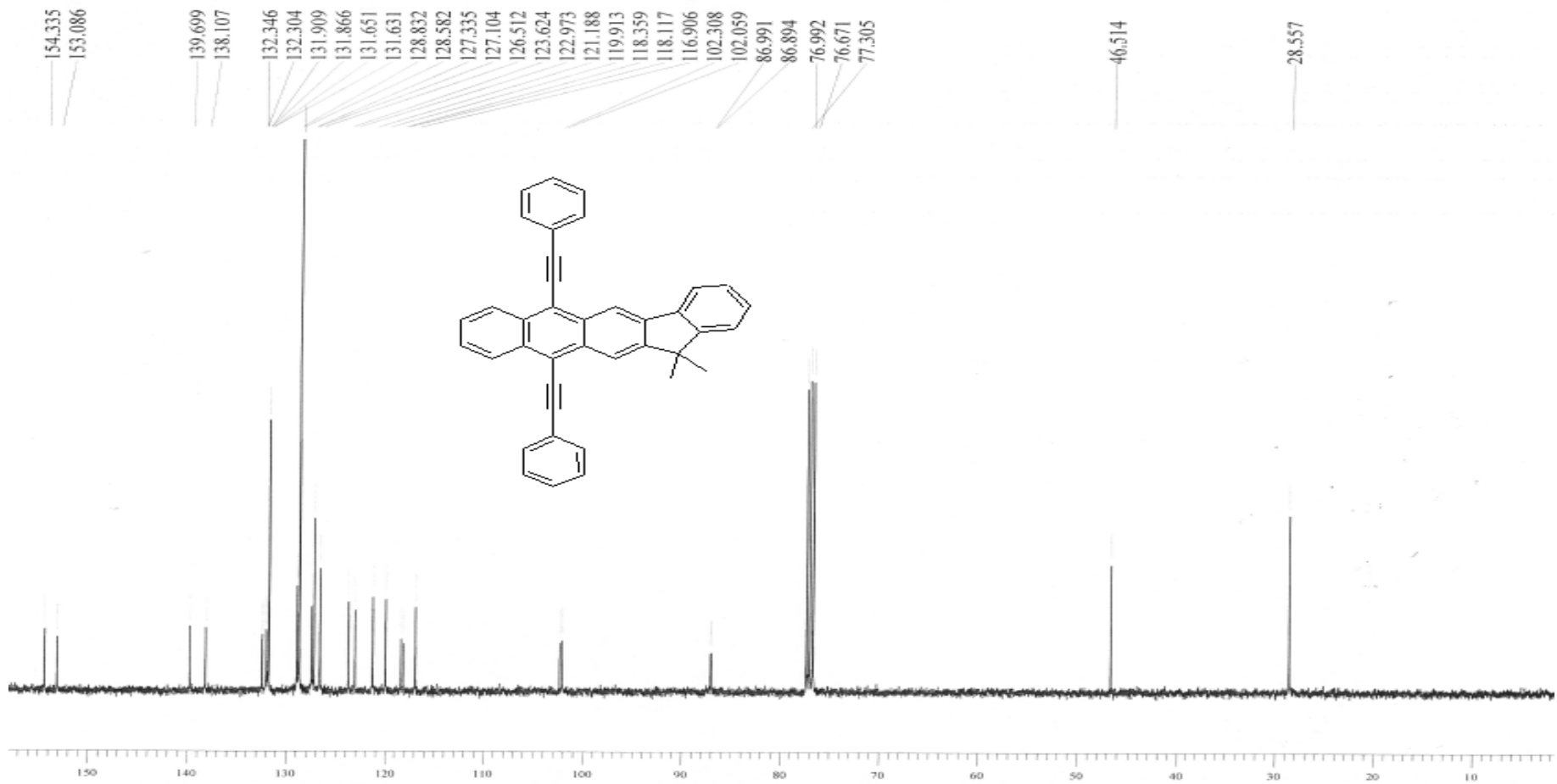
Şekil A.23 : Asen türevi **81A** DEPT spektrumu



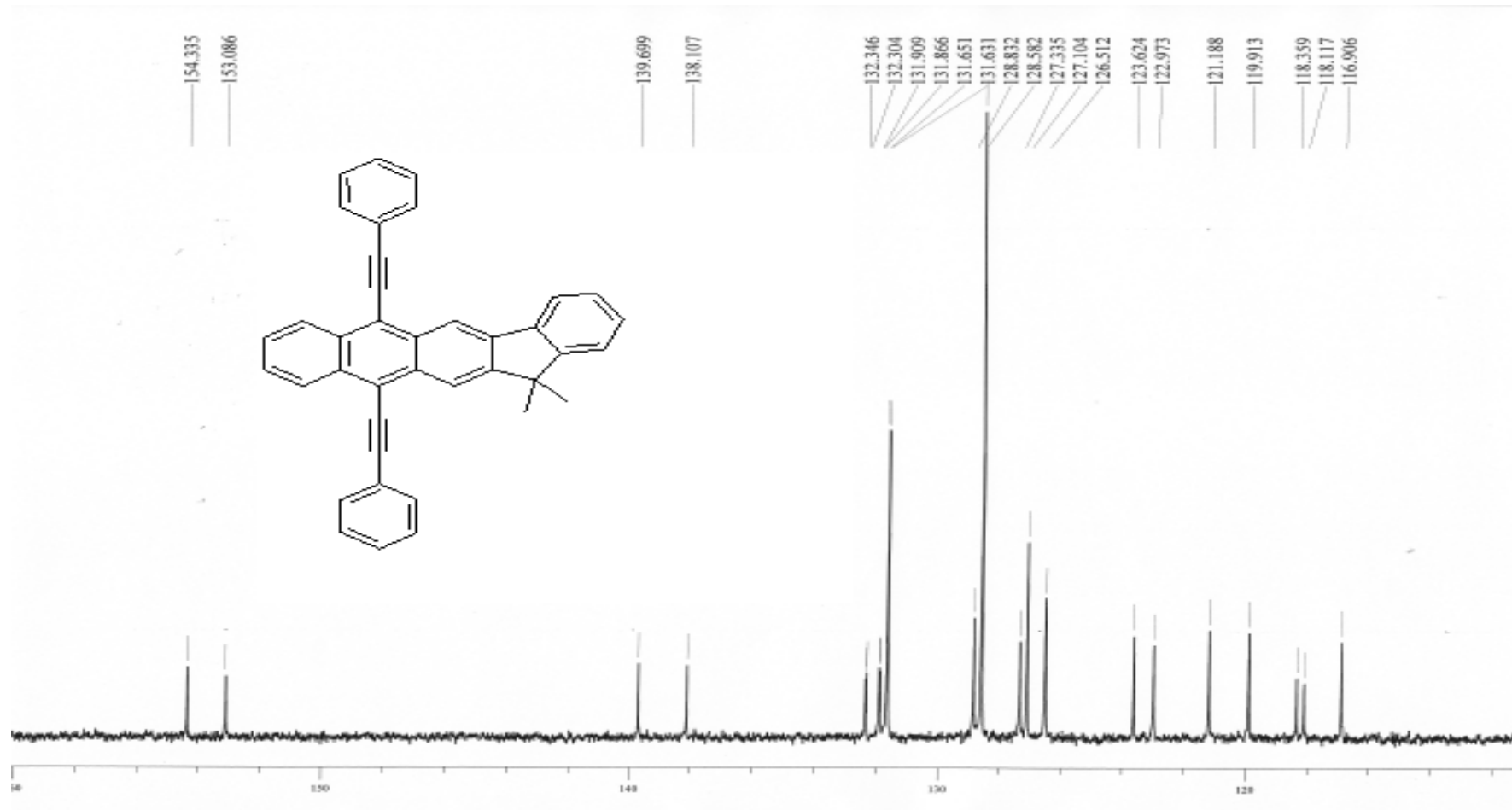
Şekil A.24 : Asen türevi **81B** ^1H -NMR spektrumu



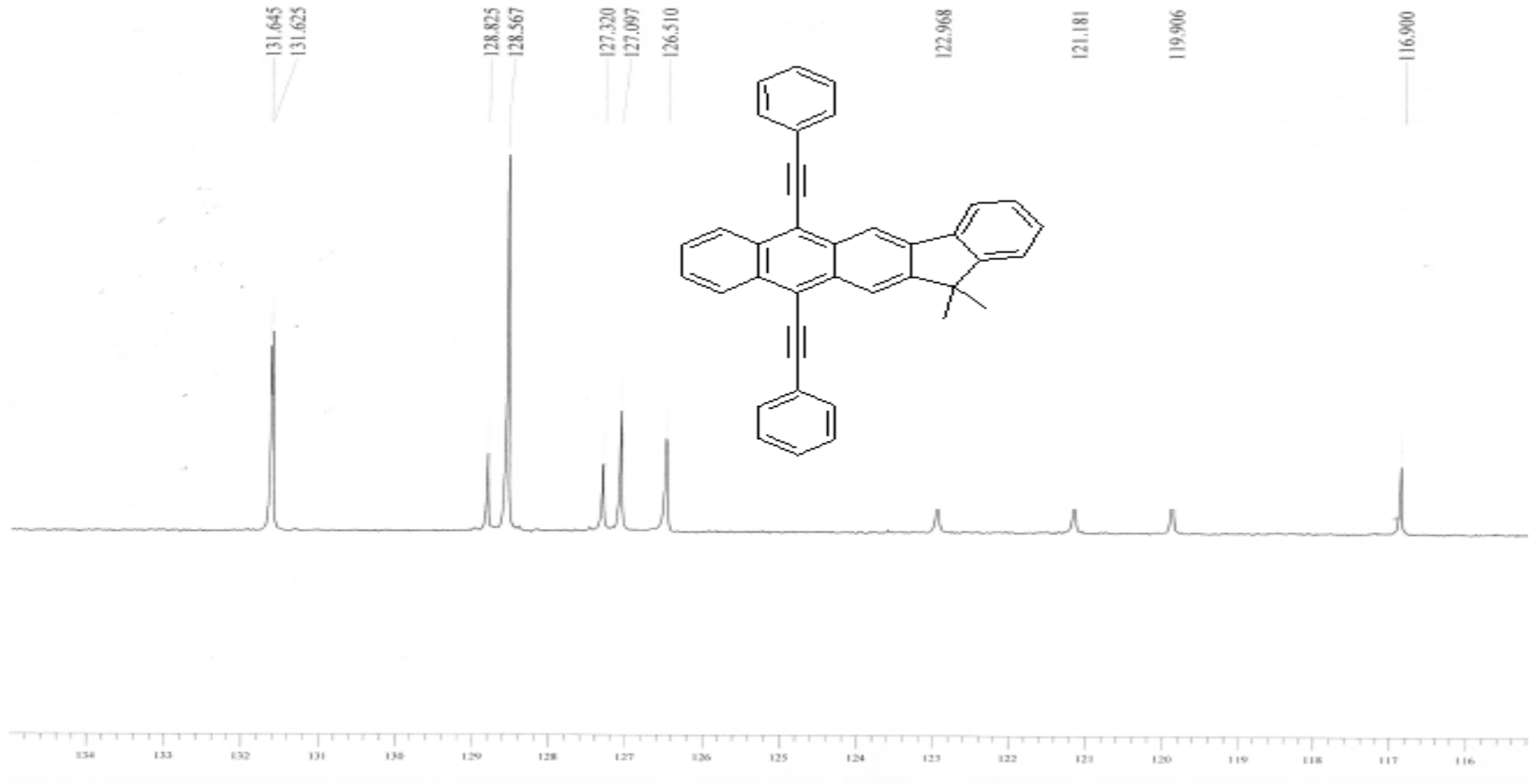
Şekil A.25 : Asen türevi **81B** 7.2-9.2 ppm arası $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



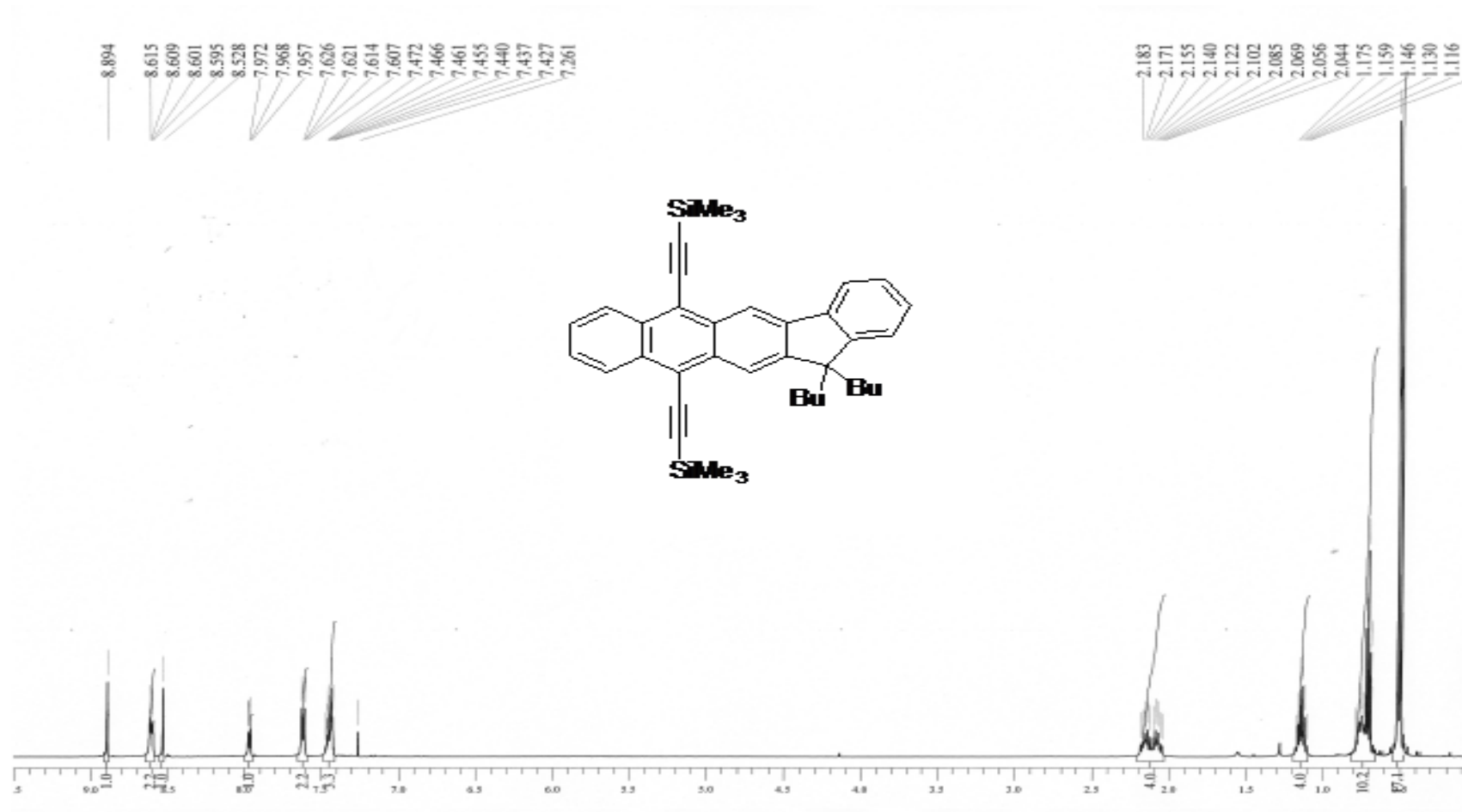
Şekil A.26 : Asen türevi **81B** ^{13}C -NMR spektrumu



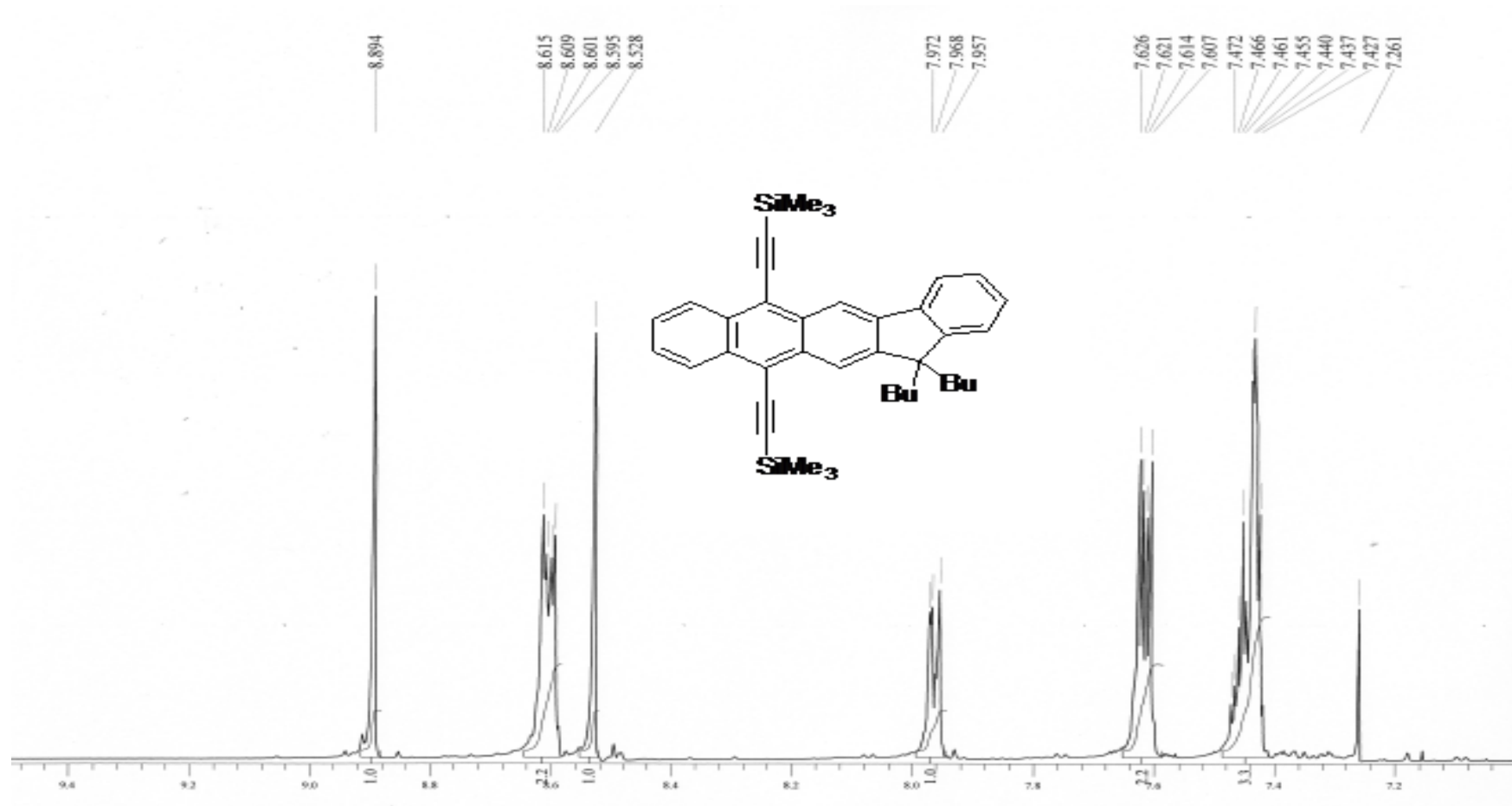
Şekil A.27 : Asen türevi **81B** 115-155 ppm arası ^{13}C -NMR spektrumu



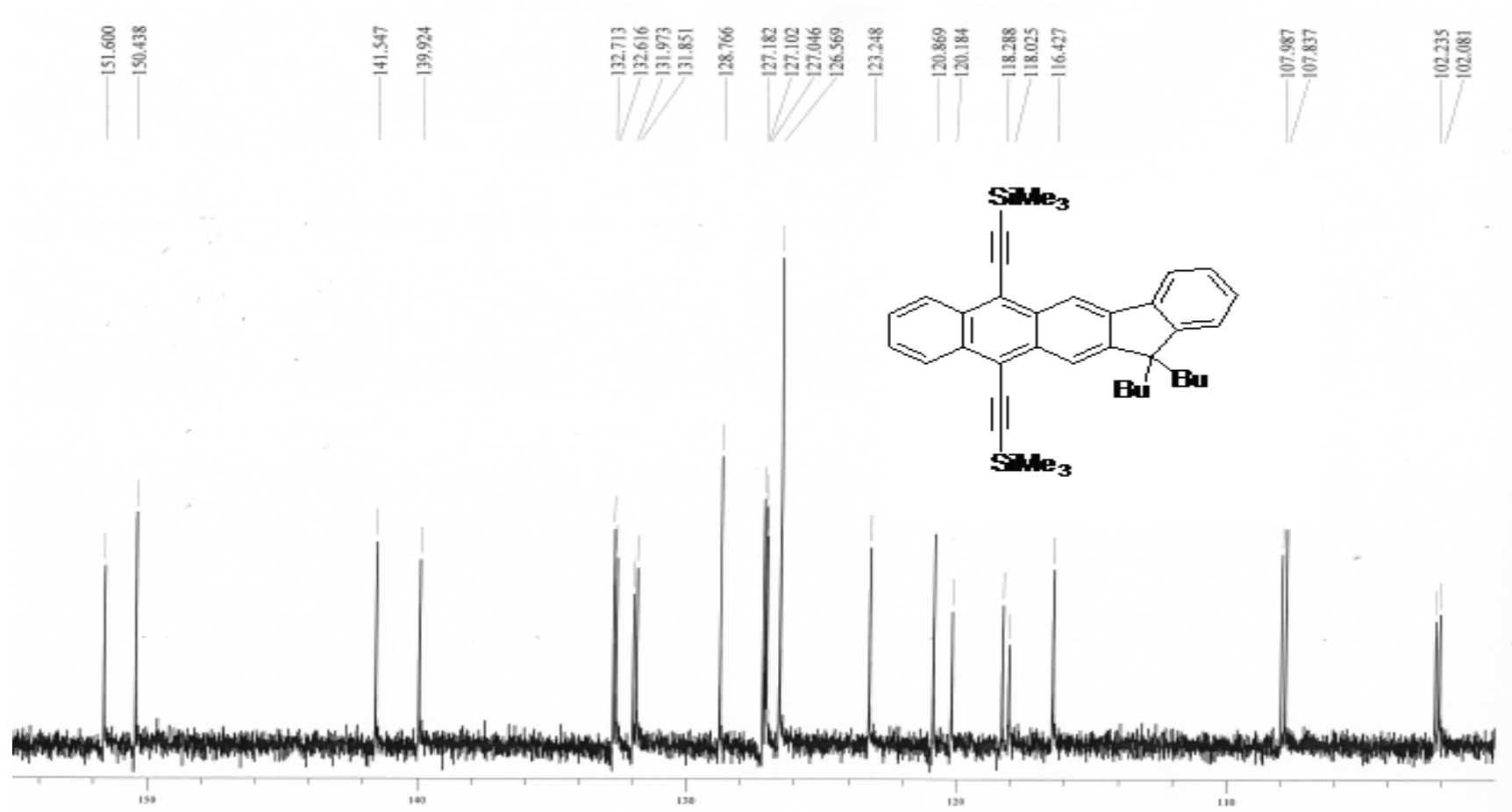
Şekil A.28 : Asen türevi **81B** DEPT spektrumu



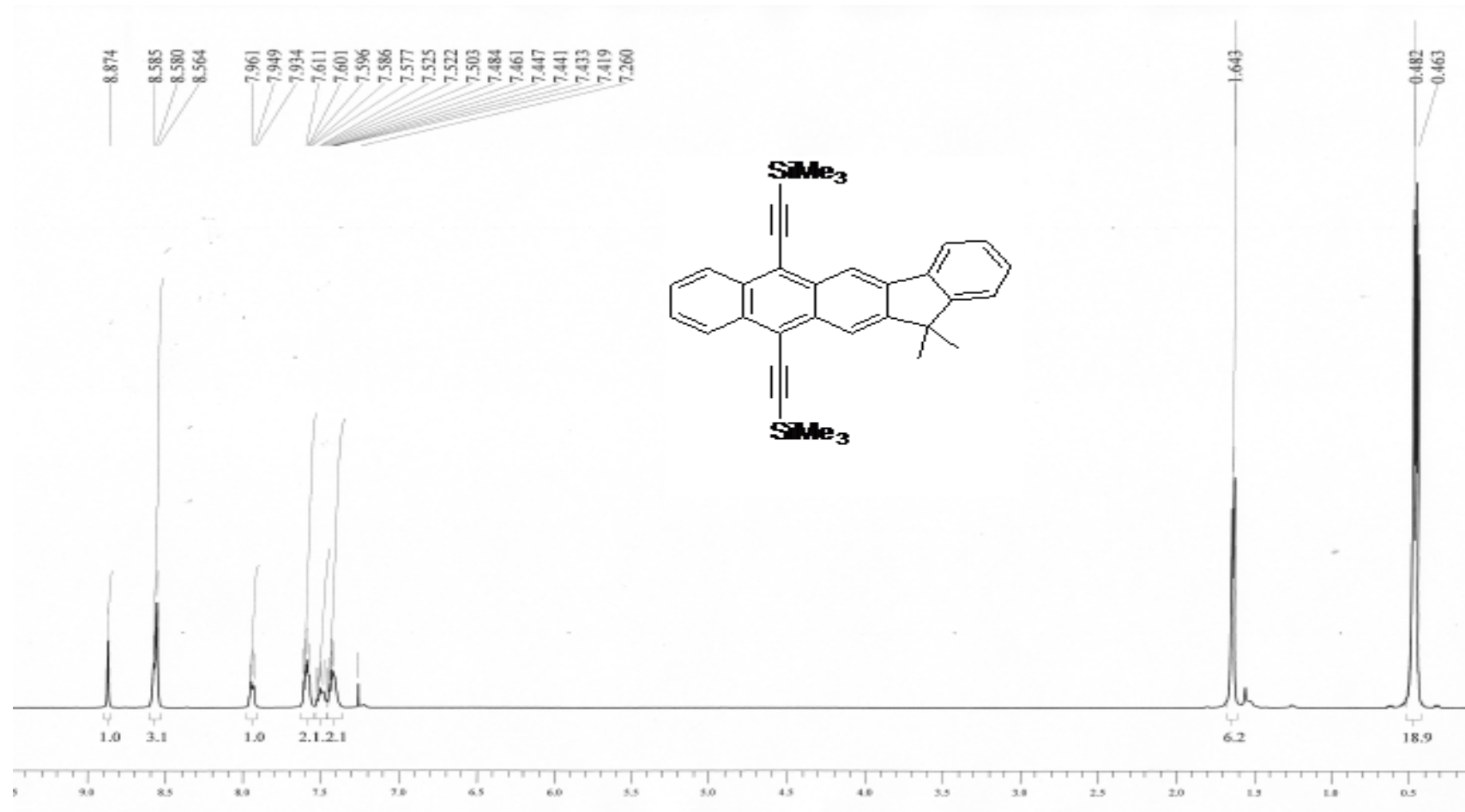
Şekil A.29 : Asen türevi 85A ¹H-NMR spektrumu



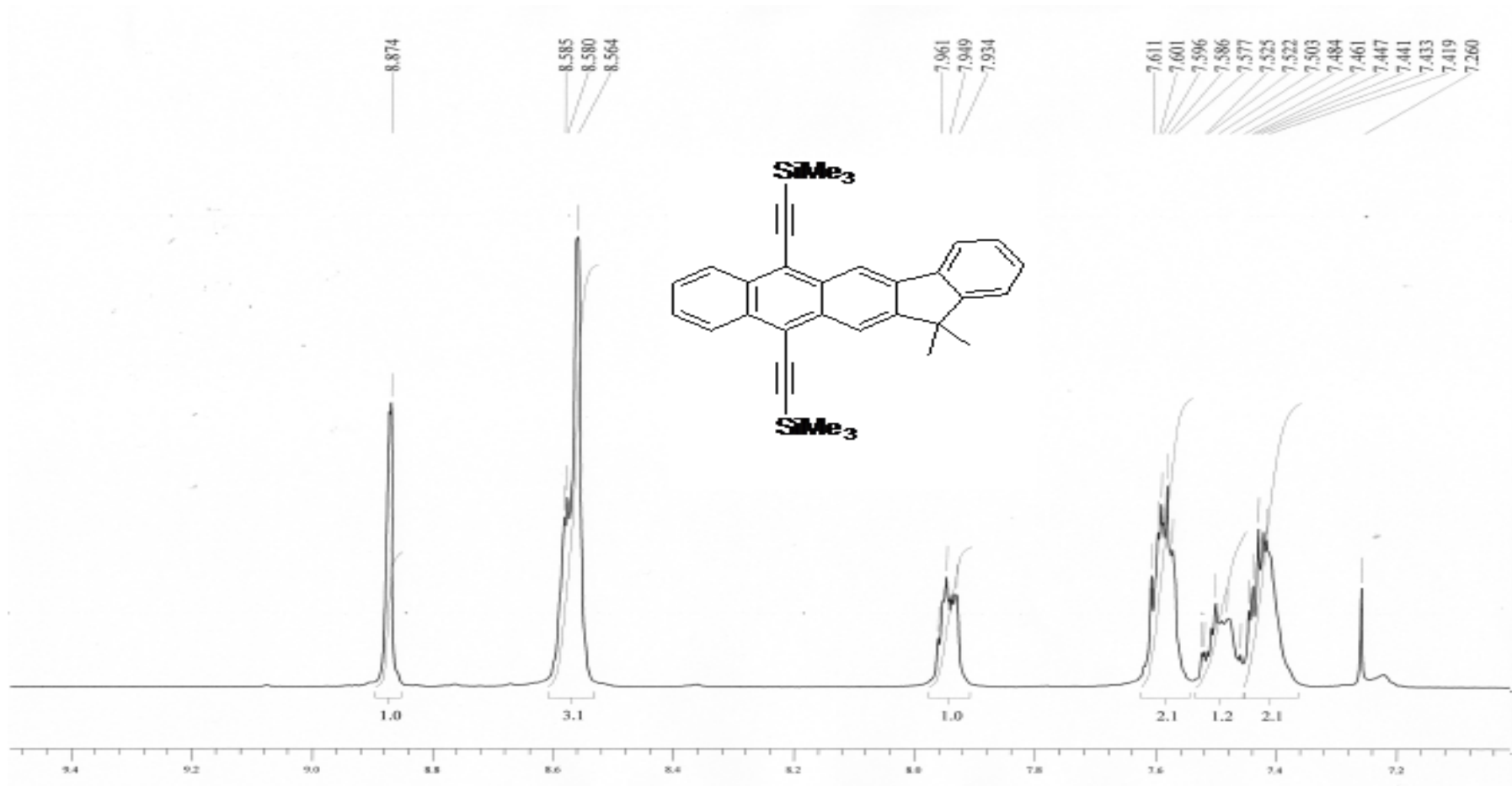
Şekil A.30 : Asen türevi **85A** 7.2-9 ppm arası ¹H-NMR spektrumu



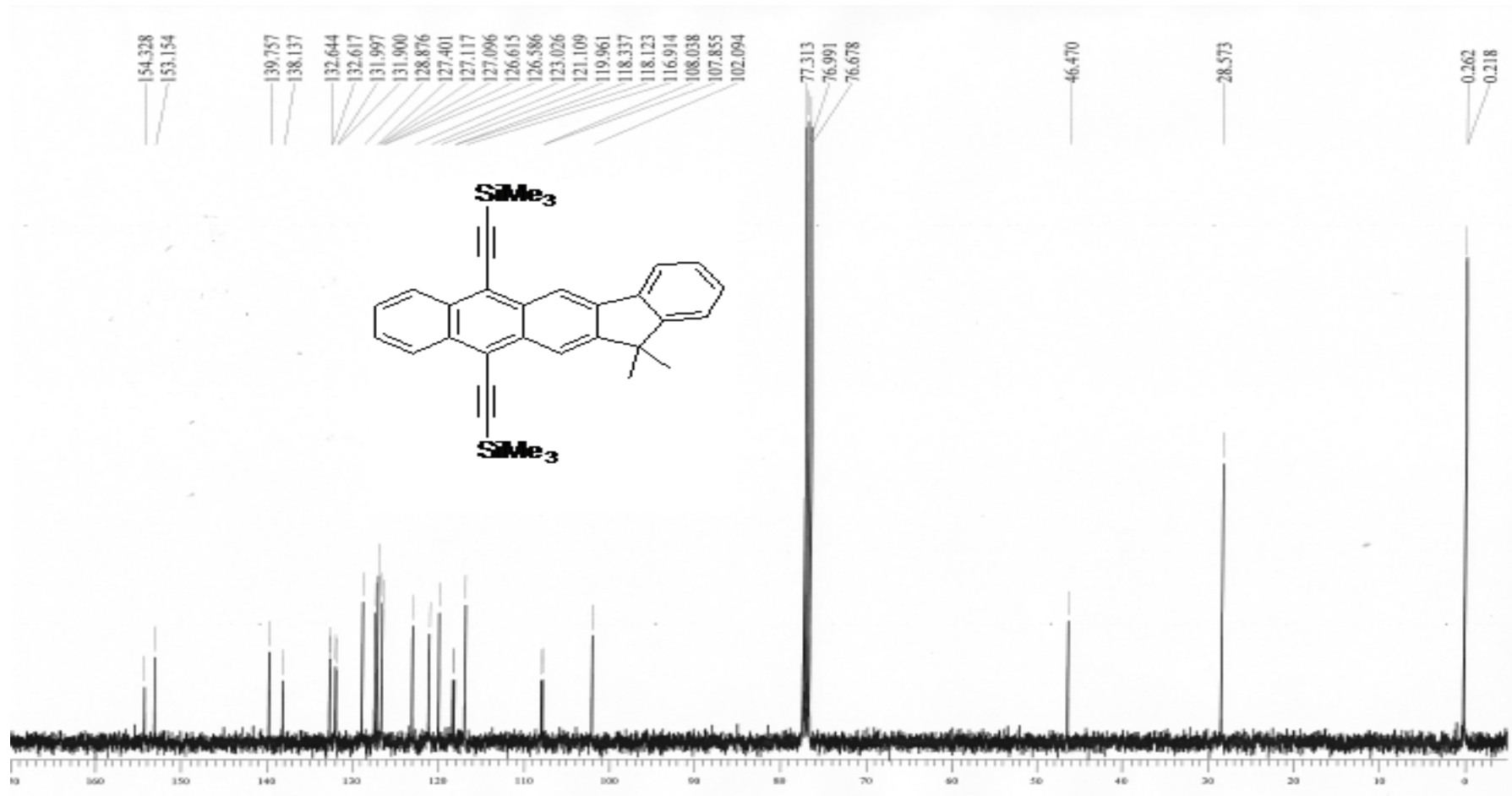
Şekil A.32 : Asen türevi 85A 100-155 ppm arası ¹³C-NMR spektrumu



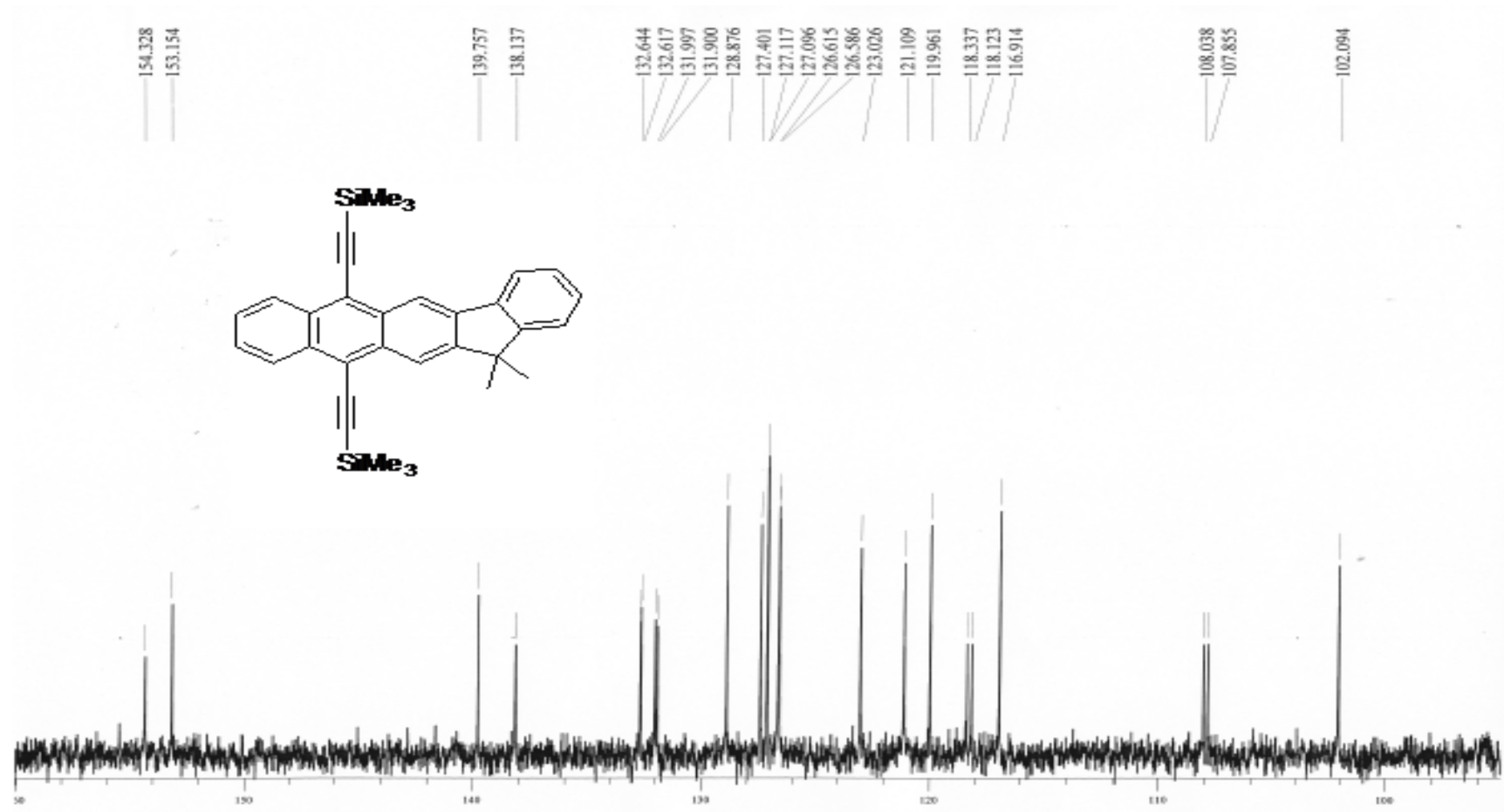
Şekil A.33 : Asen türevi **85B** ^1H -NMR spektrumu



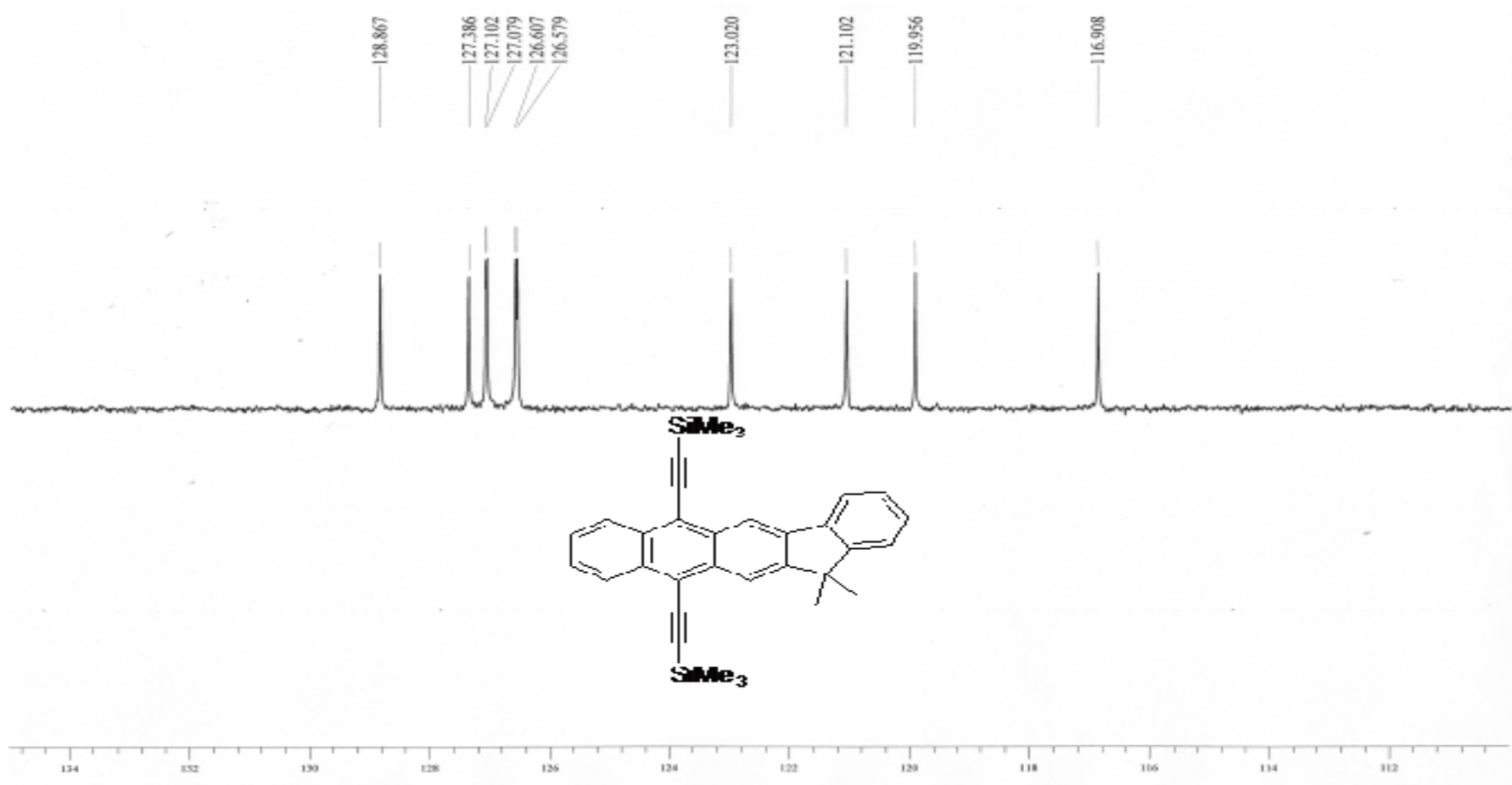
Şekil A.34 : Asen türevi **85B** 7.2-9 ppm arası ¹H-NMR spektrumu



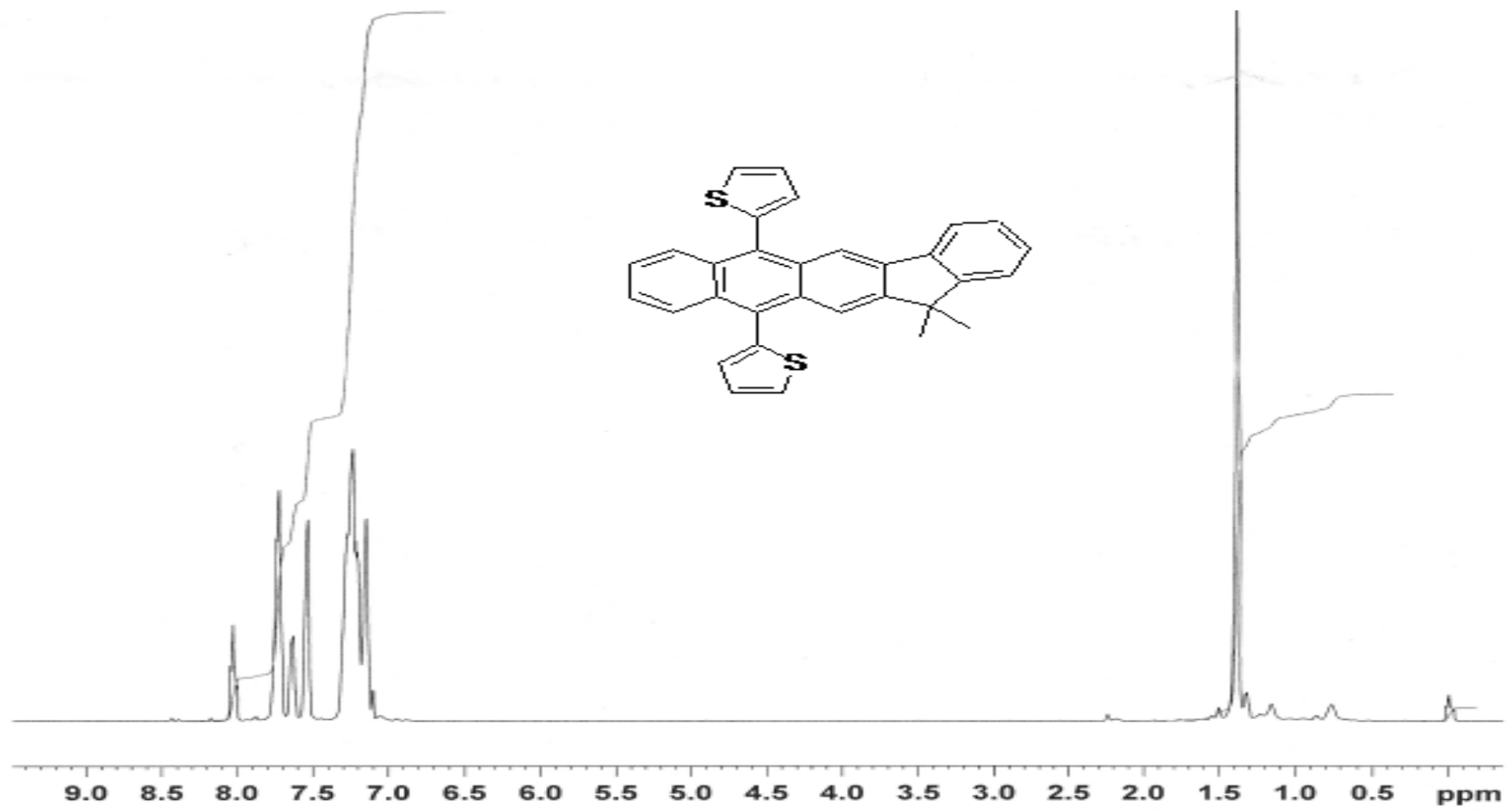
Şekil A.35 : Asen türevi **85B** ^{13}C -NMR spektrumu



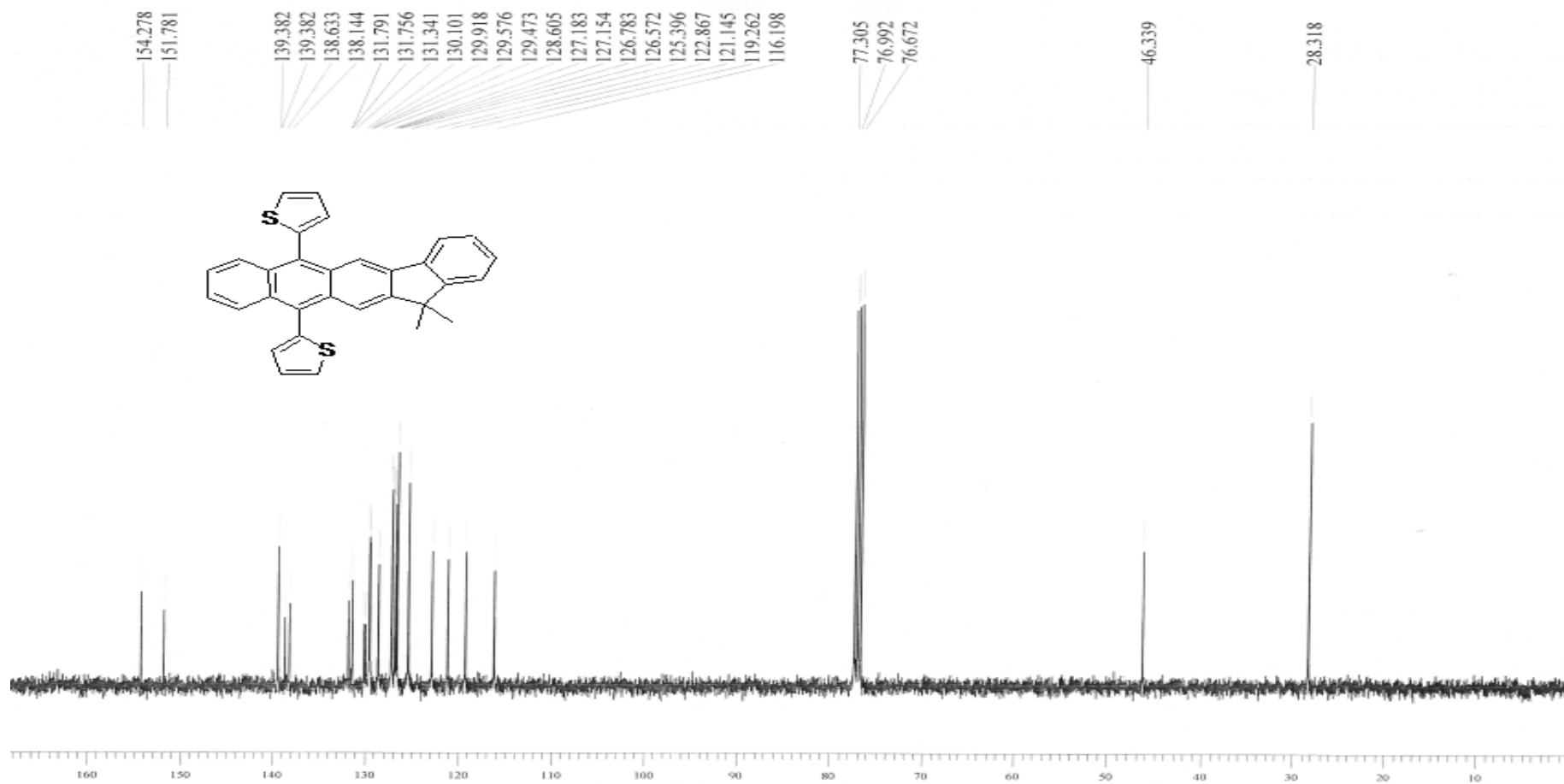
Şekil A.36 : Asen türevi **85B** 100-155 ppm arası ¹³C-NMR spektrumu



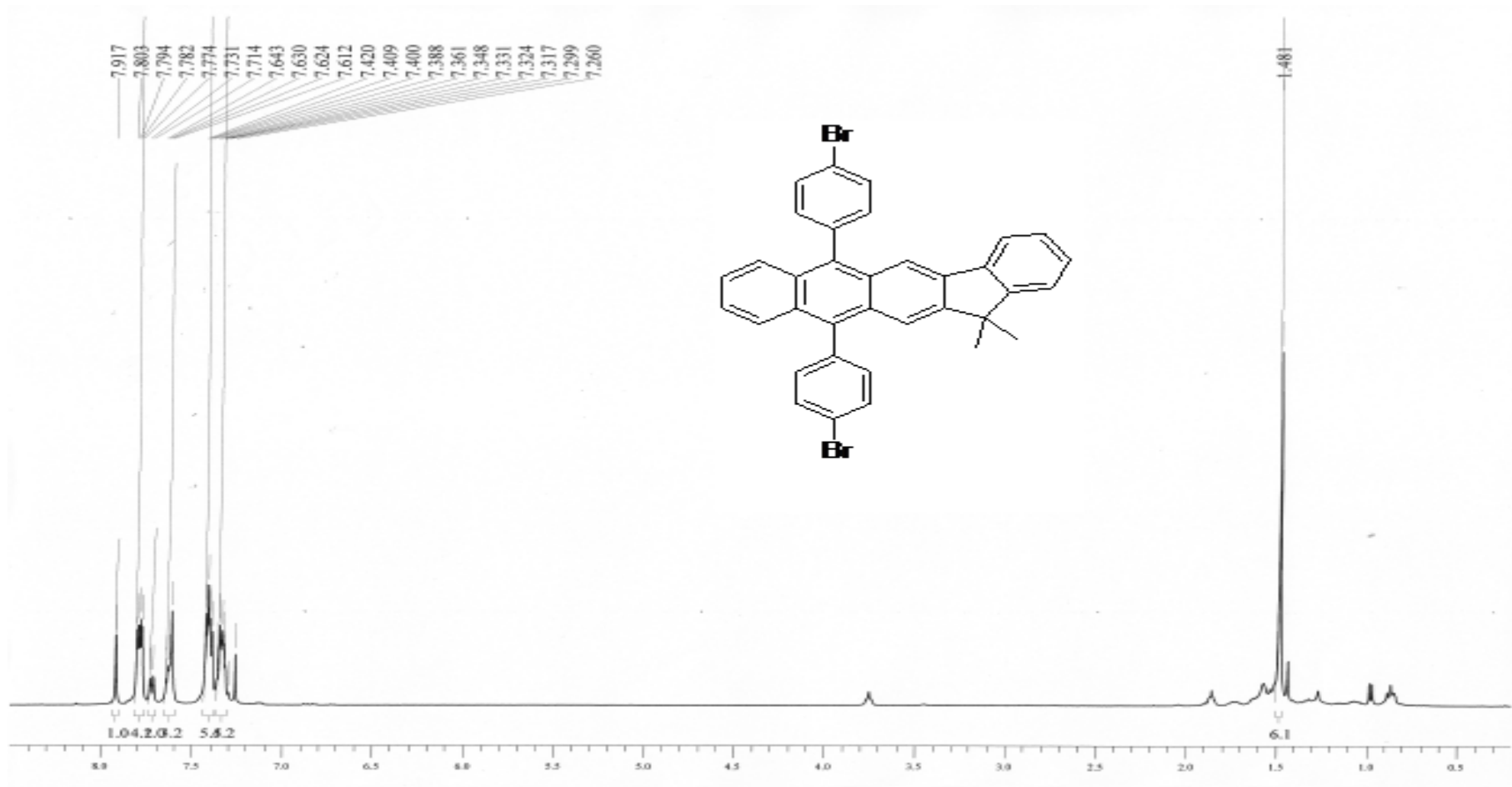
Şekil A.37 : Asen türevi **85B** DEPT spektrumu



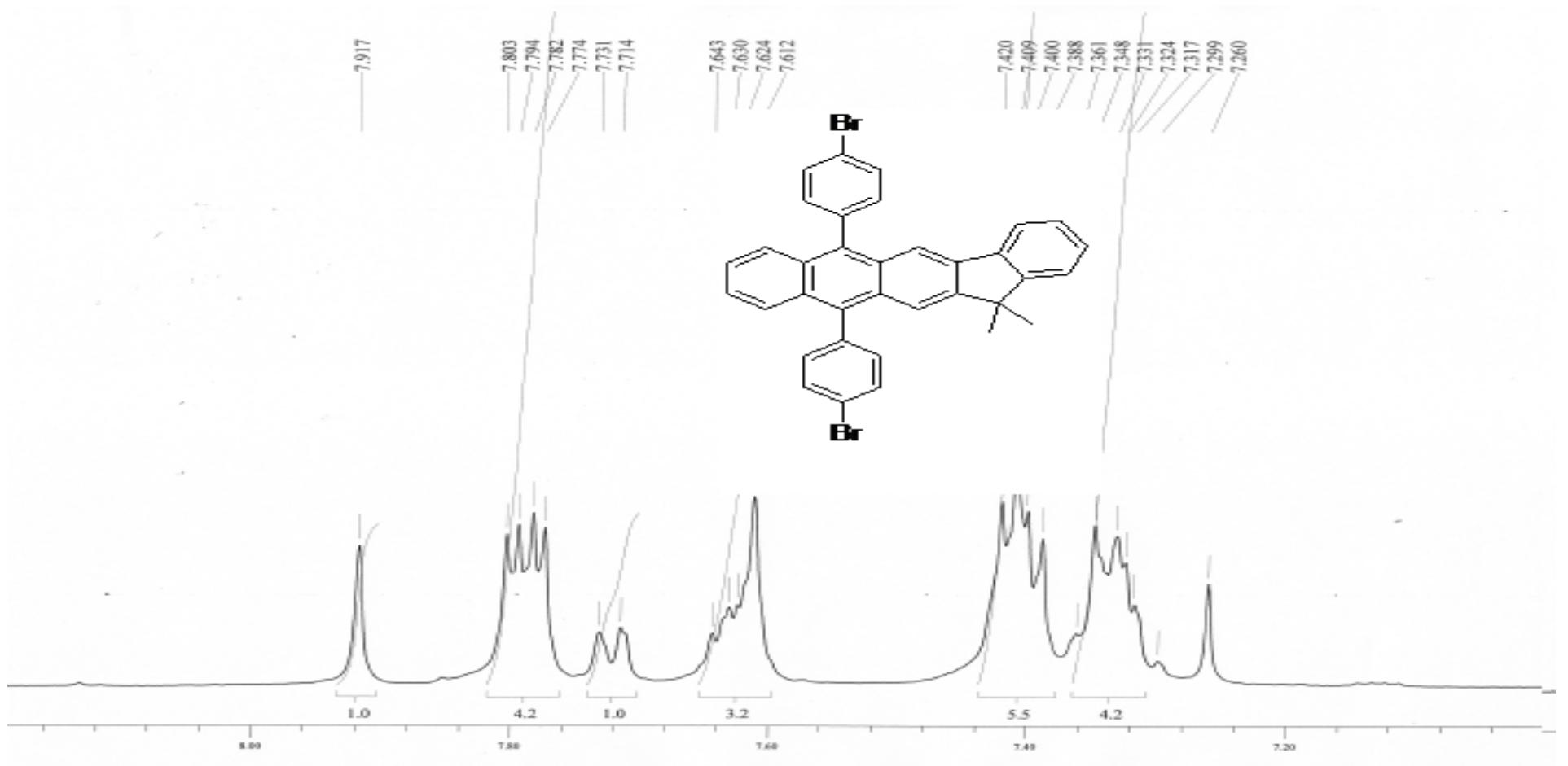
Şekil A.38 : Asen türevi 89 ^1H -NMR spektrumu



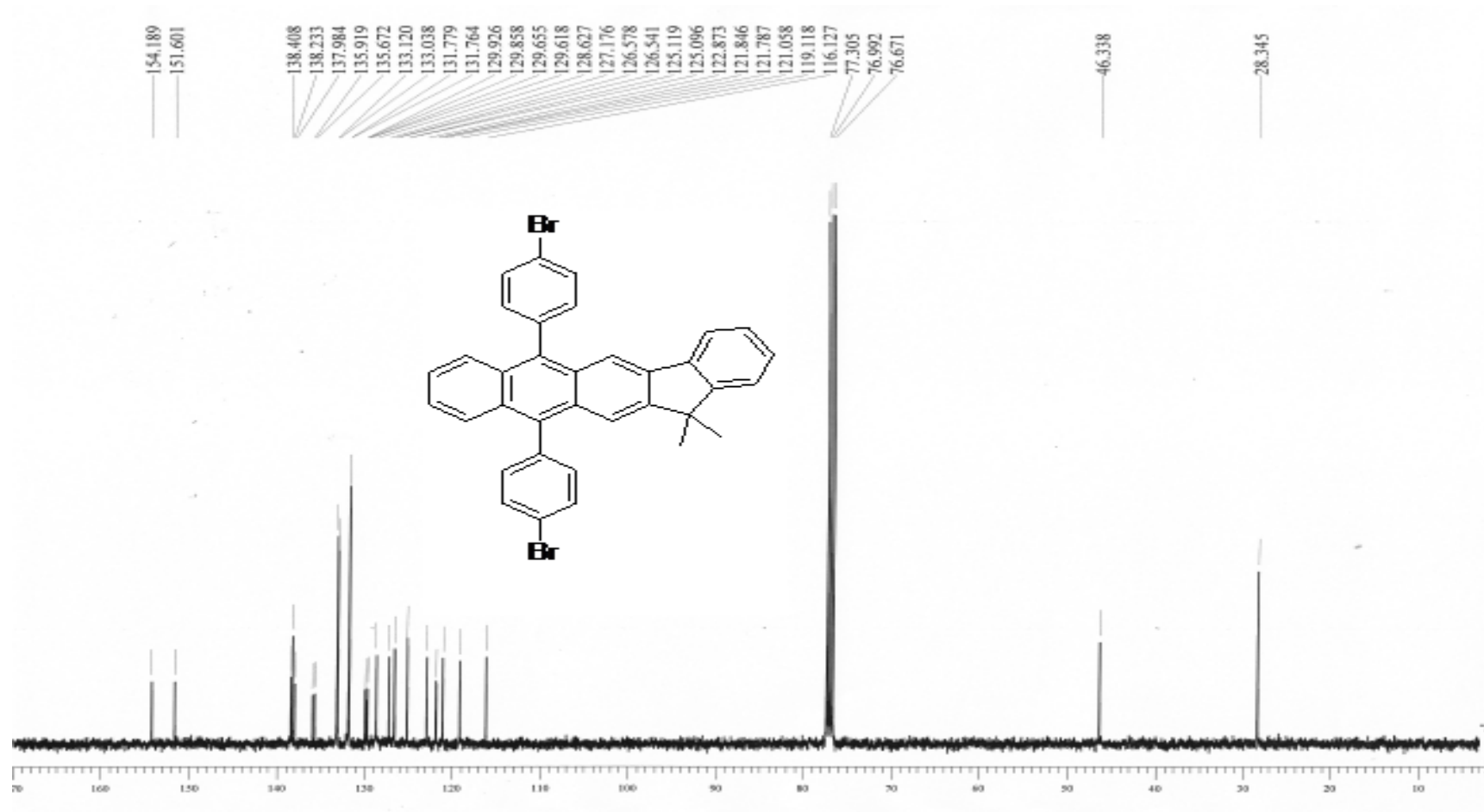
Şekil A.59 : Asen türevi 89 ^{13}C -NMR spektrumu



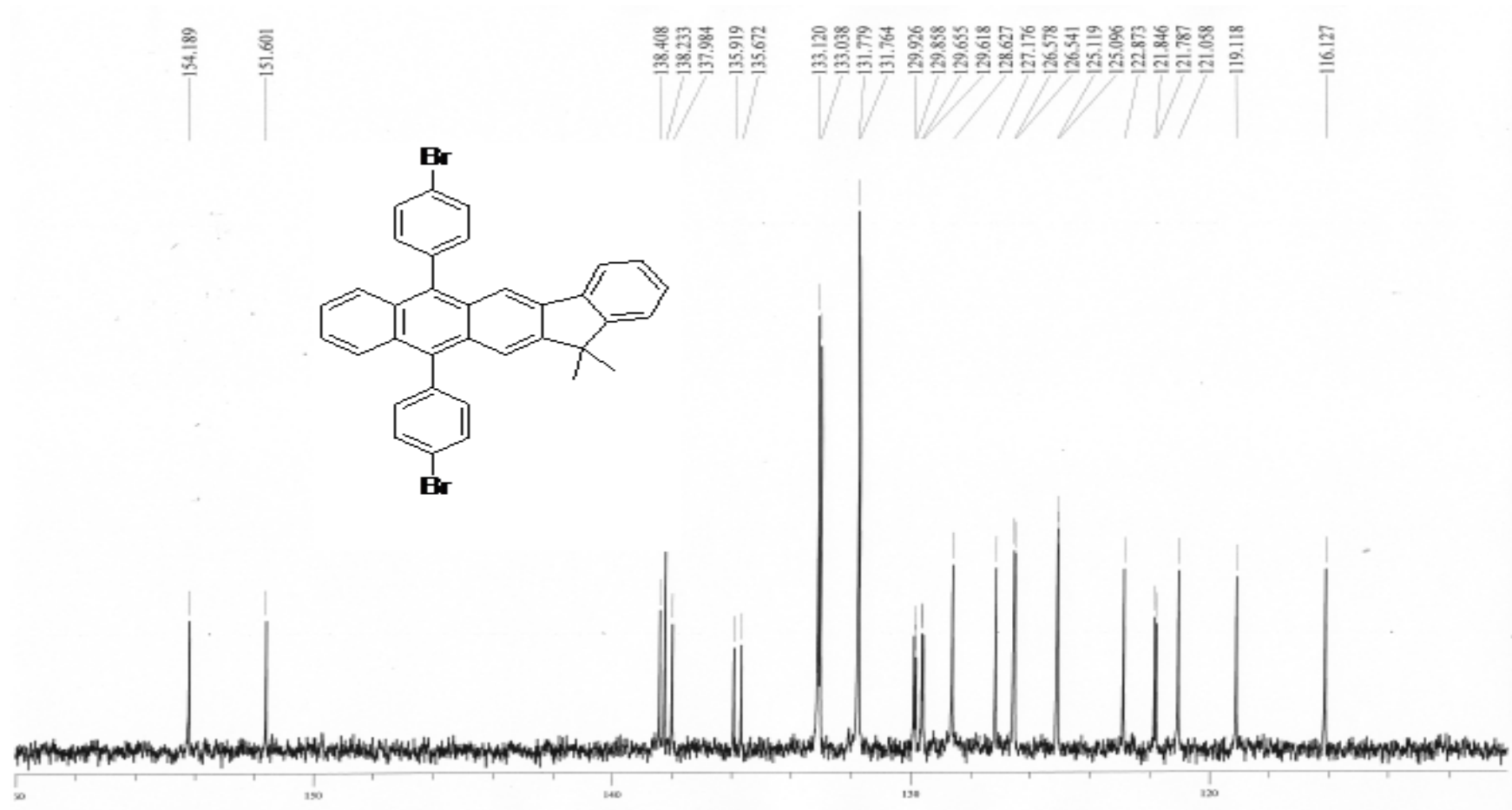
Şekil A.40 : Asen türevi 93 ^1H -NMR spektrumu



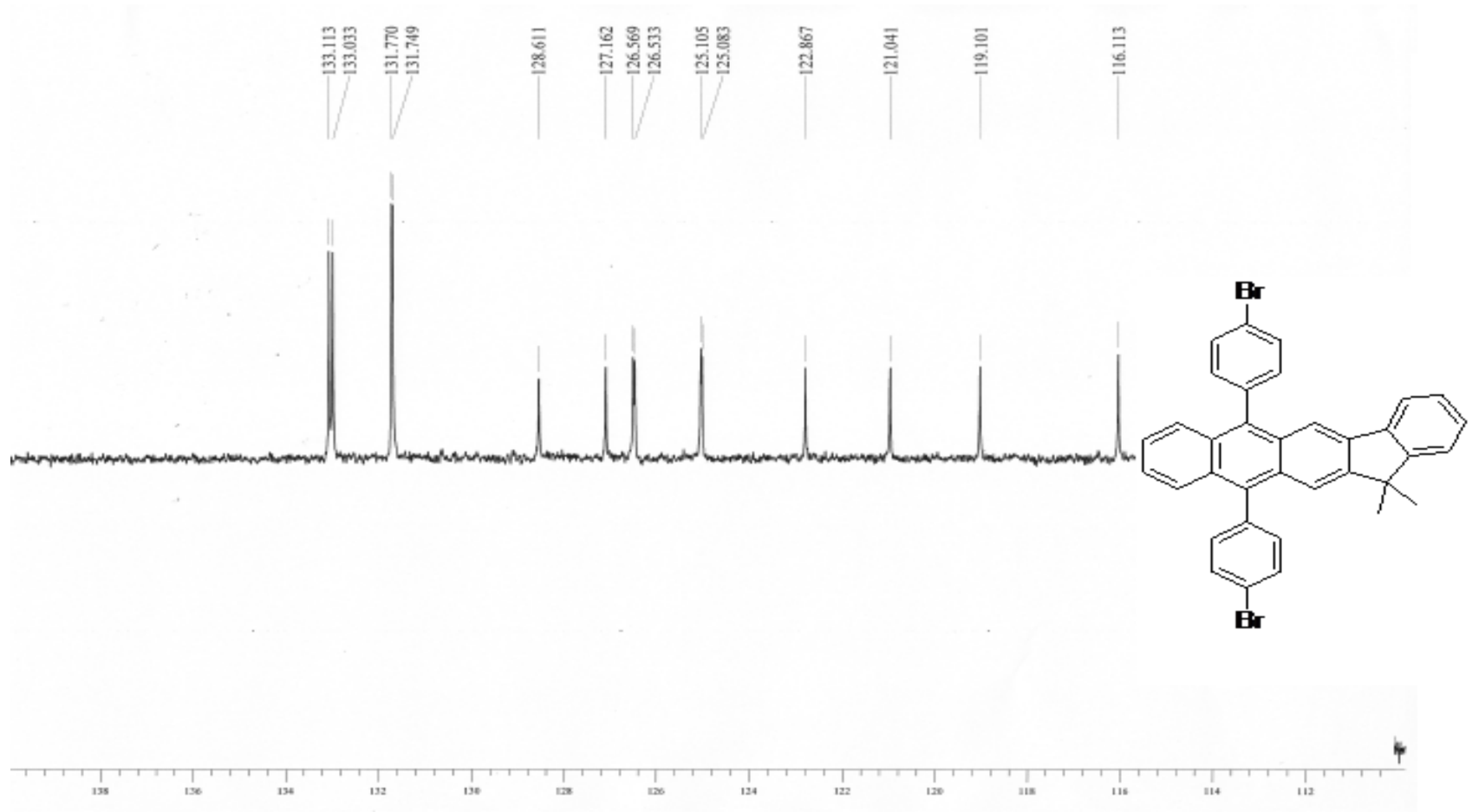
Şekil A.41 : Asen türevi **93** 7.2-8 ppm arası $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



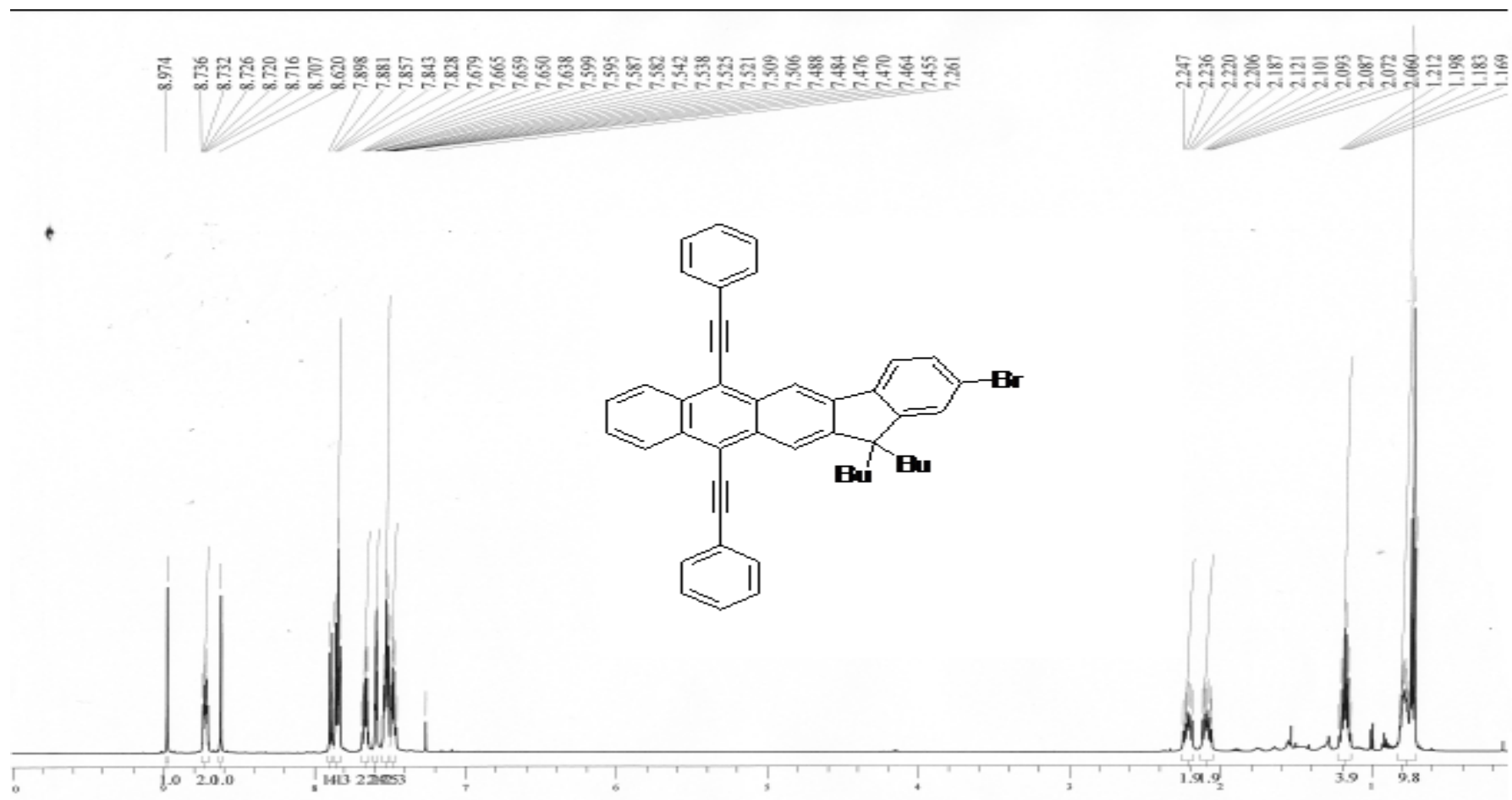
Şekil A.42 : Asen türevi 93 ^{13}C -NMR spektrumu



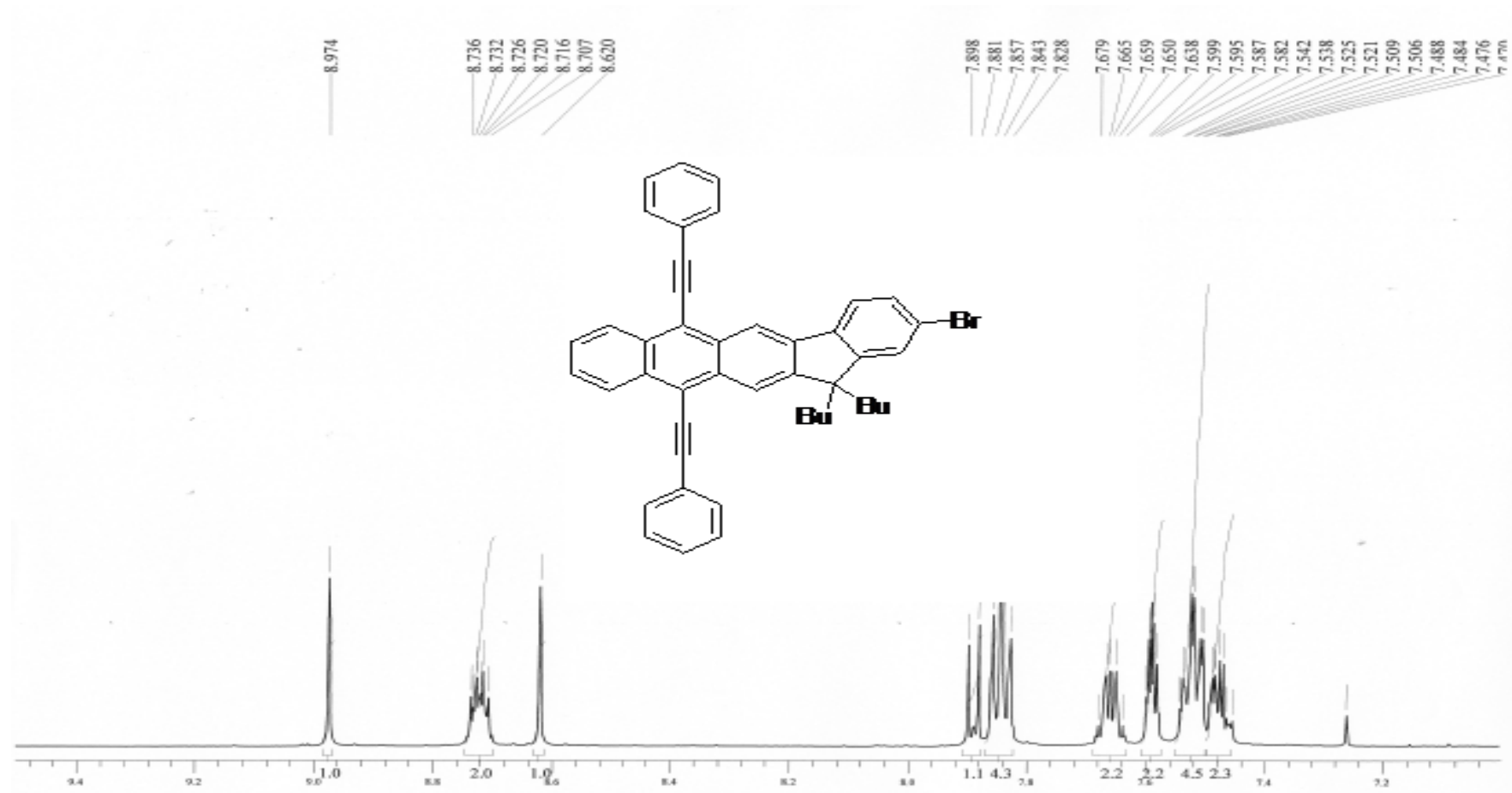
Şekil A.43 : Asen türevi **93** 115-155 ppm arası ^{13}C -NMR spektrumu



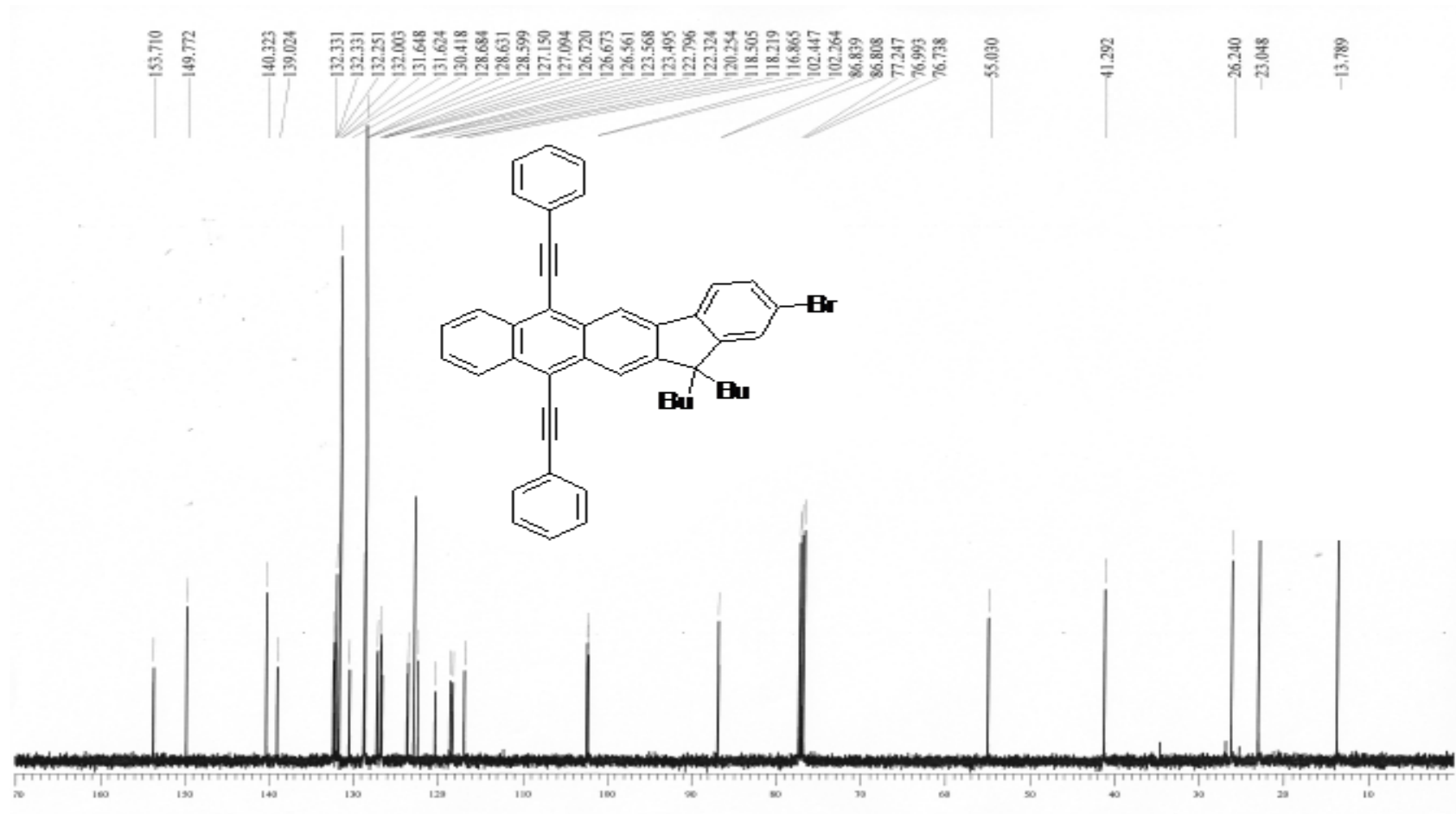
Şekil A.44 : Asen türevi 93 DEPT spektrumu



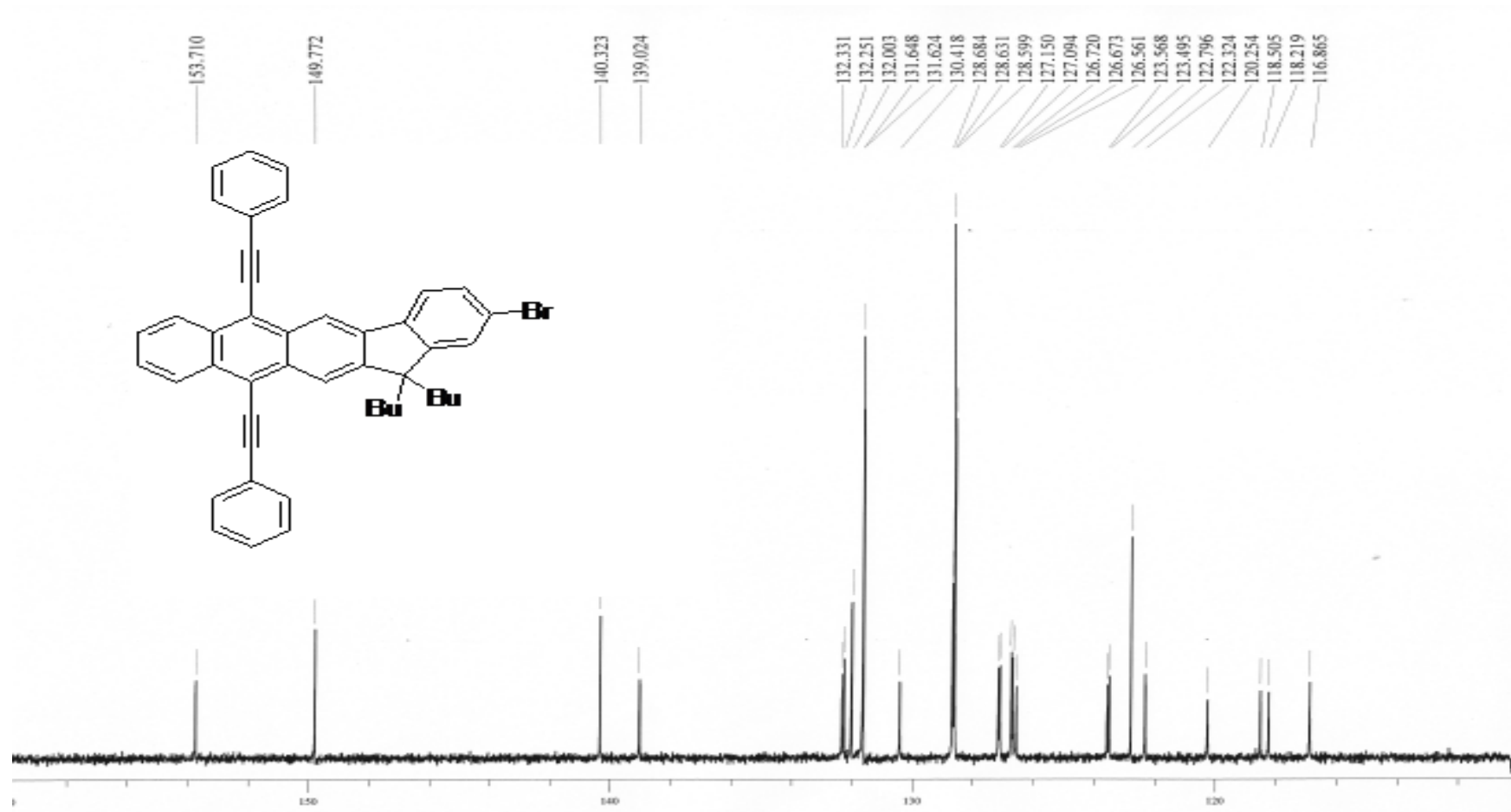
Şekil A.45 : Asen türevi **95A** ^1H -NMR spektrumu



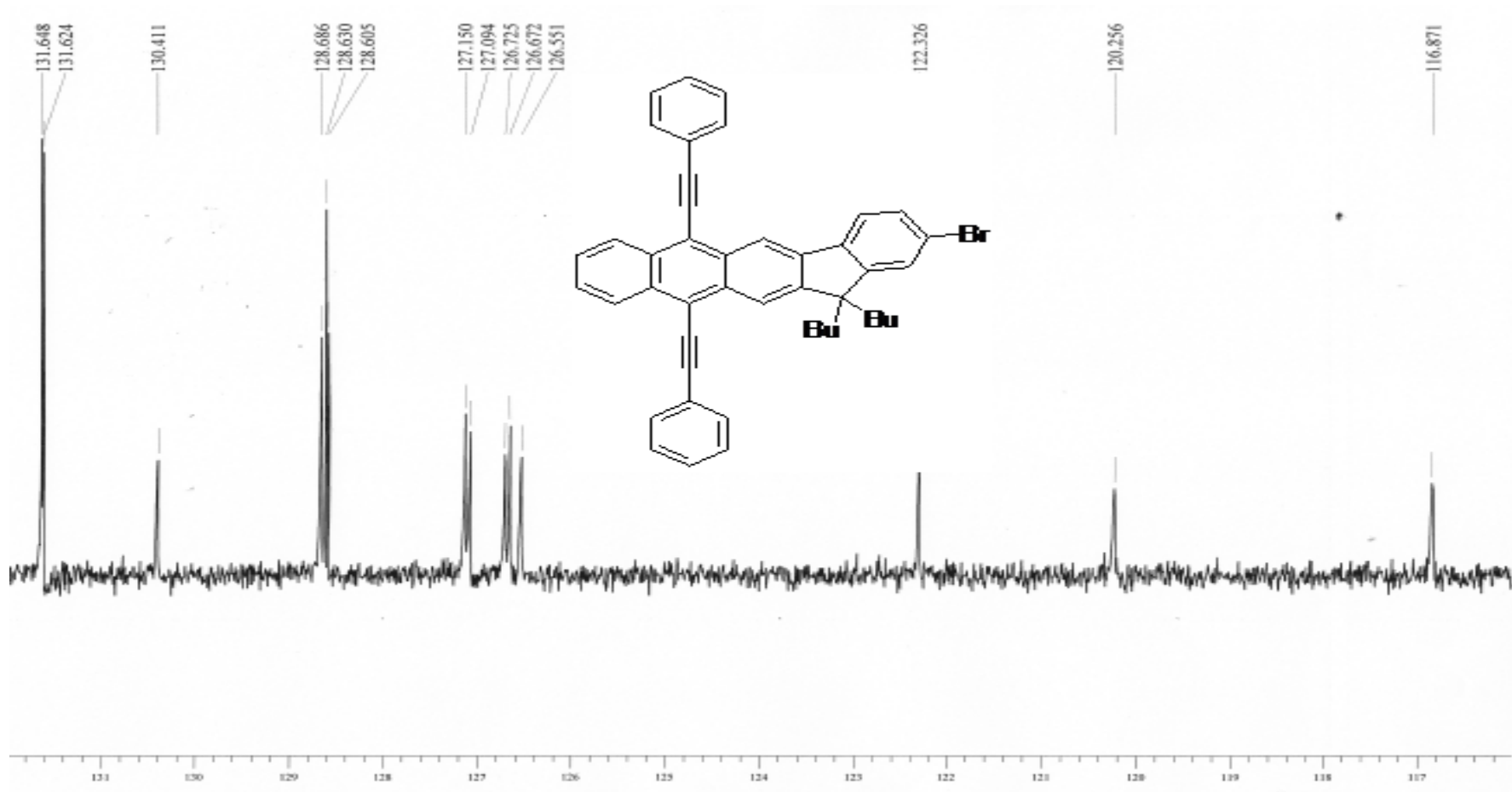
Şekil A.46 : Asen türevi **95A** 7.2-9 ppm arası ^1H -NMR spektrumu



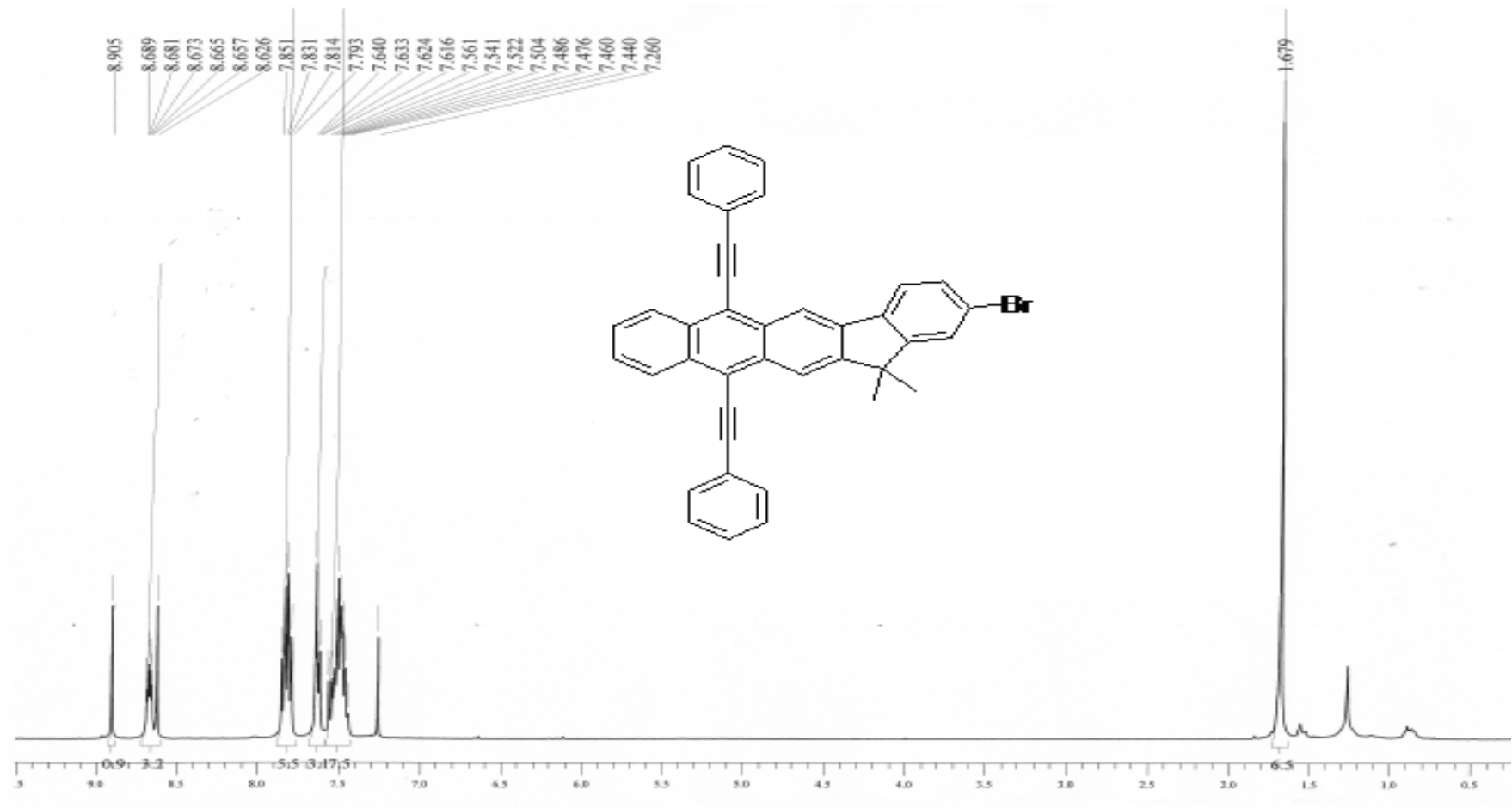
Şekil A.47 : Asen türevi **95A** ¹³C-NMR spektrumu



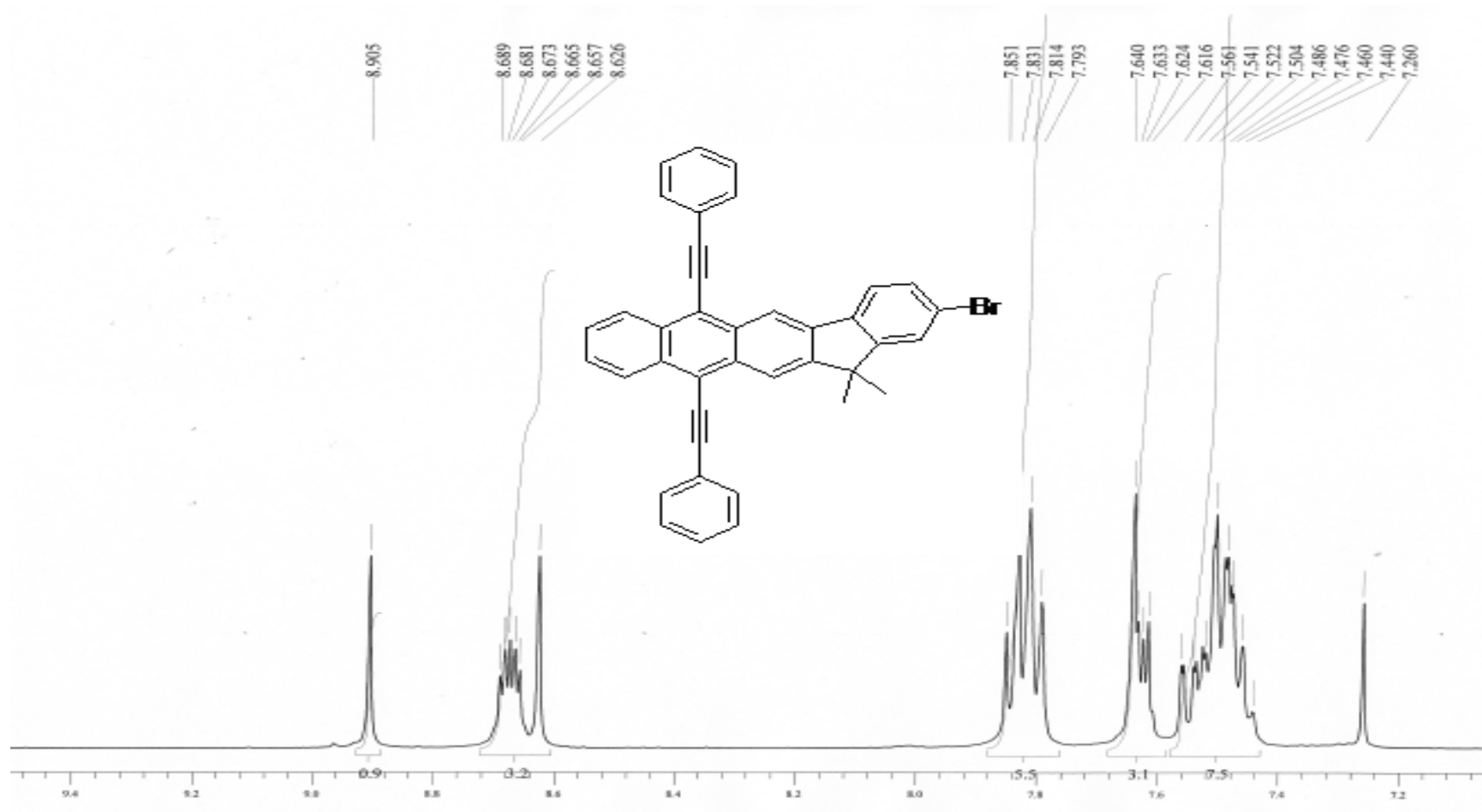
Şekil A.48 : Asen türevi **95A** 115-155 ppm arası ^{13}C -NMR spektrumu



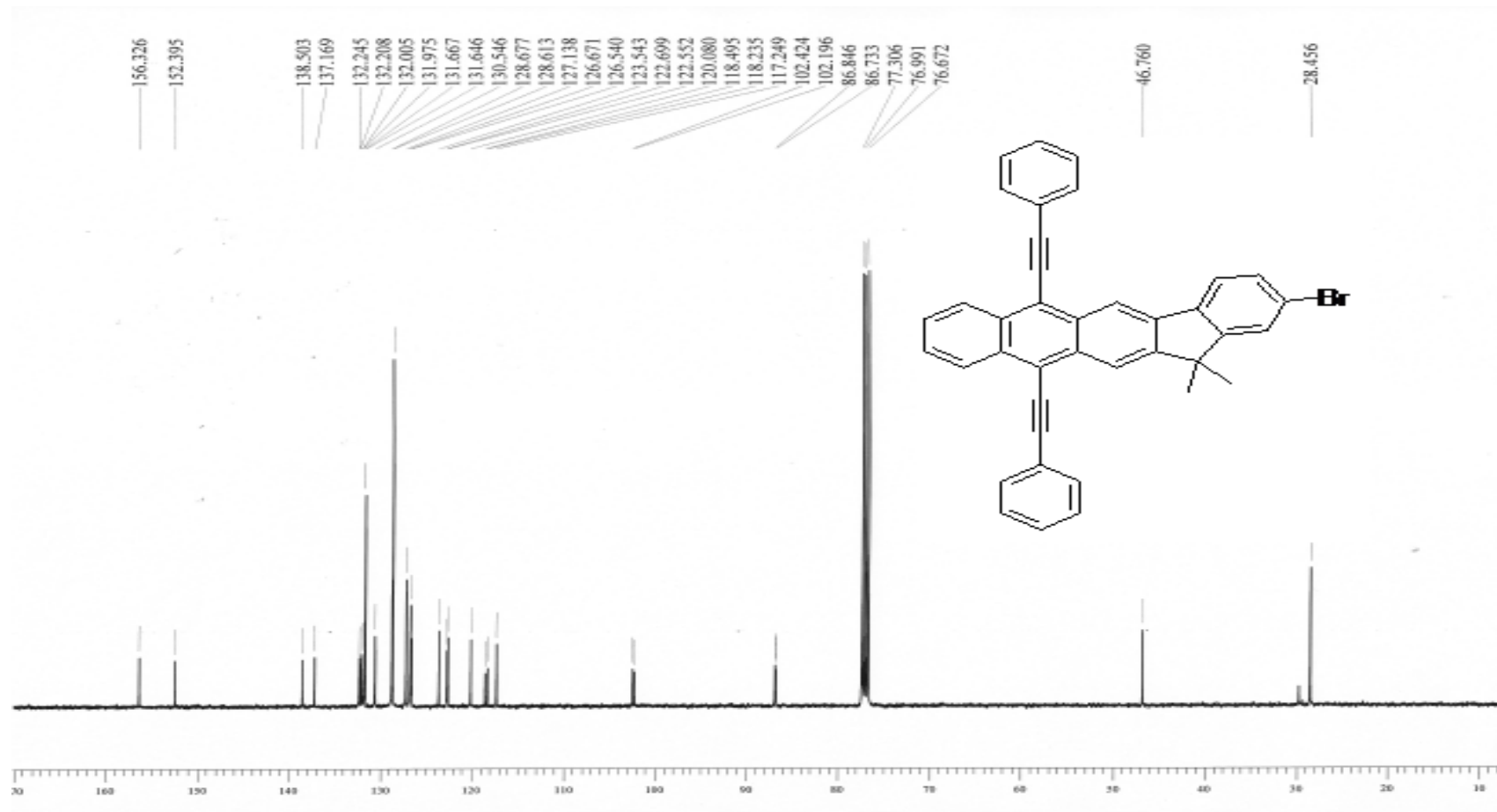
Şekil A.49 : Asen türevi 95A DEPT spektrumu



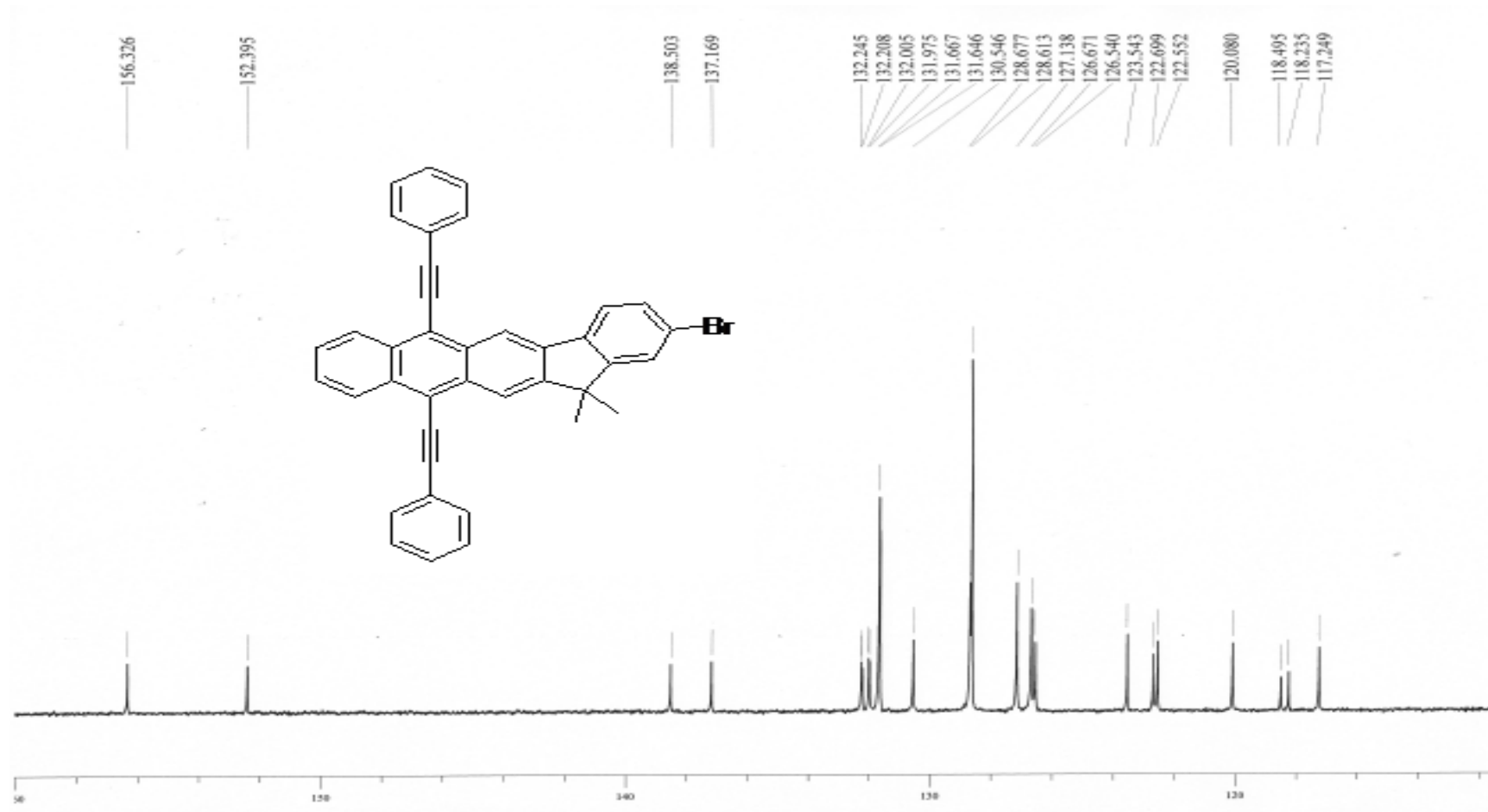
Şekil A.50 : Asen türevi **95B** ^1H -NMR spektrumu



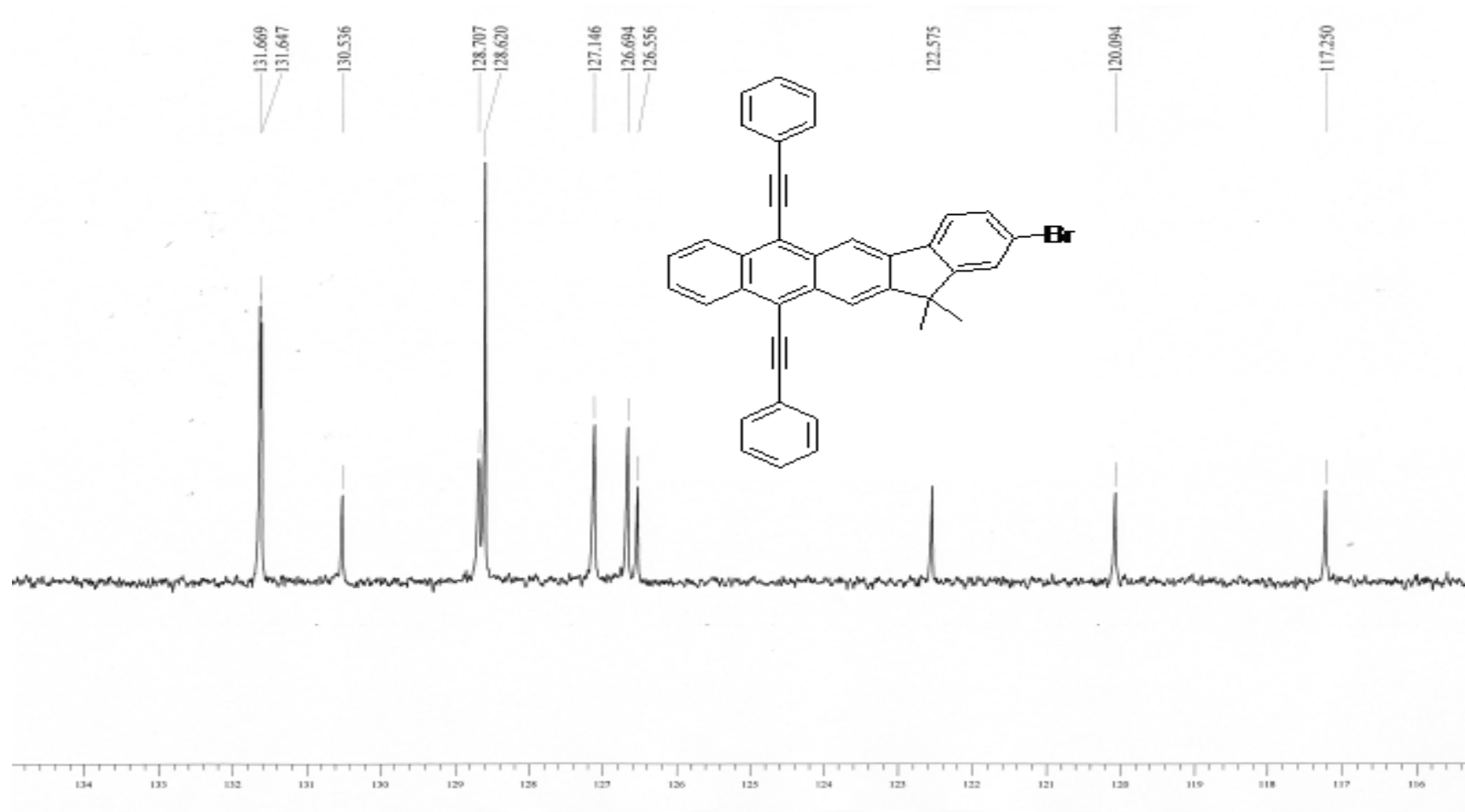
Şekil A.51 : Asen türevi **95B** 7.2-9 ppm arası ¹H-NMR spektrumu



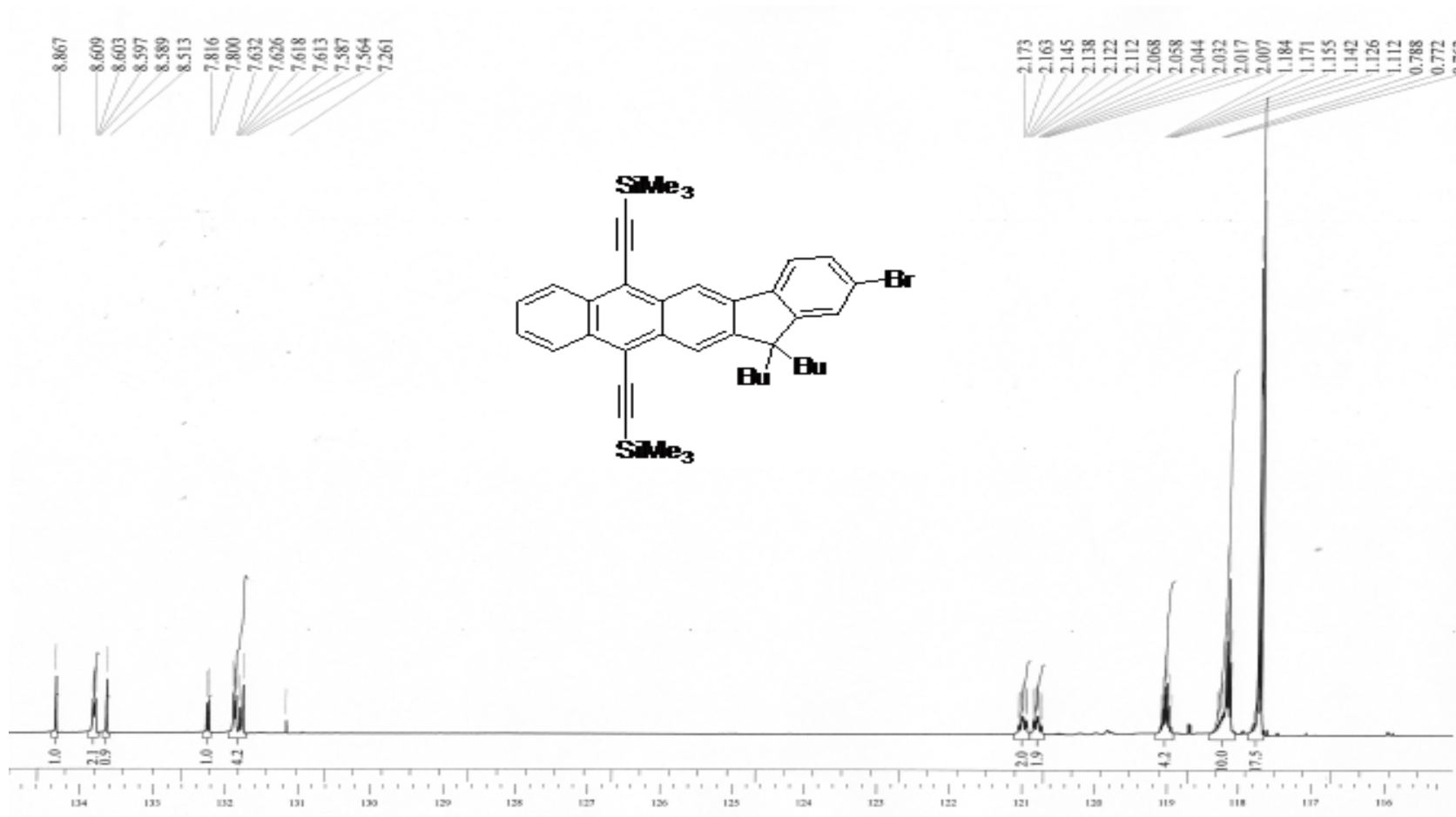
Şekil A.52 : Asen türevi **95B** ^{13}C -NMR spektrumu



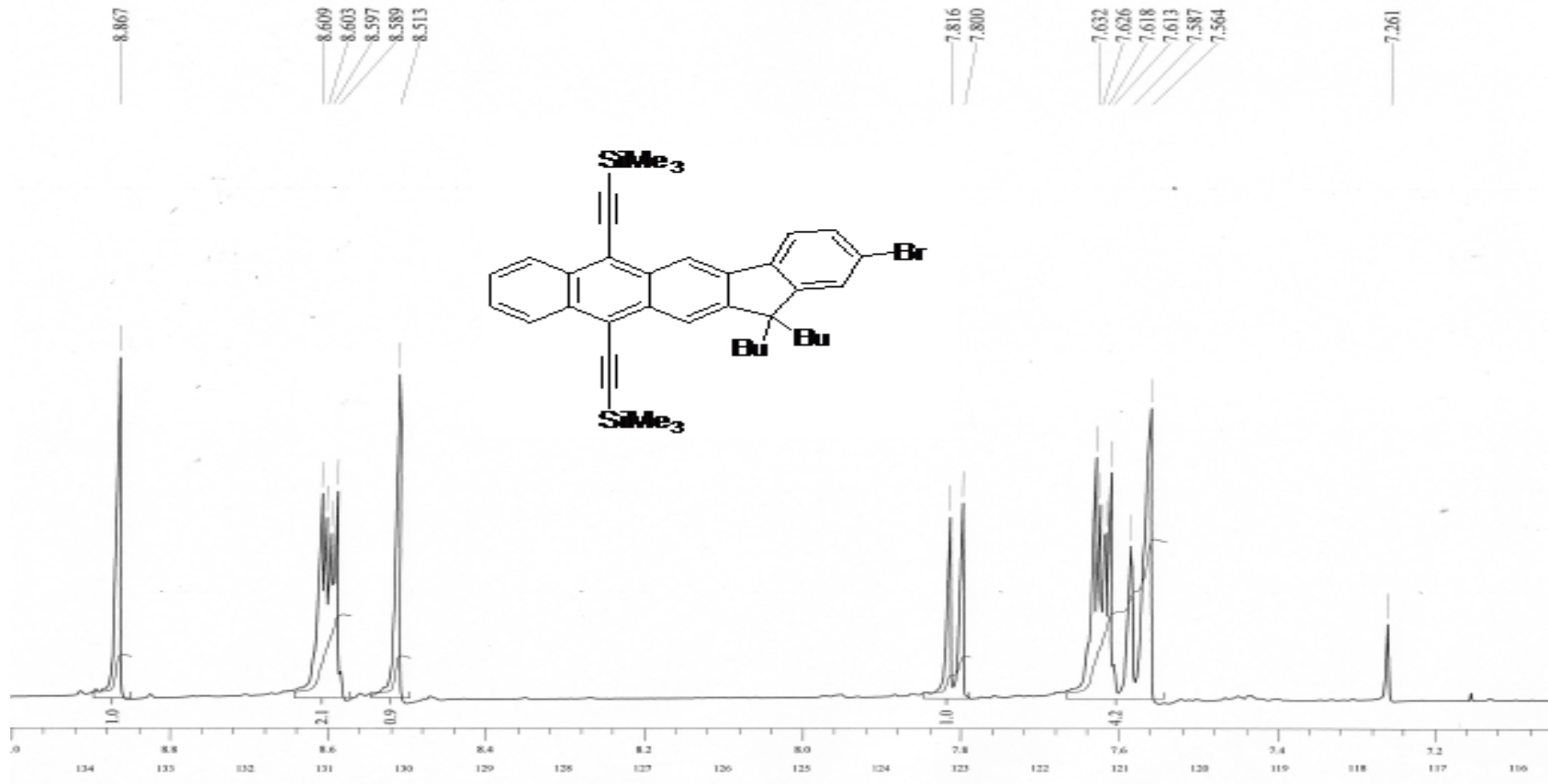
Şekil A.53 : Asen türevi **95B** 115-160 ppm ^{13}C -NMR spektrumu



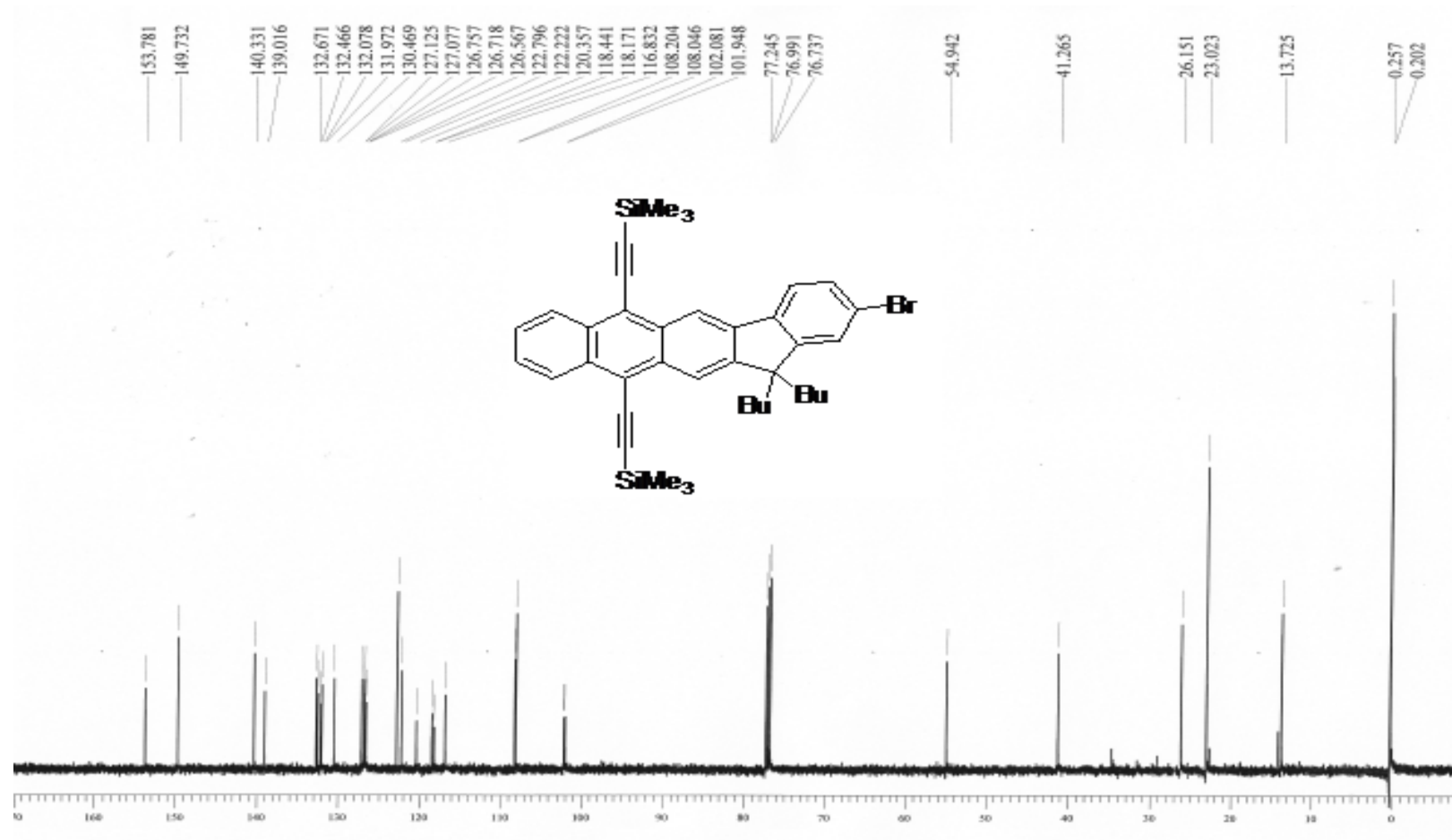
Şekil A.54 : Asen türevi **95B** DEPT spektrumu



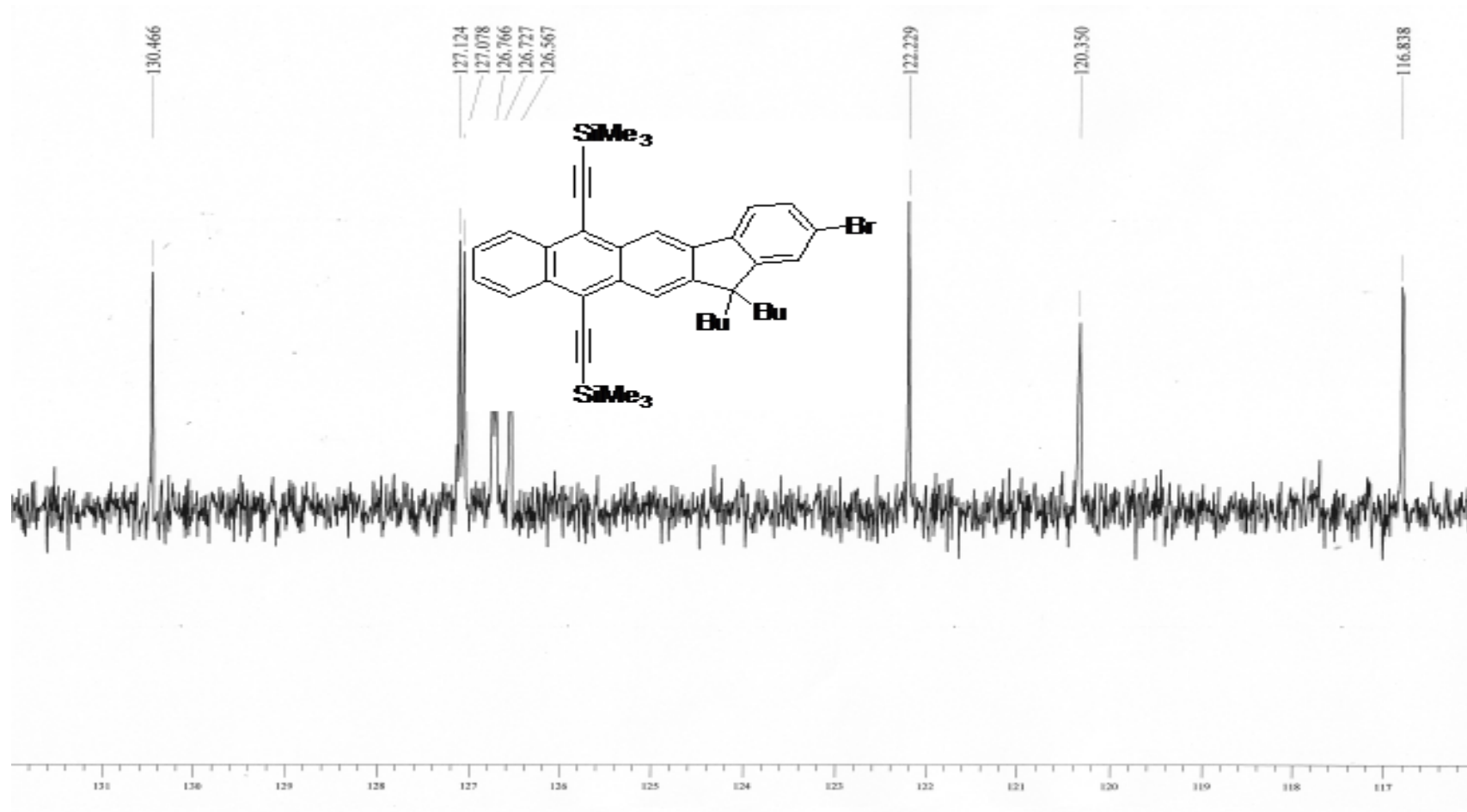
Şekil A.55 : Asen türevi 97A ^1H -NMR spektrumu



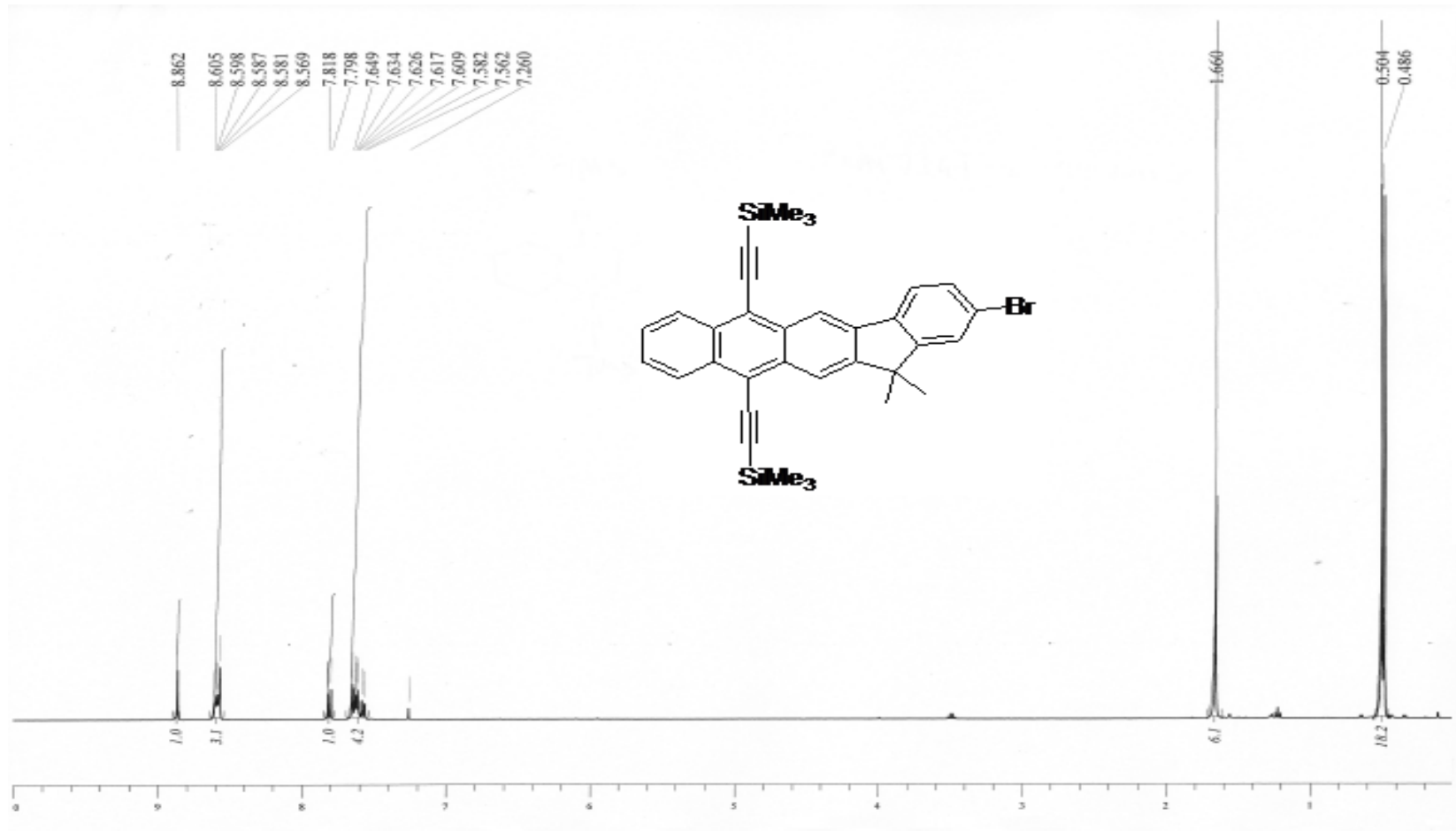
Şekil A.56 : Asen türevi 97A 7.2-9 ppm arası ¹H-NMR spektrumu



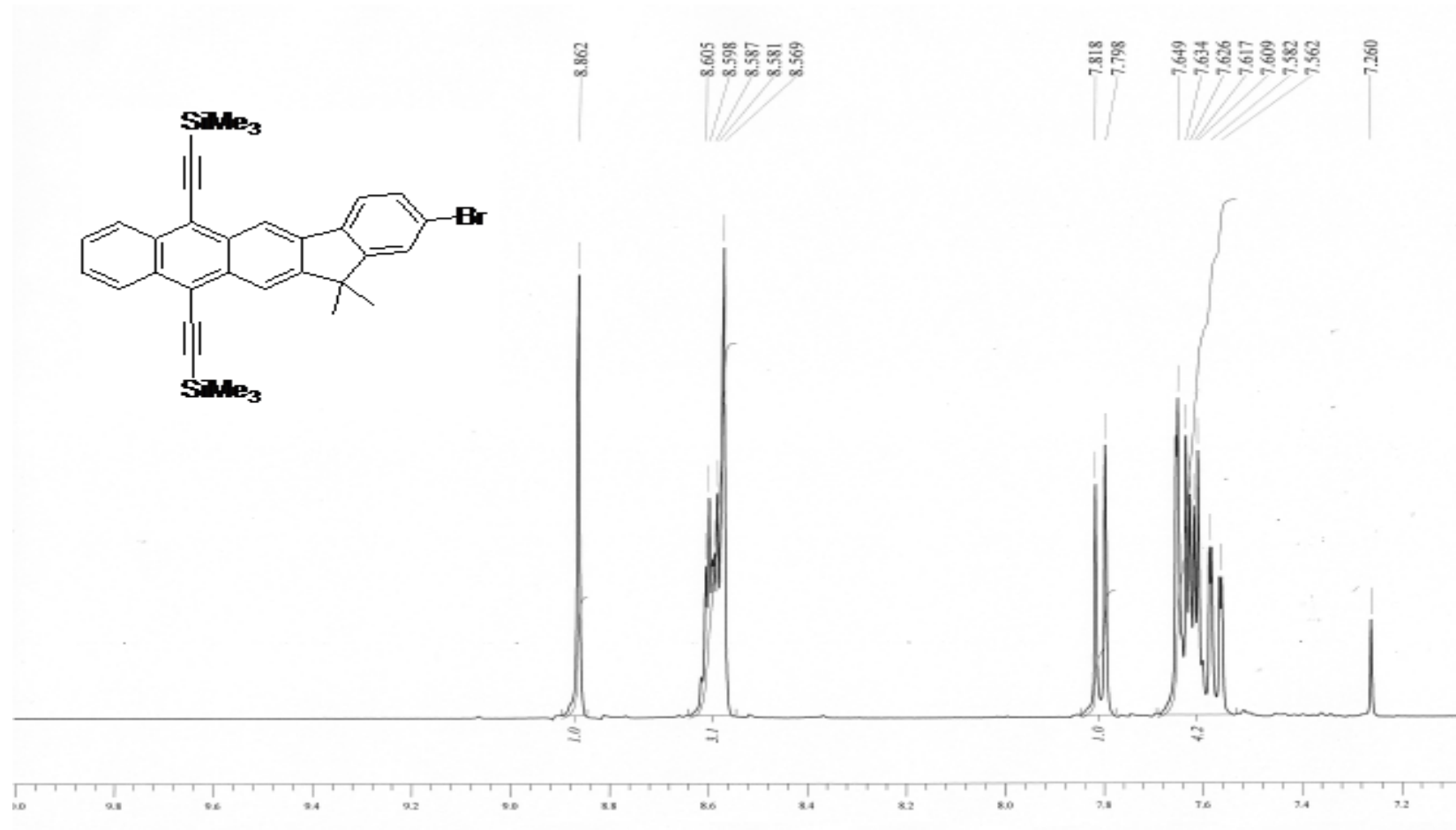
Şekil A.57 : Asen türevi 97A ^{13}C -NMR spektrumu



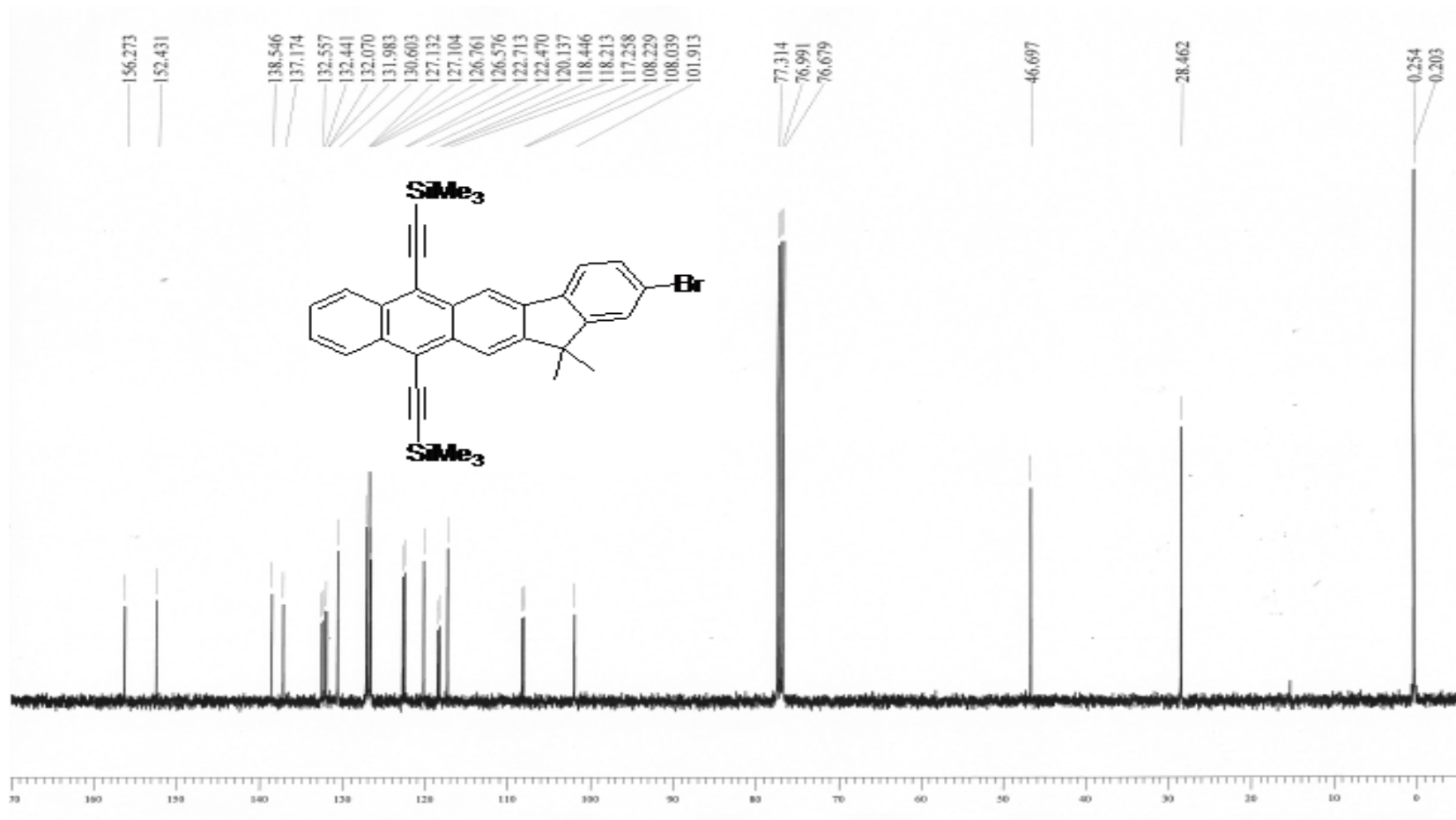
Şekil A.58 : Asen türevi 97A 115-131 ppm arası ¹³C-NMR spektrumu



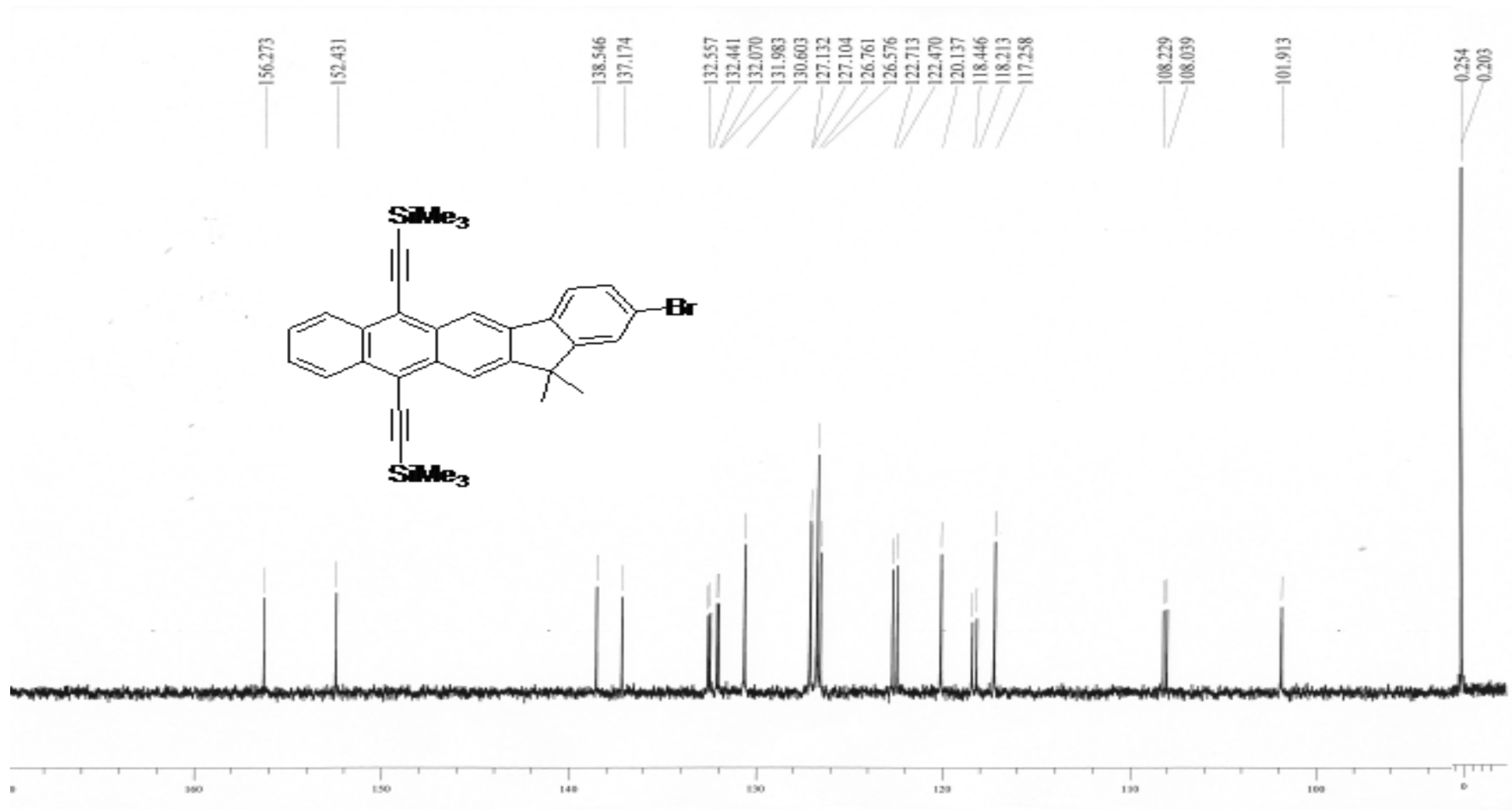
Şekil A.59 : Asen türevi 97B ^1H -NMR spektrumu



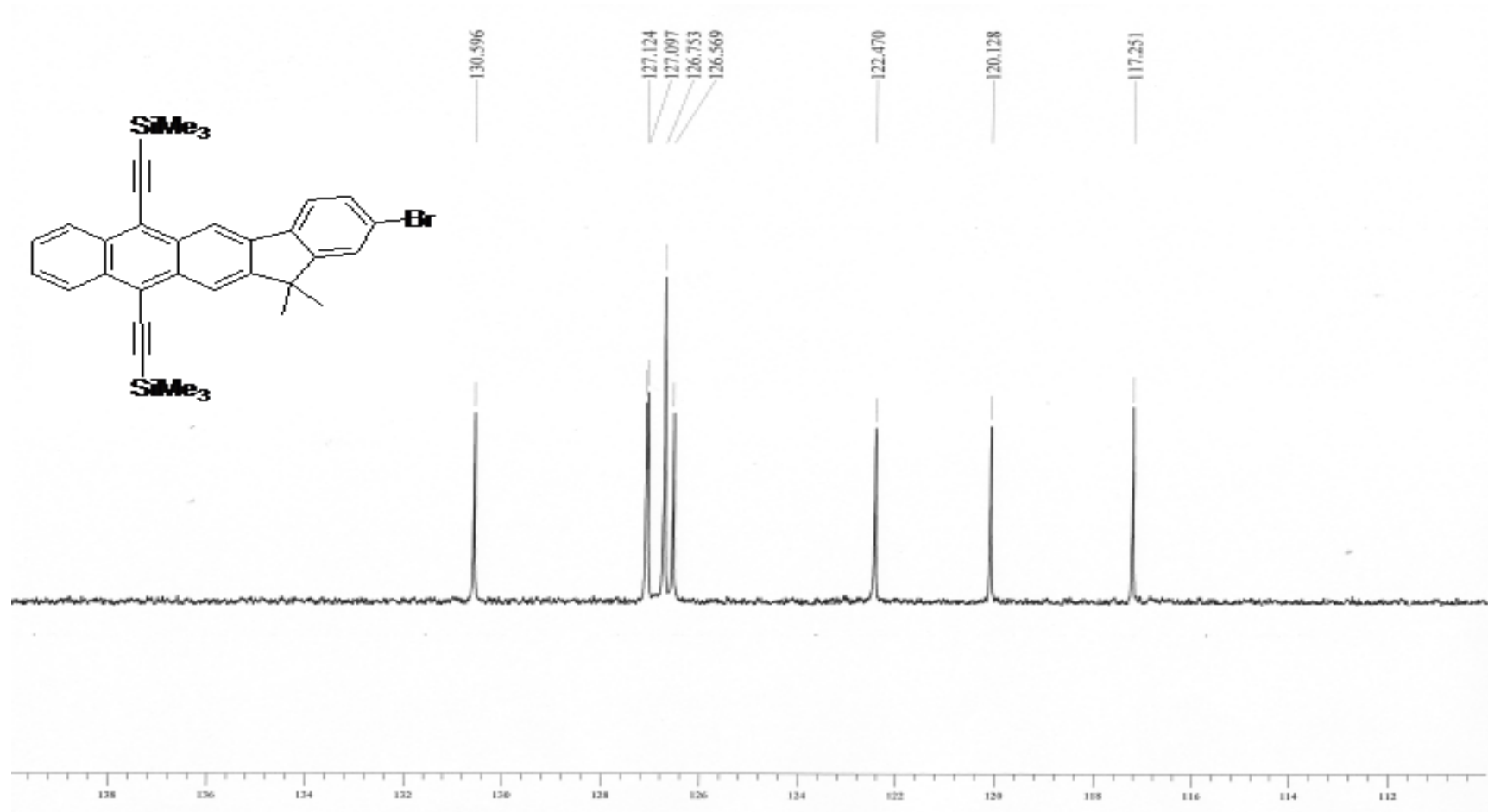
Şekil A.60 : Asen türevi **97B** 7.2-9 ppm ^1H -NMR spektrumu



Şekil A.61 : Asen türevi **97B** ¹³C-NMR spektrumu



Şekil A.62 : Asen türevi **97B** 110-160 ppm arası ¹³C-NMR spektrumu



Şekil A.63 : Asen türevi **97B** DEPT spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Yavuz ÖZDEMİR

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul-1979

Adres: İstanbul

Lisans Üniversitesi: Atatürk Üniversitesi

