

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

**İMİDAZOL HALKASI İÇEREN BAZI YENİ
Y- ŞEKİLLİ FLOROFORLARIN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK KARAKTERİZASYONLARI**

Ümit DOĞRU

Eylül, 2014
İZMİR

**İMİDAZOL HALKASI İÇEREN BAZI YENİ
Y- ŞEKİLLİ FLOROFORLARIN SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK KARAKTERİZASYONLARI**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı


Ümit DOĞRU

Eylül, 2014

İZMİR

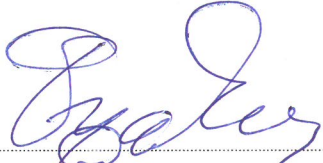
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ÜMİT DOĞRU, tarafından DOÇ. DR. GÜLSİYE ÖZTÜRK ÜRÜT yönetiminde hazırlanan “İMİDAZOL HALKASI İÇEREN BAZI YENİ Y-ŞEKİLLİ FLOROFORLARIN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK KARAKTERİZASYONLARI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



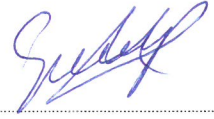
Doç. Dr. Gülsiye ÖZTÜRK ÜRÜT

Yönetici



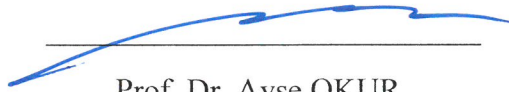
Prof. Dr. Özgen ŞALISKAN

(Jüri Üyesi)



Prof. Dr. Serap Alp

(Jüri Üyesi)



Prof. Dr. Ayşe OKUR
Müdür
Fen Bilimler Enstitüsü

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans eğitimin boyunca benden yardımını esirgemeyen ve bana her konuda deneyimleriyle yol gösteren, değerli hocam Doç. Dr. Gülsiye ÖZTÖRK ÖRÖT'e katkı ve desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Bu çalışmamın gerçekleştirilmesinde 2012.KB.FEN.015 numaralı proje ile, kimyasal maddeler ve spektral analiz için destek sağlayan Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm hayatım boyunca beni yalnız bırakmayan, her konuda maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ömit DOĞRU

İMİDAZOL HALKASI İÇEREN BAZI YENİ Y-ŞEKİLLİ FLOROFORLARIN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK KARAKTERİZASYONLARI

ÖZ

Bu çalışmada yeni bir Y-şekilli florofofor, 2-(1,4,7,10,13-benzopentaoksasiklopentadesil)-4,5-[2,2'bis(fenil)vinil]-1H-imidazol, başlangıç maddesi olarak sentezlenen 1,6-difenilhekza-1,5-dien-3,4-dion'nun Vilsmeier-Haake tepkimesi ile sentezlenen 4-formilbenzo-15-taç-5 ile reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir.

Benzo-15-taç-5 ve beş üyeli halkada heteroatom olarak iki N atomu içeren imidazol yapısına sahip Y-şekilli florofofor, çöktürme işlemleri ve kolon kromatografisi gerçekleştirilerek saflaştırılmıştır. Sentezlenen bileşiğin yapısı FT-IR ve H-NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen türevin fotofiziksel yanıtı UV-vis spektrofotometre ile absorpsiyon ve florimetrik yöntem ile de emisyon ölçümleri gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Bu bileşik UV-vis bölgesinde absorpsiyon maksimumu ve görünür bölgede emisyon maksimumu göstermiştir. Bu Y-şekilli türev çalışılan tüm çözücüler içerisinde mükemmel fotokararlılık göstermiştir.

Anahtar kelimeler: İmidazol, benzo-, 15-taç-5, Y-şekilli florofofor

**SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISATION OF SOME
NEW Y-SHAPED FLUOROPHORES CONTAINING AN IMIDAZOLE
CORE**

ABSTRACT

In this study, a new Y-shaped fluorophore of 2-(1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecyl)-4,5-[2,2'bis(phenyl)vinyl]-1H-imidazole was obtained by reacting 1,6-diphenylhexa-1,5-diene-3,4-dione which was synthesized as preliminary, with 4-formylbenzo-15-crown-5 synthesized with Vilsmeier-Haake reaction.

The Y-shaped fluorophore which has two N atoms as heteroatoms in five membered ring and containing benzo-15-crown-5 and an imidazole core has been purified by precipitation processes and column chromatography. The structure of the synthesized derivative was characterized by using FT-IR and H-NMR spectroscopic techniques. The photophysical response of derivative obtained has been determined by performing absorption with UV-vis spectrophotometer and emission measurements with fluorescence spectrophotometer. The compound exhibited absorption maxima in the UV-vis region and emission maxima in the visible region. The Y-shaped derivative exhibited excellent photostability in all the solvents tested.

Keywords: Imidazole, benzo-, 15-crown-5, Y-shaped fluorophores

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
BÖLÜM BİR-GİRİŞ.....	1
1.1 Floresans.....	1
1.1.1 Florofor Özellikleri.....	4
1.1.1.1 Stokes' Kayması	5
1.1.1.2 Kuantum Verimi.....	6
1.1.1.3 Floresans Ömrü (Life Time).....	7
1.1.1.4 Floresans Sönümlleme	7
1.2 Floresans ve Yapı	7
1.3 Floresan İndikatörler ve Sensörler	10
1.4 İmidazol.....	11
1.4.1 Yapısı ve Temel Özellikleri	11
1.4.2 İmidazol Sentezi	12
1.4.2.1 Debus Sentezi	12
1.4.2.2 Radiszewski Sentezi	13
1.4.2.3 İmidazolün Dehidrojenasyonu	13
1.4.2.4 Bir Dehidrojenasyon Katalizörüyle İmidazol Sentezi.....	14
1.4.2.5 α -Haloketon ile İmidazol Sentezi.....	14
1.4.2.6 α -Açilaminoketonların Halkalaşması ile İmidazol Sentezi.....	15
1.4.3 İmidazolün Biyolojik Önemi ve Uygulama Alanları	16
1.5 Taç Eterler	18
1.6 Y-Şekli Floroforlar	21

BÖLÜM İKİ-MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
2.1 Materyaller	26
2.2 Sentezler	26
2.2.1 2a, 2b, 2c ve 2d Türevlerinin Sentezi.....	26
2.2.1.1 1,6-difenilheksa-1,5-dien-3,4-dion (2a)	27
2.2.1.2 1,6-bis(4-metoksifenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (2b).....	27
2.2.1.3 1,6-bis(4-nitrofenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (2c)	28
2.2.1.4 1,6-bis(4-siyanofenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (2d)	28
2.2.2 4-formilbenzo-15-taç-5 Sentezi.....	29
2.2.3 (1) Türevinin Sentezi.....	30
2.3 Yapısal ve Spektral Analiz	32
BÖLÜM ÜÇ-DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	33
3.1 Sentezlenen Türevlerin Yapısal Analizi.....	33
3.1.1 2a, 2b, 2c ve 2d Türevlerinin Yapısal Analizi.....	33
3.1.1.1 2a' nin Yapısal Analizi.....	33
3.1.1.2 2b' nin Yapısal Analizi.....	35
3.1.1.3 2c' nin Yapısal Analizi.....	39
3.1.1.4 2d' nin Yapısal Analizi.....	41
3.1.2 4-formilbenzo-15-taç-5' in Yapısal Analizi	43
3.1.3 (1) Türevinin Yapısal Analizi.....	45
3.2 (1) Türevinin Absorpsiyon ve Emisyon Özellikleri	47
3.2.1 (1) Türevinin Absorpsiyon ve Emisyon Parametreleri.....	47
BÖLÜM DÖRT-SONUÇLAR	58
KAYNAKLAR	60

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Jablonski Diyagramı	2
Şekil 1.2 Bilinen bazı floroforların yapıları	4
Şekil 1.3 Floresans özellik göstermeyen yapılar	4
Şekil 1.4 Stokes' Kayması	6
Şekil 1.5 Doğrusal aromatik hidrokarbonlar	8
Şekil 1.6 Azotlu heterosiklik bileşikler	8
Şekil 1.7 Rijit moleküller	9
Şekil 1.8 8-hidroksikinolin çinko kompleksi	9
Şekil 1.9 İmidazol halkası	11
Şekil 1.10 İmidazol halkasının tautomerik formları	12
Şekil 1.11 İmidazol rezonans yapıları	12
Şekil 1.12 C-süstitüe imidazol oluşumu	13
Şekil 1.13 2,4,5-trifenilimidazol sentezi (Lophin)	13
Şekil 1.14 2-süstitüe imidazol sentezi	14
Şekil 1.15 2,4,5-trialkilimidazol sentezi	14
Şekil 1.16 2,4,5-trialkilimidazol sentezi	15
Şekil 1.17 α -Açilaminoketon halkalaşması ile 2,4,5-trisüstitüe imidazol sentezi ...	15
Şekil 1.18 İmidazol halkası içeren bir Y-şekilli NLO kromofor yapısı	22
Şekil 1.19 İmidazol merkezli Y-şekilli NLO floroforların yapısı	22
Şekil 1.20 (1) Yapısından proton uzaklaştırma reaksiyonu	23
Şekil 1.21 Cys veya hcy ile FD3' ün olası tepkimesi	24
Şekil 1.22 4,5-difenil-2(E)-stiril-1H-imidazol	25
Şekil 2.1 2a, 2b, 2c ve 2d türevlerinin sentezi	27
Şekil 2.2 1,6-difenilheksa-1,5-dien-3,4-dion (2a)	27
Şekil 2.3 1,6-bis(4-metoksifenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (2b)	28
Şekil 2.4 1,6-bis(4-nitrofenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (2c)	28
Şekil 2.5 1,6-bis(4-siyanofenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (2d)	29
Şekil 2.6 4-formilbenzo-15-taç-5	30
Şekil 2.7 (1) türevinin sentezi	31
Şekil 3.1 2a'nın yapısı	33

Şekil 3.2 KBr içinde 2a'nın FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 3.3 2b'nin yapısı	35
Şekil 3.4 KBr içinde 2b'nin FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 3.5 CDCl ₃ içinde 2b'nin ¹ H NMR spektrumu	38
Şekil 3.6 2c'nin yapısı.....	39
Şekil 3.7 KBr içinde 2c'nin FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 3.8 2d'nin yapısı	41
Şekil 3.9 KBr içinde 2d'nin FT-IR spektrumu.....	42
Şekil 3.10 4-formilbenzo-15-taç-5'in yapısı	43
Şekil 3.11 KBr içinde 4-formilbenzo-15-taç-5'in FT-IR spektrumu	44
Şekil 3.12 (1)'in yapısı.....	45
Şekil 3.13 KBr içinde (1)'in FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 3.14 (1) türevinin toluen içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumu	49
Şekil 3.15 (1) türevinin diklorometan içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumu.....	49
Şekil 3.16 (1) türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumu ..	50
Şekil 3.17 (1) türevinin etil asetat içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumu.....	50
Şekil 3.18 (1) türevinin asetonitril içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumu	51
Şekil 3.19 (1) türevinin dimetilformamid içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumu	51
Şekil 3.20 (1) türevinin toluen içerisinde alınmış emisyon spektrumu.....	52
Şekil 3.21 (1) türevinin diklorometan içerisinde alınmış emisyon spektrumu	52
Şekil 3.22 (1) türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınmış emisyon spektrumu.....	53
Şekil 3.23 (1) türevinin etil asetat içerisinde alınmış emisyon spektrumu	53
Şekil 3.24 (1) türevinin asetonitril içerisinde alınmış emisyon spektrumu.....	54
Şekil 3.25 (1) türevinin dimetilformamid içerisinde alınmış emisyon spektrumu.....	54
Şekil 3.26 (1) türevinin toluen içerisinde alınmış fotokararlılık test sonucu	55
Şekil 3.27 (1) türevinin diklorometan içerisinde alınmış fotokararlılık test sonucu..	55
Şekil 3.28 (1) türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınmış fotokararlılık test sonucu	56
Şekil 3.29 (1) türevinin etil asetat içerisinde alınmış fotokararlılık test sonucu.....	56
Şekil 3.30 (1) türevinin asetonitril içerisinde alınmış fotokararlılık test sonucu	57
Şekil 3.31 (1)'in dimetilformamid içerisinde alınmış fotokararlılık test sonucu.....	57

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 2a, 2b, 2c ve 2d türevleri.....	27
Tablo 3.1 2a'nın molekül ağırlığı (M.A.), rengi, erime noktası (E.N.) ve verimi	33
Tablo 3.2 2a'nın FT-IR verileri.....	33
Tablo 3.3 2b'nin molekül ağırlığı (M.A.), rengi, erime noktası (E.N.) ve verimi ...	35
Tablo 3.4 2b'nin FT-IR verileri	35
Tablo 3.5 2b'nin ¹ H NMR verileri	37
Tablo 3.6 2c'nin molekül ağırlığı (M.A.), rengi, erime noktası (E.N.) ve verimi	39
Tablo 3.7 2c'nin FT-IR verileri.....	39
Tablo 3.8 2d'nin molekül ağırlığı (M.A.), rengi, erime noktası (E.N.) ve verimi	41
Tablo 3.9 2d'nin FT-IR verileri	41
Tablo 3.10 4-formilbenzo-15-taç-5'in molekül ağırlığı (M.A.), rengi, erime noktası ve verimi	43
Tablo 3.11 4-formilbenzo-15-taç-5'in FT-IR verileri.....	43
Tablo 3.12 (1)'in molekül ağırlığı (M.A.), rengi, erime noktası (E.N.) ve verimi ...	45
Tablo 3.13 (1)'in FT-IR verileri.....	45
Tablo 3.14 (1)'in absorpsiyon ve floresans emisyon verileri.....	48

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Floresans

Floresans spektroskopisi biyokimya, biyofizik, çevre ile ilgili çalışmalar, klinik kimya, DNA zinciri ile ilgili çalışmalar ve genetik analizler gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Lakowicz, 1999).

Bu kadar geniş bir uygulama alanına sahip olma nedeni ise floresans spektroskopisi ile ilgili pek çok bilgiye ulaşılması, güvenilirliği, yüksek duyarlılığı, maliyeti ve radyoaktif maddelerin elle tutulmasındaki zorluklardır.

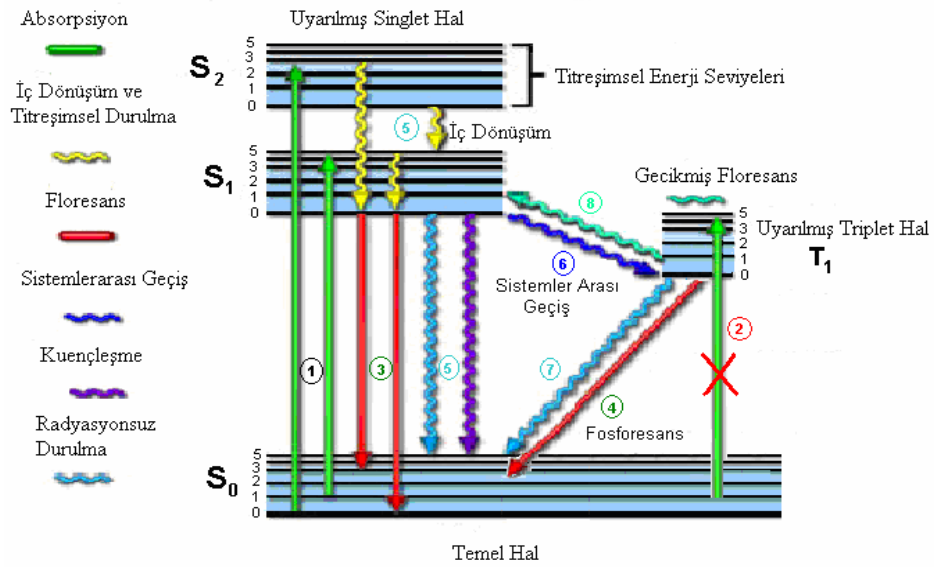
Floresans ve fosforesans spektroskopisinde uyarılma, ışın fotonlarının soğurulması ile olur, bu nedenle floresans ve fosforesans spektroskopilerine fotoluminesans spektroskopisi denir.

Belirli bir dalga boyundaki ışınlarla uyarıldıklarında absorpladıkları ışın miktarının bir kısmını tekrar yayabilen moleküllere florofofor denir.

İyon bağlama özelliği gösteren moleküllere iyonofor denir.

Bir metal iyonuyla etkileştiklerinde kompleksleşme ve enerji-elektron transferi gibi dinamik prosesler nedeniyle yaydıkları ışınım şiddetinde ya da dalga boyunda değişimler oluşan florofofor maddelere floroionofor denir.

Moleküller arası enerji transferini temsil eden grafiğe Jablonski Diyagramı denir. Floresans rezonans enerji transferlerini açıklar (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Jablonski diyagramı

S_0 , S_1 ve S_2 ; Singlet elektronik enerji düzeyi

T_1 , T_2 ; Triplet enerji düzeyi

Yukarıdaki şekilde bir molekülün uyarılmaları ve bu uyarılmaların hangi yollarla sonlandığı diyagram şeklinde verilmiştir. Diyagramdaki yatay kalın çizgiler her bir elektronik enerjinin en alt titreşim enerji düzeylerini, ince çizgiler ise her bir elektronik enerji düzeyinde bulunan titreşim enerji düzeylerini gösterir.

Diyagramdan görüldüğü gibi, bir molekülün uyarılması, S_0 ' dan S_1 ' e λ_1 ; S_0 ' dan S_2 ' ye λ_2 (daha kısa) dalga boylu ışınların soğurulmasıyla sağlanabilir. Moleküllerde elektronik uyarılmalar yanında titreşim uyarılmaları da olur. Doğrudan triplet hale (S_0 ' dan T_1 ' e) uyarılma gözlenmez (yasaklanmış geçiş). Foton soğurularak uyarılma süreci çok hızlı (10^{-14} - 10^{-15} s) bir olay olup, çok kısa bir sürede gerçekleşir. Uyarılmış molekül birkaç adım üzerinden geçişler yaparak temel hale döner. Bu geçişler başlıca floresans, fosforesans gibi foton yayımı ve titreşim geçişleri, iç dönüşüm, dış dönüşüm, sistemler arası geçiş, ön ayrışma gibi ışısız ısı, kinetik geçişlerdir.

Florofofor, ışık tarafından uyarıldığında, ışığın absorpsiyonu ile temel halde bulunan elektron çiftlerinden biri S_1 veya S_2 uyarılmış enerji düzeyindeki herhangi bir titreşim düzeyine uyarılır. Daha sonra bazı moleküller hariç genellikle bu titreşim düzeylerindeki elektronlar hızla dışarı ısı vererek en düşük S_1 titreşim düzeyine geçerler. Bu süreç iç dönüşüm olarak adlandırılır. Bu olay yaklaşık 10^{-12} s sonra ya da daha az sürede gerçekleşir. Buradaki uyarılmış elektronlar daha sonra temel haldeki S_0 titreşim enerji düzeyine geçerken dışarı ışın yayarlar. Bu sürece floresans denir. Floresans ömrü ise yaklaşık olarak 10^{-6} s'dir. S_1 düzeyinde bulunan uyarılmış elektronlar aynı zamanda spin dönmesi yaparak 1. triplet enerji düzeyi T_1 'e geçebilirler. Bu olay ise sistemler arası geçiş olarak adlandırılmaktadır (Valeur, 2002). Triplet enerji düzeyindeki elektronların, S_0 temel enerji düzeyine ışın yayarak geçmesi olayına ise fosforesans denir. Temel enerji düzeyinden triplet enerji düzeyine doğrudan geçişler gözlenmez ve bunlara yasaklanmış geçişler denir.

Uyarılmış bir elektronik halin sönümlenmesi, uyarılmış molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını içerebilirler. Bu olaylara dış dönüşüm veya çarpışma ile sönüm denir.

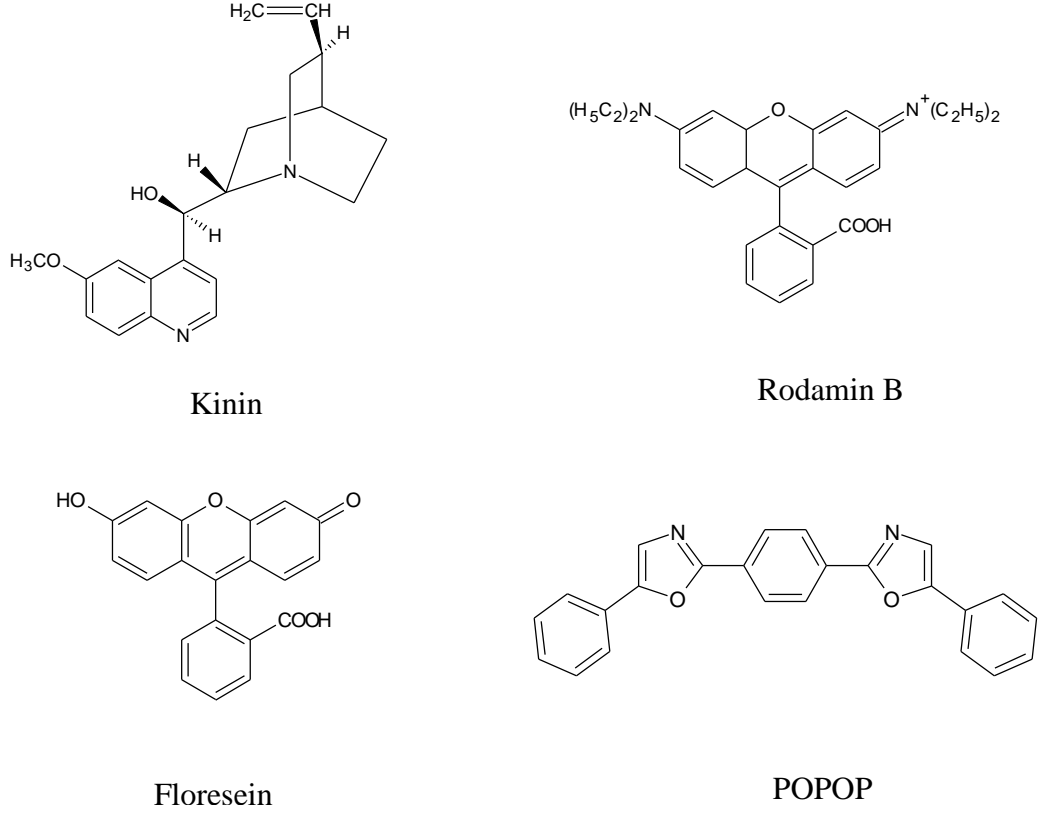
Aynı zamanda S_1 uyarılmış enerji düzeyinden ve T_1 uyarılmış enerji düzeyinden temel haldeki enerji düzeyine ışımasız geçişler de söz konusudur.

Floresans geçişi, ışımasız süreçlere göre daha hızlı ise, o zaman moleküller büyük oranda floresans geçişiyle temel hale dönerler. Öte yandan ışımasız geçiş daha hızlı ise, o zaman da floresans ya hiç olmaz ya da çok düşük şiddetle gerçekleşir.

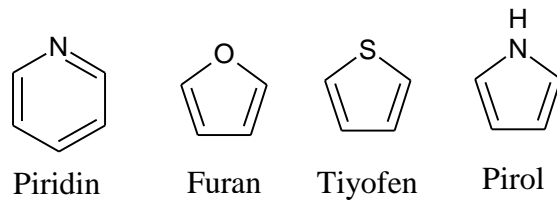
Uyarılmış haldeki molekül, absorplamış olduğu enerjisini; içsel dönüşüm veya sistemlerarası geçiş gibi ışımasız geçişlerle, ışımanın emisyonu (floresans veya fosforesans) ve fotokimyasal tepkime gibi yollarla yitirebilir.

Floresans olayı genellikle aromatik moleküllerde meydana gelir. İlk bilinen florofofor kinin (quinine) dir (Şekil 1.2). Karbonil grupları, konjuge dien ya da polien

grupları floresans göstermektedir. Piridin, furan, tiyofen ve pirol gibi basit heterosiklik halkalar ise floresans yapmazlar (Şekil 1.3).



Şekil 1.2 Bilinen bazı floroforların yapıları



Şekil 1.3 Floresans özellik göstermeyen yapılar

1.1.1 Florofor Özellikleri

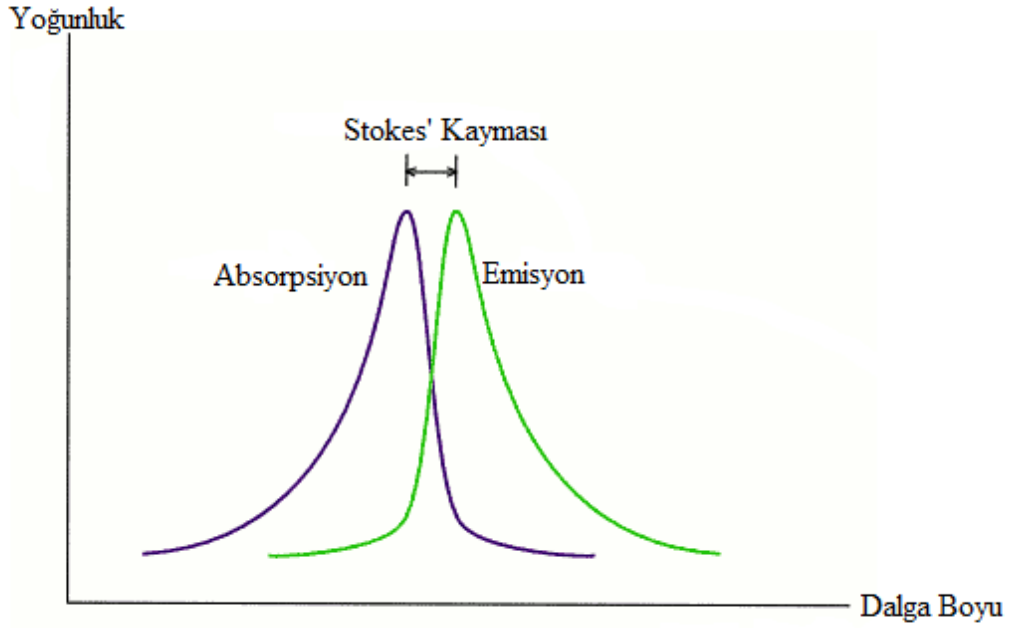
Floroforların sahip olmaları gereken genel özellikler: Floroforun kuantum veriminin ve floresans şiddetinin yüksek olması, bağlı sinyal değişiminin yüksek olması, floroforun fotokararlılığının ve kimyasal kararlılığının yüksek olması, mümkün olduğunca uzun dalga boylu görünür bölgede emisyon yapması şeklinde sıralanabilir.

Bir floroforu karakterize eden büyüklükler: Maksimum absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$), maksimum emisyon dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{emis}}$), Stokes' Kayması, kuantum verimi, floresans ömrü (Life Time), floresans sönümlenme hız sabiti (Kq) şeklinde sıralanabilir.

1.1.1.1 Stokes' Kayması

Stokes' Kayması, aynı elektronik geçişin emisyon (yayma) ve absorpsiyon (soğurma) maksimumlarının arasındaki (dalga boyu veya frekans) fark olarak tanımlanır (Şekil 1.4).

Bir sistem düşünelim (molekül veya atom), bu kuantum sistemi bir foton soğurduğunda enerji kazanarak uyarılmış duruma geçer. Ancak sistem kararlı hale gelmek için foton yayarak yani ışıma yaparak enerjisi verir. Yayılan bu fotonun enerjisi soğrulan fotonun enerjisinden daha az bir enerjiye sahiptir. Bu enerji farkı Stokes' Kayması (Stokes' Shift) olarak adlandırılır.



Şekil 1.4 Stokes' Kayması

1.1.1.2 Kuantum Verimi

Floresans veya fosforesans için kuantum verimi veya kuantum verimi oranı basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Yani emisyon yapan foton sayısının absorpsiyon yapan foton sayısına oranıdır (Valeur, 2002) (Denklem 1.1).

$$\Phi_F(\text{kuantum verim}) = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_{öa} + k_a} \quad (1.1)$$

Bağıl hız sabitleri; k_f : Floresans, k_s : Sistemlerarası geçiş, k_{dd} : Dış dönüşüm, k_{id} : İç dönüşüm, $k_{öa}$: Ön ayrışma, k_a : Ayrışma (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

Floresin gibi oldukça floresans bir molekül için bazı şartlar altındaki kuantum verimi bire yakındır. Molekül floresans göstermezse $\Phi_F = 0$ ' dır. $\Phi_F = 1$ ise absorplanan tüm fotonların floresansla geri verildiğini belirtir.

Floresans kuantum verimleri genellikle bilinen ve birçoğu standart olarak kullanılan bileşikler yardımıyla saptanır.

1.1.1.3 Floresans Ömrü (Life Time)

Lüminesant maddelerde uyarılmış haldeki ışığın belli bir miktarının emisyonu gerçekleşinceye kadar geçen zaman aralığıdır.

Bu süreye bağlı olarak emisyon türünün floresans mı (10^{-9} - 10^{-7} s) fosforesans mı (10^{-4} - 10^{-2} s) olduğunu anlayabiliriz.

1.1.1.4 Floresans Sönümleme

Floresans şiddetinin düşmesine neden olan her etki florofor madde için bir sönümleyici olarak davranır. Bu olaya sönümleme (Quenching) denir.

Sönümleyici maddeler çözücü, havadaki oksijen veya organik ve inorganik donör-akseptör molekülleri olabilir (Lakowicz, 1999).

1.2 Floresans ve Yapı

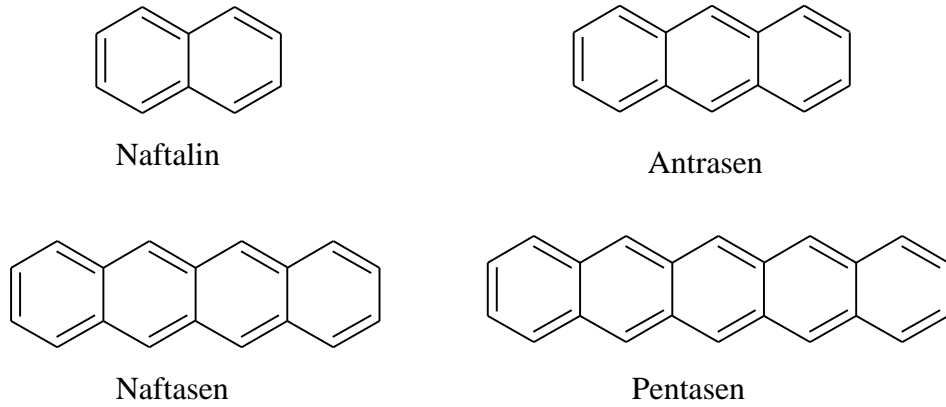
Floresans veya fosforesans ışını elde etmede kullanılan ışınların dalga boyları genel olarak 250 nm'den daha büyük olmalıdır. Çünkü daha küçük dalga boylu ışınlar molekülde dissosyasyon (ayrışma) ve hatta parçalanmalara neden olur.

Floresans ışınları genel olarak; $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleriyle oluşur. Bu iki geçişten daha çok $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde meydana gelir. Böyle geçişlerden meydana gelen floresanslar aynı zamanda şiddetli olan floresanslardır. Bunların kuantum verimi de yüksektir.

En şiddetli ve en faydalı floresans, düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip aromatik fonksiyonel grupları içeren bileşiklerde görülür.

Alifatik ve alisiklik karbonil grupları veya fazla sayıda konjuge çift bağı yapılar içeren bileşikler de floresans gösterebilir, ancak bunların sayısı aromatik sistemlerin sayısı ile karşılaştırıldığında daha azdır.

Süstitüe olmamış birçok aromatik hidrokarbon çözeltide floresans yapar (Şekil 1.5). Kuantum verimi genellikle halka sayısı ve kondensasyon derecesi ile artar (Valeur, 2002).



Şekil 1.5 Doğrusal aromatik hidrokarbonlar

Azotlu heterosikliklerde en düşük enerjili elektronik geçişin, hızlıca triplet hale dönüşen ve floresansı önleyen $n \rightarrow \pi^*$ sistemi ile ilgili olduğu kabul edilir. Bununla beraber bir heterosiklik çekirdek oluşturmak üzere benzen halkalarının birleşmesi absorpsiyon pikinin molar absorptivitesinde bir artışa sebep olur. Böyle yapılarda uyarılmış bir halin ömrü daha kısadır; bu yüzden kinolin, izokinolin ve indol gibi bileşikler için floresans gözlenir (Skoog, Holler ve Nieman, 1998) (Şekil 1.6).



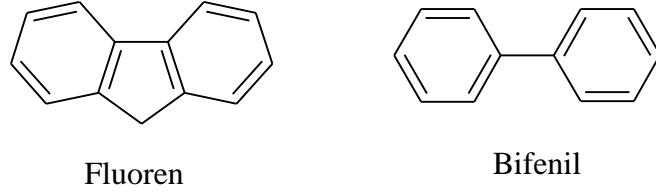
Şekil 1.6 Azotlu heterosiklik bileşikler

Benzen halkasındaki süstitüsyon absorpsiyon maksimumunun dalga boyunda kaymaya ve karşı gelen floresans piklerinde değişmelere sebep olur. Süstitüsyon genellikle floresans verimini etkiler.

Halojen süstitüsyonunun etkisi dikkate değerdir; halojenin atom numarası arttıkça floresansın azalmasının, triplet hale sistemler arası geçiş olasılığını arttıran ağır atom etkisinden dolayı olduğu düşünülür (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

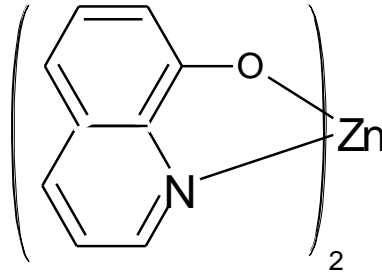
Bir aromatik halkaya bir karboksilik asit veya karbonil grubunun süstitüsyonu genellikle floresansı durdurur. Bu bileşiklerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin enerjisi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinkinden daha azdır.

Floresans, rijit yapılara sahip moleküllerde özellikle daha fazla olduğu deneysel olarak bulunmuştur (Skoog, Holler ve Nieman, 1998) (şekil 1.7).



şekil 1.7 Rijit moleküller

Rijitliğin, bir metal iyonu ile ilgili kompleks oluşturdukları zaman şelat oluşturucu bazı organik maddelerin floresansındaki artışından sorumlu olduğu düşünölmektedir (Skoog, Holler ve Nieman, 1998) (şekil 1.8).



şekil 1.8 8-hidroksikinolin çinko kompleksi

1.3 Floresan İndikatörler ve Sensörler

İndikatörler (problar), kimyasal türlerle etkileşim sonucunda renk değiştiren sentetik boyalardır (Wolfbeis, 1991). İndikatörler, doğrudan optik yöntemlerle tayin edilemeyen kimyasal türler için transdüser olarak davranmaktadırlar. Gerçekte, pek çok indikatör, uygun olmayan dalga boyu, zayıf fotokararlılık, düşük molar absorptans veya tayin için istenilen saflıkta bulunmadıklarından dolayı kullanılamamaktadırlar.

Pek çok indikatörün, boyar madde ile etkileşimi sonucunda renginde veya floresansında değişiklik meydana gelir.

Floresant indikatörler yüksek duyarlılık sağlamaktadırlar. Floresan moleküller, büyük bir seçicilik ve duyarlılık tespiti için birçok uygulamada kullanılırlar. Böylece bu moleküller indikatör olarak adlandırılırlar. İndikatörler fizikokimyasal araştırma, biyokimyasal ve biyolojik sistemler için kullanılabilirler. Örneğin, indikatörler proteinlerin, polinükleotidlerin, fosfolipidlerin, polimer zincirlerin yüzey aktif kısımlarına kovalent olarak bağlanabilirler.

Pek çok farklı floresant indikatör bilinmektedir; fakat bunların çok azı, pahalı olmayan ışık kaynağı olarak esnek plastik fiber optiklerin ve LED'lerin eksitasyon kaynağı olmak için 450 nm. nin üzerinde eksitasyon maksimumuna sahiptirler. Bunların yanı sıra büyük Stokes' kayması, büyük molar eksitasyon katsayısı ve yüksek kuantum verimlerine sahip olma gereklilikleri de vardır. Ayrıca fotokararlılıkları iyi olmalı ve toksik özellikte olmamaları gerekir.

Floresan sensörler analitik kimya, tıp, klinik biyokimya, çevre vb. birçok uygulamada kullanılmaktadır. Günümüzdeki fiber-optik kimyasal sensörler, tercihen LED ışık kaynaklarından, fotodiyot dedektörlerinden, cam dalga boyu seçicilerinden ve 450-800 nm aralığında absorpsiyon yapan indikatör boyalarından oluşmaktadırlar.

Birçok katyon (H^+ , L^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , vb.), anyon (Karboksilatlar, sitratlar, vb.), nötr moleküller (şeker gibi), gazlar (O_2 , CO_2 , NO , vb.), biyokimyasal analitler (amino asitler, koenzimler, karbonhidratlar, nükleositler, nükleotitler, vs.) floresan sensörler tarafından algılanabilir (Valeur, 2002).

Algılayıcı katyonlar klinik biyokimyacı ve biyologlar için büyük bir öneme sahiptir. Sinir uyarılarının hücre aktivitesinin regülasyonu iletimi gibi bazı biyolojik süreçler, kas kasılması sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, vb. gibi katyonlar gerektirir. Kan içerisinde Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi metal iyonlarının tanı saptanmasını gerektirmesinden dolayı bu işlem tıpta çok kullanışlıdır (Valeur, 2002).

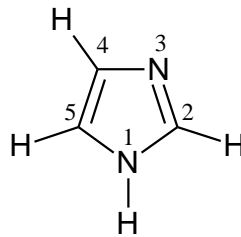
Anyonlar da katyonlar gibi floresan moleküller ile tespit edilebilir. İnsan biyolojisinde rol oynayan klorür iyonu ve yeraltı sularındaki nitrat ve fosfat anyonik kirlilik nedeniyle anyonların tespiti önemlidir (Valeur, 2002).

Kompleks oluşumu, redoks reaksiyonları ve yer değiştirme reaksiyonları, floresan algılamayla anyon algılamanın süreçleri için kullanılır (Fernandez ve Muñoz de la Peña, 1985).

1.4 İmidazol

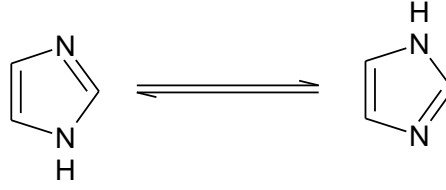
1.4.1 Yapısı ve Temel Özellikleri

İmidazol ilk olarak 1858'de Heinrich Debus tarafından sentezlendi. İmidazol (1,3-diazol veya 1,3-diazasiklopenta-2,4-dien), beş üyesi olan ve heteroatom olarak iki azot içeren düzlemsel bir halka yapısındadır (Şekil 1.9).



Şekil 1.9 İmidazol halkası

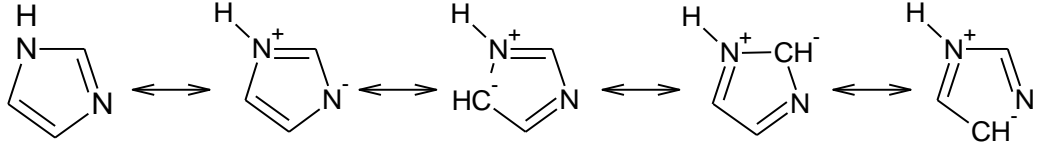
İmidazol iki tane tautomerik forma sahiptir. Tautomerik formlar birbiriyle eşdeğerdir ve 4 ile 5 konumlarında bulunur (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 İmidazol halkasının tautomerik formları

İmidazol oldukça polar bir bileşiktir. Dipol momenti 3,61D'dir. Bu polaritesi sayesinde suda çok iyi çözünür (Bhatnagar, Sharma ve Kumar, 2011).

İmidazol amfoter bir yapıya sahiptir. Bu özelliği sayesinde asit ve bazların her ikisiyle de tepkime verir. İmidazol pK_a 'sı 14,5 olan bir asittir. Asidik protonu 1. azot atomu üzerinde bulunur. İmidazol bazının pK_a 'sı yaklaşık olarak 7' dir. Baz konumu 3. azot atomu üzerindedir (Şekil 1.11).



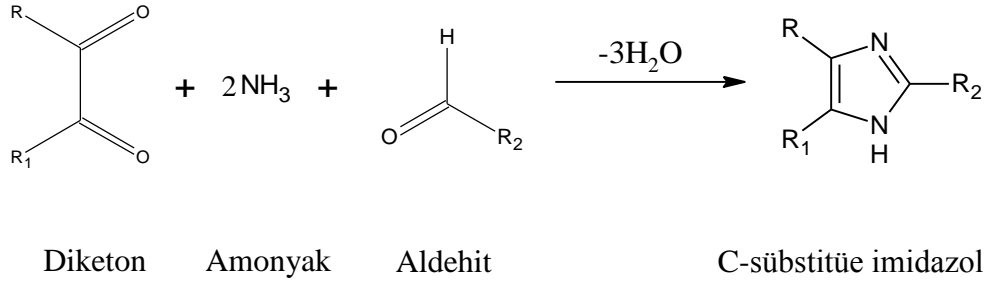
Şekil 1.11 İmidazol rezonans yapıları

1.4.2 İmidazol Sentezi

1.4.2.1 Debus Sentezi

Amonyak içerisinde, glioksal ve formaldehit kullanılarak imidazol sentezlenmiştir (Debus, 1858) (Şekil 1.12).

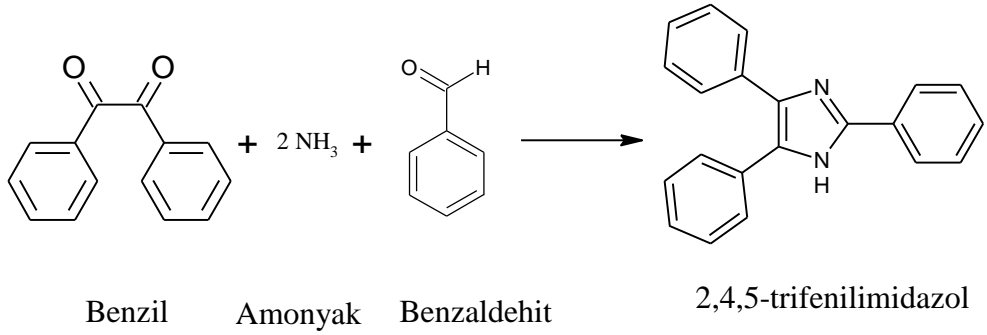
Bu sentez yöntemi oldukça az verimle sonuçlanmasına rağmen hala C-süstitüe imidazolleri oluşturmak için kullanılmaktadır.



Şekil 1.12 C-sübstitüe imidazol oluşumu

1.4.2.2 Radiszewski Sentezi

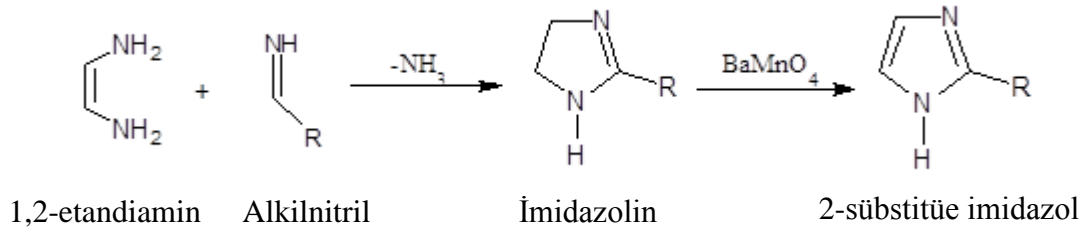
Radiszewski reaksiyonunda, mikrodalga içerisinde yapılan bir modifikasyonla glioksal asetik asit içinde benzil, benzaldehit ve amonyanın tepkimesiyle 2,4,5-trifenilimidazol formu oluşturulmuştur (Lophine) (Crouch, Howard, Zile ve Barker, 2006) (Şekil 1.13).



Şekil 1.13 2,4,5-trifenilimidazol sentezi (Lophin)

1.4.2.3 İmidazolün Dehidrojenasyonu

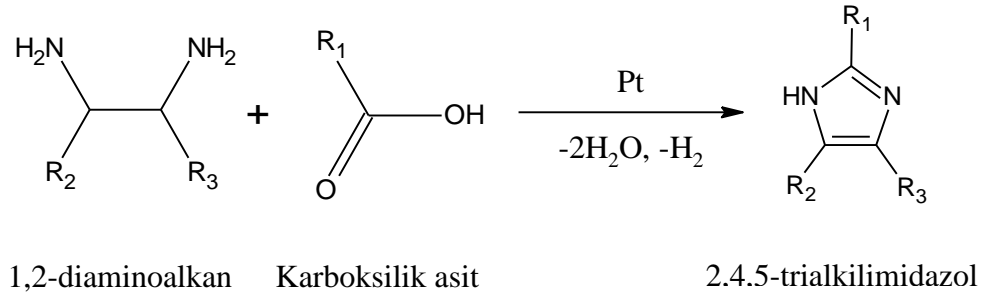
Hafif bir reaktif olan baryum manganat varlığında alkil nitril ve 1,2-etandiaminin tepkimesinden 2-sübstitüe imidazol formu sentezlenmiştir (Elderfield, 1957) (Şekil 1.14).



Şekil 1.14 2-sübstitüe imidazol sentezi

1.4.2.4 Bir Dehidrojenasyon Katalizörüyle İmidazol Sentezi

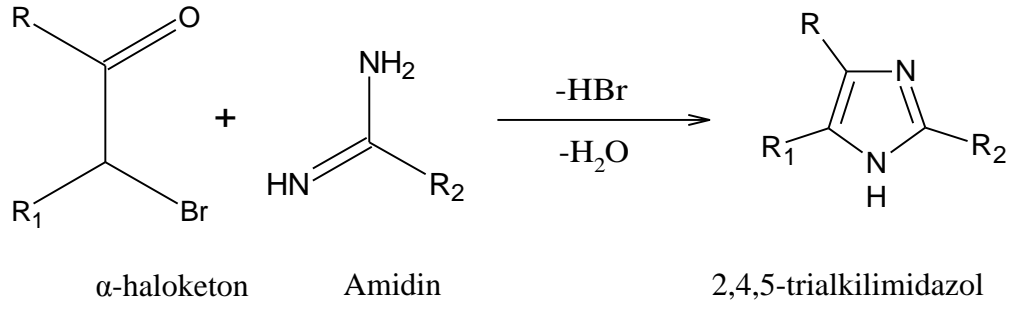
1,2-diaminoalkan ve karboksilli asidin yüksek sıcaklıkta alümina üzerinde platin gibi bir dehidrojenasyon katalizörü varlığında tepkimesiyle 2,4,5-trialkilimidazol sentezlenmiştir (Şekil 1.15).



Şekil 1.15 2,4,5-trialkilimidazol sentezi

1.4.2.5 α -Haloketon ile İmidazol Sentezi

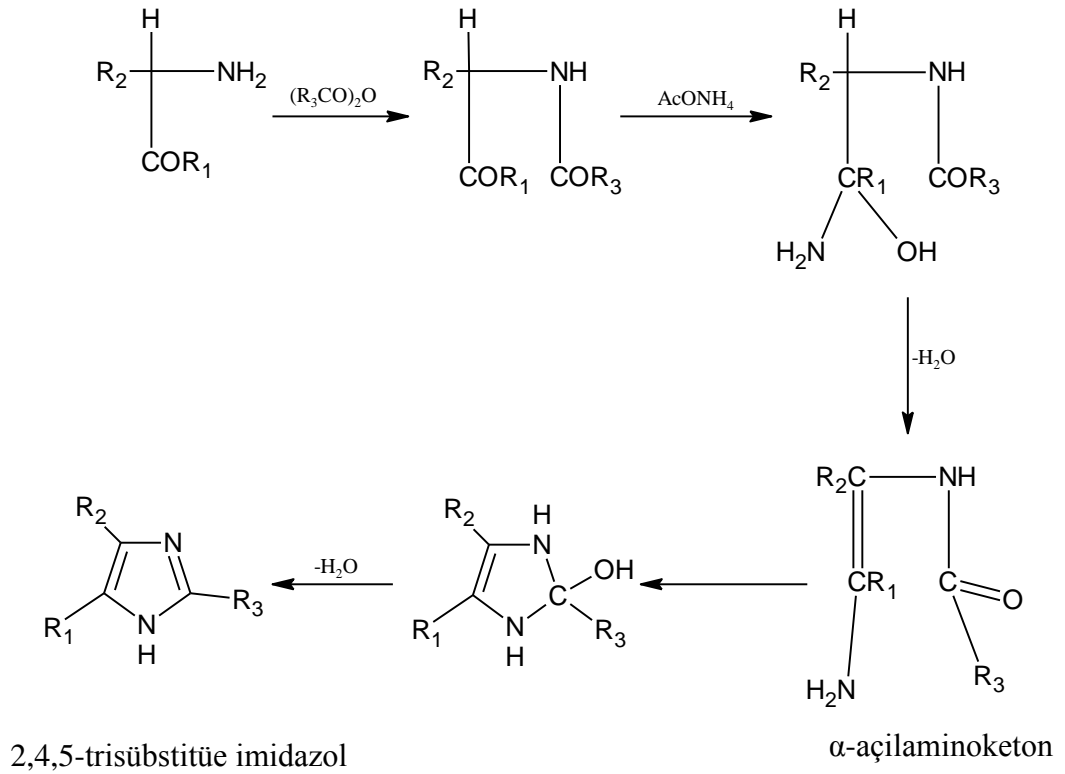
Bu reaksiyon bir amidin ile α -haloketon arasında gerçekleşir. Reaksiyon sonucunda 2,4,5-trialkilimidazol elde edilmiştir (Elderfield, 1957) (Şekil 1.16).



Şekil 1.16 2,4,5-trialkilimidazol sentezi

1.4.2.6 α -Açilaminoketonların Halkalaşması ile İmidazol Sentezi

2,4,5-trisübstitüe imidazol, α -açilaminoketon yapısının halkalaşması ile sentezlenebilir (Finar, 2006) (Şekil 1.17).



Şekil 1.17 α -Açilaminoketon halkalaşması ile 2,4,5-trisübstitüe imidazol sentezi

1.4.3 İmidazolün Biyolojik Önemi ve Uygulama Alanları

Bazı önemli biyolojik moleküllerin içinde imidazol halkası yer alır. Daha çok aminoasit olan histidinde görülür. Histidin, hemoglobinin bağlayıcı fonksiyonlarında, hayati yapıların işleyen kısımlarında ve birçok enzim ile proteinlerde görülür.

İmidazol yaygın protein saflaştırma işlemleri için kullanılır. Bu nedenle, imidazol katalizör ve kimyasal olarak denatüre edilmiş yeşil floresan protein olarak kullanılmıştır (EGFP) (Shi ve diğer., 2007).

İmidazolün bir uygulama alanı, immobilize metal afinite kromatografisinde (IMAC), His-bağlı proteinlerin saflaştırılmasıdır. İmidazol, kolon kromatografisinde yüzeyde yer alan nikel iyonlarına bağlanmış proteinlerin elüsyonu için kullanılmaktadır. İmidazolün aşırısı kolonun içinden geçer. Böylece His-bağlı proteinler nikel koordinasyonundan ayrılırlar ve yer değiştirirler.

İmidazol, birçok ilacın önemli bir kısmında yer alır. Sentetik imidazoller: küf öldürücü ilaçlarda; mantar, tek hücreliler ve yüksek tansiyonu önleyen ilaçlarda görülür (Shalini, Sharma ve Kumar, 2010).

Teofilin molekülünde, çay yapraklarında ve kahve tanelerinde bulunur.

İmidazol, kanser önleyici mercaptopürin ilacında görülür (Al-Azzawi, 2007).

Süstitüe imidazol türevleri, birçok bulaşıcı mantar hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır. Azol antifungal (mantar öldürücüler) sınıfında yer alan imidazoller: ketokonazol, mikonazol ve klotrimazol'dür (Bhatnagar, Sharma ve Kumar, 2011).

Sentetik boyar maddelerin önemli uygulama alanlarından bir tanesi de, floresans özellik gösteren türlerinde, bu özelliklerinden yararlanarak çeşitli iyonlara duyarlı yeni optik, pH ya da biyo-sensörler geliştirmektir. Floroiyonoforların uygulama alanlarına yönelik yapılan pek çok çalışma literatürde yer almaktadır (Jiwan,

Branger, Soumillion ve Valeur, 1998; Leray, Jiwan, Branger, Soumillion ve Valeur, 2000; Taziaux, Soumillion ve Jiwan, 2004; Warmke, Wiczek ve Ossowski, 2000; Xue ve diğeri., 2001; Kim, Cha ve Chang, 2002; Martin, Rothe, Diwu ve Gee, 2004; Takagi ve Ueno, 1984; Mateeva, Deliegeorgiev ve Mitewa, 1992; ANOonov ve diğeri., 2001; Schultz, White, Dishong, Arnold ve Gokel, 1985; Bakalova, Vladimirova, Stanoeva, Mitewa ve Kaneti, 2003).

Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} , K^{+} gibi iyonların hücre fonksiyonlarında önemli fizyolojik roller vardır. Bu iyonların hücre içerisindeki iyon derişimlerinin tayini önemlidir. Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} , K^{+} , ağır metal iyonları ve benzer türdeki diğeri iyonlar floresans özelliğesi sahip olan organik moleküllerle kompleks yaparak indirek yöntemle tayin edilebilirler. J. L. Habip Jiwan ve arkadaşları tarafından kumarin floroforuna iyonofor olarak bağlanmış monoaza-15-taç-4, monoaza-15-taç-5 yapıları sentezlenmiş ve çeşitli katyonlarla kompleks oluşturma özellikleri incelenmiştir (Jiwan, Branger, Soumillion ve Valeur, 1998; Leray, Jiwan, Branger, Soumillion ve Valeur, 2000; Taziaux, Soumillion ve Jiwan, 2004).

Cosnard ve arkadaşları ile Elbert ve arkadaşları tarafından florofor birim olarak 1,8-naftalimid, Kubo ve arkadaşları ise naftil ve ANOrasen kullanılarak yeni floroiyonofor sistemler oluşturmuştur (Cosnard ve Wintgens, 1998; Kubo, Sakaguchi ve Sakurai, 1999; Kubo, Skurai ve Mori, 1999; Elbert, Paulsen, Robinson, Elzey ve Klein, 2005).

Monoaza, diaza ve diğeri taç eter grupları taşıyan florofor moleküller ile ilgili literatürde oldukça fazla çalışmaya rastlanmaktadır (Warmke, Wiczek ve Ossowski, 2000; Xue ve diğeri., 2001; Kim, Cha ve Chang, 2002; Martin, Rothe, Diwu ve Gee, 2004).

İmidazol, bakır gibi bazı geçiş metalllerinde bir korozyon inhibitörü olarak kullanılmıştır. Korozyon yüzünden bakırın iletkenliğinin azaldığı yerlerde, özellikle sulu sistemlerde, bakır korozyonunu önlemek önemlidir.

Birçok önemli endüstriyel ve teknolojik bileşik, imidazol türevlerini içermektedir. Termokararlı polibenzimidazol, yanma olayını geciktiren füzyonlu bir benzene bağlanmış imidazol halkası içerir.

İmidazol, ayrıca fotoğrafçılık ve elektronik için kullanılan çeşitli bileşiklerde de bulunabilir.

İmidazol tuzları, imidazol halkasının katyon şeklinde bulunduğu imidazolyum tuzları olarak bilinir. Bu tuzlar imidazol halkasındaki azot atomunun protonlanması veya protonun süstitüsüyonu ile oluşturulmaktadır. Bu tuzlar, iyonik sıvılar ve kararlı karbenlerin oluşturulmasında başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadır. Deprotonlanmış imidazolün anyon olduğu tuzlar, imidazolid tuzları olarak bilinmektedirler.

1.5 Taç Eterler

Sentezlenen taç eterler (Pederson, 1967), dioksanın halkalı oligomerleri olup etilenoksi (-CH₂CH₂O-) birimlerinin tekrarlandığı bileşiklerdir. Bu bileşiklere verilen taç eter notasyonu ; (CH₂CH₂O)_n tipi makrosiklik halkaların karmaşık olan organik adlandırılmalarından ve taç şeklindeki görünümünden dolayı ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, etilenoksi birimlerinin üçlü, dördü, beşli ve altılı tekrarları sırası ile 9-taç-3, 12-taç-4, 15-taç-5 ve 18-taç-6 şeklinde kısaltılmıştır.

Taç eterlerin en önemli özellikleri katyonlarla kompleks oluşturabilmeleridir. Yapısal olarak çeşitlilik göstermeleri nedeniyle, taç eter türevleri seçimli kompleks oluşturmak için uygundur (Sulowska, Wicz, Młodzianowski, Przyborowska ve Ossowski, 2002).

Taç eter halkasına bir kromofor veya bir floroforun bağlanmasıyla bu tür yapılar, absorpsiyon ve emisyon spektroskopisinden yararlanılarak, kalitatif ve kantitatif olarak metal iyonlarının tayininde kullanılabilirler. Literatürde, taç eterlerin inorganik iyonların tayinine yönelik yaygın bir uygulama alanı yer almaktadır (Gokel, Leevy ve Weber, 2004; Cosnard ve Wintgens, 1998; Martin, Rothe, Diwu ve

Gee, 2004; Sulowska, Wicz, Młodzianowski, Przyborowska ve Ossowski, 2002; Benko, Nienaber ve McGimpsey, 2004; Oguz ve Akkaya, 1997; Schultz, White, Dishong, Arnold ve Gokel, 1985).

Cosnard ve Wintgens, 1,8-naftalimid'ten türevlendirdikleri yeni aza-taç eter yapısının Ca^{+2} ve Ba^{+2} katyonlara karşı güçlü affinite gösterdiğini yayınlamışlardır (Cosnard ve Wintgens, 1998).

Sulowska ve çalışma arkadaşları, çeşitli katyonların, dansil grubuna kovalent olarak bağlı taç eter veya diaza-taç eter türevlerinin spektroskopik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir (Sulowska, Wicz, Młodzianowski, Przyborowska ve Ossowski, 2002).

Benko ve çalışma arkadaşları, N-(9-metilantrasen)-25,27-bis(1-propiloksi)-4-tert-bütikaliks[4]aren-azataç-3 sentezleyerek seçimli olarak lityum tayininde kullanmışlardır (Benko, Nienaber ve McGimpsey, 2004).

Uzun dalga boyunda emisyon yapan skuarin-esaslı türevler sentezlenerek alkali ve toprak alkali metal katyonlarının tayininde kullanılmışlardır (Oguz ve Akkaya, 1997).

Makrosiklik eterler, etilen (ve/veya propilen, vs.) köprüleri ile üçten yirmiye kadar heteroatomun (donör atomunun) birbirine bağlandığı halkalı bileşiklerdir. O, N, P ve S gibi heteroatomlardan yalnızca birisini ihtiva eden makrohalkaların (makrosiklik polieterler, poliaminler, polifosfinler ve politiyoeterler) yanında birkaç heteroatomu birarada içeren makrohalkalar da mevcuttur. Sadece oksijen içerenler taç eter, oksijen ve azot içerenler aza-taç eter ve oksijen, azot ve kükürt içerenler tiya-aza-taç eter olarak bilinmektedir.

Makrosiklik eterler katyon, anyon veya nötral molekülleri bağlayabilecek veya hapsedebilecek bir boşluğa sahip olduklarından dolayı oldukça önemli bir bileşik sınıfıdır ve içerdikleri heteroatom türüne bağlı olarak farklı kompleksleşme

davranışları gösterirler. Heteroatom olarak sadece oksijen içeren makrohalkalar alkali ve toprak alkali metal katyonları ile kararlı kompleksler verirken (Pedersen 1970, Lindoy ve diğer, 1976), azot ve/veya kükürt donörlerini içeren makrohalkalar geçiş metali katyonlarına karşı duyarlıdır. Bununla birlikte aza-taç eterler alkali ve toprak alkali metal katyonlarının yanında geçiş metali katyonları ile (Pedersen ve Frensdorff 1972) ve oksijen ve/veya kükürt donör atomlarını azot donörleri ile birarada içeren karışık donörlü makrohalkalar geçiş metali katyonları ile (Davis ve diğer., 1998, Elshani ve diğer., 1999) kompleks vermektedir.

Kelat bir molekül ile bir metal iyonunun halkalı bir kompleksidir. Taç eterlerin özelliği, farklı büyüklükteki halkalı eterlerin farklı büyüklüklerdeki metal iyonlarıyla kelat oluşturabilmesidir. Böylece, 18-taç-6 K^+ ile, 15-taç-5 daha küçük olan Na^+ ve 12-taç-4 ise Li^+ ile kelat oluşturur. Bu komplekslerde, çoğu kez taç eter konak, metal iyonu ise konuk olarak tanımlanır. Eğer çözeltide uygun metal varsa taç eterlere yol açan halka kapanması kolayca gerçekleştirilir. Kelat oluşturulması halka kapanmadan önce de olabilir ve böylece iki uç grup daha kolayca kapanır.

Taç eterlerin, enzim aktivitesini düzenleme, DNA ile etkileşme ve antimikrobiyal özellik gösterme gibi birçok biyolojik uygulamaları vardır. 18-taç-6 ve 15-taç-5 gibi basit taç eter bileşiklerinin, enzimler ile etkileştiği ve bu etkileşimin organik çözücüler kullanıldığında enzimlerin aktivitelerini arttırdığı bulunmuştur.

Boyaların analitik kimyadaki yeni bir uygulaması yapısında kromoforik veya floroforik fonksiyonel gruplar içeren taç eterlerin (iyonofor) kullanımınıdır (Zolliger, 2003). Bu tür kromoiyonoforlar, uygun boyutlu mono- veya divalent- metal iyonları, taç eter halkasının boşluklarında kompleksleştiklerinde renk değiştirirler. Pek çok farklı floresans özelliğe sahip birim taç eterlerle kovalent olarak bağlanabilir.

Taç eterler, bir molekülün içerisinde iki tane fonksiyon barındırmaktadırlar: Bunlardan birincisi alkali veya toprak alkali metal iyonlarını bağlayabilen taç eter kısmı, ikincisi ise spesifik renk değişimlerinin oluşmasını sağlayan kromofor kısımdır (Wolfbeis, 1991).

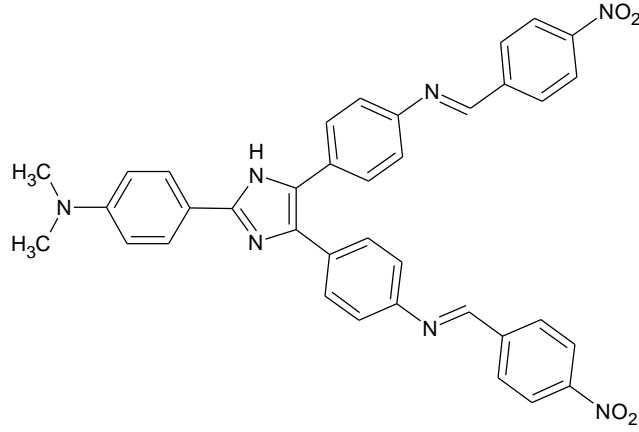
1.6 Y-Şekilli Floroforlar

İkinci mertebeden doğrusal olmayan optik (NLO) malzemelere, iki foton yayan malzemeler, opto-elektronik, fotonik ve organik ışık yayan diyotlar gibi çeşitli önemli uygulamalarda büyük ilgi gösterilmektedir (He, Tan, Zheng ve Prasad, 2008; Kim, Ju, Park, Do ve Lee, 2008); çünkü bu malzemeler yüksek bir polariteye, yüksek termal kararlılığa, görünür bölgede iyi bir optik saydamlığa, yüksek performanslı polimerlerle iyi bir uyuma ve mükemmel çözünürlüğe sahiptirler.

Santos ve çalışma arkadaşları uzun konjugasyon yollarını kullanarak heterosiklik imidazol merkezli Y-şekilli NLO kromoforlar sentezlediler. Doğrusal olmayan moleküllerin oluşum sistemlerinde tiyofen kullanılmıştır ve nitro grupları termal kararlılıklarını kaybetmeden fenil ucuna bağlanmıştır. Sonuç olarak, yeni bir dizi Y-şekilli NLO imidazoller, amonyum asetat varlığında 2-formiltiyofen ve benzil türevlerinin tepkimesiyle elde etmişlerdir (Santos, Mintz, Zehnder, Bosshard, Bu ve Günter, 2001).

Wang ve arkadaşları Y-şekilli moleküller gibi bir imidazol halkası ve birden fazla donör ve akseptör grup içeren dört NLO kromoforları geliştirdiler. Yapılar, yüksek termal kararlılığa, iyi bir saydamlığa ve doğrusal olmayan bir şekle sahiptirler. Ancak bu kromoforların bir özelliği de kimyasal olarak bir polimerik veya inorganik bir yapıya bağlı olmasıdır (Wang, Zhao, Xu, Wu ve Cheng, 2002).

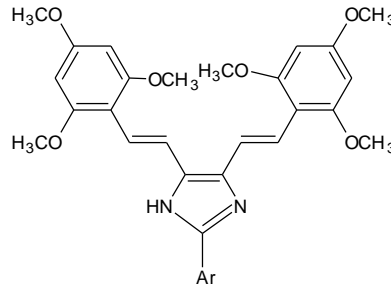
Ren ve çalışma arkadaşları iki tane ikinci dereceden Y-şekilli NLO kromoforları sentezlediler ve bunlardan biri çoklu verici veya alıcı süstitüe maddeleri içeren termal kararlı bir imidazol çekirdeğe sahiptir (Şekil 1.18). Kromoforlar gelişmiş doğrusal olmayan bir yapılaşma, saydamlık, termal kararlılık değişkenliği gösterdiler (Ren, Wang, Wu, Xu ve Dong, 2008).



Şekil 1.18 İmidazol halkası içeren bir Y-şekilli NLO kromofor yapısı

İmidazol türevleri floresans özelliklerinden dolayı duyarlı floresan kimyasal sensörler olarak kullanılabilirler. Bunlar metal iyonlarına bağlanarak görüntülenebilirler ve bu nedenle floresans değişiklikler gözlenir. Sonuç olarak, birçok imidazol türevi bir sensör olarak kullanılmıştır.

Öztürk ve çalışma arkadaşları 1,6-bis(2,4,6-trimetoksifenil)hekza-1,5-dien-3,4-dion ve dört farklı aldehitin reaksiyonundan dört tane imidazol merkezli Y-şekilli NLO floroforları sentezlediler (1. Ar: 4-siyanofenil, 1:1a; 2. Ar: fenil, 2:1b; 3. Ar: 9-antiril, 3:1c; 4. Ar: 4-nitrofenil, 4:1d) (Şekil 1.19). Bu türevler, görünür bölgede büyük Stokes' kayma değerleri ve iyi fotokararlılık gösterdiler. Bu türevlerin bu özelliklere sahip olmalarından dolayı floresan sensörler olarak dizayn edilebileceklerini göstermişlerdir (Ozturk, Karakas, Karadag ve Yorgun, 2012).

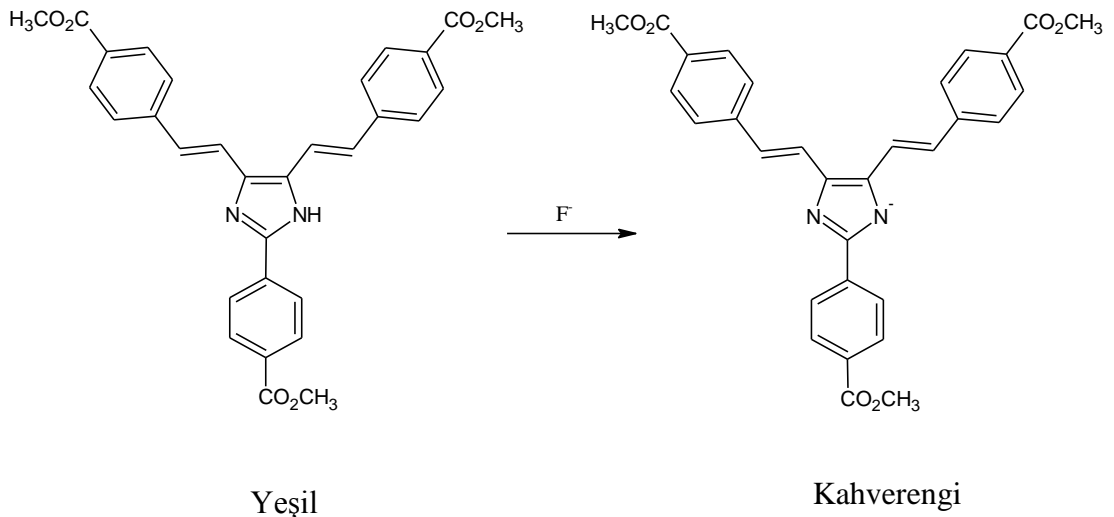


Şekil 1.19 İmidazol merkezli Y-şekilli NLO floroforların yapısı

Karaburun ve çalışma arkadaşları 1-benzil-2-süstitüe-4,5-difenil-1H-imidazol türevlerini sentezlemişlerdir ve bu türevlerin analjezik aktivitelerini iki deneyde test etmişlerdir. 1,2,4,5-tetrasüstitüe imidazol bileşikleri sodyum hidrür varlığında benzil klorit ile arıtılmış imidazol bileşiklerin işlenmesi ile elde edilmişlerdir (Gundogdu Karaburun, Ucucu ve Isıkdağ, 2001).

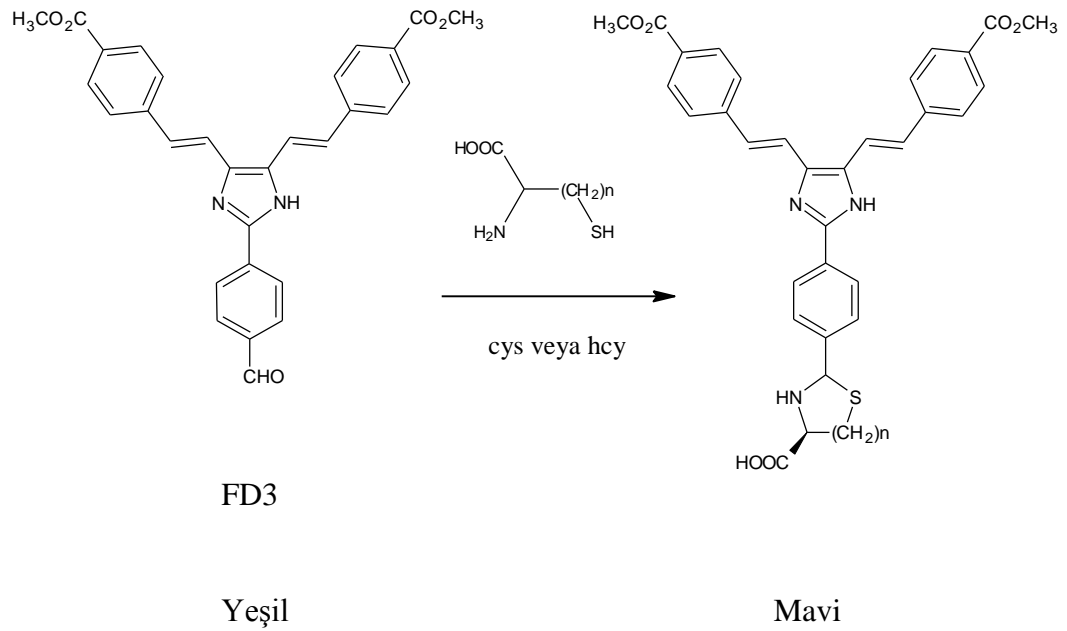
Jayabharathi ve çalışma arkadaşları bir imidazol halkası içeren üç tane Y-şekilli molekülleri Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} gibi geçiş metal iyonları için çok hassas kimyasal sensör olarak tasarlamışlardır. Kimyasal sensörler görünür bölgede iyi bir saydamlık göstermiştir (Jayabharathi, Thanikachalam, Devi ve Srinivasan, 2011).

Zhang ve çalışma arkadaşları bir Y-tipi florofor olan (E,E'-4,4'-[(2,2'-bis(eten-2,1-diil)dibenzoat)-(2-(4-(metoksikarbonil)fenil)-1H-imidazol-4,5-diil) (1) molekülünü sağlık ve çevre sorunları nedeniyle florür anyonu (F^-) için bir rasyometrik floresan sensör olarak geliştirmişlerdir (Şekil 1.20). Bu florofor (1) florür anyonu için son derece seçici olan iki-fotonlu uyarılmış floresans (TPEF) sensörü olarak sentezlenmiştir. TPEF-sensörü florür anyonu ile reaksiyona girdiği zaman, emisyonunda gözle görülebilir bir şekilde yeşilden kahverengiye bir renk değişimi oluşmuştur (Zhang, Li, Cheng, Zhang, Yi ve Huang, 2008).



Şekil 1.20 (1) Yapısından proton uzaklaştırma reaksiyonu

Diğer bir çalışmada Zhang ve çalışma arkadaşları iki fotonlu uyarılmış floresans (TPEF) sensörü gibi, iki kolunda 4-(metilbenzoat)feniletlenil grubu ve diğer kolunda elektron çekici grup olarak 4-formilfenil bulunan bir imidazol halkası içeren Y-şekilli florofor (FD3) sentezlemişlerdir. Bu florofor (FD3) TPEF içinde 9000 GM' den daha büyük iki foton soğurma kesiti gösterdi ve sistein (Cys) ile homosistein (Hcy) için yüksek seçicilik sergiledi. FD3'teki -CHO grubu cys ile reaksiyona girdiğinde, yeşilden maviye bir floresan renk değişimi gözlemişlerdi (Zhang, Li, Zhao, Zhang, Yi ve Huang, 2007) (Şekil 1.21).

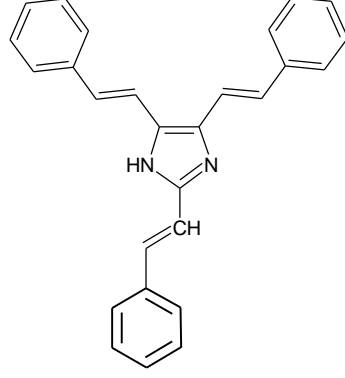


Şekil 1.21 Cys veya hcy ile FD3' ün olası tepkimesi

Boni ve çalışma arkadaşları bir imidazol-tiyazol çekirdek içeren üç farklı sülfonil merkezli Y-şekilli moleküller geliştirdiler. Bu moleküller büyük iki ve üç foton absorplama (2PA ve 3PA) kesitleri göstermiştir ve bu nedenle iki ve üç foton mikroskopi için floresan indikatörler (probes) olarak kullanılabilir (Boni ve diğer., 2005).

Karunakaran ve çalışma arkadaşları 4,5-difenil-2(E)-stiril-1H-imidazol olan imidazol türevini geliştirmişlerdir (Şekil 1.22). Bu türev nanokristal TiO₂ rutil algılanması ile seçici floresan geliştirme göstermiştir ve bu yüzden TiO₂

nanopartikülleri sonuç ve değerlendirme için kullanılabilir (Karunakaran, Jayabharathi, Jayamoorthy ve Devi, 2012).



Şekil 1.22 4,5-difenil-2(E)-stilil-1H-imidazol

BÖLÜM İKİ MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyaller

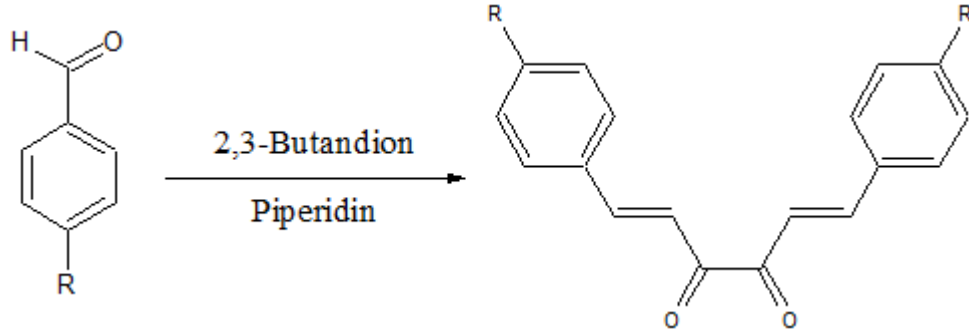
4-metoksibenzaldehit, 4-nitrobenzaldehit, 4-siyanobenzaldehit, taç eter/benzo-15-taç-5, piperidin ve fosforil klorür Merck (Hohenbrunn, Almanya)'dan temin edilmiştir. Benzaldehit Sigma-Aldrich (Steinheim, Almanya) ve 2,3-bütandion Aldrich (Steinheim, Almanya)'dan temin edilmiştir. Glasiyal asetik asit Merck (Darmstadt, Almanya)'dan temin edilmiştir. Analitik ve spektroskopik saflıkta olan tüm çözücüler Merck (Darmstadt, Almanya), Panreac ve Carlo Erba'dan temin edilmiştir. İnce tabaka kromatografisi (TLC) Merck (Darmstadt, Almanya) tarafından 60F₂₅₄ silika jel ile alınmıştır. Kolon kromatografi saflaştırması 70-230 gözenekli silika jel (0.063-0.2 mm, Merck) ile gerçekleştirilmiştir.

2.2 Sentezler

2.2.1 2a, 2b, 2c ve 2d Türevlerinin Sentezi

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balonda bulunan metanol (20 mL) içine aromatik aldehit (9 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında beş dakika karıştırıldı. Sonra, oluşturulan karışıma sırayla 2,3-bütandion (4,5 mmol) ve glasiyal asetik asit (5 mmol) ilave edildi. En son olarak, katalizör olan piperidin (5 mmol) damla damla reaksiyon karışımına eklendi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında azot atmosferi altında 15 dakika boyunca karıştırıldı. Karışımın sıcaklığı, kaynama sıcaklığına kadar yavaşça arttırıldı ve karışım azot atmosferi altında 24 saat boyunca reflaks edildi. Aromatik aldehitin tamamının tepkimeye girdiği, TLC ile kontrol edildikten sonra, karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve küçük bir behere alınan bir miktar metanol tepkime karışımına ilave edildi. Balonda çökme oluşana kadar beklendi ve oluşan çökelek süzüldü. Süzülen çökelek birçok kez metanol ile yıkandı.

Ham ürün, etil asetat / n-heksan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Renouard ve diğer., 2002).



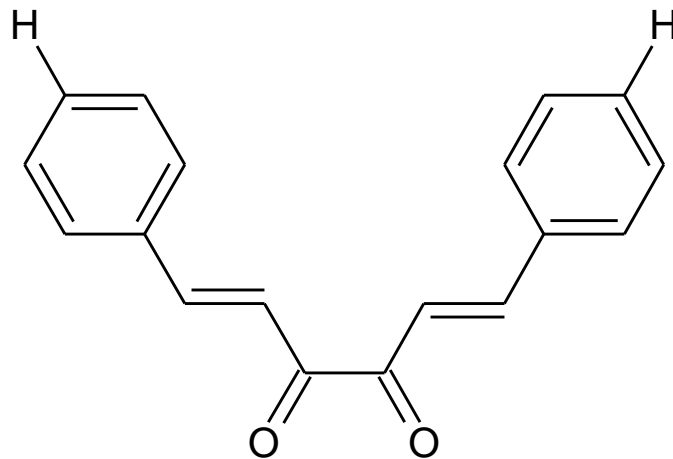
Şekil 2.1 2a, 2b, 2c ve 2d türevlerinin sentezi

Tablo 2.1 2a, 2b, 2c ve 2d türevleri

Bileşik	2a	2b	2c	2d
-R	-H	-OCH ₃	-NO ₂	-CN

2.2.1.1 1,6-difenilheksa-1,5-dien-3,4-dion (2a)

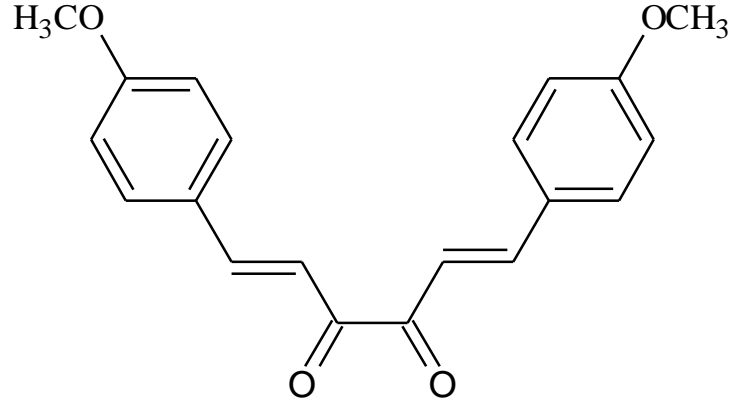
15,4 mL “150 mmol” benzaldehit, 20 mL metanol, 6,8 mL “75 mmol” 2,3-bütandion, 4,77 mL “83,33 mmol” glasiyal asetik asit, 8,34 mL “83,33 mmol” piperidin.



Şekil 2.2 1,6-difenilheksa-1,5-dien-3,4-dion (2a)

2.2.1.2 1,6-bis(4-metoksifenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (2b)

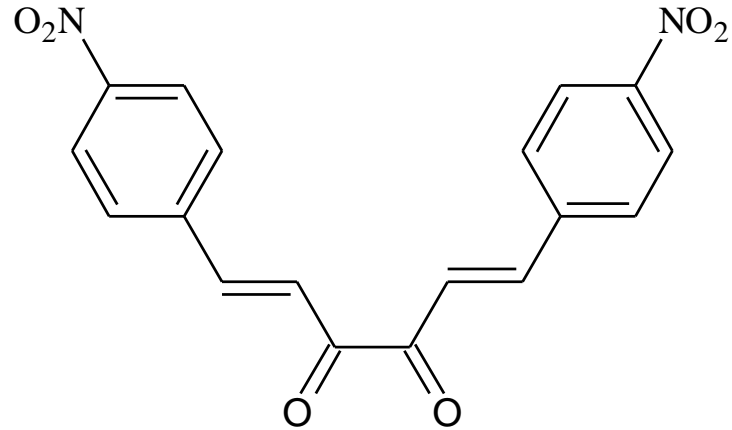
6,7 mL “54 mmol” 4-metoksibenzaldehit, 20 mL metanol, 2,44 mL “27 mmol” 2,3-bütandion, 1,72 mL “30 mmol” glasiyal asetik asit, 3 mL “30 mmol” piperidin.



Şekil 2.3 1,6-bis(4-metoksifenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (2b)

2.2.1.3 1,6-bis(4-nitrofenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (2c)

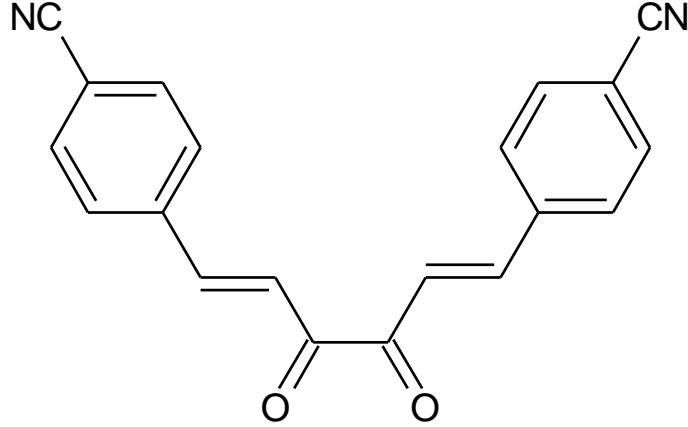
4g “26,47 mmol” 4-nitrobenzaldehit, 20 mL metanol, 1,2 mL “13,23 mmol” 2,3-bütandion, 0,84 mL “14,71 mmol” glasiyal asetik asit, 1,47 mL “14,71 mmol” piperidin.



Şekil 2.4 1,6-bis(4-nitrofenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (2c)

2.2.1.4 1,6-bis(4-siyanofenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (2d)

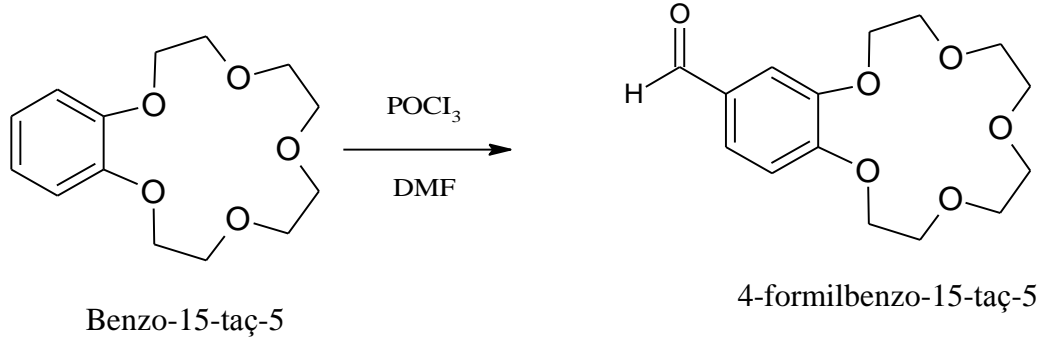
4g ‘‘30,51 mmol’’ 4-siyanobenzaldehit, 20 mL metanol, 1,38 mL ‘‘15,25 mmol’’ 2,3-bütandion, 0,97 mL ‘‘16,95 mmol’’ glasiyal asetik asit, 1,7 mL ‘‘16,95 mmol’’ piperidin.



Şekil 2.5 1,6-bis(4-siyanofenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (2d)

2.2.2 4-formilbenzo-15-taç-5 Sentezi

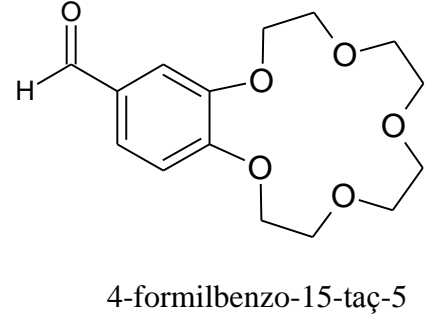
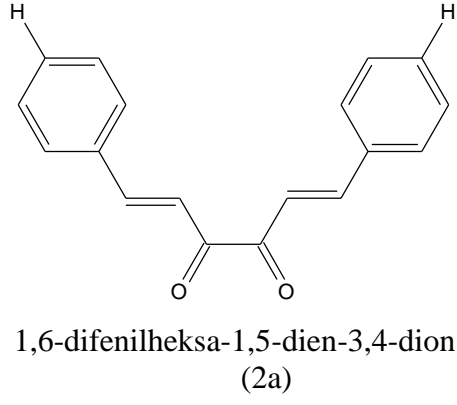
0,2 g (0,68 mmol) benzo-15-taç-5 ve 0,62 mL (7,97 mmol) N,N-dimetilformamid (DMF) üç boyunlu yuvarlak dipli bir balona konuldu. Reaksiyon karışımı 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım, tuz-buz banyosunda -10°C 'ye kadar soğutuldu. Sonra karışıma, 0,063 mL (0,68 mmol) fosforoksiklorür (POCl_3) yavaşça damla damla ilave edildi. Karışım, -10°C 'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra karışım, oda sıcaklığında bir saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, 100°C 'ye kadar ısıtıldı. Sıcaklık 100°C 'de sabitlendikten sonra 4 saat boyunca reflaks edildi. TLC ile benzo-15-taç-5'in bittiğine dair kontrol yapıldıktan sonra, karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve karışım küçük bir beherde bulunan buz parçaları üzerine döküldü. %5'lik NaOH çözeltisi ile $\text{pH}=7$ 'ye ayarlandı. Sonra karışıma etil asetat ile ekstraksiyon uygulandı ve ürün etil asetat fazına alındı. Evaporatör yardımıyla etil asetatın fazlası uçuruldu. Ham ürün, etil asetat / n-heksan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Mateeva, Deligeorgiev ve Mitewa, 1992) (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 4-formilbenzo-15-taç-5

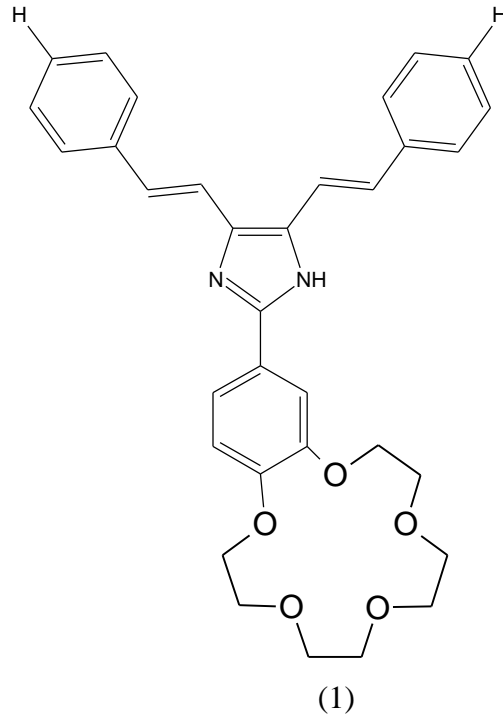
2.2.3 (1) Türevinin Sentezi

Glasiyal asetik asit (7,61 mL) ve 0,352 g (4,564 mmol) amonyum asetat üç boyunlu yuvarlak dipli bir balona konuldu. Amonyum asetat çözününceye kadar karıştırıldı. 0,1197 g (0,456 mmol) 2a karıştırılan karışıma ilave edildi ve çözünene kadar oda sıcaklığında azot atmosferinde karıştırmaya devam edildi. Sonra 0,1476 g (0,456 mmol) 4-formilbenzo-15-taç-5 azar azar kısımlar halinde bir saat içerisinde karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışımı, bir saat boyunca azot atmosferi altında oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım 90 °C'ye kadar ısıtıldı. Sıcaklık sabitlendikten sonra, 24 saat boyunca azot atmosferi altında reflaks yapıldı. TLC ile başlangıç maddelerinin bittiğine dair kontrol yapıldı ve ısıtıcı kapatıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğutulan karışım, 100 mL buzlu su bulunan behere döküldü ve %5'lik amonyak çözeltisi ile pH=7'ye ayarlandı. Bir süre sonra çökeltme gerçekleşti ve oluşan çökelek süzüldü. Çökelek, birkaç kez su ile yıkandı ve ham ürün, dimetilsülfoksit (DMSO) içinde tekrar çözüldü. Çözünmüş ham ürün, 10:1 Etil asetat / Kloroform (100:1 DMSO) kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Elde edilen ürün kloroform / n-heksan içinde çöktürüldü ve süzüldü (Zhang, Li, Cheng, Zhang, Yi ve Huang, 2008) (Şekil 2.7).



Amonyum
Asetat

Glasiyal Asetik
Asit



Şekil 2.7 (1) Türevinin sentezi

2.3 Yapısal ve Spektral Analiz

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR ve ^1H NMR ile doğrulanmıştır. ^1H NMR spektrumları Varian Mercury AS-400 spektrometresi üzerinde kaydedildi. Fourier transform infrared spektrumları, KBr peletleri olarak bir Perkin Elmer FT-IR spektrofotometresi (spektrum BX-II) üzerinde alınmıştır. UV-görünür bölge spektrumları Shimadzu UV-1800 spektrofotometresi ile elde edilmiştir. Emisyon spektrumları, Varian Cary Eclipse floresan spektrofotometresinde elde edilmiştir. Tüm erime noktaları bir elektrotermal dijital erime noktası cihazı ile alındı (Southend, UK).

BÖLÜM ÜÇ

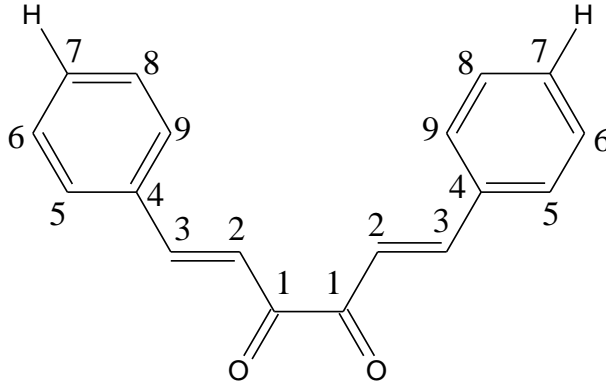
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Sentezlenen Türevlerin Yapısal Analizi

3.1.1 2a, 2b, 2c ve 2d Türevlerinin Yapısal Analizi

3.1.1.1 2a'nın Yapısal Analizi

2a molekülünün, 1,6-difenilheksa-1,5-dien-3,4-dion (Şekil 3.1), erime noktası 179°C olarak belirlendi ve % 21'lik bir verim ile kahverengi bir katı olarak elde edildi (Tablo 3.1).



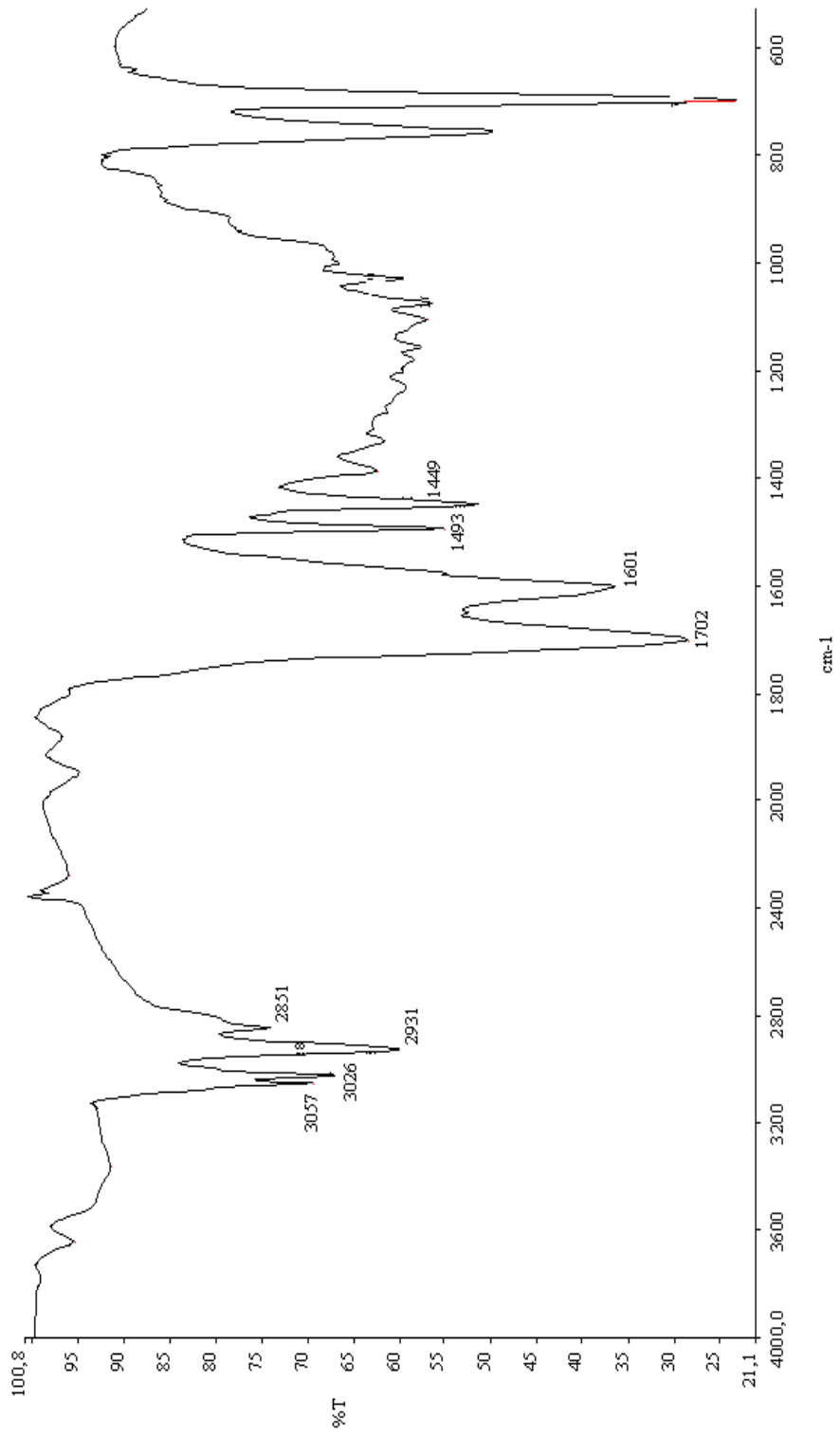
Şekil 3.1 2a'nın yapısı

Tablo 3.1 2a'nın molekül ağırlığı (M.A.), rengi, erime noktası (E.N.) ve verimi

M.A. (g/mol)	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)
262,30256	kahverengi	179	21

Tablo 3.2 2a'nın FT-IR verileri

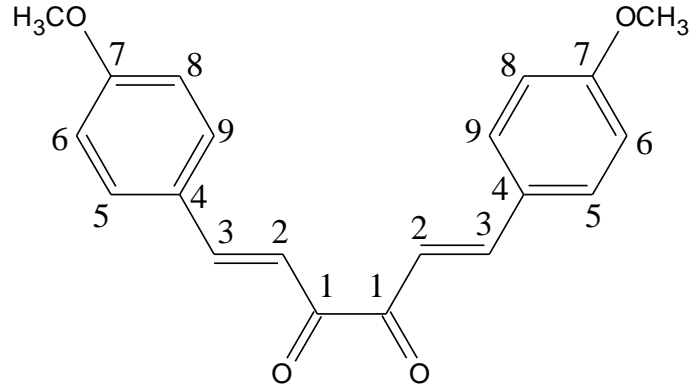
ν (=C-H) _{ger} (cm ⁻¹)	ν (C=O) _{ger} (cm ⁻¹)	ν (C=C) _{ger} (cm ⁻¹)
3057-3026	1702	1601



Şekil 3.2 KBr içinde 2a'nın FT-IR spektrumu

3.1.1.2 2b'nin Yapısal Analizi

2b molekülünün, 1,6-bis(4-metoksifenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (Şekil 3.4), erime noktası 190 °C olarak belirlendi ve % 52'lik bir verimle koyu kahverengi bir katı olarak elde edildi (Tablo 3.4).



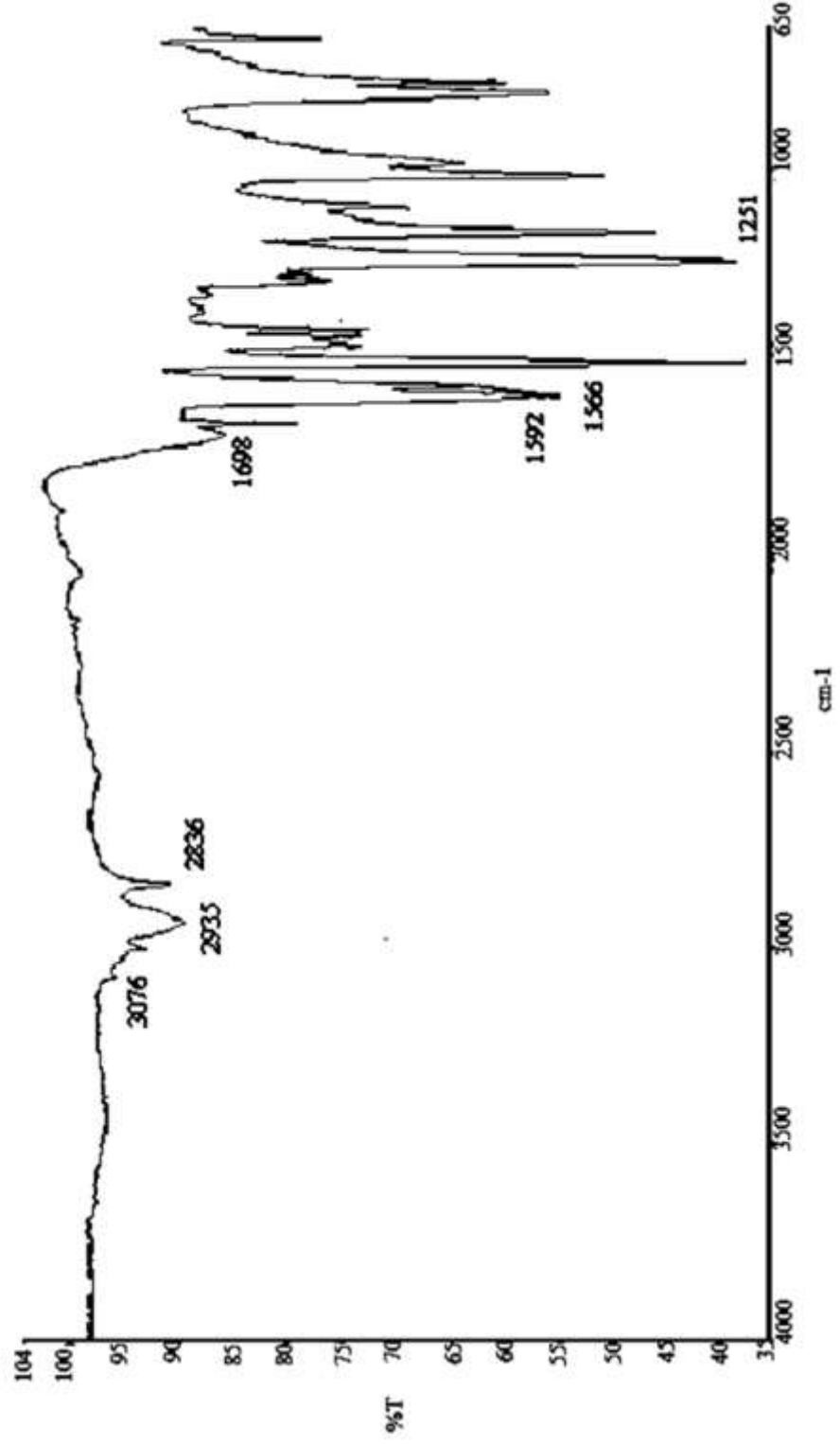
Şekil 3.3 2b'nin yapısı

Tablo 3.3 2b'nin molekül ağırlığı (M.A.), rengi, erime noktası (E.N.) ve verimi

M.A. (g/mol)	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)
322,35452	koyu kahverengi	190	52

Tablo 3.4 2b'nin FT-IR verileri

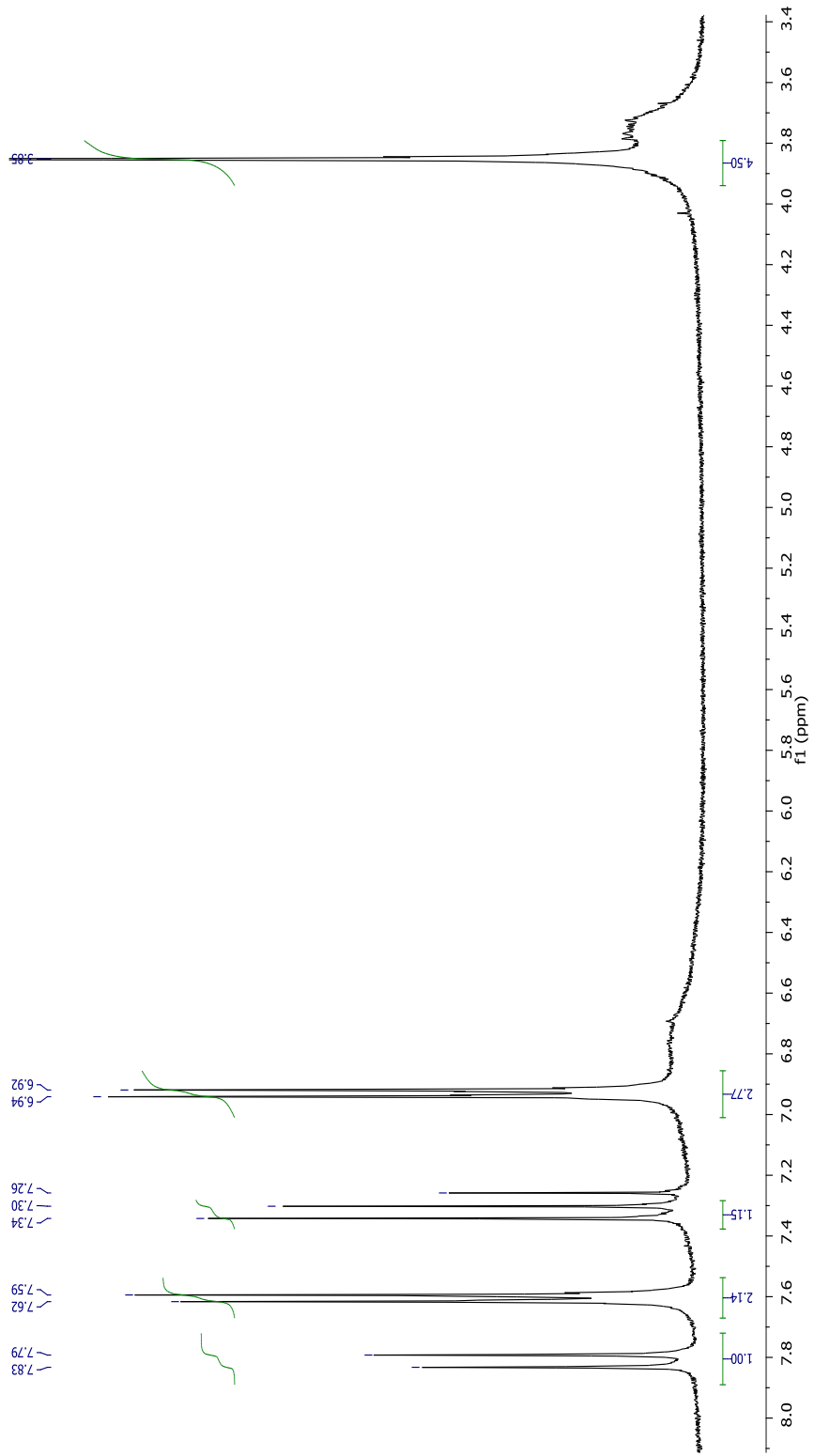
ν (=C-H) _{ger} (cm ⁻¹)	ν (C=O) _{ger} (cm ⁻¹)	ν (C=C) _{ger} (cm ⁻¹)	ν (C-O) _{ger} (cm ⁻¹)
3076	1592	1566	1251



Şekil 3.4 KBr içinde 2b'nin FT-IR spektrumu

Tablo 3.5 2b'nin ¹H NMR verileri

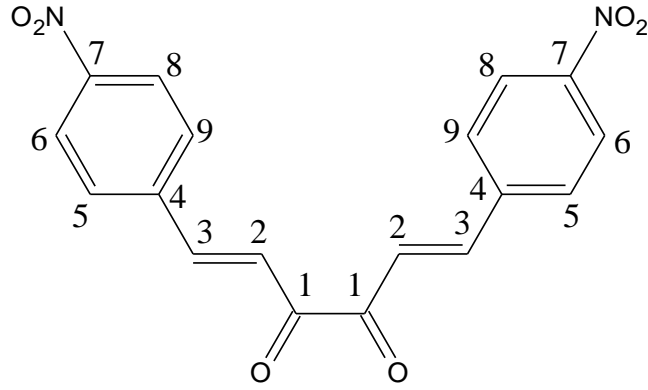
δ (Metil protonları) (ppm)	δ (Fenil halka protonları ve ikili bağ protonları) (ppm)
3,85 (s, 6H)	(7,62-7,59, d, 4H) [H ₅ , H ₉] (6,94-6,92, d, 4H) [H ₆ , H ₈] (7,83-7,79, d, 2H) [H ₂] (7,34-7,30, d, 2H) [H ₃]



Şekil 3.5 CDCl₃ içinde 2b'nin ¹H NMR spektrumu

3.1.1.3 2c' nin Yapısal Analizi

2c molekülünün, 1,6-bis(4-nitrofenil)heksa-1,5-dien-3,4-dion (Şekil 3.7), erime noktası 218°C olarak belirlendi ve % 84'lük bir verimle koyu turuncu bir katı olarak elde edildi (Tablo 3.7).



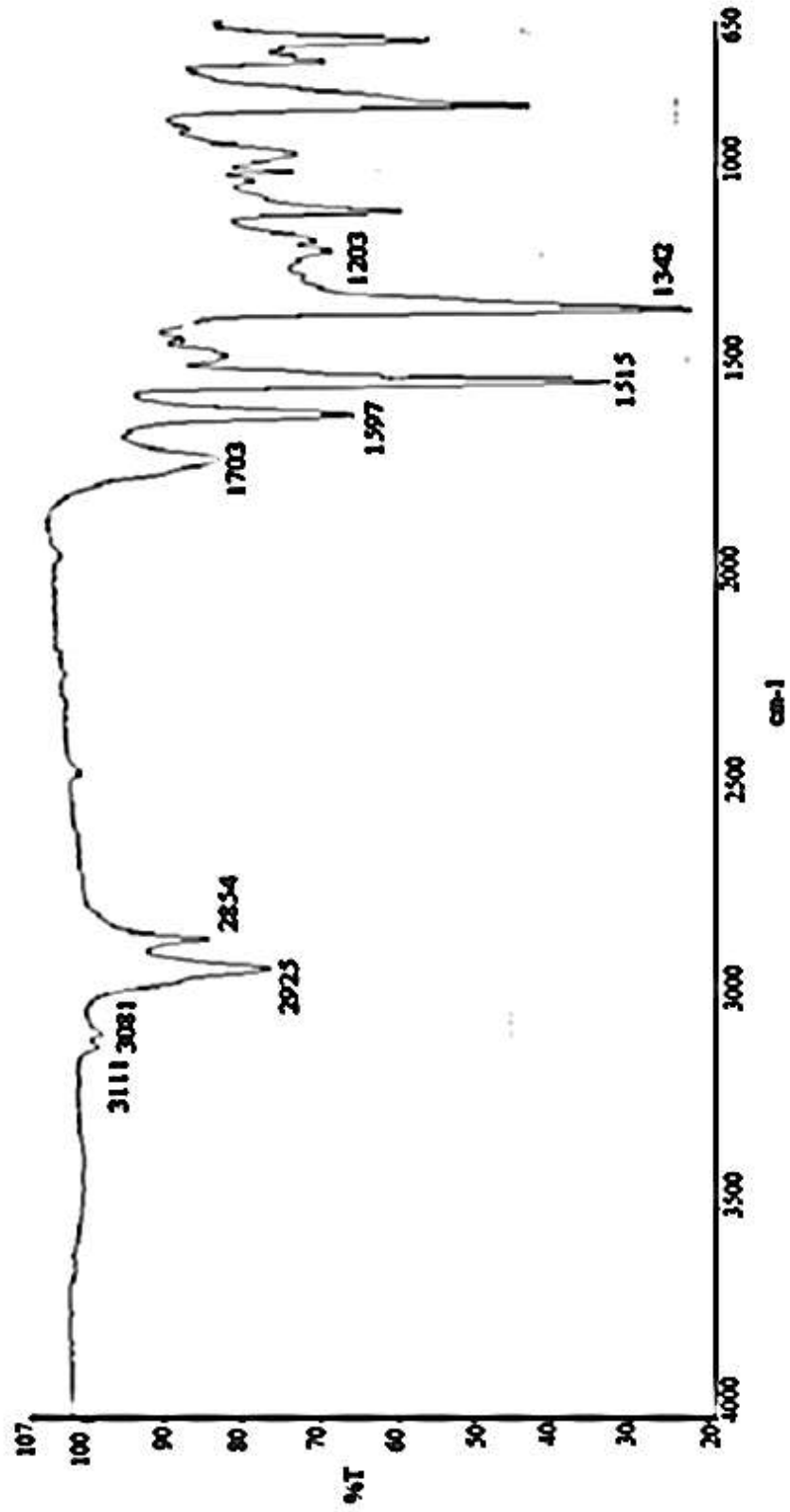
Şekil 3.6 2c'nin yapısı

Tablo 3.6 2c'nin molekül ağırlığı (M.A.), rengi, erime noktası (E.N.) ve verimi

M.A. (g/mol)	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)
352,29878	koyu turuncu	218	84

Tablo 3.7 2c'nin FT-IR verileri

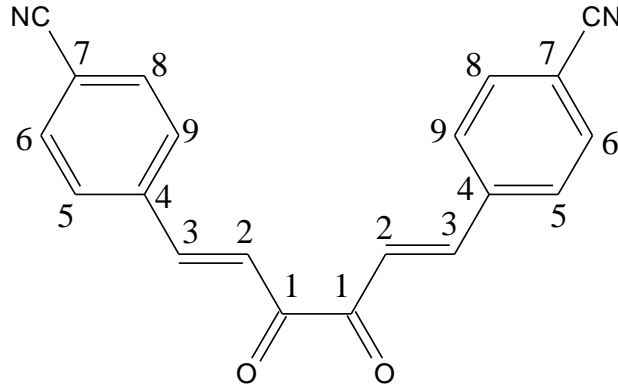
ν ($=\text{C}-\text{H}$) _{ger} (cm^{-1})	ν ($\text{C}=\text{O}$) _{ger} (cm^{-1})	ν ($\text{C}=\text{C}$) _{ger} (cm^{-1})	ν (NO_2) _{ger} (cm^{-1})
3081-3111	1703	1597	1515 (asimetrik ger.) 1342 (simetrik ger.)



Şekil 3.7 KBr içinde 2c'nin FT-IR spektrumu

3.1.1.4 2d' nin Yapısal Analizi

2d molekülünün, 1,6-bis(4-siyanofenil)hekza-1,5-dien-3,4-dion (Şekil 3.10), erime noktası 286 °C olarak belirlendi ve % 87'lik bir verimle koyu turuncu bir katı olarak elde edildi (Tablo 3.10).



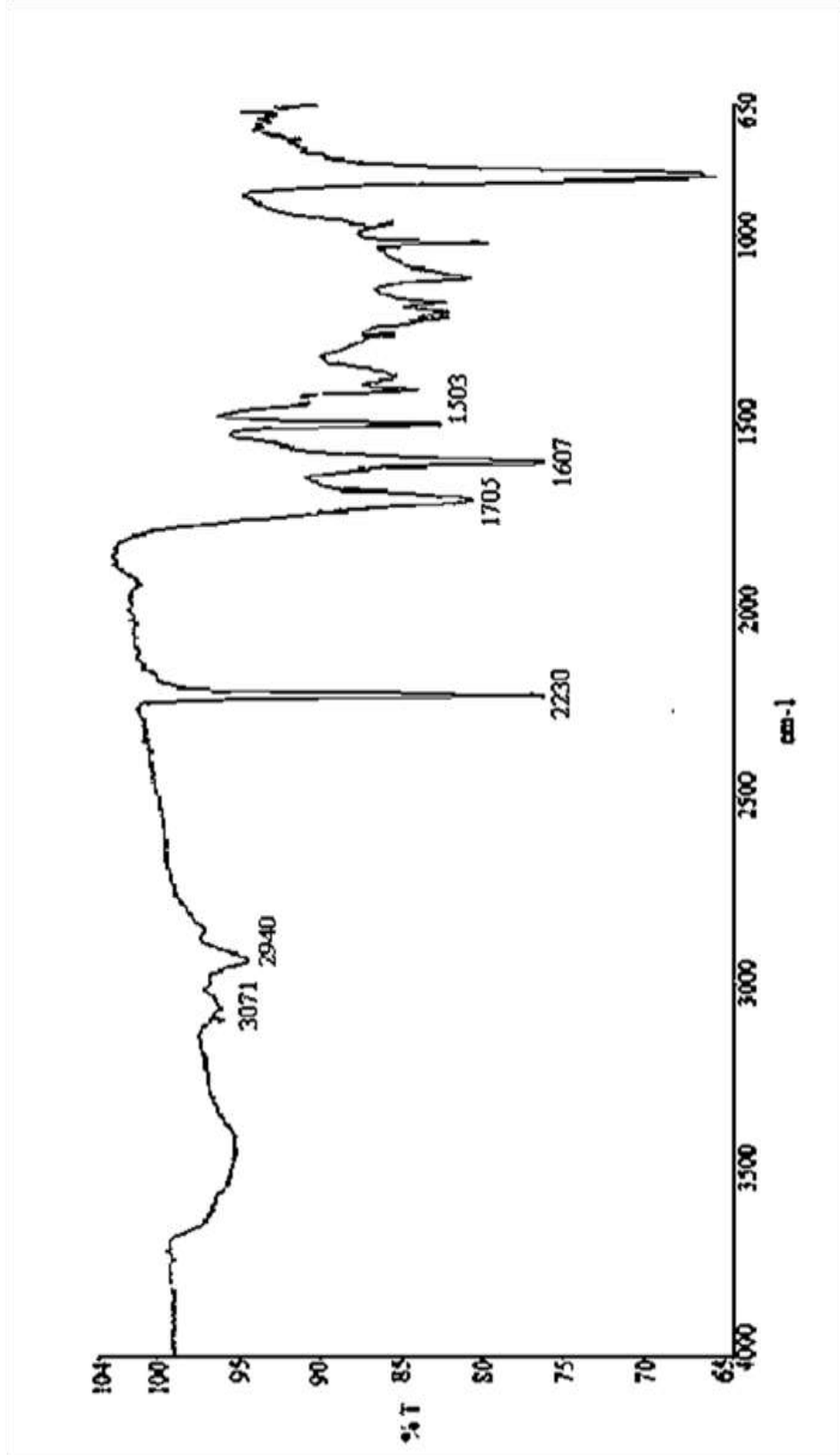
Şekil 3.8 2d'nin yapısı

Tablo 3.8 2d'nin molekül ağırlığı (M.A.), rengi, erime noktası (E.N.) ve verimi

M.A. (g/mol)	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)
312,32148	koyu turuncu	286	87

Tablo 3.9 2d'nin FT-IR verileri

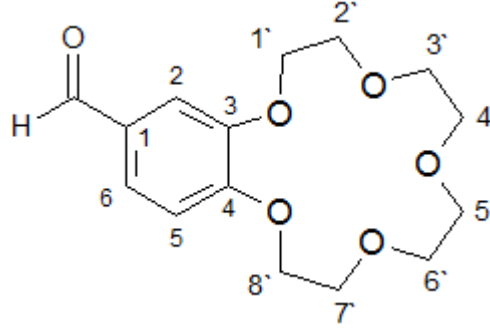
ν (=C-H) _{ger} (cm ⁻¹)	ν (CN) _{ger} (cm ⁻¹)	ν (C=O) _{ger} (cm ⁻¹)	ν (C=C) _{ger} (cm ⁻¹)
3071	2230	1705	1607



Şekil 3.9 KBr içinde 2d' nin FT-IR spektrumu

3.1.2 4-formilbenzo-15-taç-5' in Yapısal Analizi

4-formilbenzo-15-taç-5 (Şekil 3.13) molekülünün erime noktası 92°C olarak belirlendi ve %89'luk bir verimle turuncu bir katı olarak elde edildi (Tablo 3.13).



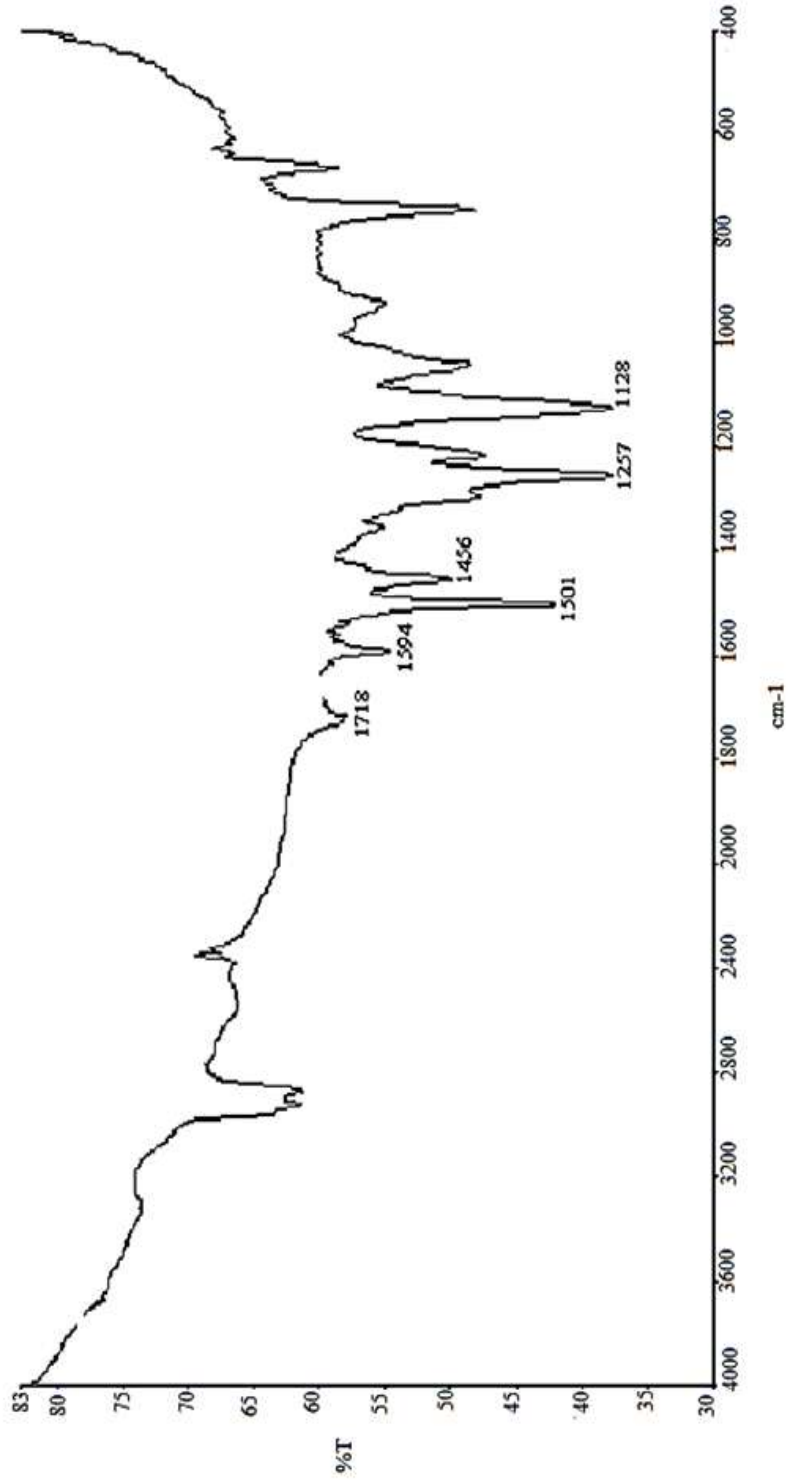
Şekil 3.10 4-formilbenzo-15-taç-5'in yapısı

Tablo 3.10 4-formilbenzo-15-taç-5'in molekül ağırlığı (M.A.), rengi, erime noktası(E.N.) ve verimi

M.A. (g/mol)	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)
296,31	turuncu	87-88	89

Tablo 3.11 4-formilbenzo-15-taç-5'in FT-IR verileri

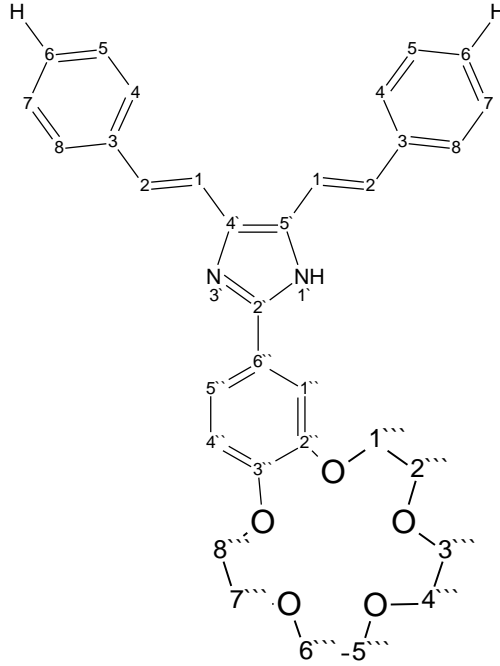
ν (C=O) _{ger} (cm ⁻¹)	ν (=C-C) _{ger} (cm ⁻¹)	ν (C-O) _{ger} (cm ⁻¹)
1718	1594	1128



Şekil 3.11 KBr içinde 4-formilbenzo-15-taq-5' in FT-IR spektrumu

3.1.3 (1) Türevinin Yapısal Analizi

(1) türevinin, 2-(1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadesil)-4,5-[2,2'bis(fenil)vinil]-1H-imidazol (Şekil 3.16), erime noktası 285 °C olarak belirlendi ve % 68'lik bir verimle koyu kahverengi bir katı olarak elde edildi (Tablo 3.16).



Şekil 3.12 (1)'in yapısı

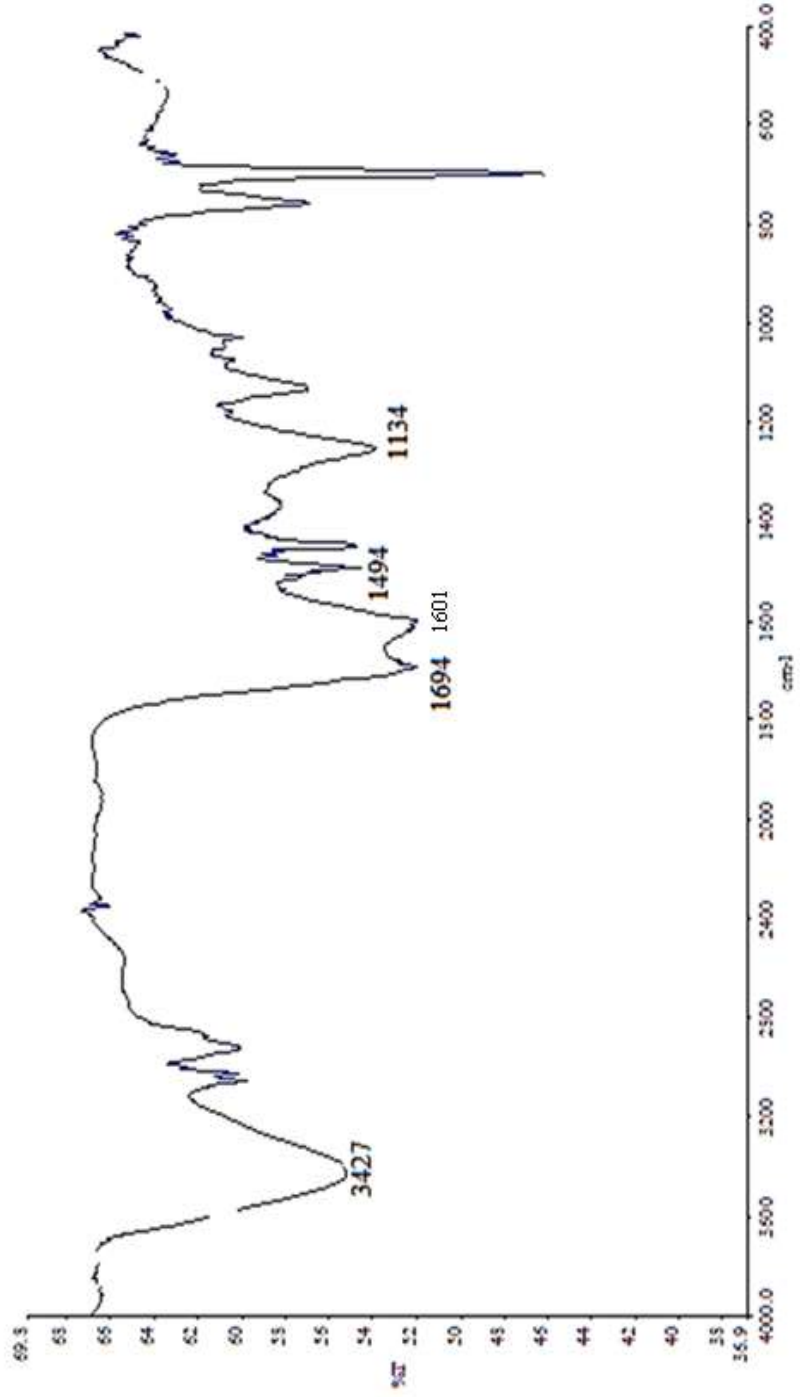
Tablo 3.12 (1)'in molekül ağırlığı (M.A.), rengi, erime noktası (E.N.) ve verimi

M.A. (g/mol)	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)
538,61	koyu kahverengi	285	68

Tablo 3.13 (1)'in FT-IR verileri

$\nu (-N-H)_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu (-C=N)_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu (-C=C)_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu (-C-O)_{ger}$ (cm^{-1})
3427	1694	1601	1134

3427 cm^{-1} 'de gözlenen N-H gerilme titreşim frekansı (1)'in elde edilmiş olduğunu teyit etti (Şekil 3.17).



Şekil 3.13 KBr içinde (1)'in FT-IR spektrumu

3.2 (1) Türevinin Absorpsiyon ve Emisyon Özellikleri

3.2.1 (1) Türevinin Absorpsiyon ve Emisyon Parametreleri

(1) türevinin absorpsiyon (Şekil 3.14-3.19) ve emisyon spektrumları (Şekil 3.20-3.25) etil asetat, toluen, asetonitril, diklorometan, tetrahidrofuran (THF) ve N,N-dimetilformamid (DMF) olmak üzere toplam altı çözücü içinde kaydedildi.

Fotofiziksel özellikler: maksimum absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, nm), maksimum emisyon dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{emis}}$, nm), Stokes' kayması ($\Delta\lambda$, nm), singlet enerji (E_s , kcal mol⁻¹), floresans kuantum verimi (Φ_F) ve (1) türevinin fotokararlılığı farklı polaritelere sahip etil asetat (EA), toluen (TOL), asetonitril (ACN), diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF) ve N,N-dimetilformamid (DMF) çözücülerinin içerisinde 1×10^{-6} M konsantrasyonunda absorpsiyon ve emisyon spektrumları ölçülerek araştırılmıştır (Tablo 3.14). Bu türev görünür bölgede UV-Vis bölgesinde iki maksimum absorpsiyon dalga boyu değerlerini ve iki maksimum emisyon dalga boyu değerlerini gösterdi.

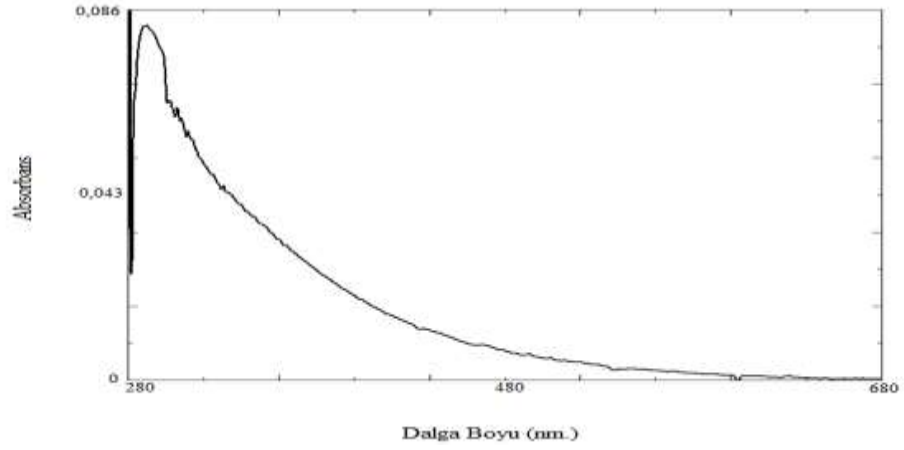
Sentezlenen (1) molekülünün kuantum verimi değeri incelendi. Floresan kuantum verimi altı çözücü (etil asetat, toluen, asetonitril, diklorometan, tetrahidrofuran ve N,N-dimetilformamid) içinde referans olarak 0,1 M sülfürik asit (H₂SO₄) içerisinde kinin sülfat kullanılarak belirlendi. Kinin sülfatın maksimum emisyon dalga boyu ve kuantum verimi değeri sırasıyla 574 nm ve 0,54'tür.

(1) türevinin etil asetat, toluen, asetonitril, diklorometan, tetrahidrofuran ve N,N-dimetilformamid içerisindeki fotokararlılığı belirlendi (Şekil 3.26-3.31). (1) absorpsiyon maksimumunda uyarıldı ve veriler maksimum emisyon dalga boyunda kaydedildi. Bir saat sonra elde edilen verilere göre, (1) bütün çözücüler içerisinde mükemmel bir fotokararlılık gösterdi.

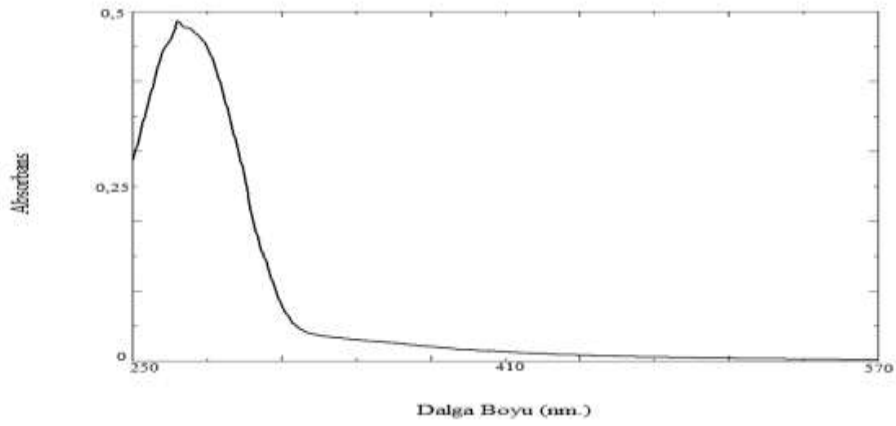
Tablo 3.14 (1)'in absorpsiyon ve floresans emisyon verileri

Çözücü	$\lambda_{\max 1}^{\text{abs}}$	$\lambda_{\max 2}^{\text{abs}}$	$\epsilon_{\max 1}$	$\epsilon_{\max 2}$	$\lambda_{\max 1}^{\text{emis}}$	$\lambda_{\max 2}^{\text{emis}}$	$\Delta\lambda$	$E_{s,1}$	$E_{s,2}$	Φ_F
TOL	290	306	82600	62800	462	602	156	61,75	47,4	0,0630
DCM	270	353	489500	29300	429	603	76	66,50	47,3	0,0251
THF	269	-	3057400	-	457	601	188	62,43	47,5	0,0006
EA	274	332	161300	29900	451	604	119	63,26	47,2	0,0300
ACN	282	326	285700	55000	454	601	128	62,84	47,5	0,0160
DMF	275	331	200900	35600	454	601	123	62,84	47,5	0,0340

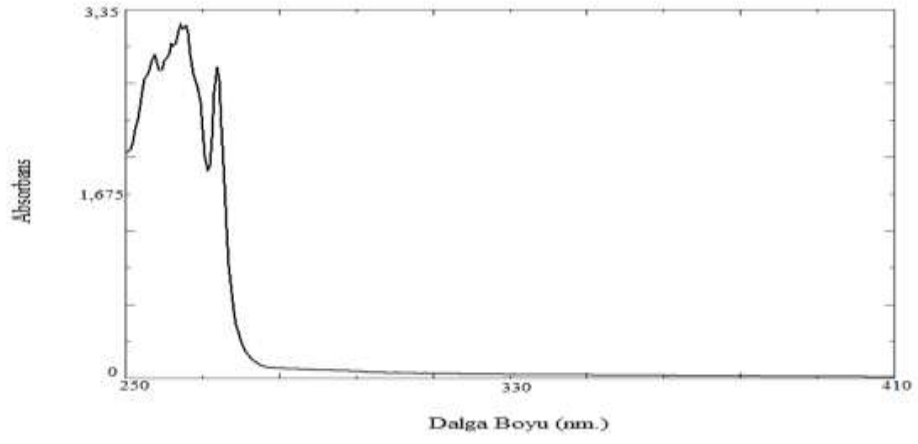
(1) türevinin 1×10^{-6} M konsantrasyonunda altı çözücü içinde kaydedilmiş absorpsiyon spektrumları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



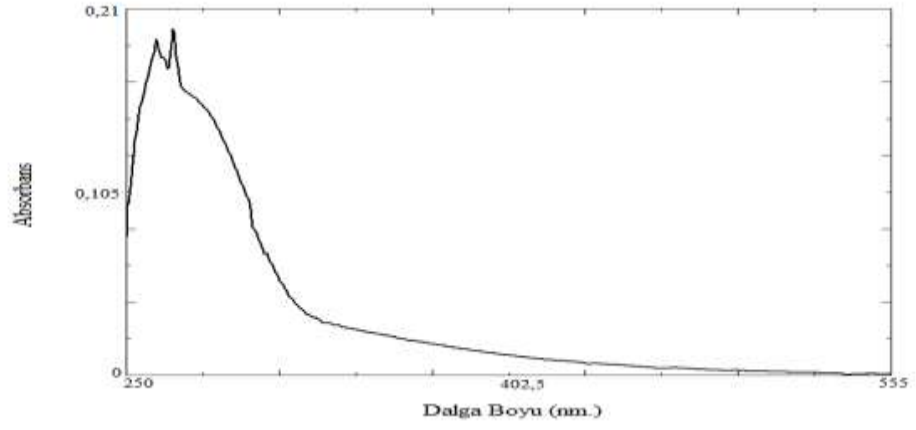
Şekil 3.14 (1) türevinin tolüen içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumu



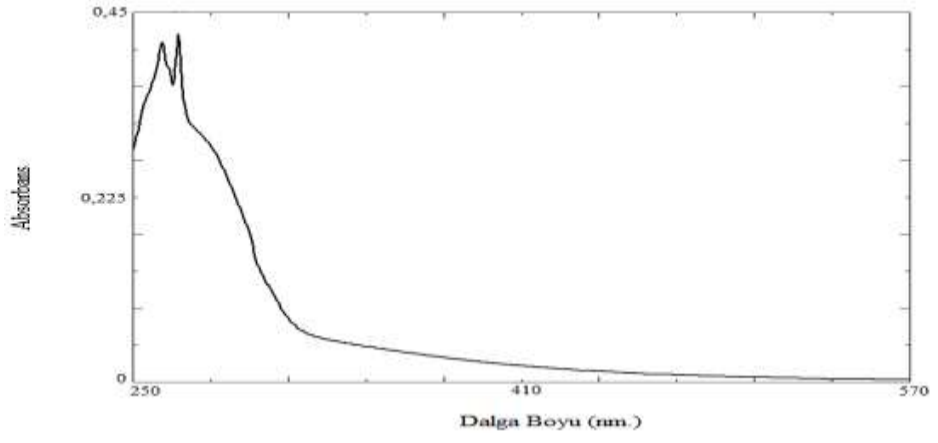
Şekil 3.15 (1) türevinin diklorometan içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumu



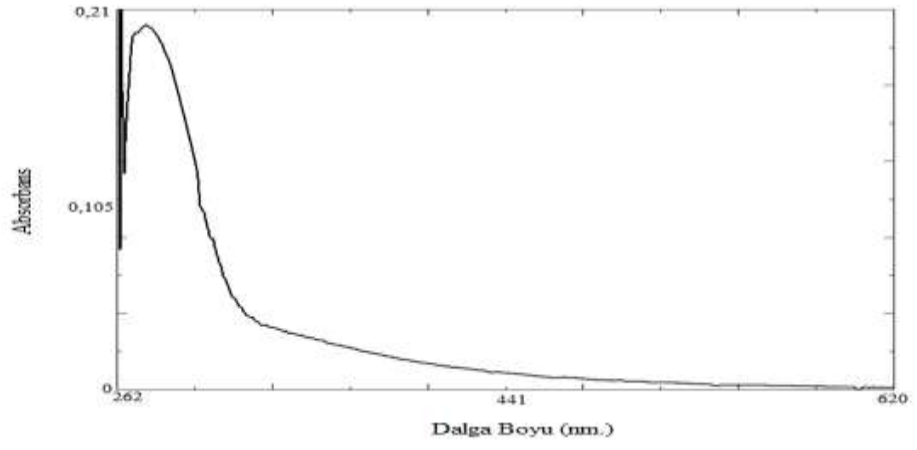
Şekil 3.16 (1) türevinin tetrahidrofuranda alınmış absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.17 (1) türevinin etil asetat içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumu

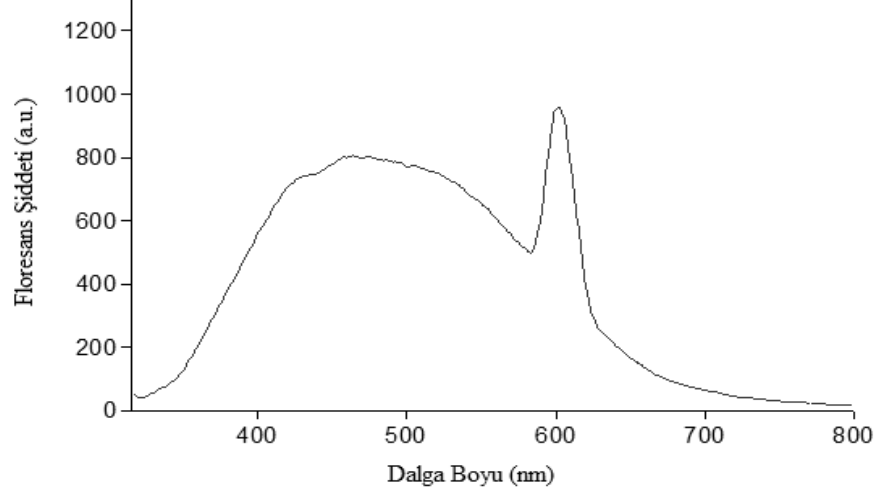


Şekil 3.18 (1) türevinin asetonitril içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumu

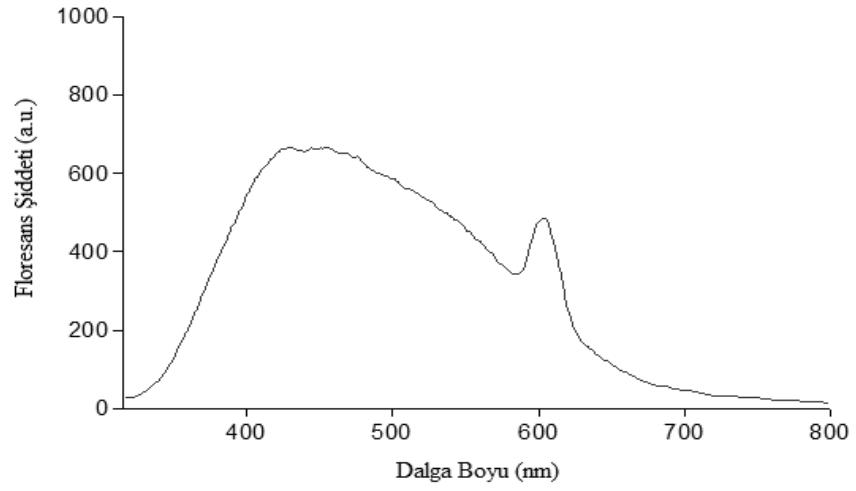


Şekil 3.19 (1) türevinin dimetilformamid içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumu

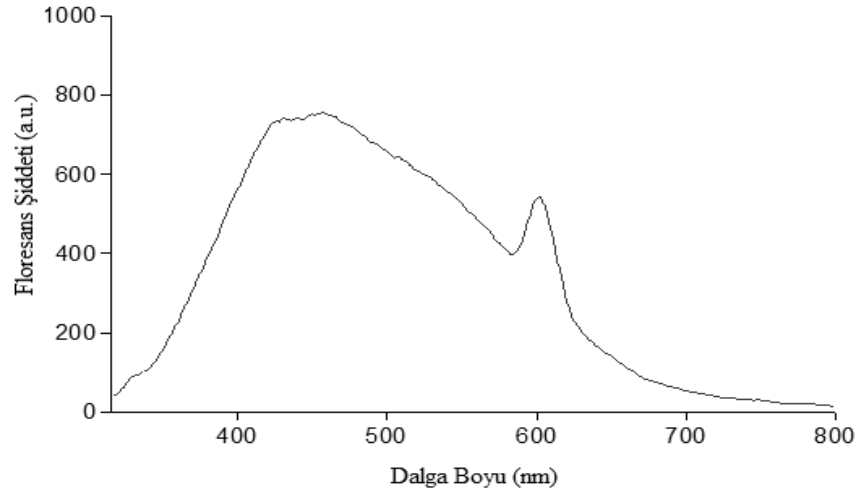
(1) türevinin 1×10^{-6} M konsantrasyonunda altı çözücü içinde kaydedilmiş emisyon spektrumları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



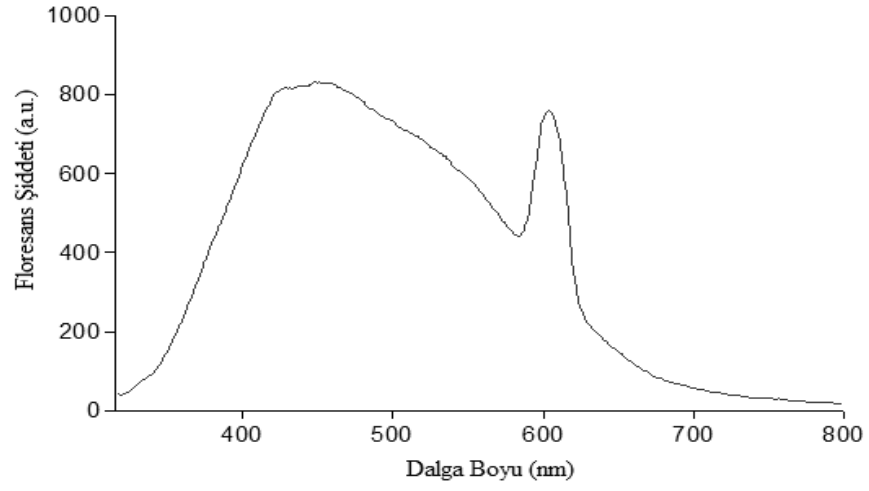
Şekil 3.20 (1) türevinin toluen içerisinde alınmış emisyon spektrumu



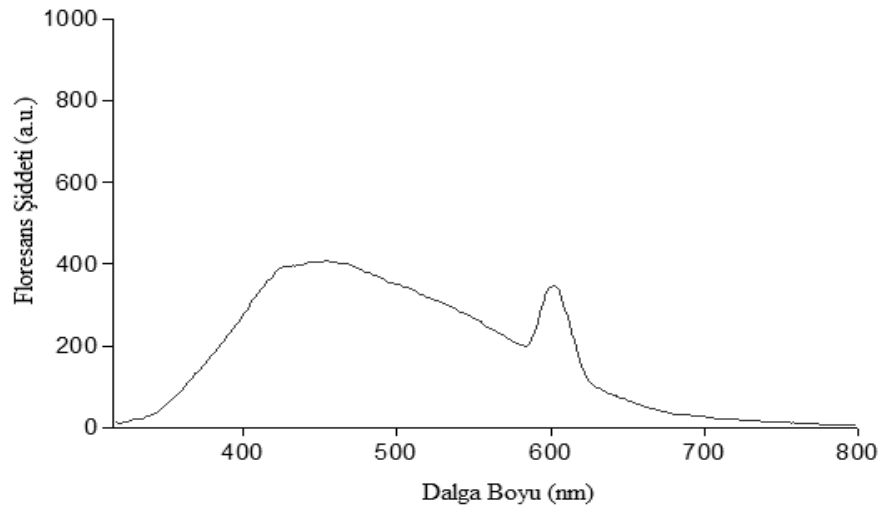
Şekil 3.21 (1) türevinin diklorometan içerisinde alınmış emisyon spektrumu



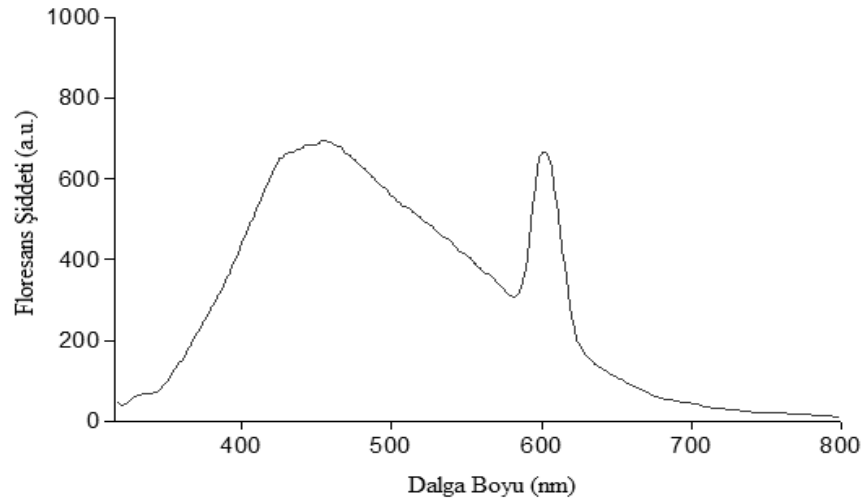
Şekil 3.22 (1) türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınmış emisyon spektrumu



Şekil 3.23 (1) türevinin etil asetat içerisinde alınmış emisyon spektrumu

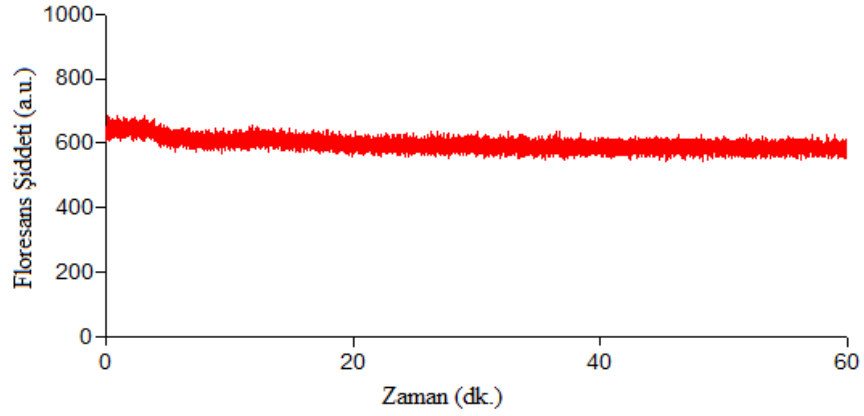


Şekil 3.24 (1) türevinin asetonitril içerisinde alınmış emisyon spektrumu

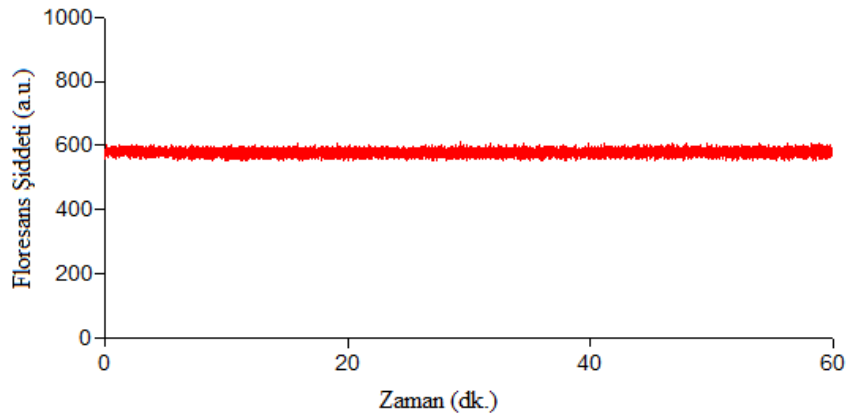


Şekil 3.25 (1) türevinin dimetilformamid içerisinde alınmış emisyon spektrumu

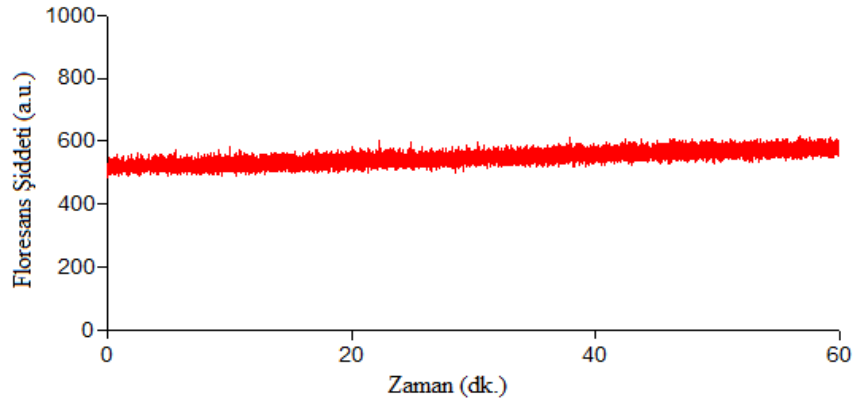
(1) türevinin fotokararlılığı altı çözücü içerisinde bir saatlik izleme sonucu kaydedilmiş ve aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



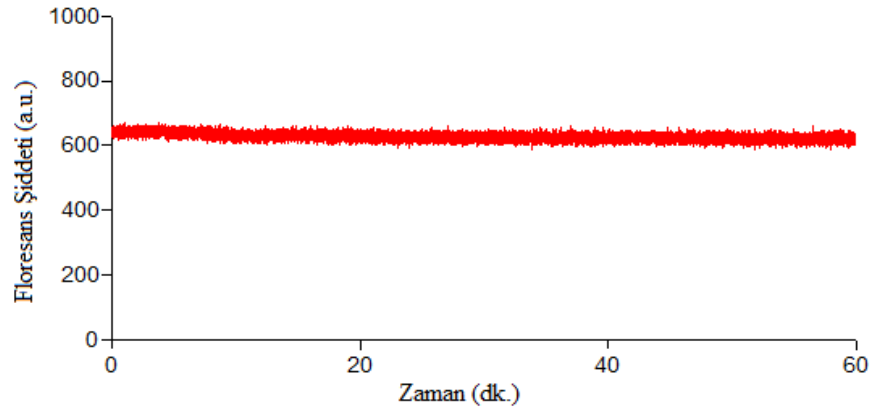
Şekil 3.26 (1) türevinin toluen içerisinde alınmış fotokararlılık test sonucu



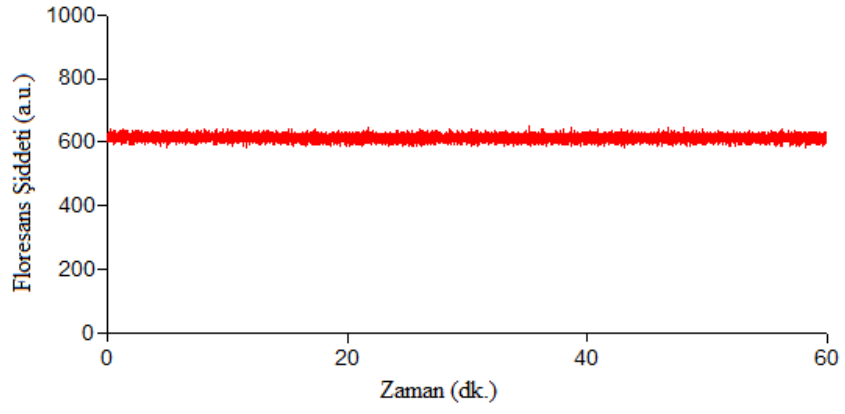
Şekil 3.27 (1) türevinin diklorometan içerisinde alınmış fotokararlılık test sonucu



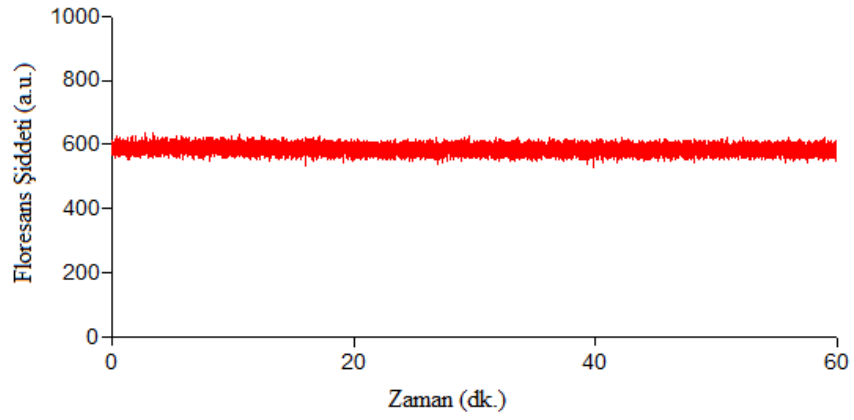
Şekil 3.28 (1) türevinin tetrahidrofuranda alınmış fotokararlılık test sonucu



Şekil 3.29 (1) türevinin etil asetat içerisinde alınmış fotokararlılık test sonucu



Şekil 3.30 (1) türevinin asetonitril içerisinde alınmış fotokararlılık test sonucu



Şekil 3.31 (1)'in dimetilformamid içerisinde alınmış fotokararlılık test sonucu

BÖLÜM DÖRT SONUÇLAR

Bu çalışmada bir dizi tepkimeler sonucu organik sentezi gerçekleştirilen imidazol halkası içeren yeni Y-şekilli florofor olan (1)'in sentez yöntemi, saflaştırılması ve yapısal karakterizasyonu verilmiştir. Sentezlenen bileşiğin yapısının aydınlatılmasında FT-IR ve ¹H NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Yapılara ait spektrumlar ve bu spektrumlardan elde edilen veriler ortaya konulmuştur.

2-(1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadesil)-4,5-[2,2'bis(fenil)vinil]-1-H-imidazol (1) türevini elde edebilmek için öncelikle benzo-15-taç-5 bileşiğinden yola çıkarak 4-formilbenzo-15-taç-5 literatüre göre sentezlenmiştir (Mateeva, Deligeorgiev ve Mitewa, 1992). Bunun için benzo-15-taç-5 bileşiği N,N- dimetilformamid (DMF) ortamında fosforoksiklorür (POCl₃) ile etkileştirilerek 4-formilbenzo-15-taç-5 bileşiği elde edilmiştir.

Çalışmanın diğer bir safhasında 1,6-difenilheksa-1,5-dien-3,4-dion (2a) bileşiğinin sentezlenmesi amacıyla benzaldehit, 2,3-bütandion ve piperidin reaksiyona bırakılmıştır. Elde edilen bileşik daha önce elde ettiğimiz ara ürün olan 4-formilbenzo-15-taç-5 ile glasiyal asetik asit ve amonyum asetat varlığında reaksiyona bırakılarak tezin amacı olan 2-(1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadesil)-4,5-[2,2'bis(fenil)vinil]-1-H-imidazol (1) türevi elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR spektroskopisi ile aydınlatıldı.

(1)'in FT-IR verileri Tablo 3.13'te verilmiştir. (1)'in FT-IR spektrumunda sahip olduğu titreşim frekansları: -N-H bağı 3427 cm⁻¹, -C=N bağı 1694 cm⁻¹ ve -C=C bağı 1601 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. 2a ve 4-formilbenzo-15-taç-5 için -C=O bağları sırasıyla 1702 cm⁻¹ ve 1718 cm⁻¹ olarak gözlenmiş olup, (1)'in FT-IR spektrumunda bu değerlere rastlanmamıştır. 4-formilbenzo-15-taç-5'in aldehit yapısının karbonil grubuna ait 1718 cm⁻¹ frekansının (1)'in FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, (1) türevinin oluştuğunu göstermektedir.

(1) türevinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları farklı polaritelere sahip altı çözücü olan etil asetat, toluen, asetonitril, diklorometan, tetrahidrofur ve N,N-dimetilformamid içerisinde kaydedilmiştir (Şekil 3.14-3.25) ve spektral özellikleri Tablo 3.14’te özetlenmiştir. (1) türevi iki absorpsiyon ve emisyon maksimumu göstermiştir. (1)’in absorpsiyon maksimumu 269-353 nm ve emisyon maksimumu 429-604 nm değerleri aralığında ölçülmüştür. (1)’in en uzun absorpsiyon maksimumu diklorometan içerisinde gözlenmiştir. Artan çözücü polariteleriyle absorpsiyon ve emisyon maksimumlarında çok büyük değişiklik yoktur.

(1) türevi 76-188 nm arasında değişen Stokes’ kayma değerleri gösterdi. Bu durum emisyon bazlı çalışmalarda daha iyi spektral çözünürlük avantajı sağladığından önemlidir. (1) molekülü en yüksek Stokes’ kayma değerini tetrahidrofur içerisinde göstermiştir.

Test edilen tüm çözücülerde (1) türevi için kısa dalga boyundaki absorpsiyon maksimumundaki molar absorptivite katsayısı, uzun absorpsiyon maksimumundaki molar absorptivite katsayısından daha yüksektir.

(1) molekülünün floresans kuantum verimi 0.1 M sülfürik asit içinde, standart olarak kinin sülfat kullanılarak belirlendi. (1) için floresans kuantum verimi en yüksek toluen içerisinde gözlemlendi.

(1) için fotokararlılık altı farklı çözücü olan etil asetat, toluen, asetonitril, diklorometan, tetrahidrofur ve N,N-dimetilformamid içerisinde bir saatlik ölçüm ile kaydedildi (Şekil 3.26-3.31). (1) türevi mükemmel bir fotokararlılık gösterdi.

KAYNAKLAR

- Al-Azzawi, R. W. (2007). *Evaluation of some properties of three types of denture reline materials with miconazole (antifungal agent) preparation*. Master Thesis, University of Baghdad, Baghdad.
- Bhatnagar, A., Sharma, P. K. ve Kumar, N. (2011). A review on “imidazoles”: Their chemistry and pharmacological potentials. *International Journal of PharmTech Research*, 3, 268-282.
- Boni, L. D., Silva, D. L., Neves, U. M., Feng, K., Meador, M., Bu, X. R., ve diğer. (2005). Two- and three-photon excited fluorescence in Y-shaped molecules. *Chemical Physics Letters*, 402 (4-6), 474-478.
- Chavis, J. C. (2003). *What is a fluorophore?*. 10 Mayıs 2014, <http://www.wisegeek.com/what-is-a-fluorophore.htm>.
- Crouch, R. D., Howard, J. L., Zile, J. L., Barker, K. H., ve diğer. (2006). Microwave-mediated synthesis of lophine: Developing a mechanism to explain a product. *Journal of Chemical Education*, 83 (11), 1658.
- Debus, H. (1858). Ueber die einwirkung des ammoniaks auf glyoxal. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 107 (2), 199-208.
- Draye, M., Le Buzit, G., Fools, J., Guy, A., Leclere, B., Doutreluingne, P., ve diğer. (1997). A recovery process of strontium from acidic nuclear waste streams. *Separation Science Technology*, 32 (10), 1725-1737.
- Elderfield, R. C. (1957). 5-membered heterocycles combining two heteroatoms & their benzo derivatives. *Heterocyclic Compound*, 5, 744.

- Fernandez, G. A. ve Muñoz de la Peña, A. (1985). *Determination of inorganic substances by luminescence methods*. New York: Wiley & Sons.
- Finar, I. L., (2006). *Organic chemistry: Stereochemistry and the chemistry of natural products* (5th ed.). India: Dorling Kindersley.
- Gulsiye Ozturk, Karakas, D., Karadag, F., Gulnur Ozturk ve Yorgun, C. (2012). Synthesis and characterization of new Y-shaped fluorophores with an imidazole core. *Journal of Fluorescence*, 22 (4), 1159-1164.
- He, G. S., Tan, L. S., Zheng, Q. ve Prasad, P. N. (2008) Multiphoton absorbing materials: Molecular desings, characterizations and applications. *Chemical Reviews*, 108 (4), 1245-1330.
- Islam, A., Tsou, C. C., Hsu, H. J., Shih, W. L., Liu, C. H. ve Cheng, C. H. (2002). Novel blue fluorescent dopants based on imidazole-containing compound for organic electroluminescent devices. *Tamkang Journal of Science and Engineering*, 5 (2), 69-80.
- Jayabharathi, J., Thanikachalam, V., Devi, K. B. ve Srinivasan, N. (2011). Physicochemical studies of some novel Y-shaped imidazole derivatives – A sensitive chemisensor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 82 (1), 513-520.
- Jayabharathi, J., Thanikachalam, V., Srinivasan, N. ve Jayamoorthy, K. (2011). Physicochemical studies of bioactive heterocycles of some novel imidazole derivatives as sensitive NLO materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83(1), 329-336.
- Karunakaran, C., Jayabharathi, J., Jayamoorthy, K. ve Devi, K. B. (2012). Sensing rutile TiO₂ through fluorescence of imidazole derivative. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 168, 263-270.

- Kim, M. S., Ju, J. J., Park, S. K., Do, J. Y. ve Lee, M. H. (2008). Cascaded wavelength conversion as favorable application of nonlinear optical polymers. *Optics Express*, 16 (13), 9726-9738.
- Lakowicz, J. R. (1999). *Principles of fluorescence spectroscopy* (2th ed.). New York: Kluwe Academic / Plenum Publishers.
- Mateeva, N., Deligeorgiev, T. ve Mitewa, M. (1992). Styryl dyes containing an aza-15-crown-5 macroheterocycle moiety. *Dyes and Pigments*, 20 (4), 271-278.
- Minkin, V. I., Dubonosov, A. D., Bren, V. A. ve Tsukanov, A. V. (2008). Chemosensors with crown ether based receptors. *Archive for Organic Chemistry*, (4), 90-102.
- Ozturk, G., Alp, S. ve Ergun, Y. (2007). Synthesis and spectroscopic properties of new 5-oxazolone derivatives containing an N-phenyl-aza-15-crown-5 moiety. *Tetrahedron Letters*, 48 (41), 7347-7350.
- Pedersen, C. J. (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, 89 (26), 7017-7036.
- Pond, S. J. K., Tsutsumi, O., Rumi, M., Kwon, O., Zojer, E., Brédas, J. L., ve diğeri. (2004). Metal-ion sensing fluorophores with large two-photon absorption cross sections: Aza-crown ether substituted donor-acceptor-donor distyrylbenzenes. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (30), 9291-9306.
- Ren, J., Wang, S. M., Wu, L. F., Xu, Z. X. ve Dong, B. H. (2008). Synthesis and properties of novel Y-shaped NLO molecules containing thiazole and imidazole chromophores. *Dyes and Pigments*, 76 (2), 310-314.

- Renouard, T., Fallahpour, R. A., Nazeeruddin, M. K., Humphry, B. R., Gorelsky, S. I., Lever, A. B. P., ve diğer. (2002). Novel ruthenium sensitizers containing functionalized hybrid tetradentate ligands: Synthesis, characterization, and INDO/S analysis. *Inorganic Chemistry*, 41 (2), 367-378.
- Santos, J., Mintz, E. A., Zehnder, O., Bosshard, C., Bu, X. R. ve Günter, P. (2001). New class of imidazoles incorporated with thiophenevinyl conjugation pathway for robust nonlinear optical chromophores. *Tetrahedron Letters*, 42 (5), 805-808.
- Saravanan, K., Srinivasan, N., Thanikachalam, V. ve Jayabharathi, J. (2011). Synthesis and photophysics of some novel imidazole derivatives used as sensitive fluorescent chemisensors. *Journal of Fluorescence*, 21, 65-80.
- Shalini, K., Sharma, P. K. ve Kumar, N. (2010). Imidazole and its biological activities: A review. *Der Chemica Sinica*, 1 (3), 36-47.
- Shi, R., Pan, Q., Guan, Y., Hua, Z., Huang, Y., Zhao, M., ve diğer. (2007). Imidazole as a catalyst for in vitro refolding of enhanced green fluorescent protein. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 429, 122-128.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Nieman, T. A. (1998). *Principles of instrumental analysis* (5th ed.). The United States of America: Harcourt Brace & Company.
- Steed, W. J. (2001). First- and second-sphere coordination chemistry of alkali metal crown ether complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 215 (1), 171-221.
- Uçucu, U., Karaburun, N. G. ve Işıkdağ, I. (2001) Synthesis and analgesic activity of some 1-benzyl-2-substituted-4,5-diphenyl-1H-imidazole derivatives. *IL Farmaco*, 56 (4), 285-290.
- Valeur, B. (2002). *Molecular fluorescence principles and applications*. Weinheim: Wiley-VCH.

- Wang, S., Zhao, L., Xu, Z., Wu, C. ve Cheng, S. (2002). Novel nonlinearity-transparency-thermal stability trade-off of imidazole chromophores for nonlinear optical application. *Materials Letters*, 56 (6), 1035-1038.
- Yu, J. M., Chen, C. Y. ve Chen, Y. (2011). Synthesis and fluorescent sensory properties of a 5-cyanostilbene derivative linked to monoaza-15-crown-5. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 674-681.
- Zhang, M., Li, M., Li, F., Cheng, Y., Zhang, J., Yi, T., ve diğer. (2008). A novel Y-type, two-photon active fluorophore: Synthesis and application in ratiometric fluorescent sensor for fluoride anion. *Dyes and Pigments*, 77 (2), 408-414.
- Zhang, M., Li, M., Zhao, Q., Li, F., Zhang, D., Zhang, J., ve diğer. (2007). Novel Y-type two-photon active fluorophore: synthesis and application in fluorescent sensor for cysteine and homocysteine. *Tetrahedron Letters*, 48 (13), 2329-2333.
- Zhao, Q., Liu, S., Shi, M. Li, F., Jing, H., Yi, T., ve diğer. (2007). Tuning photophysical and electrochemical properties of cationic iridium(III) complex salts with imidazolyl substituents by proton and anions. *Organometallics*, 26 (24), 5922-5930.