

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**UV-RADYASYONU ABSORBLAMA ÖZELLİĞİ OLAN YENİ HETEROHALKALI
MOLEKÜLLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI**

AÇELYA AKER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NÜKET ÖCAL**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UV-RADYASYONU ABSORBLAMA ÖZELLİĞİ OLAN YENİ HETEROHALKALI
MOLEKÜLLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Açelya AKER tarafından hazırlanan tez çalışması 16.06.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nüket ÖCAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nüket ÖCAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zühal TURGUT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayşe YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Bu alışma, BİLİM, SANAYİ VE TEKNOLOJİ BAKANLIĞI tarafından 0048.STZ.2013-1 numaralı SANTEZ projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasıyla özenle ilgilenen, değerli bilgileriyle beni yönlendirip her konuda yakın ilgisini ve yardımlarını esirgemeyen ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nüket Öcal'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bilgisinden ve tecrübelerinden faydalandığım Arş. Gör. Dr. Ömer Tahir Günkara'ya teşekkür ederim. Laboratuvara girdiğim ilk andan itibaren tüm bilgisini sabırla bana aktaran ve arkadaşlığıyla bana her zaman destek olan doktora öğrencisi Bilgesu Onur Sucu'ya sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımda yardımlarını benden sakınmayan bütün laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca her konuda güç aldığım, her başarımda imzası olan, yanlarında olmasam da beni bir an bile yalnız bırakmayan, fedakarlıklarıyla beni bu güne getiren canım aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Sonsuz sevgisi ve sabrı ile bana en zorlu dönemlerimde bile huzuru yaşatan Timur Bulut' a varlığından dolayı teşekkür ederim.

SANAYİ VE TEKNOLOJİ BAKANLIĞI' na (SANTEZ Proje No: 0048.STZ.2013-1) sağladığı maddi destekten dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, SANKO HOLDING İSKO DOKUMA İŞLETMELERİ SAN. VE TİC. A.Ş.'ye sağladığı maddi destekten dolayı teşekkür ederim.

Haziran, 2015

Açelya AKER

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Hipotez	6
BÖLÜM 2	
UV IŞIMANIN TEKSTİL İLE BAĞLANTISI	7
2.1 Genel Bilgi	7
2.2 Ultraviyole Koruma Faktörü	8
2.3 UV Işımasının Tekstil Materyalleri Üzerindeki Etkileri	9
2.4 UPF Değerini Etkileyen Giyim Nitelikleri	10
2.5 Ultraviyole Absorbanlar	10
BÖLÜM 3	
SCHIFF BAZLARI	13
3.1 Giriş	13
3.2 Adlandırma	13
3.3 Özellikler	16
3.3.1 Fiziksel Özellikler	16
3.3.2 Geometrik Özellikler	16
3.3.3 Tautomerlik	17
3.4 Elde Edilme Reaksiyonları	18
3.4.1 Aldehit ve Ketonların Aminler ile Reaksiyonu	18
3.4.2 Organometalik Bileşik İçeren Kondenzasyon Reaksiyonları	19

3.4.3 Yükseltgenme Reaksiyonları	19
3.5 Reaksiyonları	20
3.5.1 Tuz Oluşumu	20
3.5.2 Kompleks Oluşumu	20
3.5.3 α -Laktamların (Aziridonlar) Elde Edilmesi.....	21
3.5.4 β -Laktamların (Azetidin-2-on) Elde Edilmesi	21
3.5.5 Triazin Türevleri ve Azetidonların Elde Edilmesi.....	22
3.5.6 β -Amino Asitlerin Oluşumu.....	23
3.5.7 4-Tiyazolidinonlar.....	23
BÖLÜM 4	
BİS(İNDOLİL)METAN BİLEŞİKLERİ	24
4.1 Genel Bilgi	24
4.2 Sentez Yöntemleri.....	26
BÖLÜM 5	
DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	30
5.1 Materyal ve Yöntem	30
5.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	30
5.1.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	31
5.1.3 Susuz Olarak Kullanılacak Çözücülerin ve Renk Reaktiflerinin Hazırlanması.....	32
5.1.3.1 Susuz Etil Alkol Hazırlanması.....	32
5.1.3.2 Susuz Diklorometan Hazırlanması.....	32
5.1.3.3 Susuz Toluen Hazırlanması.....	33
5.1.3.4 Susuz Karbontetraklorür Hazırlanması	33
5.1.3.5 Renk Reaktiflerinin Hazırlanması	33
5.2 Schiff Bazlarının Sentezlenmesi	33
5.2.1 3-Metil-N-(naftalen-2-ilmetilen)izoksazol-5-amin Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 1, C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O)	33
5.2.2 Bileşik 1'in Spektroskopik Analiz Verileri	34
5.2.3 3-Metil-N-(naftalen-1-ilmetilen)izoksazol-5-amin Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 2, C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O)	37
5.2.4 Bileşik 2'nin Spektroskopik Analiz Verileri	38
5.2.5 N-(3-Metilizoksazol-5-il)-2-naftamit Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 3, C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂)	42
5.2.6 Bileşik 3'ün Spektroskopik Analiz Verisi.....	42
5.2.7 N-((3,8-Dihidropiren-1-il)metilen)-3-metilizoksazol-5-amin Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 4, C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O)	43
5.2.8 Bileşik 4' ün Spektroskopik Analiz Verileri	44
5.2.9 3-Metil-N-(fenantren-9-ilmetilen)izoksazol-5-amin Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 5, C ₁₉ H ₁₄ N ₂ O).....	47
5.2.10 Bileşik 5' in Spektroskopik Analiz Verileri	47
5.3 Bromlama Çalışmaları	51
5.3.1 Başlangıç Maddesi Olan 5-Amino-3-metilizoksazol Bileşiğini Bromlama Çalışmaları.....	51

5.3.1.1	4-Bromo-3-metilizoksazol-5-amin Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 6, $C_4H_5BrN_2O$)	51
5.3.1.2	Bileşik 6' nin Spektroskopik Analiz Verisi	51
5.3.1.3	<i>N</i> -(4-Bromo-3-metilizoksazol-5-il)asetamit Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 7, $C_6H_7BrN_2O_2$).....	52
5.3.1.4	Bileşik 7' nin Spektroskopik Analiz Verisi	53
5.3.1.5	<i>N</i> -(4-Bromo-3-(bromometil)izoksazol-5-il)asetamit Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 8, $C_6H_6Br_2N_2O_2$)	54
5.3.1.6	Bileşik 8' in Spektroskopik Analiz Verisi	54
5.3.1.7	<i>N</i> -(<i>p</i> -Tolil)asetamit Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 9, $C_9H_{11}NO$)	55
5.3.1.8	Bileşik 9'un Spektroskopik Analiz Verileri	55
5.3.1.9	<i>N</i> -(2-Bromo-4-metilfenil)asetamit Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 10, $C_9H_{10}BrNO$)	57
5.3.1.10	Bileşik 10'un Spektroskopik Analiz Verileri	57
5.3.1.11	<i>N</i> -(2-Bromo-4-(bromometil)fenil)asetamit Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 11, $C_9H_9Br_2NO$)	60
5.3.1.12	Bileşik 11'in Spektroskopik Analiz Verileri	60
5.3.2	Schiff Bazlarını Bromlama Çalışmaları	63
5.3.2.1	4-Bromo-3-metil- <i>N</i> -(naftalen-2-ilmetilen)izoksazol-5-amin Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 12, $C_{15}H_{11}N_2OBr$)	63
5.3.2.2	Bileşik 12'nin Spektroskopik Analiz Verileri	63
5.3.2.3	3-(Bromometil)- <i>N</i> -(naftalen-2-ilmetilen)izoksazol-5-amin Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 13, $C_{15}H_{10}Br_2N_2O$).....	67
5.3.2.4	Bileşik 13'ün Spektroskopik Analiz Verileri	67
5.3.2.5	3-(Bromometil)- <i>N</i> -(naftalen-2-ilmetilen)izoksazol-5-amin Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 14, $C_{15}H_{11}BrN_2O$).....	71
5.3.2.6	Bileşik 14'ün Spektroskopik Analiz Verileri	71
5.4	Bis(indolil)metan Bileşiklerinin Sentezlenmesi	74
5.4.1	2-((2,4-Diklorofenil)(5-metil-1 <i>H</i> -indol-2-il)metil)-5-metil-1 <i>H</i> -indol Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 15, $C_{25}H_{20}Cl_2N_2$).....	74
5.4.2	Bileşik 15'in Spektroskopik Analiz Verileri	75
5.4.3	3-((2,5-Dimetoksifenil)(5-metil-1 <i>H</i> -indol-2-il)metil)-5-metil-1 <i>H</i> -indol Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 16, $C_{27}H_{26}N_2O_2$)	78
5.4.4	Bileşik 16'nın Spektroskopik Analiz Verileri	79
5.4.5	3-((4-Florofenil)(5-metil-1 <i>H</i> -indol-2-il)metil)-5-metil-1 <i>H</i> -indol Bileşiğinin Sentezi (Bileşik 17, $C_{25}H_{21}FN_2$)	82
5.4.6	Bileşik 17'nin Spektroskopik Analiz Verileri	82
5.4.7	1-(4-Bromobutil)-5-metil-1 <i>H</i> -indol Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 18, $C_{13}H_{16}BrN$)	86
5.4.8	Bileşik 18'in Spektroskopik Analiz Verileri	86
5.4.9	3,3'-((2,4-Diklorofenil)metilen)bis(1-(4-bromobutil)-1 <i>H</i> -indol) Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 19, $C_{33}H_{34}Br_2Cl_2N_2$).....	89
5.4.10	Bileşik 19'un Spektroskopik Analiz Verileri	90
5.4.11	Bileşik 19'un Polimerleştirilmesi (Bileşik 20)	94
5.4.12	Bileşik 20'nin Spektroskopik Analiz Verileri	94
5.5	Bis(indolil)metan Bileşiklerinin Bromlandırılması.....	97

5.5.1	2-(Bromo(2,4-diklorofenil)(5-metil-1 <i>H</i> -indol-2-il)metil)-5-(bromometil)-1 <i>H</i> -indol Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 21, C ₂₅ H ₁₅ Br ₅ Cl ₂ N ₂)	97
5.5.2	Bileşik 21'in Spektroskopik Analiz Verileri	98
BÖLÜM 6		
BİLEŞİKLERİN KUMAŞLARA UYGULANMASI VE TEST SONUÇLARI		101
6.1	Uygulama Yapılmamış Kumaş	101
6.2	Bileşik 1	103
6.3	Bileşik 2	105
6.4	Bileşik 20	107
BÖLÜM 7		
TARTIŞMA VE SONUÇ		110
KAYNAKLAR		117
ÖZGEÇMİŞ.....		121

KISALTMA LİSTESİ

AIBN	Azobisisobütironitril
APT	Attached Proton Test
FTIR	Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
LC	Likid Kromatografisi
MS	Kütle Spektroskopisi
NBS	<i>N</i> -Bromosüksinimit
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TsOH	<i>p</i> -Toluensülfonik asit

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 UV Radyasyonu ve cilde nüfuzu	4
Şekil 3.1 Aldehit ve ketonlardan Schiff bazı eldesi	13
Şekil 3.2 4-Kloro- <i>N</i> -(4-klorobenziliden)anilin bileşiğinin yapısı	14
Şekil 3.3 4-İmino-2,5-sikloheksadien-1-on bileşiğinin yapısı	14
Şekil 3.4 <i>N,N</i> ¹ -Dimetil-1,4-naftokinondiimin bileşiğinin yapısı	15
Şekil 3.5 Geometrik izomerliğin genel gösterimi	17
Şekil 3.6 Tautomerliğin genel gösterimi	17
Şekil 3.7 Schiff bazının enamin-imin dönüşümü	17
Şekil 3.8 Asetoasetik esterin, benzilamin ve α -feniletilamin ile olan kondenzasyon reaksiyonları	18
Şekil 3.9 Schiff bazlarının aldol kondenzasyonu ile oluşan polimerik yapısı	18
Şekil 3.10 α -Hidrojene sahip aldehitlerle aminlerin kondenzasyon reaksiyonu	19
Şekil 3.11 Organometalik bileşik içeren kondenzasyon reaksiyonları	19
Şekil 3.12 <i>N</i> -Kloroanilin ve C-kloro- <i>N</i> -benzilidenanilin Grignard belirteciyle reaksiyonu	19
Şekil 3.13 İminlerin tuz oluşumu	20
Şekil 3.14 İminlerin kompleks oluşumu	20
Şekil 3.15 α -Laktamların elde edilmesi	21
Şekil 3.16 β -Laktamların elde edilmesi	21
Şekil 3.17 Triazin türevleri ve azetidonların elde edilmesi	22
Şekil 3.18 Karboksilli asit türevlerinden ve iminlerden β -amino asitlerin sentezi	23
Şekil 3.19 4-Tiyazolidon reaksiyonu	23
Şekil 4.1 İlk asit katalizli bis(indolil)metan sentezi	25
Şekil 4.2 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezinin reaksiyon mekanizması	26
Şekil 4.3 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi	26
Şekil 4.4 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi	27
Şekil 4.5 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi	27
Şekil 4.6 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi	27
Şekil 4.7 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi	28
Şekil 4.8 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi	28
Şekil 4.9 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi	28
Şekil 4.10 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi	29
Şekil 4.11 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi	29
Şekil 5.1 Bileşik 1'in FTIR spektrumu (ATR)	35

Şekil 5.2 Bileşik 1'in GC-MS spektrumu.....	35
Şekil 5.3 Bileşik 1'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).....	36
Şekil 5.4 Bileşik 1'in APT spektrumu (CDCl ₃)	36
Şekil 5.5 Bileşik 1'in UV spektrumu.....	37
Şekil 5.6 Bileşik 2'nin FTIR spektrumu (ATR).....	39
Şekil 5.7 Bileşik 2'nin LC-MS spektrumu	39
Şekil 5.8 Bileşik 2'nin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	40
Şekil 5.9 Bileşik 2'nin ¹ H NMR spektrumu (Aromatik bölge) (CDCl ₃).....	40
Şekil 5.10 Bileşik 2'nin ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃)	41
Şekil 5.11 Bileşik 2'nin UV spektrumu	41
Şekil 5.12 Bileşik 3'ün FTIR spektrumu (ATR).....	43
Şekil 5.13 Bileşik 4'ün FTIR spektrumu (ATR).....	45
Şekil 5.14 Bileşik 4'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	45
Şekil 5.15 Bileşik 4'ün APT spektrumu (CDCl ₃).....	46
Şekil 5.16 Bileşik 4'ün UV spektrumu	46
Şekil 5.17 Bileşik 5'in FTIR spektrumu (ATR).....	48
Şekil 5.18 Bileşik 5'in GC-MS spektrumu	49
Şekil 5.19 Bileşik 5'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	49
Şekil 5.20 Bileşik 5'in APT spektrumu (CDCl ₃).....	50
Şekil 5.21 Bileşik 5'in UV spektrumu.....	50
Şekil 5.22 Bileşik 6'nın ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	52
Şekil 5.23 Bileşik 7'nin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃)	53
Şekil 5.24 Bileşik 8'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	54
Şekil 5.25 Bileşik 9'un FTIR spektrumu (ATR).....	56
Şekil 5.26 Bileşik 9'un GC-MS spektrumu	56
Şekil 5.27 Bileşik 10'un FTIR spektrumu (ATR).....	58
Şekil 5.28 Bileşik 10'un GC-MS spektrumu	58
Şekil 5.29 Bileşik 10'un ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	59
Şekil 5.30 Bileşik 10'un ¹ H NMR spektrumu (8.40-7.0 ppm aralığı) (CDCl ₃)	59
Şekil 5.31 Bileşik 11'in FTIR spektrumu (ATR).....	61
Şekil 5.32 Bileşik 11'in ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	62
Şekil 5.33 Bileşik 11'in ¹ H NMR spektrumu (4.80-4.00 ppm aralığı) (CDCl ₃)	62
Şekil 5.34 Bileşik 12'nin FTIR spektrumu (ATR).....	64
Şekil 5.35 Bileşik 12'nin GC-MS spektrumu	65
Şekil 5.36 Bileşik 12'nin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	65
Şekil 5.37 Bileşik 12'nin APT spektrumu (CDCl ₃).....	66
Şekil 5.38 Bileşik 12'nin UV spektrumu.....	66
Şekil 5.39 Bileşik 13'ün FTIR spektrumu (ATR).....	68
Şekil 5.40 Bileşik 13'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	69
Şekil 5.41 Bileşik 13'ün ¹ H NMR spektrumu (8.8-7.0 ppm aralığı) (CDCl ₃)	69
Şekil 5.42 Bileşik 13'ün APT spektrumu (CDCl ₃).....	70
Şekil 5.43 Bileşik 13'ün UV spektrumu	70
Şekil 5.44 Bileşik 14'ün FTIR spektrumu (ATR).....	72
Şekil 5.45 Bileşik 14'ün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	73
Şekil 5.46 Bileşik 14'ün ¹ H NMR spektrumu (7.6-3.8 ppm aralığı) (CDCl ₃)	73
Şekil 5.47 Bileşik 14'ün UV spektrumu	74
Şekil 5.48 Bileşik 15'in FTIR spektrumu (ATR).....	76

Şekil 5.49 Bileşik 15 'in ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6)	76
Şekil 5.50 Bileşik 15 'in ^1H NMR spektrumu (Genişletilmiş aromatik bölge) (DMSO- d_6)	77
Şekil 5.51 Bileşik 15 'in APT spektrumu (DMSO- d_6)	77
Şekil 5.52 Bileşik 15 'in UV spektrumu	78
Şekil 5.53 Bileşik 16 'nin FTIR spektrumu (ATR).....	80
Şekil 5.54 Bileşik 16 'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)	80
Şekil 5.55 Bileşik 16 'nin APT spektrumu (CDCl_3).....	81
Şekil 5.56 Bileşik 16 'nin UV spektrumu.....	81
Şekil 5.57 Bileşik 17 'nin FTIR spektrumu (ATR).....	83
Şekil 5.58 Bileşik 17 'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)	84
Şekil 5.59 Bileşik 17 'nin ^1H NMR spektrumu (Aromatik bölge) (CDCl_3).....	84
Şekil 5.60 Bileşik 17 'nin APT spektrumu (CDCl_3).....	85
Şekil 5.61 Bileşik 17 'nin UV spektrumu.....	85
Şekil 5.62 Bileşik 18 'in FTIR spektrumu (ATR).....	87
Şekil 5.63 Bileşik 18 'in GC-MS spektrumu	88
Şekil 5.64 Bileşik 18 'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)	88
Şekil 5.65 Bileşik 18 'in ^1H NMR spektrumu (Aromatik bölge) (CDCl_3)	89
Şekil 5.66 Bileşik 19 'un FTIR spektrumu (ATR).....	91
Şekil 5.67 Bileşik 19 'un ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)	91
Şekil 5.68 Bileşik 19 'un ^1H NMR spektrumu (Aromatik bölge) (CDCl_3).....	92
Şekil 5.69 Bileşik 19 'un ^{13}C NMR spektrumu (APT) (CDCl_3)	92
Şekil 5.70 Bileşik 19 'un LCMS-Q-TOF spektrumu.....	93
Şekil 5.71 Bileşik 19 'un UV spektrumu	93
Şekil 5.72 Bileşik 20 'nin FTIR spektrumu (ATR).....	95
Şekil 5.73 Bileşik 20 'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)	96
Şekil 5.74 Bileşik 20 'nin ^1H NMR spektrumu (Aromatik bölge) (CDCl_3).....	96
Şekil 5.75 Bileşik 20 'nin UV spektrumu.....	97
Şekil 5.76 Bileşik 21 'in FTIR spektrumu (ATR).....	99
Şekil 5.77 Bileşik 21 'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)	99
Şekil 5.78 Bileşik 21 'in UV spektrumu.....	100
Şekil 6.1 Uygulama yapılmamış kumaşın UPF testi	102
Şekil 6.2 Uygulama yapılmamış kumaşın gün ışığında görünümü	103
Şekil 6.3 Bileşik 1 Uygulanmış kumaşın UPF testi	104
Şekil 6.4 Bileşik 1 Uygulanmış kumaşın antibakteriyal aktivite testi	104
Şekil 6.5 Bileşik 1 Uygulanmış kumaşın gün ışığında görünümü	105
Şekil 6.6 Bileşik 2 Uygulanmış kumaşın UPF testi	106
Şekil 6.7 Bileşik 2 Uygulanmış kumaşın antibakteriyal aktivite testi	106
Şekil 6.8 Bileşik 2 Uygulanmış kumaşın gün ışığında görünümü	107
Şekil 6.9 Bileşik 20 Uygulanmış kumaşın UPF testi	108
Şekil 6.10 Bileşik 20 Uygulanmış kumaşın antibakteriyal aktivite testi	109
Şekil 6.11 Bileşik 20 Uygulanmış kumaşın gün ışığında görünümü	109
Şekil 7.1 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezinin reaksiyon mekanizması	113
Şekil 7.2 Bileşik 15 'in UV spektrumu	114
Şekil 7.3 Bileşik 16 'nin UV spektrumu.....	115
Şekil 7.4 Bileşik 17 'nin UV spektrumu.....	115

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1 UV radyasyonunun farklı cilt tipleri üzerindeki etkisi.....	3
Çizelge 2.1 Ultraviole Koruma Faktörü Değerlendirmesi.....	9
Çizelge 3.1 Schiff bazlarının adlandırılma sistemleri	15
Çizelge 5.1 Kullanılan kimyasal maddeler	30

ÖZET

UV-RADYASYONU ABSORBLAMA ÖZELLİĞİ OLAN YENİ HETEROHALKALI MOLEKÜLLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Açelya AKER

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nüket ÖCAL

Günümüzde; farmakolojik, pestisid, antiviral, antimikrobiyal gibi çok çeşitli özellikler gösterebilen biyolojik aktif gruplarıyla ilaç endüstrisine hizmet eden kimyasal maddelerin başını çeken heterohalkalı bileşikler hala bu alanda önemini korumaktadır. Literatürdeki heterohalkalı bileşik sentezlerinin temelini çeşitli halka kapanması reaksiyonları oluşturmaktadır.

Son yıllarda, çok çeşitli heterohalkalı bileşikler sentezlenmekte ve bunların biyolojik aktiviteleri araştırılmaktadır. Özellikle heterohalkalı bileşiklerin kanser hücrelerine karşı davranışları incelenmektedir. İlaç hammadde olarak kullanılabilmeleri nedeniyle pirrol, imidazol, tiyazol, oksazol, pirazol, indol, tiyazolidinon gibi beş üyeli heterohalkalı bileşikler 20. yüzyılın başlarından itibaren farmasötik kimyacılar tarafından üzerinde önemle durulan bir konu haline gelmiştir.

Heterohalkalı bileşiklerin yüzyıllık tarihinin incelenmesi sonucunda azot ve oksijen içeren yapı iskeletinin biyolojik olarak aktif bileşiklerin modellenmesinde kullanılması durumunda büyük bir çeşitliliğin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu tür heterohalkalı organik bileşiklerin oldukça önemli biyolojik ve fizyolojik aktivite göstermelerinin nedeninin karakteristik olarak N-C-O grubuna sahip olmalarından kaynaklandığı bilinmektedir.

Diğer taraftan, bu grup moleküllerin büyük bir kısmının UV absorblayıcı olması önemlerini daha da arttırmaktadır. Güneşten gelen ışınlar içerisinde insan sağlığı için tehlikeli olabilecek UV radyasyonu bulunmaktadır. Bu radyasyondan korumayı arttırmak için güneş ışınlarının geçirgenliğini azaltan UV absorblayıcı maddelere tekstilde ihtiyaç vardır.

Aynı zamanda bu özellikte malzemeler içeren kaplamalarla, son işlemleri yapılmış tekstil ürünlerinin, boyandıkları boyanın spektrokimyasal özelliğine ve güneş ışınlarına maruz kalma süresine de bağlı olmak üzere renkli tekstillerde renk dayanımlarında artış ve zaman içerisinde renk solma oranlarında azalma, beyaz kumaşlarda ise zamanla oluşan sararmada iyileşme gözlenebilmektedir.

Bu amaçla planladığımız araştırmamız; biyolojik aktif olma olasılığı yüksek, toksiteleri beklenmeyen, geniş bir dalgaboyu aralığındaki UV radyasyonunu absorblayıcı özellik taşıyan yeni organik moleküllerin sentezlenmesi, polimerleştirilmesi ve yapılarının aydınlatılmasının ardından, tekstil alanındaki kullanımlarının incelenmesini içermektedir.

Bu kapsamda; sentezlenen malzemelerin farklı uygulama yöntemi ile farklı tip ipliklerle dokunmuş, farklı konstruksiyonlu ve boyalı kumaşlara tutturulması araştırılacak, üretilen malzemelerin UV koruma faktörleri (UPF) ölçülerek koruyucu niteliklerinin yanı sıra renk, yıkama dayanımı v.b performansları test edilip değerlendirilecek, değerlendirme sonuçları doğrultusunda ürünün ticari anlamda üretilebilir kalitede olduğuna kanaat getirilmesi durumunda gerekli kimyasal proses ve uygulama yöntemi optimizasyonu araştırılacaktır.

Anahtar Kelimeler: İminler, indol, UV absorpsiyonu, UV koruma faktörü, polimerleştirme.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND APPLICATION OF NEW HETEROCYCLIC MOLECULES WHICH HAVE UV RADIATION ABSORPTION FEATURES

Açelya AKER

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nüket ÖCAL

Nowadays, heterocyclic compounds such as pharmacological, pesticides, antimicrobial features can be demonstrated by biologically active groups that serve the pharmaceutical industry is still important in this field. Various cyclization reactions forms the basis of the literature syntheses of heterocyclic compounds.

In recent years, many heterocyclic compounds synthesised and their biological activities researched. In particular the behavior of heterocyclic compounds against cancer cells investigated. At the beginning of 20th century, five membered heterocyclic compounds such pyrrole, imidazole, thiazole, oxazole, pyrazole, indole, thiazolidinones have become great interest of pharmaceutical chemists, because of their usege as raw material for drugs.

As a result of investigation over 100 years for heterocyclic compounds, it is communicable that the usege of nitrogen and oxygene containing structures for modelling the bioactive compounds caused a great variability. This type is very important heterocyclic organic compounds of biological and physiological activity due to the fact that they reveal the cause of the characteristic with the NCO group is known.

On the other hand, this type of compounds are getting very important because of their UV absorber characteristic. The sunbeam includes the UV radiation, which's major part

is destructive of human health. For more protection from this type radiation the usage of UV absorber materials in textiles are needed.

At the same time, the coloured fabrics, their finishes made from this type materials although depends on the spectrochemical characteristic of the dye and exposure time to sun, can show better colourfastness to light, less colour fading and the yellowing of the white fabrics can be decrease with using this type coating materials.

For this purpose in our research plan, we aim at the synthesis of new organic molecules, which are most probably biologically active, nontoxic, a wide range of UV absorber, then their polymerization reactions after structural investigation of them, finally we will research methods for their textile applications.

In this context; the synthesised materials will be applied with different methods on different type of fabrics (construction, colour, dye stuff) and the UV protection factors (UPF) of fabrics will be measured. Additionally, the physical performances like colour fastness to light and washing etc. will be tested and approached, in conclusion the results will be commented and if the product will be good enough for commercial production, the optimisations for chemical process and application method will be investigated.

Keywords: Imines, indole, UV absorption, UV protection factors, polymerization.

1.1 Literatür Özeti

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N grubu içeren bileşikler, ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından sentezlendiği için “Schiff Bazları” olarak bilinmektedir. Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülüyle gösterilebilir. Bu formülde R ve R' aril veya alkil sübstitüentleridir.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana sentez basamağından geçerek oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbonil amin ara bileşiği meydana gelmektedir. İkinci basamakta ise bu karbonil amin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşmaktadır [1-6].

Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğramaktadır. Bununla birlikte literatürde *orto* ve *meta* fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH 2.5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir. Schiff bazı sentezinde pH 3-4 civarı olmalıdır.

Diğer taraftan, indol ve türevleri de geniş biyolojik aktivite göstermeleri nedeniyle gündemde olan heterohalkalı moleküllerdir. Bu bileşikler, antikanser, antihiperglisemik, antiviral ve antimikrobiyal özelliklerinin yanısıra östrojen metabolizmasını düzenleyici görevleri vardır [7]. Bis(indolil)metanlar bu grup içerisinde

ayrı öneme sahip olup nontoksik özellik taşımaları nedeniyle geniş bir spektrumda kullanım alanı bulmaktadır.

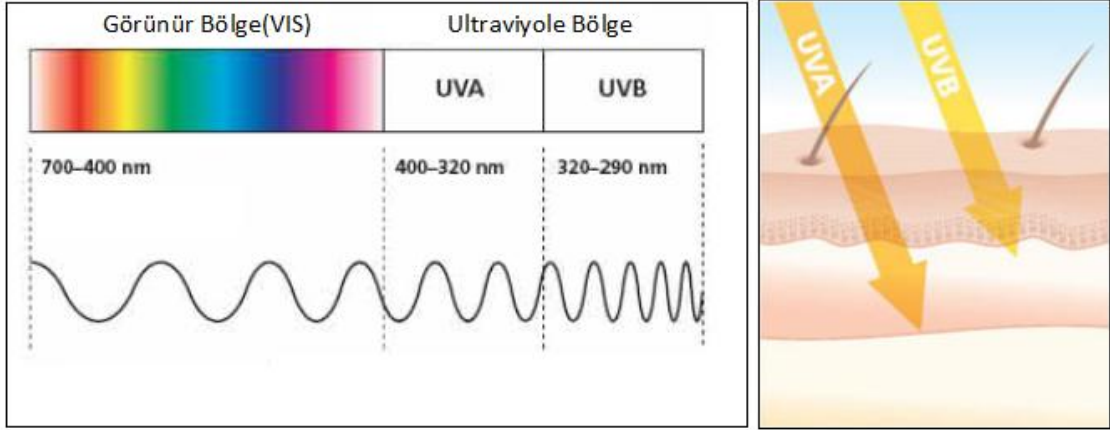
Son zamanlarda, özellikle güneş radyasyonunun istenmeyen bazı türlerini absorblama özelliklerinden dolayı, sağlığa zararlı ışınlara maruz kalma miktarını azaltma ve koruyucu özellik gösterme kabiliyetleri nedeniyle tekstil alanında da bu tür malzemelerin kullanımının araştırılması yaygınlaşan bir konudur. Çevresel etkiler nedeniyle ozon tabakasının geri dönüşü olmayan bir şekilde hasar görmesi, bu hasarın günden güne büyümesi, insanların zaman geçtikçe daha fazla miktarda yüksek enerjili UV radyasyonuna maruz kalmaları sonucu birçok sağlık problemi ortaya çıkmakta, özellikle cilt kanseri oranı her geçen gün artmaktadır [8].

İnsan cildini güneşin zararlı ışınlarına doğrudan maruz kalmaktan koruyabilmek ve sözü edilen hasarları azaltabilmek için giyisilerde kullanılan kumaşların son işlemlerinin, içerisinde UV radyasyonu absorblayabilen malzemeler kullanılmış kaplamalarla yapılmasında fayda vardır [9,10]. Çizelge 1.1' de UV radyasyonunun farklı cilt tiplerine etkisi görülmektedir [11].

Çizelge 1.1 UV Radyasyonunun farklı cilt tipleri üzerindeki etkisi

Cilt tipi	Kritik Doz (mJ/cm ²)	Koruyucu Olmadan Korunma Süresi (dakika)	Risk Seviyesi
Beyaz	15-30	5-10	Kolay yanma, cilt yaşlanması ve cilt kanserinde yüksek risk grubu
Beyaz	25-35	25-35	Yanma, nadiren esmerleşme
Kahve	30-50	30-50	Esmerleşme ve zaman zaman yanma
Esmer	45-60	45-60	Esmerleşme ve zaman zaman yanma
Esmer	60-100	60-100	Nadiren yanma, kolay esmerleşme
Koyu Esmer	100-200	100-200	Çok nadir yanma, kolay esmerleşme

Kullanılan tüm giysiler bu anlamda tek başına yeterince koruyucu değildir, bu yüzden UV radyasyonuna karşı koruyucu özelliği olan malzemelerin üretimi ve tekstilde kullanımı gereklidir [12,13]. Bu malzemelerin özellikle UV radyasyonuna karşı koruyucu özelliği zayıf olan (UPF=4) pamuk ipliklerine uygulanmaları araştırılmaktadır [14,15].



Şekil 1.1 UV Radyasyonu ve cilde nüfuzu [11]

UV Radyasyonu absorblayıcı malzemeleri pamuk yüzeyine tutturmak için inorganik tuzlar kullanılabilmekte, fakat atık sularla tuzların doğaya taşınması olumsuz çevresel etkilere neden olmaktadır.

Günümüze kadar farklı yapılara sahip UV radyasyonu absorblama özelliği olan birçok organik yapıda malzeme önerilmiş [16], fakat bunların sadece bir kısmı ticari anlamda kullanılabilmektedir. Bunların başlıcaları 2-hidroksibenzofenon, fenil ester, sinnamik asit ve hidroksifenilbenzotriazol türevleridir [17].

Araştırılmış olan UV radyasyonu absorblayıcı özellikteki maddelerin çoğu suda çözünmeyen malzemeler olduğundan [18,19], bu malzemeleri uygulayabilmek için emülsiyon haline getirmek ya da su ve/veya organik çözücülerde dağılmalarını sağlamak gerekmektedir. Ayrıca bu malzemelerin kovalent olmayan etkileşimle pamuğa bağlanmaları durumunda dayanım özelliklerinin yetersiz olduğu bilinmektedir.

Geçmiş yıllarda, sülfonik asit grupları içeren, suda çözünebilir bazı reaktif UV radyasyonu absorblayıcı malzemeler sentezlenmiş ve pamuk üzerine uygulanmış; fakat kullanım alanı çok yaygın olmamıştır [20-21].

Literatürde, UV radyasyonu absorblama özelliği olan, suda iyi çözünen, pamuk yüzeyine kuvvetli tutunan, dayanımı yüksek polimerik malzemeler tasarlamak için benzotriazol tipi moleküllerin polivinilamine tutturulduğu çalışmalara rastlanmaktadır [22].

Bir başka çalışmada ise, bu özellikteki maddeler, electrostatic layer by layer self-assembly tekniği ile pamuğa kaplanmış, sonuç olarak elde edilen kumaşların yüksek UV koruma faktörüne ($UPF > 40$) sahip oldukları ve yıkamaya karşı dayanımlarının oldukça iyi olduğu gözlenmiştir [23]. Bunların dışında literatürdeki bazı çalışmalarda, boyanmış kumaşların UV koruma faktörleri (UPF) ölçülmüş ve boyaların kumaşın içine geçen UV radyasyonunun şiddetini değiştirmede önemli rolü olduğu saptanmıştır [24,25]. Boyalı kumaşların uzun süre güneş ışığına maruz kaldıklarında renklerinde meydana gelen solmanın ya da fiziksel bozunmanın özellikle boyanın kendi fotokimyasal karakteristiği ile ilgili olduğu tespit edilmiştir. Boyaların renginin havanın varlığında ışık etkisi ile solmasının nedeni, sonucunda serbest oksijen radikalleri, singlet oksijen yada süperoksit iyonları oluşturan fotooksidasyon tepkimelerine girmeleridir [26]. Boyaların otooksidasyonunun önlenmesi için de UV radyasyonunu absorblayıcı özelliği olan malzemelerin ilavesi gereklidir.

1.2 Tezin Amacı

Ultraviyole radyasyonunun insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri gün geçtikçe önem kazanan bir konudur. Ultraviyole ışınlarından korunmanın en bilindik ve en geçerli yolu tekstil ile korunmadır. Bu tür korumayı sağlamak için tekstillerin tamamı, özellikle de yapısı gereği pamuklu tekstiller tek başına yeterli değildir; bu nedenle katma değeri sağlayacak malzemelerle desteklenmeleri ve koruyucu özelliklerinin arttırılması gerekmektedir.

Schiff bazları günümüzde hala önemini koruyan, $C=N$ grubu nedeniyle ara ürün olarak kullanılan önemli organik reaktiflerdir. Schiff bazından başlayarak birçok heterohalkalı bileşik sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bu tezin birinci aşamasında bir dizi Schiff bazı sentezlenecek ve yapıları aydınlatılacaktır. Yapılması planlanan imin bileşiklerindeki izoksazol halkasının canlı sistemlerdeki pozitif etkinliği saptanmıştır. Ağrı kesici olarak etkin olan Epiboksidin maddesindeki aktif gruptur. Sentezlenen Schiff bazındaki metil grubunun NBS ile bromlandırılması sonucu elde edilecek alkil bromür kısmı polimer ile doyurulacak ya da direkt olarak mevcut baskı teknikleriyle kumaşa uygulanacaktır.

Diğer taraftan, yine aktif bir grup olan bis(indolil)metanlar bir dizi olarak hazırlanacak ve azot kısmından 1,4-dibromobütan ile yapılacak S_N2 reaksiyonun ardından polimer ile doyurulacak ve benzer yöntemlerle kumaşa uygulanabilirliği araştırılacaktır.

1.3 Hipotez

Bu çalışma birkaç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamasında UV absorpsiyonlarının yüksek olması planlanan imin bileşikler sentezlenecek ve aynı zamanda bu imin bileşiklerinin toksik olmaması için biyolojik aktif gruba sahip izoksazol halkasını içeren bir amin kullanılacaktır. Bundan sonraki aşama, yapıların spektroskopik tayini olup bunu polimerleşme ve maddelerin tekstile uygulanması takip edecektir.

Diğer taraftan, yine aktif bir grup olan bis(indolil)metanlar bir dizi olarak hazırlanacaktır. Bu grup moleküller 1,4-dibromobütan ile alkillendirilecek daha sonra polimer ile doyurulacak ve benzer yöntemlerle kumaşa uygulanabilirliği araştırılacaktır.

UV IŞIMANIN TEKSTİL İLE BAĞLANTISI

2.1 Genel Bilgi

Güneş ışığı insan ırkının yaşamını sürdürebilmesi için öncelikli enerji kaynağı ve gerekli bir elementtir. Güneş ışınımı 0.7–3000 nm arasında değişen dalga boyuyla devamlı bir enerji spektrumu olup, dünya üzerine ulaşan etkili spektrumu 280–3000 nm arasındadır; ultraviyole spektrum ise 290–400 nm değerleri arasındadır. Ultraviyole ışımaya, dünya yüzeyine düşen toplam güneş ışınının %5'ini oluşturmaktadır (görünür ışık % 50, IR ışması % 45). Her ne kadar yüzdesi düşük de olsa, diğer ışımaya türlerine göre en yüksek kuantum enerji miktarına sahiptir. Ultraviyole ışımaya sahip olduğu bu büyük enerji insan vücudu üzerinde zararlı etkilere sebep olmaktadır. Ultraviyole ışımaya yoğunluğu ve dağılımı daha çok geliş açısına bağlı olup, bu nedenle etkinin miktarı bulunulan yere, mevsime ve günün hangi saatinde olunduğuna dayanmaktadır. Son yıllarda cilt kanseri riski önemli miktarlarda artmıştır. Melanoma ve melanoma olmayan cilt kanserlerine yakalanma sebepleri çok çeşitli olmasına rağmen, ultraviyole ışımaya büyük ölçülerde maruz kalma bunlar arasında en etkili olandır. Uzun dalga boylu (320–400 nm) ultraviyole ışınları (UV-A) derideki melanin prekürsörlerinin değişimine neden olup hızlı pigment üretimine ve epidermis ya da ana deriye nüfuz ederek, erken yaşlanma, elastisite kaybı sonucu çizgi ve kırışık oluşmasına sebep olmaktadır. Daha kısa dalga boylu; fakat daha yüksek enerjili (290–320 nm) ultraviyole ışınları (UV-B) deriden birkaç milimetre derine nüfuz ederek, dış deri hücrelerinde göreceli olarak daha kararlı pigmentlerin oluşmasına, bu da deride kızarma (eritem),

güneş yanığı gibi akut kronik reaksiyon ve zararlara sebep olmaktadır. En kısa dalga boylu (10–290 nm) ultraviyole ışınları (UV-C) insan vücudu için oldukça tehlikeli olmasına rağmen ozon tabakası tarafından filtrelendiğinden, dünya yüzeyine ulaşmamaktadır.

Deri insan vücudundaki en büyük organdır; vücut ağırlığının % 12-15'ini oluşturmakta ve üç katmandan oluşmaktadır; epidermis (dış deri), corium (orta deri) ve cutis (alt deri). Deri, insanların dış atmosfer tabakasıyla temas yüzeyi olması sebebiyle dış etkilere koruma bariyeri olarak da görev almaktadır. Görünür ışık ve infrared ışımlar her üç tabakadan da geçebilirken, ultraviyole ışıma epidermis ve corium tarafından tamamıyla absorblanmaktadır. Uzun dalga boylu ultraviyole ışımlar kısa dalga boylu olanlara oranla derinin daha alt tabakalarına inebilmektedir. Atmosferde bulunan ozon tabakası ultraviyole ışımlar için oldukça etkili bir koruma kalkanıdır. Son yıllarda endüstriyel yakıtların kullanımındaki artıştan dolayı atmosferdeki ozon tabakasının kalınlığının giderek azalması sonucu dünya üzerine düşen ultraviyole ışın miktarı artmış ve bu da güneş ışınlarından daha çok zarar görmemize sebebiyet vermiştir. Tüm bunların sonucunda derinin ultraviyole ışımasından korunması oldukça önemli bir hal almıştır. Tıbbi uzmanlar güneş ışınlarından korunmak için pek çok yöntem; güneş kremleri, güneş ışınlarının dik olduğu saatlerde güneşe maruz kalmamak, derinin neredeyse tamamını kaplayacak kıyafetler giymek vb. önermektedirler. Son yıllarda, yeni tür giyim tarzlarının oluşması, kumaşların üretimi ve tasarımındaki çeşitliliklerin artması, kimyasal gelişmeler ve ultraviyole radyasyonundan koruyucu malzemelerin insan derisini koruması amacıyla kumaşlarla entegre edilmesi yoluyla tekstil malzemeleri alanında araştırmalar artmıştır [27].

2.2 Ultraviyole Koruma Faktörü

Ultraviyole Koruma Faktörü (UPF) tekstil malzemelerinin deriyi ultraviyole ışınlarından koruma etkinliğinin bir ölçüsüdür. Derinin korumalı ve korumasız olarak devamlı ultraviyole ışımasına maruz bırakıldığında kızarmaya başlaması (eritema) için geçen sürelerin oranı olarak aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır:

UPF= MEDkorumalı deri/MEDkorumasız deri

MED: Devamlı ultraviyole ışımaya maruz kaldıktan 22($\pm$ 2) saat sonra deride gözlemlenebilen kızarıklığın oluşabilmesi için gerekli olan minimal eritema dozu olarak tanımlanabilir. Çizelge 2.1’de çeşitli UPF değerleri görülmektedir.

Çizelge 2.1 Ultraviyole Koruma Faktörü değerlendirilmesi

UPF Oranı	Koruma Kategorisi	Etkili UV-R Transmisyonu	UPF Değerlendirme
15-24	İyi	6.7-4.2	15, 20
25-39	Çok İyi	4.1-2.6	25, 30, 35
40-50, 50+	Mükemmel	<2.5	40, 45, 50, 50+

2.3 UV Işımasının Tekstil Materyalleri Üzerindeki Etkileri

Ultraviyole ışması tekstil malzemelerinin bozunmasındaki en temel faktörlerdendir; bunun sebebi ise polimer moleküllerin bazı bölgelerindeki eksitasyonlar, kademeli bütünlük kaybı, fiberlerin doğal yapısıdır. UV-R'nin naylona nüfuzu fotooksidasyona sebep olmaktadır. Bunun sonucunda elastisite ve gerilme kuvveti kaybı ve kristallilik derecesinin az da olsa artışı meydana gelmektedir [27]. UV fitrelerinin yokluğunda, 30 günlük maruziyetten sonra gerilim kuvveti kaybı %100 ile en çok naylonda olurken, bunu yün, pamuk ve polyester % 23, % 34 ve % 44 ile takip etmektedir [28]. Yüksek sıcaklık ve UV-B radyasyonu ile pamuk tarlalarının koza miktarlarında ciddi miktarda düşüş olmuştur. Doğal malzemelerin yanında aynı zamanda UV radyasyonuna duyarlı çok sayıda homopolimer de vardır: Poliolefinler, poliketonlar, polivinilalkol, polikarboksilik asit, poliakrilonitril, polivinilklorür ve polistiren. Homopolimerlere ek olarak UV ışımadan kötü yönde etkilenecek fotodegradasyona uğrayan heteropolimerler de bulunmaktadır: Poliester, poliamit, polieter, poliimit, poliüretan

ve polisülfid. Yüksek gerilimli fiberler; zilon ve keklar da UV radyasyonu sonucu gerilimlerini kaybetmektedir [27].

2.4 UPF Değerini Etkileyen Giyim Nitelikleri

Ultraviyole radyasyonu tekstil materyalinin üzerine geldiğinde, materyalin cinsine ve koşullara bağlı olarak değişik etkileşimler gerçekleşmektedir. Kıyafetin sahip olduğu ultraviyole koruması kumaşın yapısal bir fonksiyonudur; kalınlık, porozite, kumaşın genişlemesi, kimyasal karakteristikler; fiberlerin fizikokimyasal doğası, boyama, kumaşa yapılan son muamele, kumaşların ihtiva ettiği nem oranı ve ultraviyole absorban varlığı.

2.5 Ultraviyole Absorbanlar

Ultraviyole absorbanlar dalga boyu 290–360 nm arasında olan ultraviyole spektrumunda şiddetli absorbsiyon yapan renksiz organik/inorganik kimyasallardır. Fiberlerle birleşik absorbanlar elektronik gerilim enerjisini termal enerjiye dönüştürmekte, radikal temizleyici ve singlet oksijen söndürücü olarak işlev yapmaktadır. Yüksek enerji ve düşük dalga boylu UV radyasyonu, UV absorbanını daha yüksek bir enerji seviyesine çıkarırken, absorblanan enerji daha yüksek dalga boylu UV radyasyonu şeklinde dağılmaktadır. Bunun devamında izomerizasyon gerçekleşmekte ve UV absorban absorblama yapamayan fragmentlere dönüşmektedir. Güneş kremleri fiziksel olarak UV radyasyonunu engelleyen absorbanlar içermektedir. Kimyasal olarak birkaç sınıf absorbanlar da mevcuttur. Önemli UV absorbanları arasında 2-hidroksibenzofenon, 2-hidroksifeniltriazol, 2-hidroksifenil-s-triazinler bulunmaktadır. En yaygın olarak kullanılan UV-B koruyucuları; yüksek refraktif indeksli 2-etil hekzil-4-metoksi sinnamat; derinin refraktif indeks eşleşmesine büyük katkı sağlamaktadır. Etkili bir UV absorbanı ultraviyole radyasyonuna karşı dayanıklı kalabilmek için tüm spektrumu absorblamalı ve absorbladığı enerjiyi bozunmadan ya da renk kaybını engelleyerek dağıtmalıdır. Organik UV absorbanları daha çok o-hidroksibenzofenon, o-hidroksifeniltriazin, o-hidroksifenilhidrazin türevleridir. *orto*-Hidroksi grubu absorbsiyon yapabilmek ve bileşiği alkali çözücüde çözünür kılmak için gerekli grup olarak görülmektedir. Bazı süstitüe benzofenonlar, sentetik fiberlerin içine dispers

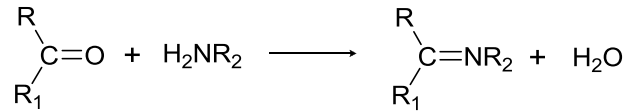
boyalar gibi işlemektedir. Çoğunlukla kullanılan UV absorbanlar; 2-hidroksibenzofenon, 2-hidroksifenilbenzotriazol, 2-hidroksifenilsitriazin ve benzoik asit ester gibi kimyasallardır. 2,4-Dihidroksibenzofenonun yakın UV bölgesinde yaptığı absorbsiyon, *orto*-hidroksi ve karbonil gruplarının arasındaki konjuge iç halkalanmaya dayanmaktadır. Benzotriazol, hidrobenzofenon ve feniltiazin gibi organik bileşikler, UV radyasyonuna karşı geniş bir koruma sağlamak için kaplama ve dolgu proseslerinde kullanılmaktadır. Benzofenon türevleri düşük enerji seviyelerine, kolay difüzlenebilmeye, hızlı süblimleşmeye sahiptir. *orto*-Hidroksifenil ve difeniltiazin türevleri mükemmel bir süblimleşme hızına sahip olduklarından yüksek sıcaklıkta boyamada, pad-bath ve print macunlarında kullanılabilir. Kumaşa % 0.6-% 2.5 oranıyla muamele edilen UV absorbanlar ultraviyole radyasyona karşı yeterli korumayı sağlamaktadır. UV absorban içeren poliester, naylon, ipek ve yün malzemeler fiberlerin güneş ışığıyla endüklenen foto bozunmasını engellemektedir. UV absorbanlar yünde güneş ışığına maruz kalmayla oluşan sarılaşmayı geciktirmektedir. Triazin sınıfı engelli amin ışık stabilizörleri polipropilen fiberlerinin UV stabilitesini arttırmak için kullanılır. Pigmentleşmiş polipropilenlerin de eğer fiberler işlevleri esnasında ışımaya maruz kalıyorlarsa, ultraviyole radyasyonuna karşı korumaya ihtiyacı olmaktadır. Poliester için uygun olan yüksek enerjili UV absorbanları boya banyoları için uygun olan *o*-hidroksifenil, difeniltiazin türevleri içermektedir. UV absorbanları maksimum kaplama kapasitesi ve opaklık sağlayan ve 2.55 civarında olan bir refraktif indekse sahiptir. Fiberlerde inorganik pigmentlerin varlığı, ışığın daha difüze bir şekilde yansımaları sağlayarak, daha iyi bir koruma sağlamaktadır. Ayrıca fiberlere TiO₂ eklenmesi de UV absorban görevi görmektedir. Titanyum dioksit ve seramik materyaller ultraviyole bölgede 280–400 nm arasında absorbsiyon kapasitesine sahiptir. Görünür ve IR ışınlarını yansıtmakta ve dope katkı maddesi olarak eklenmektedir. Maksimum etki için partiküller monomoleküler olarak dağılmış olmalı ve genellikle tek bir reaktöre uygulanmalıdır. Yüne bağlanmış nanoboyutta titanyum jel partikülleri gerilimi engellemeden ≤ 50 değerinde UPF verir. Açık renkli iplikler koyu renkli ipliklere oranla daha yüksek ultraviyole iletimi sağlamaktadır. Çinko oksit nanopartikülleri, daha yüksek seviyeli ultraviyole radyasyonunu engellemesi sağlayan dar boyutta dağılıma (20–40 nm) ve minimal çökmeye sahiptir. Yün ve naylon kumaşlar üzerinde titanyum dioksit

(TiO₂) ve çinko oksit (ZnO) karışımı (67/33 oranında) kullanılması kumaşların tek başlarına kullanımlarına oranla daha yüksek ultraviyole koruması sağlamaktadır. % 1.5 TiO₂ ve % 0.1 poroziteye sahip naylon kumaşlar 50' den büyük UPF değeri vermektedir. Son yıllarda daha yüksek UPF değerlerine sahip kumaşların üretimi için pek çok endüstriyel ürün ve proses, katkı maddeleri eklenmesi ve lokal uygulamalarla bütün kumaş türlerinde (selülozik fiber, yün, ipek, sentetik fiber) geliştirilmektedir. Bu endüstriyel ürünlerin çoğu kumaşa uygulanan boyalar ve diğer ajanlarla uyum içinde olup, kumaş üzerine basit dolgu yöntemleri, exhaust yöntemi, pad-thermo fix ve pad-dry-cure yöntemleriyle uygulanabilmektedir.

SCHIFF BAZLARI**3.1 Giriş**

Genel olarak karbonil bileşiklerinin, primer aromatik amin, hidroksilamin, semikarbazit ve substitue hidrazin gibi azot içeren bazik maddelerle olan kondenzasyon reaksiyonları organik kimyanın önemli bir alanını oluşturmaktadır. Bu bazik maddeler, karbonil bileşiklerini karakterize eden türevlerin sentezlerinde kullanıldıkları için karbonil reaktifleri olarak adlandırılmaktadır.

Aldehitler ve ketonlar, primer aminlerle reaksiyona girerek Schiff bazları olarak ya da eğer amin aromatik ise "Aniller" olarak bilinen azometinleri oluşturmaktadırlar [29].



R=alkil, aril, H; R₁= alkil ya da aril

R₂=alkil, aril, -NH₂, -NH-alkil, -NHCONH₂, -OH, H

Şekil 3.1 Aldehit ve ketonlardan Schiff bazı eldesi

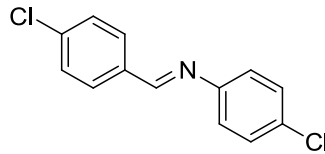
3.2 Adlandırma

Bu bileşikler, genel bir sınıflandırma ile iminler olarak ya da daha spesifik olarak aldiminler ve ketiminler, RCH=NR¹ ve R₂C=NR¹ olarak da adlandırılmaktadır [30].

İminler genellikle türetildikleri aldehit ya da ketonun ismine –imin kelimesi eklenerek veya –aldimin ve –ketimin son ekleri kullanılarak ifade edilirler. Örneğin: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NCH}_3$, asetaldehit metilimin ya da *N*-metilasetaldimin, $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}(\text{CHMe}_2)_2$, ise *N*-metildiizopropil ketimin olarak adlandırılmaktadır.

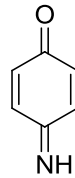
Aminler, anilinden türedikleri zaman genellikle “anil” ismi de kullanılmaktadır. Örneğin: $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$, benzofenon anil olarak da adlandırılmaktadır.

Özellikle sübstitüe bir aminden türeyen ya da amin üzerindeki bir fonksiyonel grubun vurgulanması için bu bileşikler, aldehit ve keton kısmı bir sübstitüent olacak şekilde “iliden” son ekinin kullanılmasıyla örneğin; $\text{PhCH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$, *N*-benzilidensulfanilik asit ve 4-Kloro-*N*-(4-klorobenziliden)anilin olarak da isimlendirilmektedir.



Şekil 3.2 4-Kloro-*N*-(4-klorobenziliden)anilin bileşiğinin yapısı

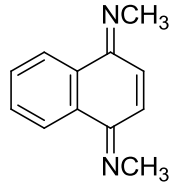
Tam tersine, amin kısmı sübstitüent olarak alındığında örneğin; 4-imino-2,5-sikloheksadien-1-on olarak adlandırılması yapılmaktadır.



Şekil 3.3 4-İmino-2,5-sikloheksadien-1-on bileşiğinin yapısı

$\text{Ph}-\text{C}(=\text{NPh})-\text{COOH}$ bileşiğinin α -feniliminofenilasetik asit olarak adlandırılmasına da rastlanmaktadır.

Birden fazla amin grubu var ise di-, tri- gibi ekler kullanılmaktadır. Örneğin: *N,N*-Dimetil-1,4-naftokinondiimin şeklinde adlandırılmaktadır.



Şekil 3.4 *N,N'*-Dimetil-1,4-naftokinondiimin bileşiğinin yapısı

Aşağıdaki çizelgede bu bileşiklerin kaynaklarda bulunan farklı adlandırma sistemleri özet şeklinde listelenmiştir [29].

Çizelge 3.1 Schiff bazlarının adlandırılma sistemleri

$RR^1C=NR^2$	
İsim	Sübstitüent
İmin	$R^2 = H$
Amin (ilidenamin)	$R^2 = \text{Alkil (R) ya da aril (Ar)}$
Aldimin	$R = R \text{ ya da Ar; } R^1 = H$
Ketimin	$R, R^1 = R \text{ ya da Ar}$
Schiff bazı	$R = \text{Ar; } R^1 = H, R^2 = R, \text{ Ar}$
Aniller	$R, R^1 = R, \text{ Ar, H; } R^2 = \text{Ar}$

3.3 Özellikler

3.3.1 Fiziksel Özellikler

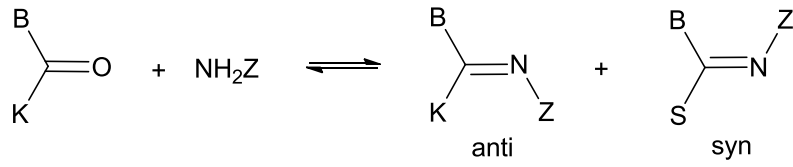
Azot üzerinde sübstitüent bulundurmeyen küçük molekül ağırlıklı iminler kolaylıkla polimerize olduklarından çok az bilinmektedir. Örneğin, formaldimin $\text{CH}_2=\text{NH}$ elde etmek için yapılan tüm reaksiyonlarda beklenen ürünün yerine bir gem-diamin türü olan heksametilentetraamin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ vermektedir. Bu yüzden formaldimin hakkında fazla bilgi bulunamamıştır. Asetaldimin bir sıvı olarak belirtilmişse de, kolaylıkla katı bir trimere dönüşmektedir. Dolayısıyla kaynama noktası kaydedilememiştir. Benzaldimin kararsız bir yağ iken, benzofenonimin oldukça kararlı bir maddedir. Azot atomu üzerindeki sübstitüent iminlerin kararlılığını oldukça arttırmaktadır. Örneğin; *N*-etilpropiyonaldimin, $\text{Et-N}=\text{CHEt}$, kaynama noktası 48°C olan kararlı bir sıvıdır.

İminler, karşılıkları olan aminlerden daha az baziktirler. Örneğin; *p*-klorobenzaldehit anil için $\text{pK}_a = 2.8$ iken, anilin için $\text{pK}_a = 4.6$ 'dır. Bunun sebebi bazı etkilere dayandırılabilir. Amin yapısından, imin yapısının oluşumu sırasında, bazikliği büyük ölçüde azaltan sp^3 hibritleşmesinden sp^2 hibritleşmesine dönüşüm meydana gelmektedir. Diğer taraftan anilin azotundaki ortaklanmamış elektron çiftini bulunduran orbital benzen halkasının π orbitalleri ile üst üste çakışır, oysa bu durum aniler için geçerli değildir. Ayrıca, alifatik iminlerin bazikliği asit çözeltisinde çok hızlı hidroliz olduklarından ölçülememektedir.

($\text{C}=\text{N}$) Sistemi zayıf bir kromofordur. Ultraviyole alanda absorpsiyon gösterir. Fenil grubuyla konjugasyon, absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Benzofenonimin ve onun *N*-metil türevi renksiz iken, aromatik aldehit ve ketonların anilleri genellikle sarıdır. Bu sistemde infrared gerilme bandları genellikle $1665\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}=\text{N}$) olduğu durumda ise $1690\text{-}1665\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir [30].

3.3.2 Geometrik Özellikler

Karbonil belirteçleriyle oluşturulan kondenzasyon ürünlerinde farklı geometrik izomerler görülmektedir. Bu izomerler, genellikle, çifte bağa komşu grupların pozisyonlarına göre *syn*- ve *anti*- olarak ifade edilmektedirler [31].



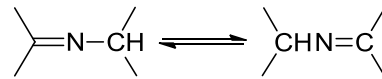
B: Büyük, K: Küçük

Şekil 3.5 Geometrik izomerliğin genel gösterimi

Schiff bazlarının syn- ve anti- izomerleri arasındaki enerji farkı oldukça düşüktür. Bu yüzden farklı izomerlerin birbirinden ayrılması genellikle mümkün değildir.

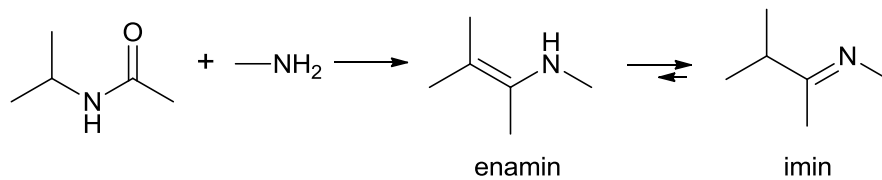
3.3.3 Tautomerlik

α -Hidrojenine sahip alifatik aminler, kondenzasyonu iki tautomer iminin elde edilmesi şeklinde yürütülmektedir [31].

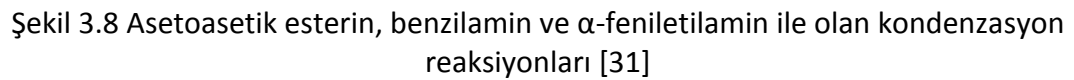


Şekil 3.6 Tautomerliğin genel gösterimi

Buna ek olarak, aktif metilen gruplarına sahip karbonil bileşikleriyle yapılan kondenzasyon sonucu, enamin tautomerleri oluşabilmektedir [32].



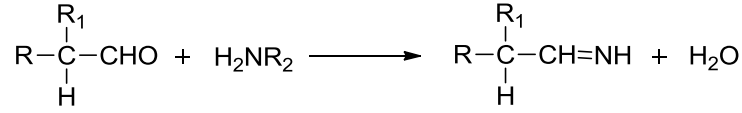
Şekil 3.7 Schiff bazının enamin-imin dönüşümü



α -Pozisyonunda süstitüent içermeyen alifatik aldehitlerin, aminler ile olan kondenzasyon reaksiyonlarının ilk aşamasında imin oluşsa da bu aldehitler kolaylıkla aldol kondenzasyonunu meydana getireceklerinden genellikle dimerik ya da polimerik bileşikleri verirmektedir [32].

Şekil 3.9 Schiff bazlarının aldol kondenzasyonu ile oluşan polimerik yapısı

α -Pozisyonunda dallanma gösteren alifatik aldehytlar, aminler ile kolaylıkla kondanase olur ve iyi bir verimle iminleri oluşturmaktadır. Tek bir α -hidrojene sahip olan iminler daha ileri kondenzasyona uğrayamamaktadır [32].

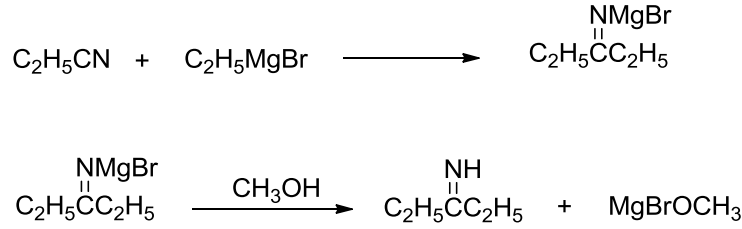


Şekil 3.10 α-Hidrojene sahip aldehitlerle aminlerin kondenzasyon reaksiyonu

Ayrıca, tersiyer alifatik ve aromatik aldehitler de oda sıcaklığında aminlerle kondense olarak kantitatif bir verimle iminleri meydana getirmektedir [32].

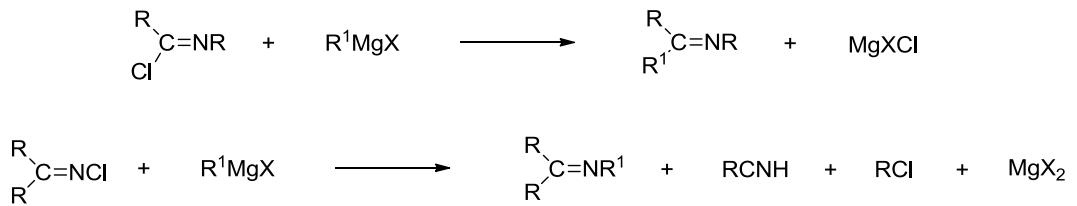
3.4.2 Organometalik Bileşik İçeren Kondenzasyon Reaksiyonları

Alifatik nitriller, alifatik Grignard belirteçleriyle reaksiyona girerek yüksek bir verimle ketiminler vermektedir [29].



Şekil 3.11 Organometalik bileşik içeren kondenzasyon reaksiyonları

N-Kloroiminleri ve C-kloro-N-benzilidenanilinlerin, kloro grupları, Grignard belirteçleriyle reaksiyona girerek karşılıkları olan iminleri iyi bir verimde oluşturmaktadır [29].



Şekil 3.12 N-Kloroanilin ve C-kloro-N-benzilidenanilin Grignard belirteciyle reaksiyonu

3.4.3 Yükseltgenme Reaksiyonları

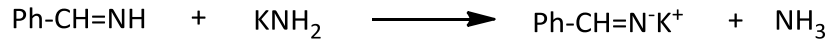
Primer ve sekonder alifatik aminler, hidroperoksit ve peroksitlerle yükseltgenerek iminleri oluşturmaktadır. Nitekim 4-metil-2-pentilamin, *t*-butilhidroperoksit ile

yükseltgenerek %66'lık bir verimle 2-(4-metilpentiliden)-4-metil-2-pentilamin'i meydana getirmektedir [29].

3.5 Reaksiyonları

3.5.1 Tuz Oluşumu

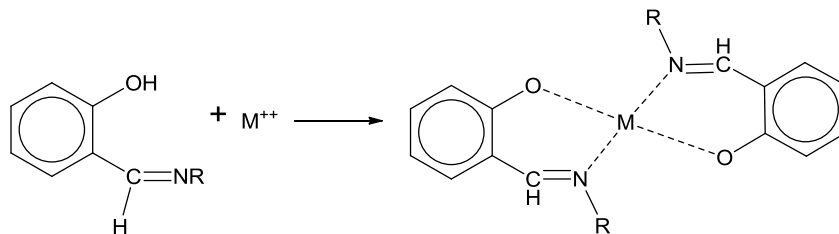
İminler, normal olarak mineral asitlerle tuzlarını oluştururlar, ancak asit katalizli hidrolizden dolayı sulu çözeltilerde tuzları hazırlamak ya da elde etmek zordur. Hatta alkol içerisinde bile güçlükler olabilir, bazı aldimin hidroklorürlerin alkolize uğradığı gözlemlenmiştir. Hidroksilik çözücülerin bulunmadığı ortamda imin tuzları çok daha kararlı olmaktadır. Benzofenon imin hidroklorür 230-250 °C'de bozunmaya uğramaksızın süblimleşir. Sübstitüe olmamış iminler, zayıf asidik =NH içerdiklerinden, bazlarla tuz oluşturmaya yatkındır. Magnezyum ve lityum tuzları çok bilinmektedir, bunlar organometalik belirteçlerin eklenmesiyle nitrilleri oluşturmaktadır. Benzaldiminin potasyum amit ile muamelesi bir iminin potasyum tuzunu vermektedir [30]. Tuzlar, su ile hidroliz edildiğinde iminler tamamen serbest hale geçmektedir.



Şekil 3.13 İminlerin tuz oluşumu

3.5.2 Kompleks Oluşumu

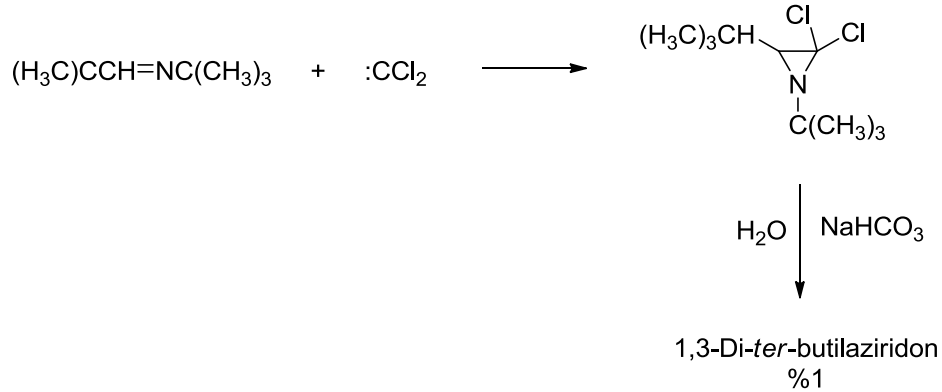
İminler, birçok ağır metal iyonu ile kompleks oluşturmaktadır. Örneğin; salisilaldehitten meydana getirilen Schiff bazları, iki-dişli bazen de üç dişli ligantların eldesini sağlamaktadır [30].



Şekil 3.14 İminlerin kompleks oluşumu

3.5.3 α -Laktamların (Aziridonlar) Elde Edilmesi

N-Neopentiliden-*ter*-butilamin'e, diklorokarben katılmasıyla 1,3-di-*ter*-butilaziridon elde edilmektedir:



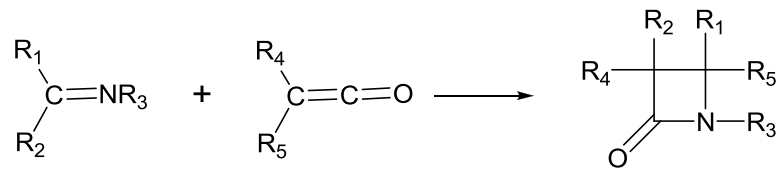
Şekil 3.15 α -Laktamların elde edilmesi

Bu reaksiyon, üç üyeli heterosiklik bileşikteki CCl_2 grubunun halka açılması olmaksızın karbonil grubuyla yer değiştirmesini sağladığı için oldukça ilginçtir. Ancak sterik engeller nedeniyle verim çok düşüktür.

Ayrıca, Schiff bazlarının $(\text{C}=\text{N})$ bağına diklorokarben katılarak dikloroaziridonlar hazırlanabilmektedir [33].

3.5.4 β -Laktamların (Azetidin-2-on) Elde Edilmesi

Sübstitüe iminler, difenil- ve dimetilketen ile muamele edildikleri zaman β -laktamları meydana getirmektedir [34].



a: $\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_8\text{NO-}$, $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{Ph}$, $\text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{Me}$ ve Ph

b: $\text{R}_1 = \text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{MeS-}$, $\text{R}_3 = \text{Ph}$, $\text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{Me}$ ve Ph

c: $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{-OMe}$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = t\text{-but-}$, $\text{R}_5 = \text{CN}$

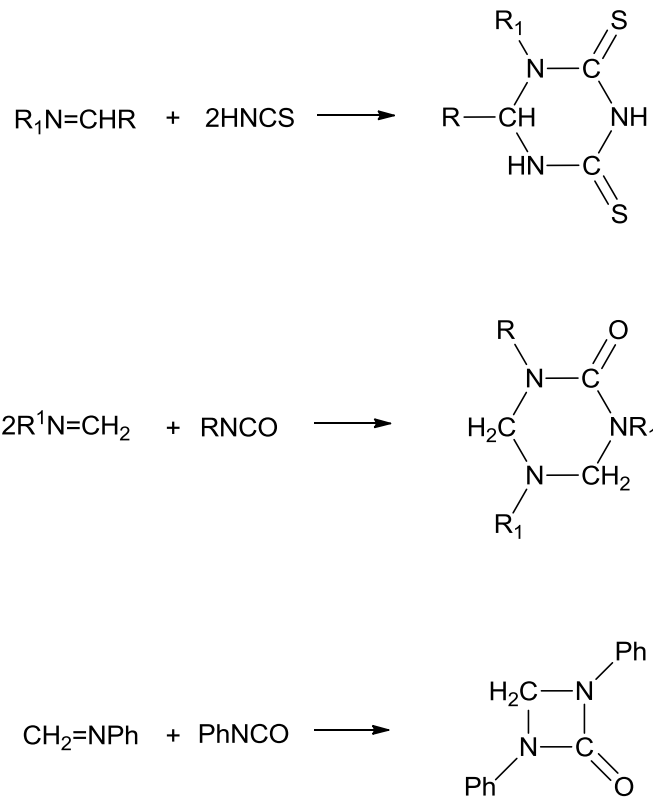
Şekil 3.16 β -Laktamların elde edilmesi

Bir tersiyer baz varlığında sübstitüe asetik asit türevlerinin iminlere katılması ile de çeşitli β -laktamlar elde edilmiştir. Ayrıca, birçok asit klorür ve anhidrit karışımlarının uygun iminlere katılmasıyla da çeşitli β -laktamlar hazırlanmıştır.

İnsan sağlığı açısından son derece önemli olan β -laktam halkası içeren penisilinlerin bulunmasıyla bu bileşiklerin değeri artmış ve değişik sübstitüe gruplar taşıyan çeşitli β -laktamlar sentezlenmiştir.

3.5.5 Triazin Türevleri ve Azetidonların Elde Edilmesi

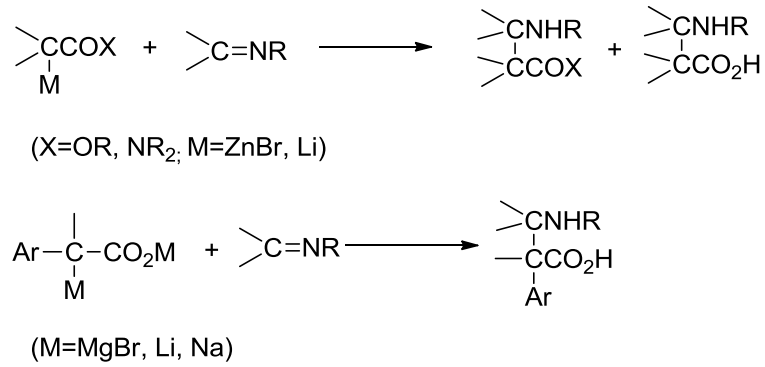
Schiff bazlarına ketenlerin katılmasında olduğu gibi benzer reaksiyonlar izosiyanatlar ve izotiyosiyanatlarla da meydana gelmekte ve triazin türevleri ya da azetidonlar oluşmaktadır [30].



Şekil 3.17 Triazin türevleri ve azetidonların elde edilmesi

3.5.6 β -Amino Asitlerin Oluşumu

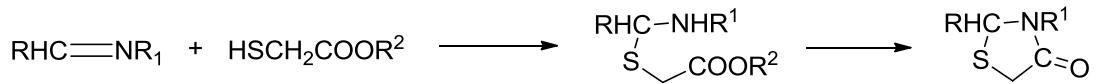
α -Bromo asitlerin tuzları, tetrahidrofuran içerisinde ve çinko varlığında iminlerle reaksiyona girmekte; asit hidrolizinden sonra β -amino asitler meydana gelmektedir [35].



Şekil 3.18 Karboksilli asit türevlerinden ve iminlerden β -amino asitlerin sentezi

3.5.7 4-Tiyazolidinonlar

Schiff bazlarıyla, merkaptasetik esterlerin reaksiyonunda ilk basamakta yeni bir C-S bağı oluşmakta ve daha sonra halka kapanmasıyla 2,3-disübstitüe 4-tiyazolidinonlar meydana gelmektedir [36].



Şekil 3.19 4-Tiyazolidon reaksiyonu

4-Tiyazolidinonların; antibiyotik, diüretik, organoleptik, tüberküstik, antileukemik, antibakteriyel ve antiparazitik gibi birçok biyolojik aktivite gösterdiği bulunmuştur ve bu nedenle çeşitli sübtitüe gruplar içeren 4-tiyazolidinonlar incelenmiştir [1-4].

BİS(İNDOLİL)METAN BİLEŞİKLERİ

4.1 Genel Bilgi

İndol halkası doğal bileşiklerdeki en önemli heterohalkayı oluşturan gruplardan biridir. Bu nedenle indol halkası farmasötik açıdan oldukça önemlidir. Bu bileşikler, bugüne kadar 3000'in üstünde doğal ürün izolasyonunda geniş spektrum gösteren biyolojik aktivite gösteren grupların başında bulunmaktadır.

Bis(indolil)metan türevleri ilaç kimyasında oldukça aktif rol oynayan bileşiklerdir. İlk kez turpgillerde keşfedilen bu bileşikler östrojen metabolizmasını düzenleyicidir ve insanda kanser hücrelerinin azaltılmasında faydalıdır. Son yıllarda antikanser, antimikrobiyal, antifungal, ağrı kesici, antiinflamatuvar ve kardiyovasküler özellikte umut verici biyolojik aktivitesi olan birçok bis(indolil)metan türevi sentezlenmiştir.

İndol türevlerinden indometasin ve tenidap'ın ateş düşürücü ve ağrı kesici özellikleriyle antiinflamatuvar aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. İndol bileşiklerinin ödem oluşumunu azalttığı kanıtlanmıştır [37].

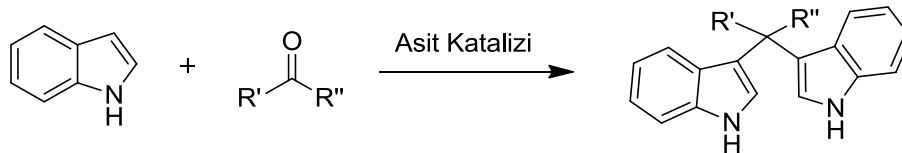
Birçok indol türevinin de antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu raporlanmıştır. Bu bileşiklerin meme kanserini önlediği ve antibakteriyel ajan olarak yararlı olduğu keşfedilmiştir [38]. Kedmi ve çalışma arkadaşları ve Hong ve grubu, 3,3-biindolilmetanların prostat ve meme kanserinin önlenmesinde faydalı olduklarını bulmuşlardır. 3,3-Biindolilmetanlar, Brassica adlı gıda bitkilerinden elde edilen indol-3-

karbinolün, asit katalizli oligomerizasyonu ile sentezlenen önemli bir in vivo bir üründür [39].

Tüm bunlardan dolayı bis(indolil)metan bileşikleri sentetik organik kimyada ilginç hedef moleküller haline gelmiştir.

İndol ve karbonil bileşiklerinden protik asitler ve Lewis asitleri kullanılarak bis(indolil)metanların hazırlanması için birçok yöntem yayınlanmıştır.

Fischer ilk kez 1886'da asit katalizli Friedel Crafts reaksiyonu ile indol ve karbonil bileşiklerinden 3,3-bis(indolil)metanları hazırlamıştır. Karbonil bileşikler olarak aldehit ve ketonları kullanmıştır.



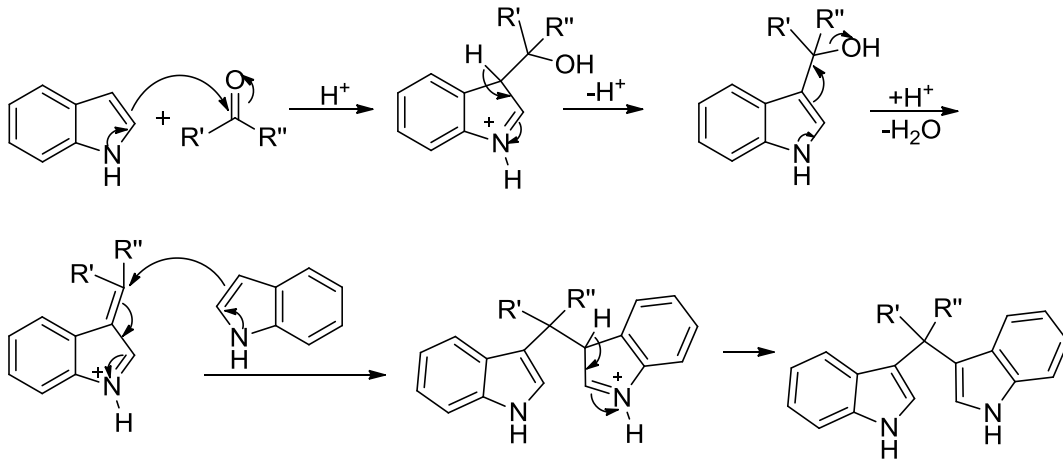
Şekil 4.1 İlk asit katalizli bis(indolil)metan sentezi

Bis(indolil)metanların genel sentez yöntemi protik asit veya Lewis asidi katalizli aromatik veya alifatik aldehit veya ketonlar ile indollerin elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonudur. Reaksiyonda Lewis asidinin aşırısına ihtiyaç vardır; çünkü reaksiyon ortamında bulunabilecek az miktardaki nem varlığında bile Lewis asidi bozunabilmekte ya da heterohalkadaki azota bağlanıp aktivitesini kaybetmektedir.

Son yıllarda bu moleküllerin sentezi $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, TCBDA, PCBS, silika- H_2SO_4 , P_2O_5 , SiO_2 , SbCl_3 , alum gibi düzenleyicilerle gerçekleştirilmiştir. Bis(indolil)metan sentezi için çözücüsüz ve/veya mikrodalga ışınlarının kullanımına dayalı çeşitli yöntemler de denenmiştir.

İndol ve pirrol gibi elektronca zengin heterosiklik bileşiklerin asit katalizli *p*-dimetilaminobenzaldehit ile reaksiyonu Ehrlich testi olarak bilinmektedir. Genel olarak 3,3-bis(indolil)metan bileşikleri Ehrlich testine benzer reaksiyonlarla sentezlenmektedir. İndol ile alifatik veya aromatik aldehit veya keton asit katalizli

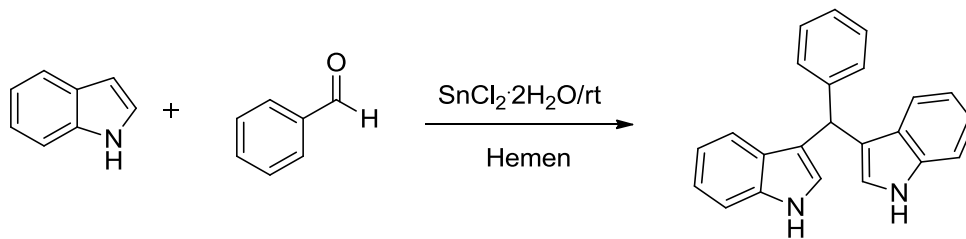
olarak azofulvenyum tuzu oluşturmakta ve devamında ikinci indolün katılmasıyla bis(indolil)metan bileşiği meydana gelmektedir [37].



Şekil 4.2 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezinin reaksiyon mekanizması

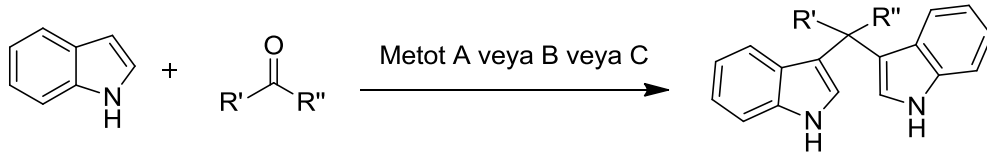
4.2 Sentez Yöntemleri

Shaikh ve grubu, bis(indolil)metanları $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katalizörü varlığında havan içinde indol ve benzaldehit karışımını ezerek ve karıştırarak sentezlemiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışıma su dökülüp süzölmüş ve alınan katı ürün kolon kromatografisinden saflaştırılmıştır [37].



Şekil 4.3 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi

Vaghei ve grubu, bis(indolil)metan sentezini katalizör olarak DCBS ve TCBDA kullanarak çözücü ile veya çözücsüz olarak sentezlemişlerdir [40].



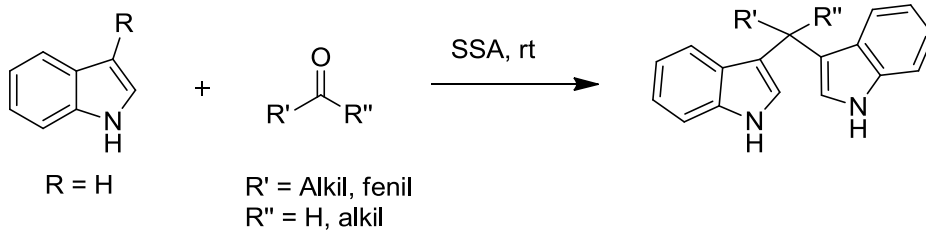
Şekil 4.4 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi

Metot A = DCBS veya TCBDA ile etanolde oda sıcaklığında

Metot B = DCBS veya TCBDA ile katı fazda ezerek oda sıcaklığında

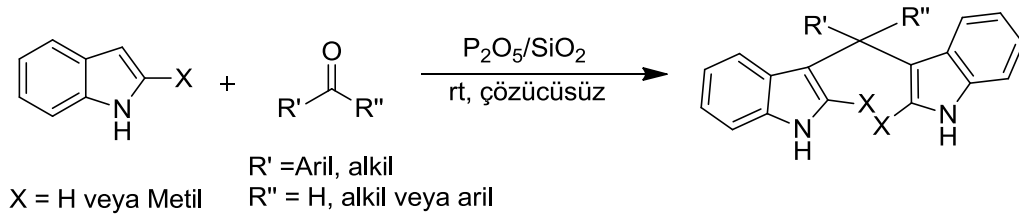
Metot C = DCBS veya TCBDA ile suda oda sıcaklığında

Pore ve çalışma arkadaşları, aldehit, indol/indol-3-asetik asit ve silika-sülfürik asit karışımının oda sıcaklığında yarım saat karıştırılmasıyla bis(indolil)metanları sentezlemiştir [41].



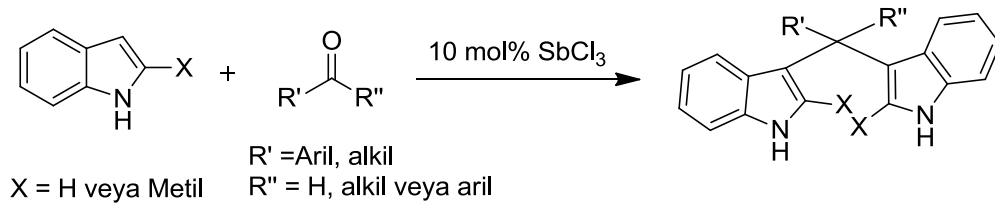
Şekil 4.5 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi

Hasaninejad ve grubu, indol bileşikleriyle karbonil bileşiklerinin çözücüsüz ortamda P_2O_5/SiO_2 katalizörünü kullanarak reaksiyona girmesiyle bis(indolil)metanları sentezlemiştir. Benzaldehit ve öğütülmüş P_2O_5/SiO_2 karışımı indole ilave edilmiş ve elde edilen karışım oda sıcaklığında 40 dakika daha öğütülerek reaksiyon sonlandırılmıştır [41].



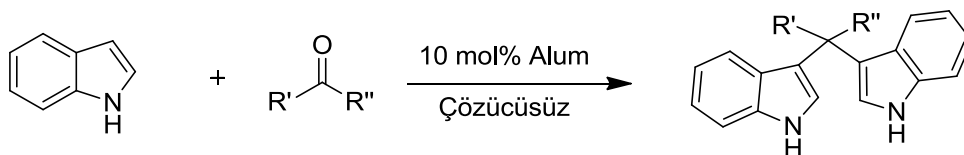
Şekil 4.6 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi

Kundu ve grubu, bis ve tris(indolil)metan bileşiklerini katalitik miktardaki SbCl_3 varlığında indolün karbonil bileşiklerine elektrofilik katılmasıyla sentezlemiştir [37].



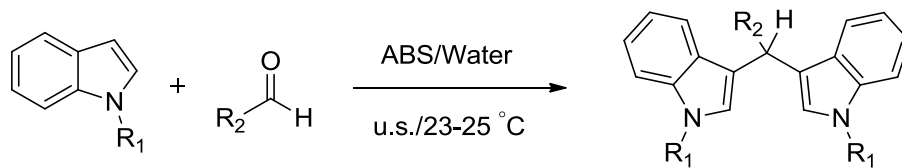
Şekil 4.7 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi

Sonar ve çalışma arkadaşları, bis(indolil)metanları katalizör olarak alum kullanarak ultrasonizasyonla sentezlemiştir. İndol, aldehit ve toz alum karışımı ortam sıcaklığında ultrason radyasyonuna maruz bırakmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımına buzlu su eklenip oluşan katı süzölmüştür [42].



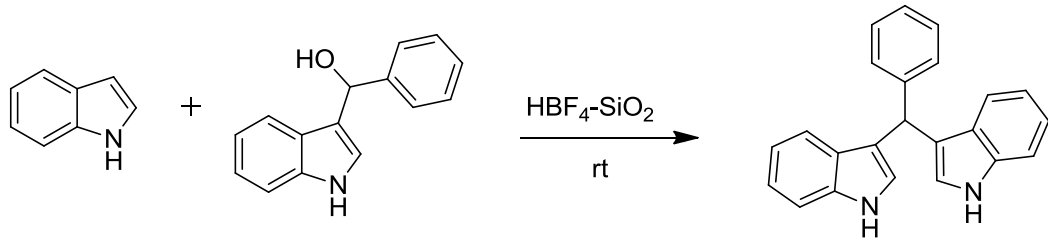
Şekil 4.8 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi

Ayrıca bis(indolil)metanlar ultrasonik titreşimlerle oldukça çevreci ve etkili bir şekilde katalizör olarak dodesilbensülfonik asit (ABS) kullanılarak su içerisinde sentezlenmiştir [43].



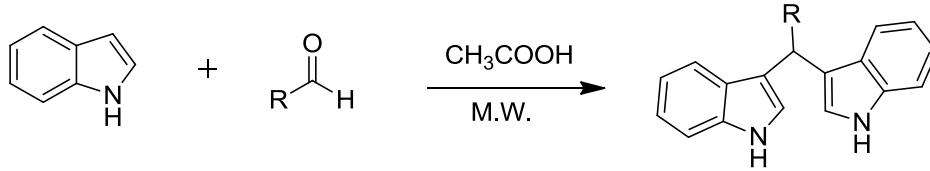
Şekil 4.9 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi

Bandger ve grubu, bis(indolil)alkanları çözücü kullanmadan ve ılıman koşullarda katalizör olarak silika üzerine absorblanmış floroborik asit kullanarak sentezlemiştir. İndolün, indol-3-fenilmetanol ile reaksiyonu çözücü olmayan ortamda ve $\text{HBF}_4\text{-SiO}_2$ varlığında bis(indolil)alkanları vermiştir [44].



Şekil 4.10 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi

Zahran ve grubu, bis(indolil)metanları mikrodalga ışıını altında katalizör olarak glasiyal asetik asit kullanarak sentezlemiştir. 2-Arilindol, aldehit ve glasiyal asetik asit karışımı açık pyrex-cam kapta mikrodalga ışıınına maruz bırakılmıştır. Mikrodalga ışıını, katalizörün fazla ısınmasını engellemek için 30 dakikalık periyotlarla verilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra soğuk suya dökölüp, katı süzölmüştür[45].



Şekil 4.11 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezi

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR

5.1 Materyal ve Yöntem

5.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 5.1 Kullanılan kimyasal maddeler

MADDE ADI	FİRMA ADI	KATALOG NO
5-Amino-3-metilizoksazol	Aldrich	304271
Asetik anhidrit	Teknik	-
Asetil klorür	Merck	822252
Asetonitril	Merck	113358
<i>N,N</i> -Azobisisobütironitril	Aldrich	441090
Benzoil peroksit	Teknik	-
<i>N</i> -Bromosüksinimit	Merck	801949
Deniz Kumu	Merck	107711
1,3-Dibromo-5,5-dimetilhidantoin	Sigma Aldrich	157902
2,4-Diklorobenzaldehit	Merck	820433
Diklorometan	Merck	106049
<i>N,N</i> -Dimetilformamit	Merck	103034
2,5-Dimetoksibenzaldehit	Merck	841546
Etil asetat	Merck	100864
Etil metil keton	Merk	106014
Fenantren-9-karbaldehit	Alfa Aesar	B25648
4-Florobenzaldehit	Alfa Aesar	A15383

MADDE ADI	FİRMA ADI	KATALOG NO
<i>n</i> -Hekzan	Merck	101782
Karbon tetraklorür	Merck	319961
Kloroform	Merck	102431
Magnezyum sülfat	Merck	106067
Metanol	Merck	822283
5-Metilindol	Alfa Aesar	L06893
Moleküler sieve	Aldrich	208604
1-Naftaldehit	Merck	820844
2-Naftaldehit	Merck	820845
Petrol Eteri	Merck	101775
1-Pirenkarbaldehit	Aldrich	144037
Polivinilalkol	Teknik	-
Potasyum hidroksit	Merck	105012
Potasyum karbonat	Merck	104928
Potasyum permanganat	Teknik	-
Silikajel 60 HF ₂₅₄	Merck	107739
Toluen	Merck	108323
<i>p</i> -Toluensülfonik asit	Merck	109613

5.1.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Bileşiklerin elde edilmesi ve kolondan ayırma işlemleri sırasında çözücülerin geri kazanılmasında, “Heidolph” marka “Laborota 4000” model döner buharlaştırıcı kullanıldı.

Saf olarak elde edilen maddelerin erime noktaları “Gallenkamp” dijital termometreli erime noktası tayin cihazında açık kapiler tüplerle tayin edildi, termometre düzeltilmesi yapılmadı.

Kolon kromatografisinde “Merck Silikajel 60” (70-230 mesh) ile “Camag 254 / 366 nm” UV lamba kullanıldı.

Infrared spektrumları (FTIR) ATR başlığı ile “Perkin-Elmer, FT-IR” spektrofotometresinde, Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı’nda alındı.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (^1H , ^{13}C NMR), Yıldız Teknik Üniversitesi NMR Laboratuvarında Bruker-500 MHz NMR cihazı ile çözücü olarak CDCl_3 ve DMSO-d_6 ve standart olarak TMS kullanılarak alındı.

Kütle spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Fizikokimya Laboratuvarı'nda, Agilent 6890N GC-System-5973 MSD cihazı ile alındı.

LC-MS spektrumları Thermo Finnigan LCQ Advantage Max LC/MS/MS cihazı ile İstanbul Üniversitesi İleri Analizler laboratuvarında alındı.

UV-Vis spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda Agilent 8453 UV-vis cihazında alındı.

Madde saflaştırmada ultrasonikasyon, frekansı 35 kHz ve gücü 230 W olan Bandelin-Sonorex Ultrasonik Banyo (Super RK)'da gerçekleştirildi.

Mikrodalga ile yapılan sentezlerde Arçelik İntellowave MD-554 model ev tipi mikrodalga fırın kullanıldı.

5.1.3 Susuz Olarak Kullanılacak Çözücülerin ve Renk Reaktiflerinin Hazırlanması

5.1.3.1 Susuz Etil Alkol Hazırlanması

Porselen kroze içerisine 200 g susuz CaO konulup, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde altı saat kızdırıldı. Uygun destilasyon balonuna 250 mL etanol konuldu ve etanol üzerine kızdırılan CaO ilave edildi. Dört saat azot atmosferi altında kaynatıldıktan sonra basit destilasyon ile destillendi [46].

5.1.3.2 Susuz Diklorometan Hazırlanması

100 mL diklorometan içerisine yaklaşık 100 g CaH_2 ilave edilip azot atmosferinde bir gün bekletildi; süzülerek CaH_2 'den kurtarıldı ve içerisine yaklaşık 100 g CaSO_4 konularak 4 saat boyunca kaynatıldı. Basit destilasyonla destillenildiği gibi kullanıldı [46].

5.1.3.3 Susuz Toluen Hazırlanması

200 mL Toluen içerisine azot atmosferi altında gaz çıkışı tükenene kadar Na kesilip konuldu. Bir gün azot atmosferi altında bekletildi.

5.1.3.4 Susuz Karbontetraklorür Hazırlanması

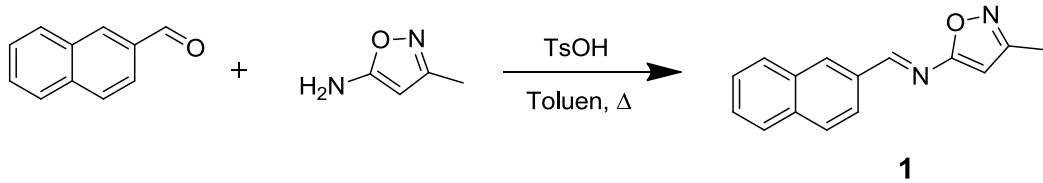
200 mL Karbon tetraklorür içerisine 5 g moleküler sieve konularak 1 gece bekletildikten sonra 3 saat kaynatıldı ve basit destilasyon ile destillendi.

5.1.3.5 Renk Reaktiflerinin Hazırlanması

- Sodyum karbonat (3.75 g) ve potasyum permanganat (0.75 g) 150 mL suda çözülerek kullanıldı.
- Ninhidrin (200 mg) 50 mL suda çözülerek kullanıldı [47].

5.2 Schiff Bazlarının Sentezlenmesi

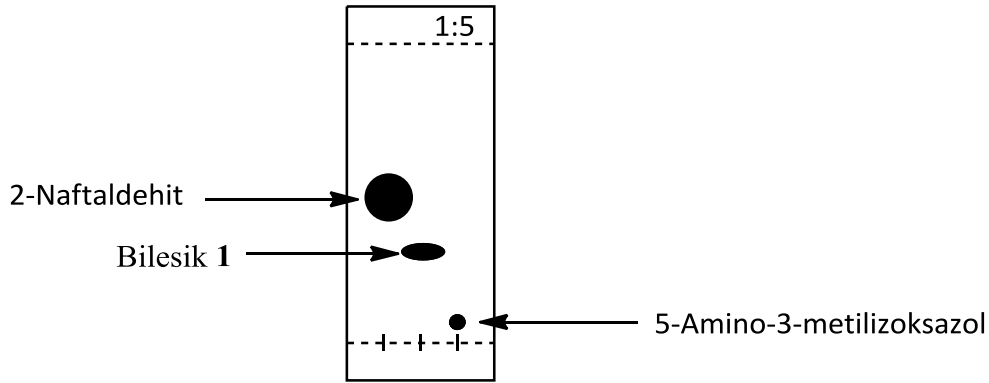
5.2.1 3-Metil-*N*-(naftalen-2-ilmetilen)izoksazol-5-amin Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 1, C₁₅H₁₂N₂O)



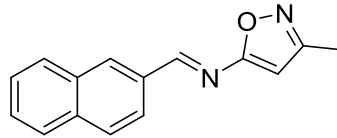
100 mL'lik balona konulan 20 mL susuz toluen içerisine azot atmosferi altında 2-naftaldehit (0.78 g, 5 mmol), 5-amino-3-metilizoksazol (0.49 g, 5 mmol), *p*-toluensülfonik asit (0.095 g, 0.5 mmol) ve 5 g önceden 140 °C'ye sabitlenen etüvde dört gün bekletilerek aktifleştirilmiş moleküler sieve ilave edildi. Reaksiyon 4 saat boyunca 110 °C'deki yağ banyosu içinde, azot atmosferinde ve geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlandığı ince tabaka kromatografisiyle belirlendi. Moleküler sieveden kurtulmak için reaksiyon karışımı goach krozeden süzüldü. Reaksiyon karışımının çözücüsü uçuruldu. Balondaki turuncu renkli katıya 50 mL

metanol ilave edildi. Balon 3 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. Oluşan heterojen (katı-sıvı) karışım mavi bantlı süzgeç kağıdından süzüldü.

Açık sarı renkli kristaller; e.n= 195-197 °C; R_f = 0.31 (1:5, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 54.



5.2.2 Bileşik 1'in Spektroskopik Analiz Verileri



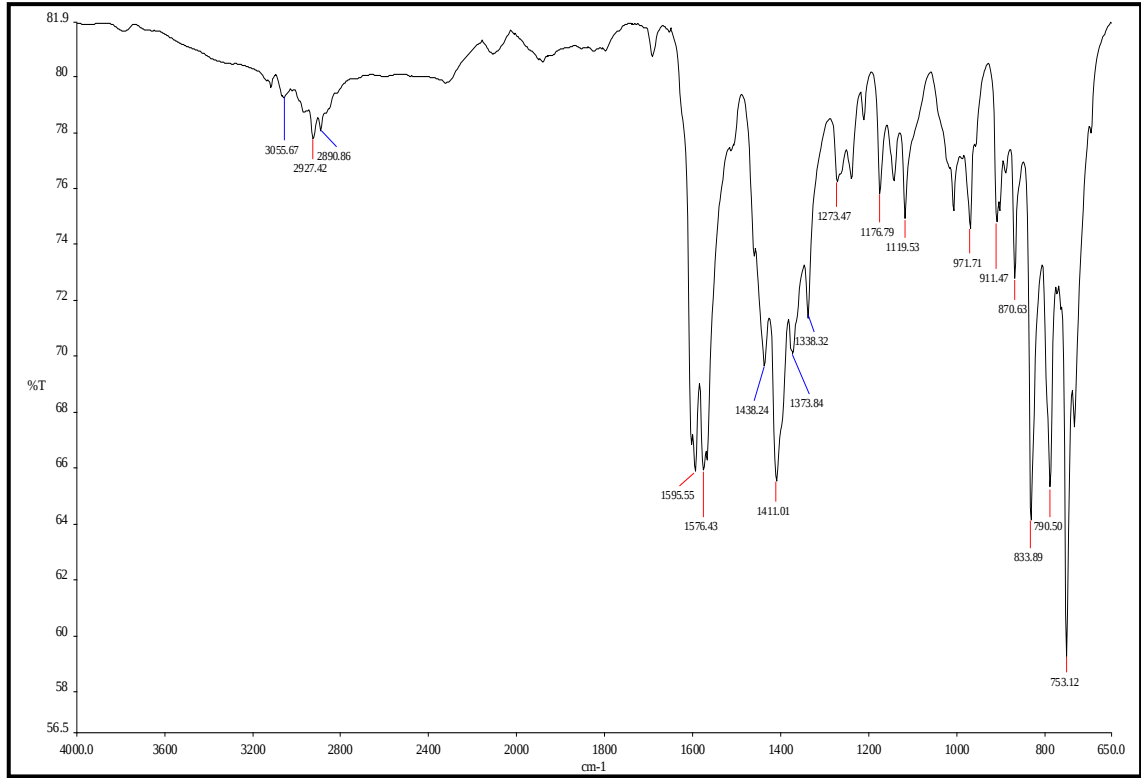
FTIR (ATR): ν = 3055 (aromatik, =CH gerilimi), 2927 ve 2890 (alifatik, CH gerilimleri), 1595 ve 1576 (C=C ve C=N gerilimleri), 1438, 1411 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri), 1373 (metil, düzlem içi CH eğilimi), 1176 (C-N salınımı), 753 ve 693 (monosubstitue aromatik halka, düzlem dışı CH eğilimleri) cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 2.34 (s, 3H, CH_3), 6.01 (s, 1H, =CH), 7.54-7.61 (m, 2H, aromatik), 7.88-7.96 (m, 3H, aromatik), 8.14 (d, J = 9.77 Hz, 1H, aromatik), 8.26 (s, 1H, aromatik), 8.99 (s, 1H, =CH) ppm.

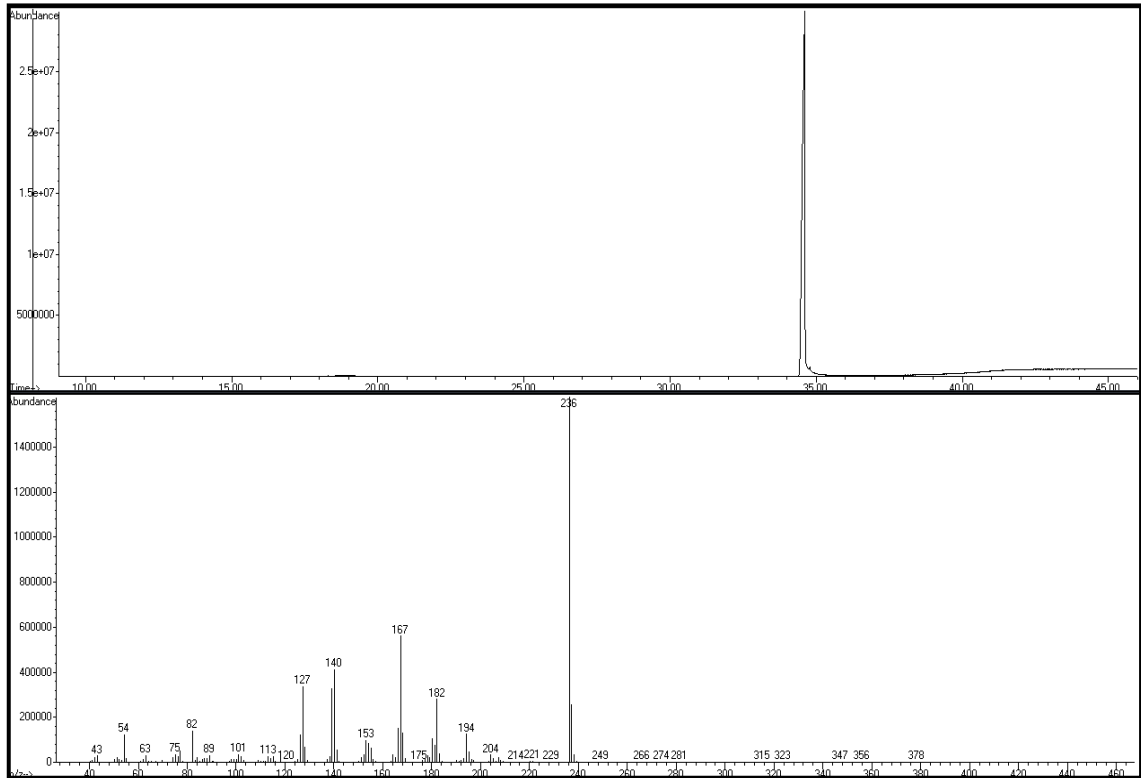
^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 12.33 (CH_3), 96.66 (CH), 123.68 (CH), 126.97 (CH), 127.93 (CH), 128.44 (CH), 128.87 (CH), 129.03 (CH), 132.97 (Cq), 133.36 (Cq), 135.70 (Cq), 138.17 (Cq), 161.66 (Cq), 163.42 (CH) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 236 (M^+).

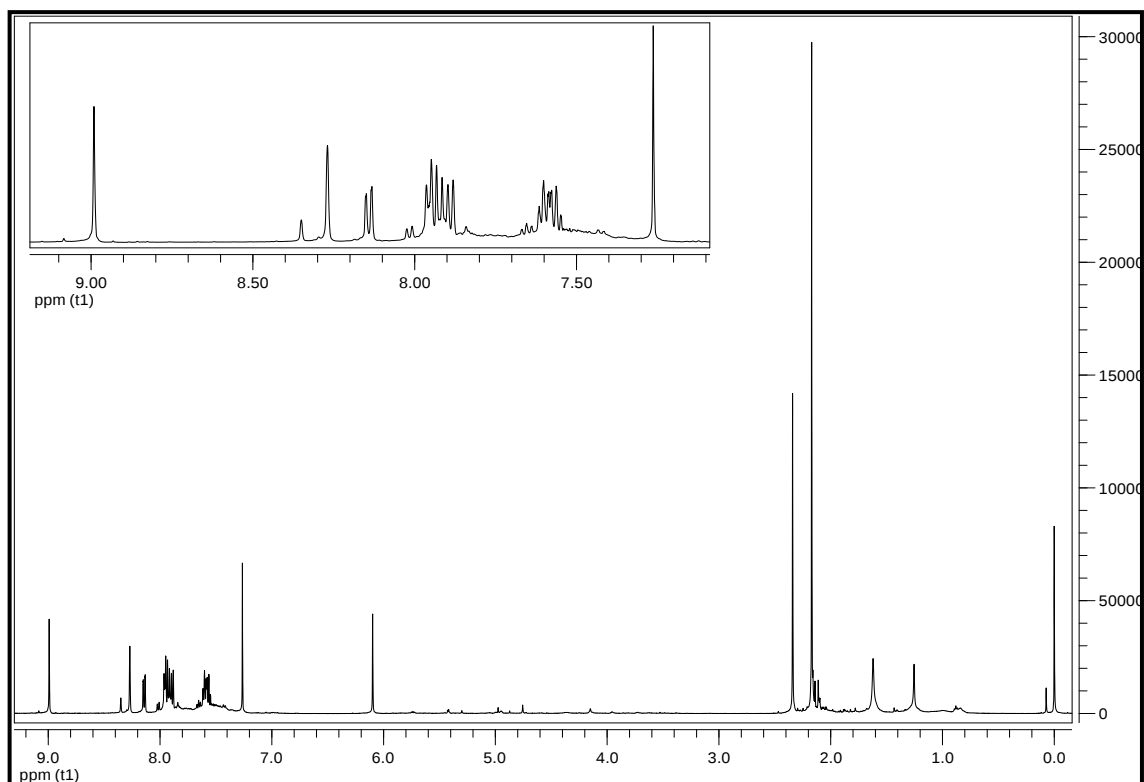
UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 350 nm (c = 1.7×10^{-7} , A = 0.875, ϵ = 5.16×10^6).



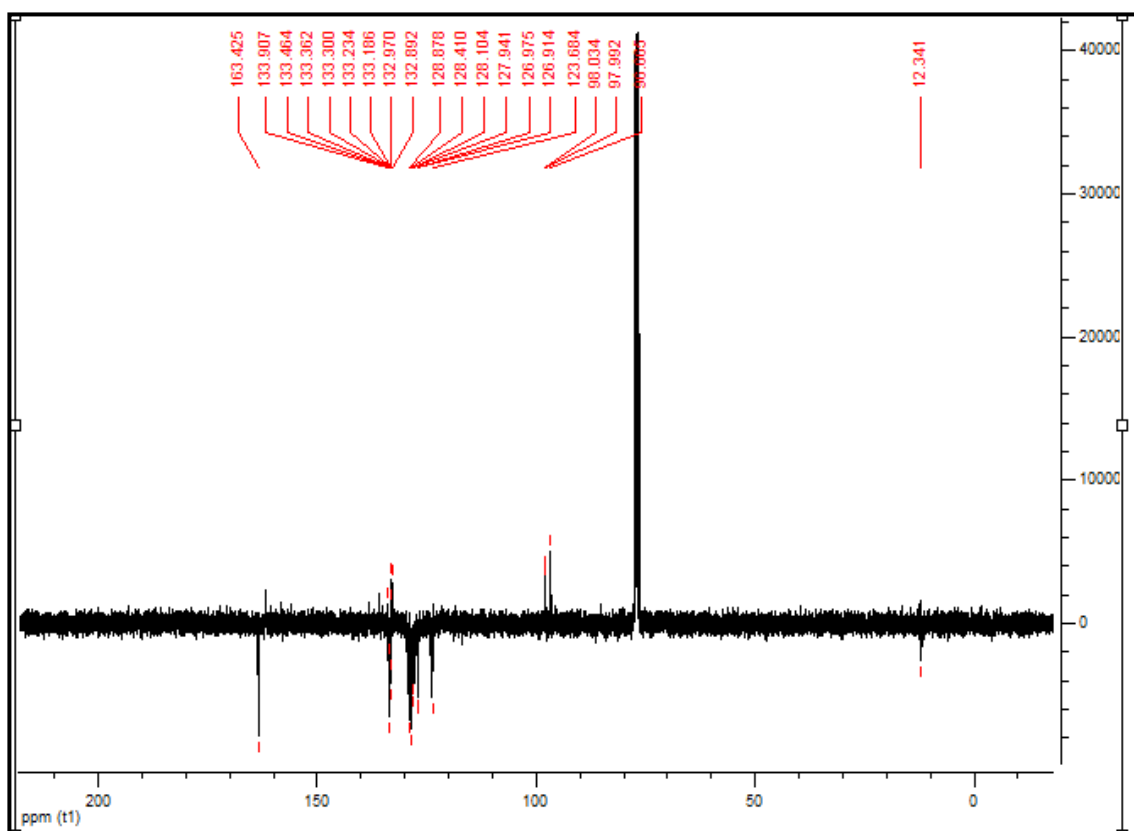
Şekil 5.1 Bileşik 1'in FTIR spektrumu (ATR)



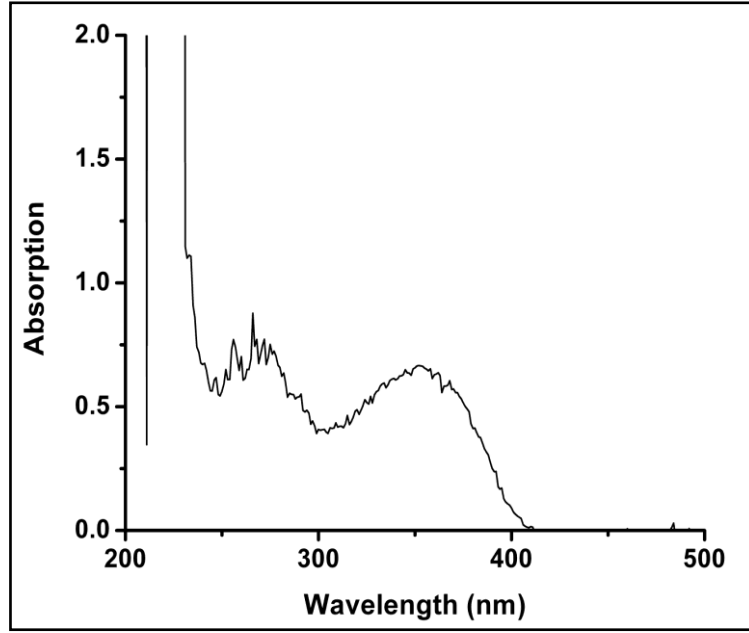
Şekil 5.2 Bileşik 1'in GC-MS spektrumu



Şekil 5.3 Bileşik **1**'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

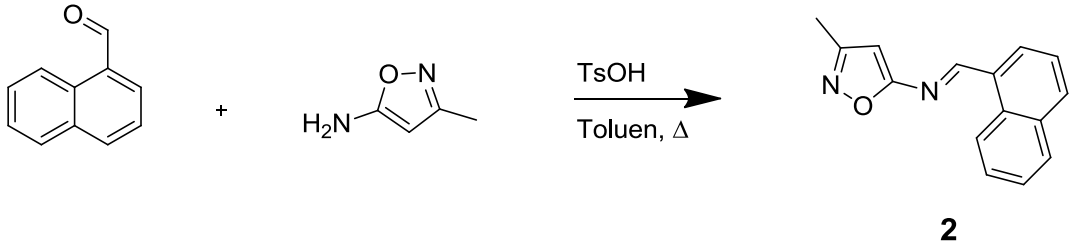


Şekil 5.4 Bileşik **1**'in APT spektrumu (CDCl_3)



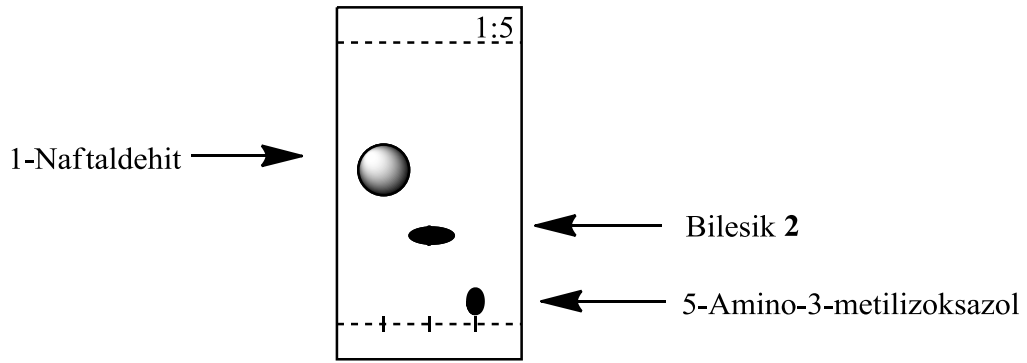
Şekil 5.5 Bileşik 1'in UV spektrumu

5.2.3 3-Metil-*N*-(naftalen-1-ilmetlen)izoksazol-5-amin Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 2, C₁₅H₁₂N₂O)

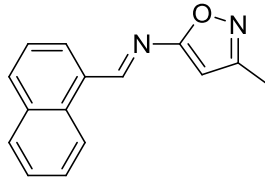


100 mL' lik balona konulan 12 mL susuz toluen içersine azot atmosferi altında 1-naftaldehit (0.47 g, 3 mmol), 5-amino-3-metilizoksazol (0.29 g, 3 mmol), p-toluensülfonik asit (0.057 g, 0.3 mmol) ve 3 g önceden 140 °C'ye sabitlenen etüvde 4 gün bekletilerek aktifleştirilmiş moleküler sieve ilave edildi. Reaksiyon 4 saat boyunca 110 °C'ye ayarlı yağ banyosu içinde azot atmosferinde ve geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlandığı ince tabaka kromatografisiyle belirlendi. Reaksiyon karışımının çözücüsü vakum altında uçuruldu. Elde edilen katı üzerine 20 mL asetonitril ilave edilerek 2 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Heterojen katı sıvı karışımı mavi bantlı süzgeç kağıdından süzöldü. Süzgeç kağıdında kalan katı kurutuldu.

Sarı renkli kristaller; e.n= 90-92 °C; R_f= 0.28 (1:5, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 58.



5.2.4 Bilesik 2'nin Spektroskopik Analiz Verileri



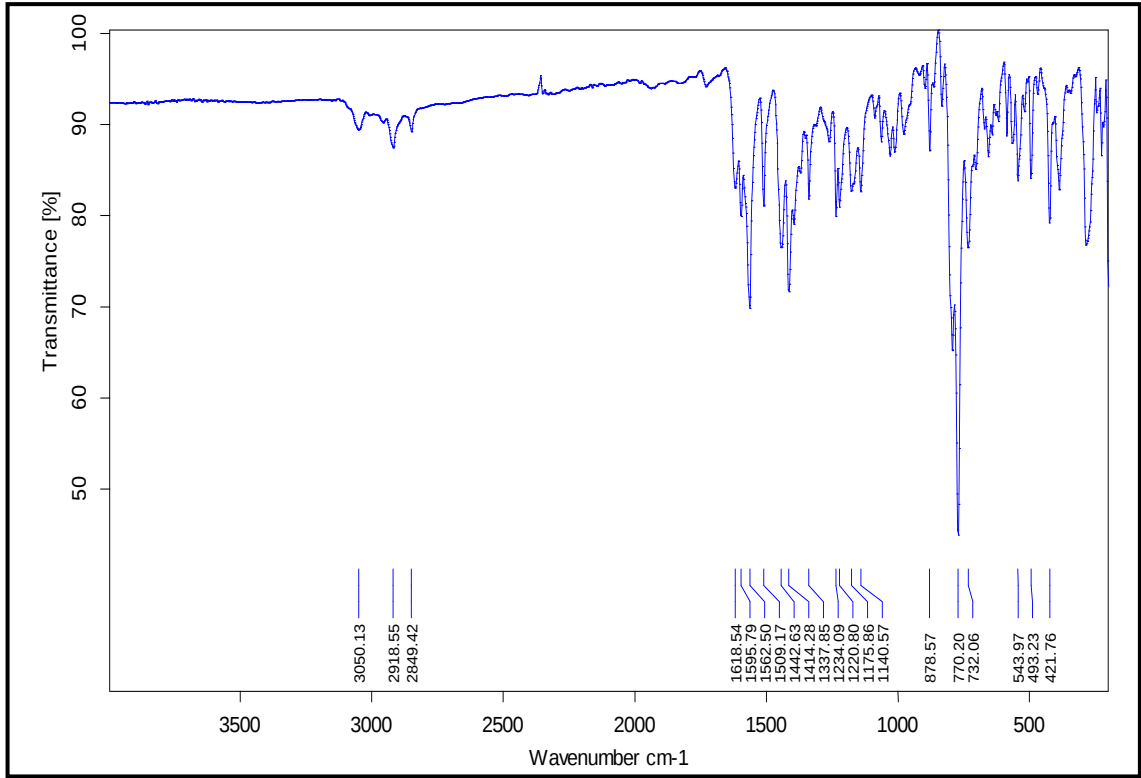
FTIR (ATR): ν = 3050 (aromatik, =CH gerilimi), 2918 ve 2849 (alifatik, CH gerilimleri), 1618, 1595 ve 1562 (C=C ve C=N gerilimleri), 1442, 1414 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri), 1337 (metil, düzlem içi CH eğilimi), 1175 (C-N salınımı), 732 ve 693 (monosubstitue aromatik halka, düzlem dışı CH eğilimleri) cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 1.88 (s, 3H, CH_3), 6.38 (s, 1H, =CH), 7.34-7.51 (m, 4H, aromatik), 7.81 (d, J = 8.51 Hz, 1H, aromatik), 7.92 (dd, J = 8.19; 11.65 Hz, 1H, aromatik), 8.66 (d, J = 8.51 Hz, 1H, aromatik), 9.45 (s, 1H, =CH) ppm.

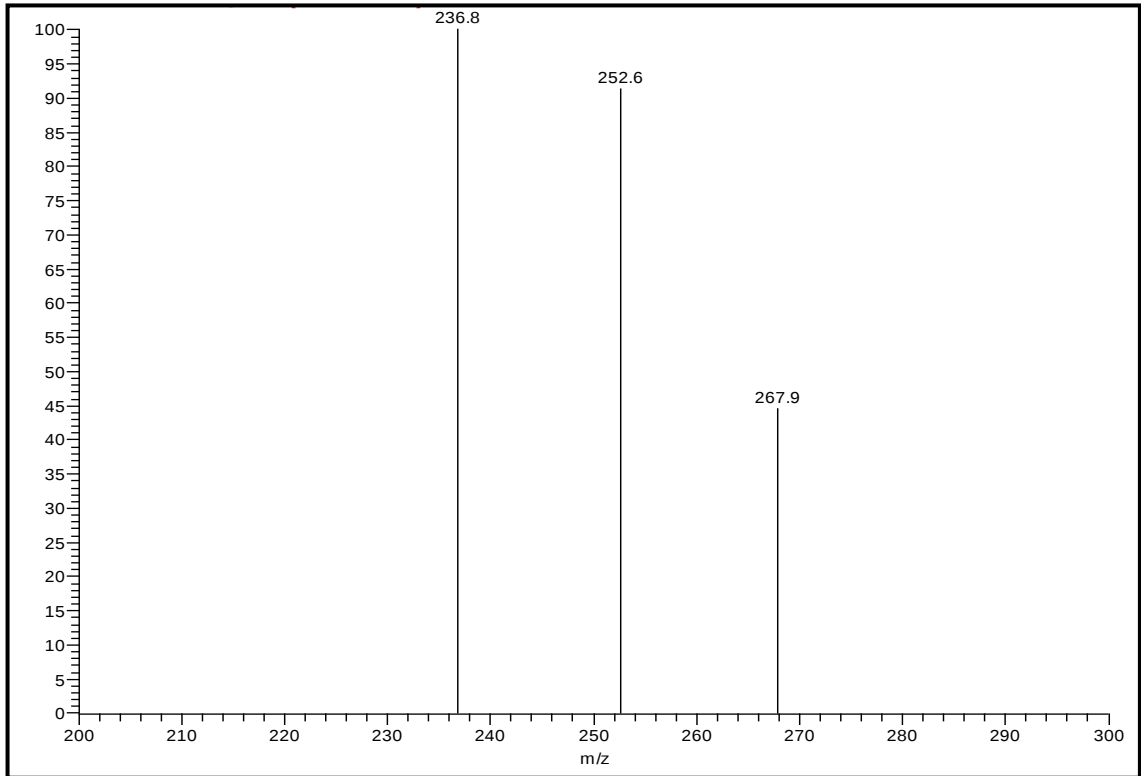
^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 12.35 (CH_3), 111.19 (CH), 123.57 (CH), 125.28 (CH), 126.34 (CH), 127.89 (CH), 128.82 (CH), 130.51 (CH), 130.87 (CH), 131.70 (Cq), 133.42 (Cq), 133.62 (Cq), 161.21 (Cq), 162.23 (Cq), 165.82 (CH) ppm.

LC-MS(ESI): m/z = 236 (M^+).

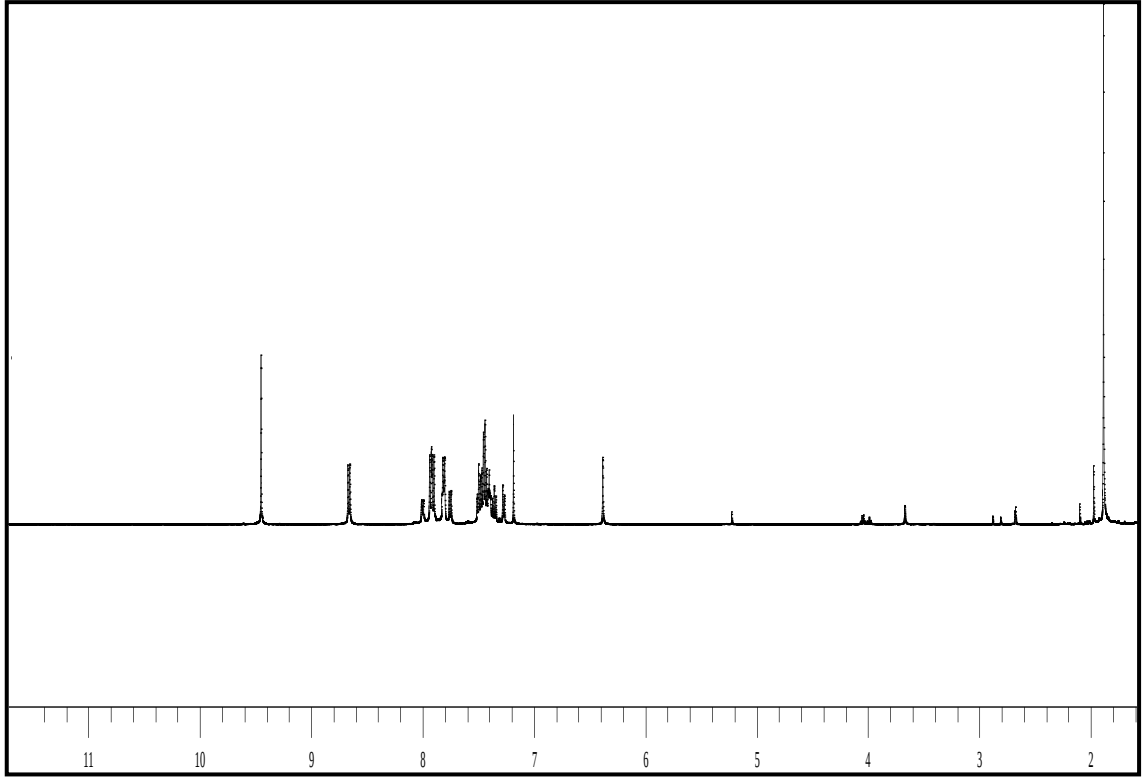
UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 385 nm (c = 1.5×10^{-4} , A = 0.80, ϵ = 5.4×10^3).



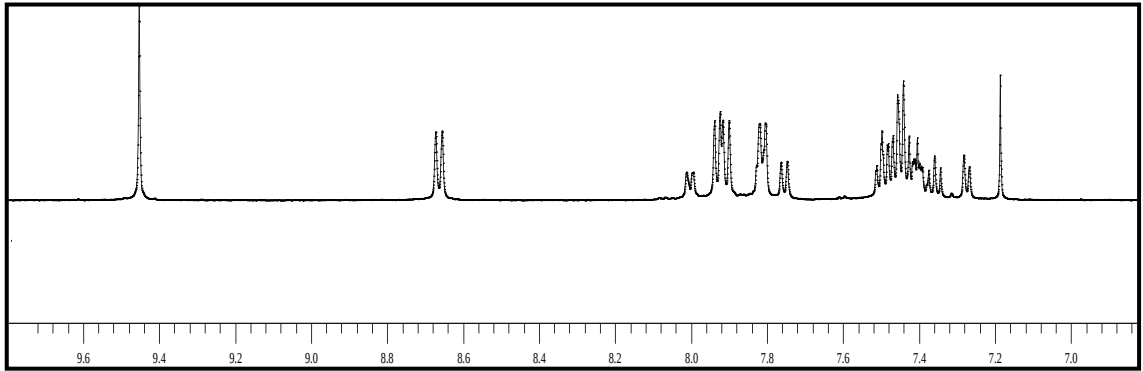
Şekil 5.6 Bileşik 2'nin FTIR spektrumu (ATR)



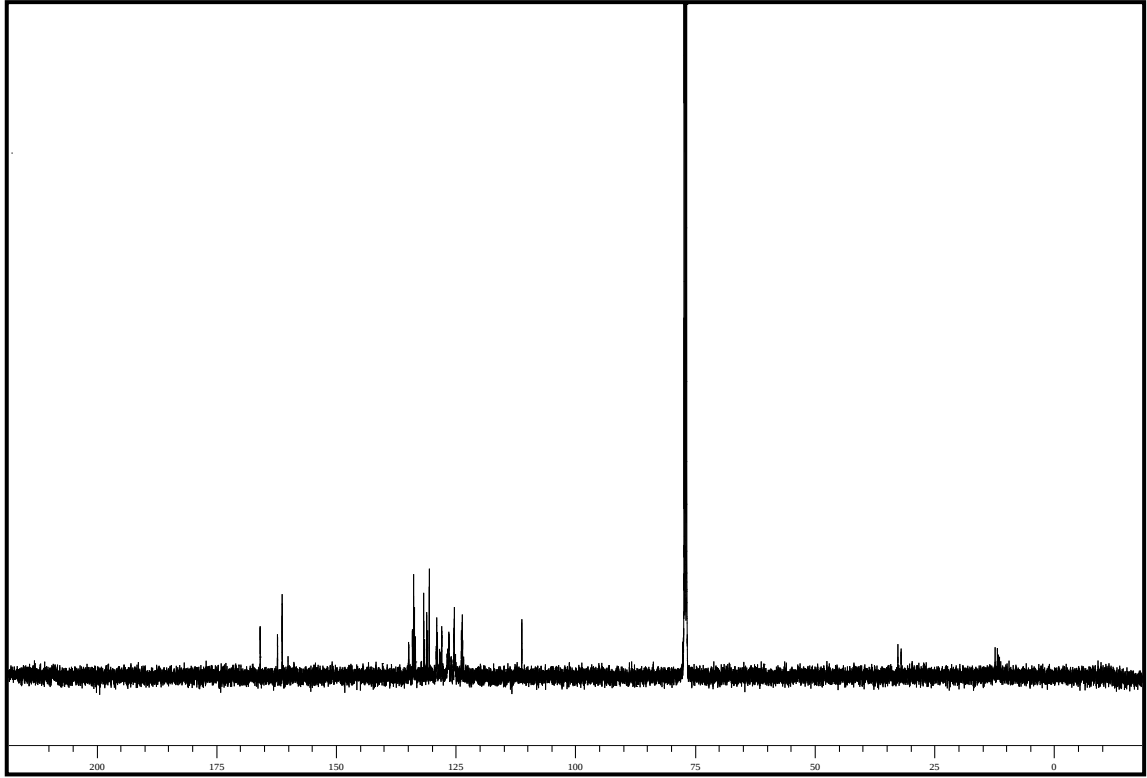
Şekil 5.7 Bileşik 2'nin LC-MS spektrumu



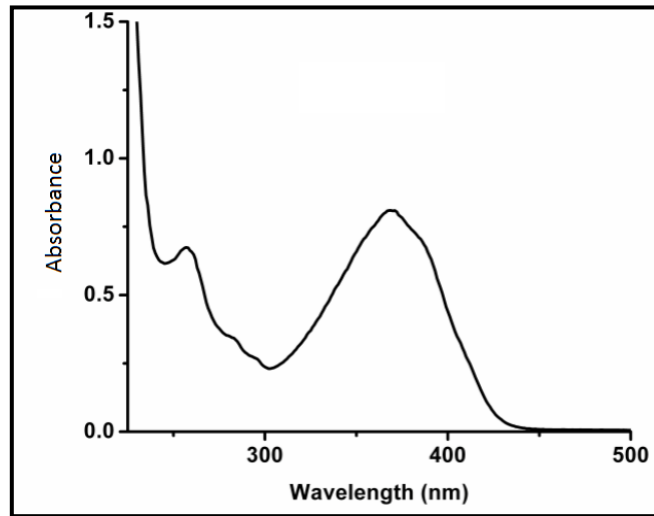
Şekil 5.8 Bileşik **2**'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 5.9 Bileşik **2**'nin ^1H NMR spektrumu (Aromatik bölge) (CDCl_3)

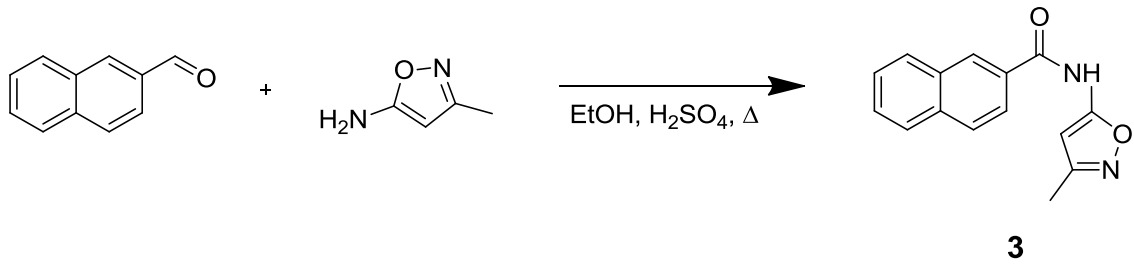


Şekil 5.10 Bileşik **2'** nin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3)



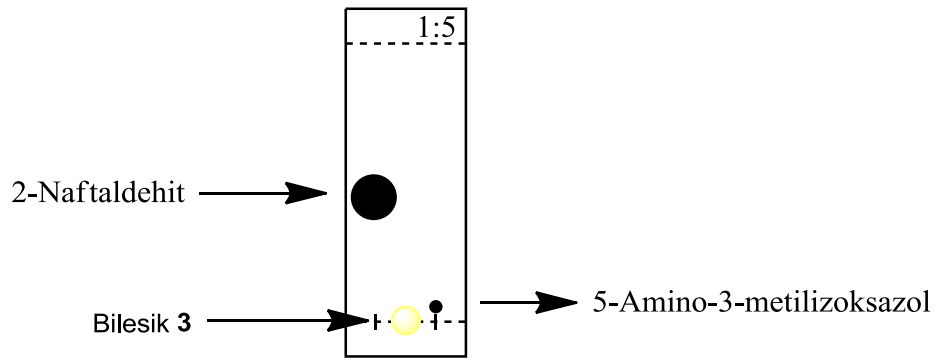
Şekil 5.11 Bileşik **2'** nin UV spektrumu

5.2.5 *N*-(3-Metilizoksazol-5-il)-2-naftamit Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 3, $C_{15}H_{12}N_2O_2$)

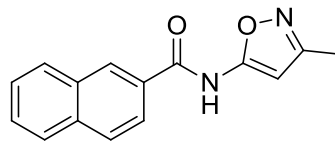


100 mL' lik balona 2-naftaldehit (0.078 g, 0.5 mmol), (0.029 g, 0.5 mmol) 5-amino-3-metilizoksazol, susuz etanol (4 mL) ve bir damla derişik sülfürik asit konuldu. Reaksiyon 78°C'de geri soğutucu altında azot atmosferinde 4 saat magnetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Reaksiyonda turuncu renkli çözeltinin içinde krem renkli yoğun katı çökmesi gözlemlendi. Reaksiyon sonlandırıldı. Karışım süzöldü. Katı için etil asetat/*n*-hekzan (1:3) çözöcü sistemiyle yapılan TLC çalışmasında orjinde yoğun nokta gözlemlendi.

Krem renkli katı; beklenen ürün yerine asit kullanıldığı için amit elde edilmiş oldu.

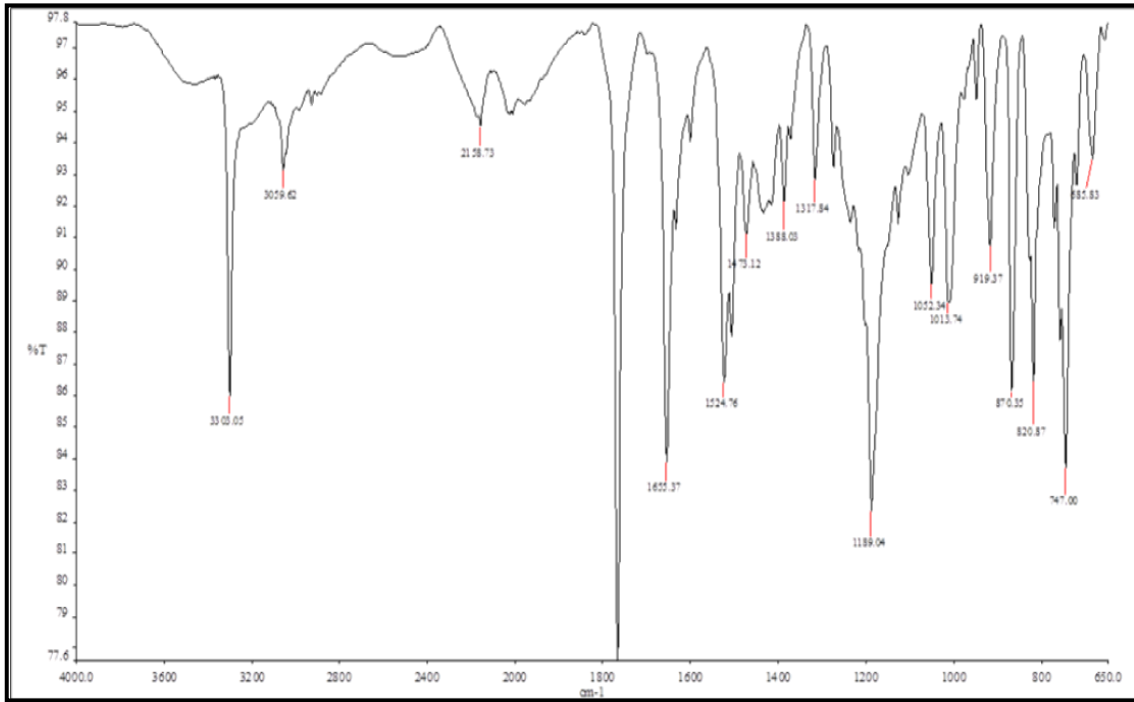


5.2.6 Bileşik 3'ün Spektroskopik Analiz Verisi



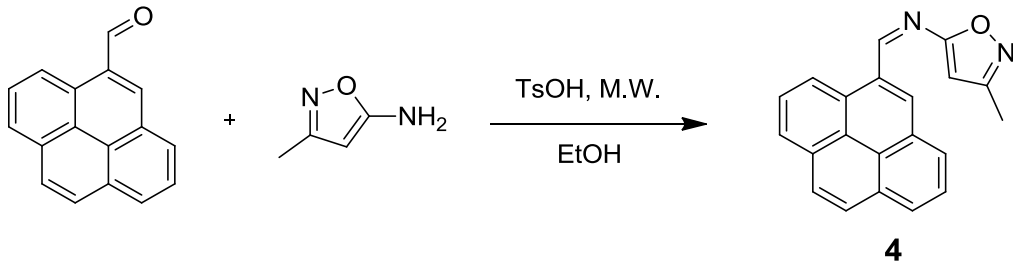
FTIR (ATR): ν = 3303 (NH gerilimi), 3059 (aromatik, =CH gerilimi), 2918 ve 2849 (alifatik, CH gerilimleri), 1701 (C=O gerilimi), 1655 ve 1524 (C=C gerilimleri), 1473 (alifatik,

düzlem içi CH eğilimi), 1388 (metil, düzlem içi CH eğilimi), 1189 (C-N salınımı), 747 ve 685 (monosubstitue aromatik halka, düzlem dışı CH eğilimleri) cm^{-1} .



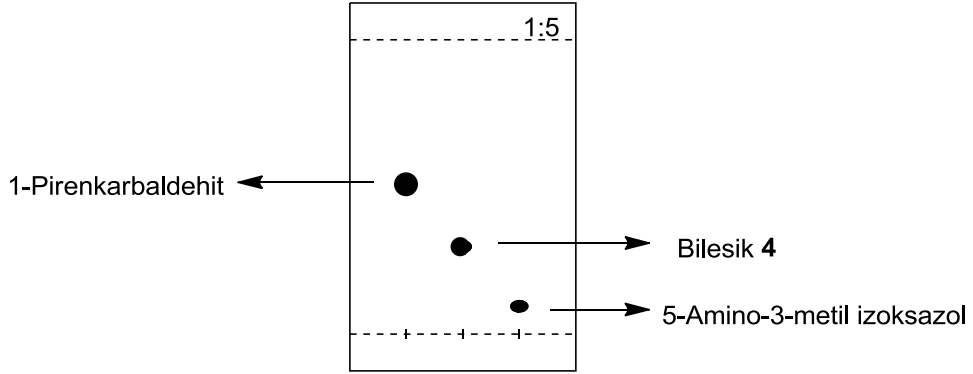
Şekil 5.12 Bileşik 3' ün FTIR spektrumu (ATR)

5.2.7 *N*-((3,8-Dihidropiren-1-il)metilen)-3-metilizoksazol-5-amin Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 4, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$)

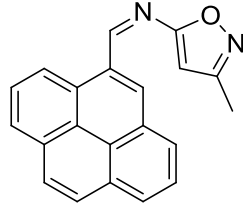


1-Pirenkarbaldehit (0.23 g, 1 mmol) , 5-amino-3-metilizoksazol (0,98 g, 1 mmol), 5 mg TsOH, etanol içerisinde ultrasonik banyoda çözüldü. Karışımın üzerine 1 spatül silika konuldu ve çıkış maddeleri çözücüyle beraber silikaya emdirildi. 2 dakikada, 360 W mikrodalga ışını ile sentez gerçekleştirildi. Madde etil asetat/*n*-hekzan (1:5) çözücü karışımı ile kolon kromatografisi ve ardından preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı.

Sarı renkli kristaller; e.n= 159-162 °C; R_f= 0.30; verim % 36.



5.2.8 Bileşik 4' ün Spektroskopik Analiz Verileri

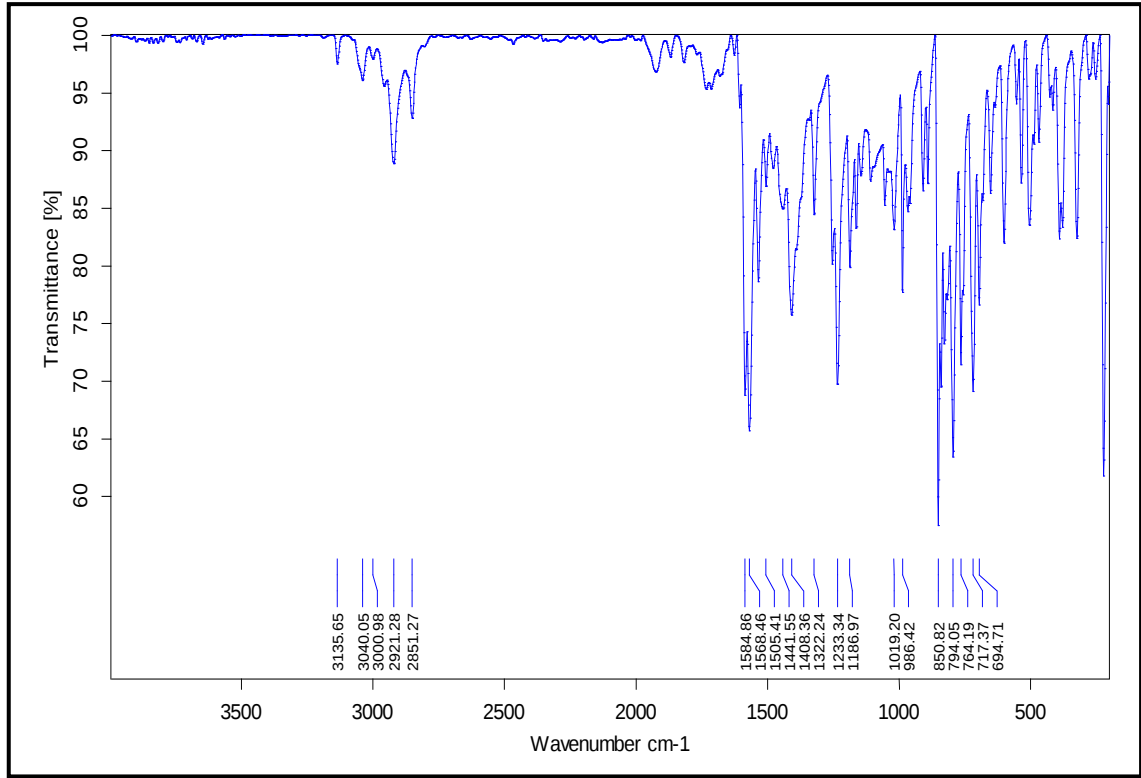


FTIR (ATR): ν = 3040 (aromatik, =CH gerilimi), 2921 ve 2851 (alifatik, CH gerilimleri), 1584, 1568 ve 1505 (C=C ve C=N gerilimleri), 1441, 1408 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri), 1322 (metil, düzlem içi CH eğilimi), 1186 (C-N salınımı), 717 ve 694 (monosubstitue aromatik halka, düzlem dışı CH eğilimleri) cm^{-1} .

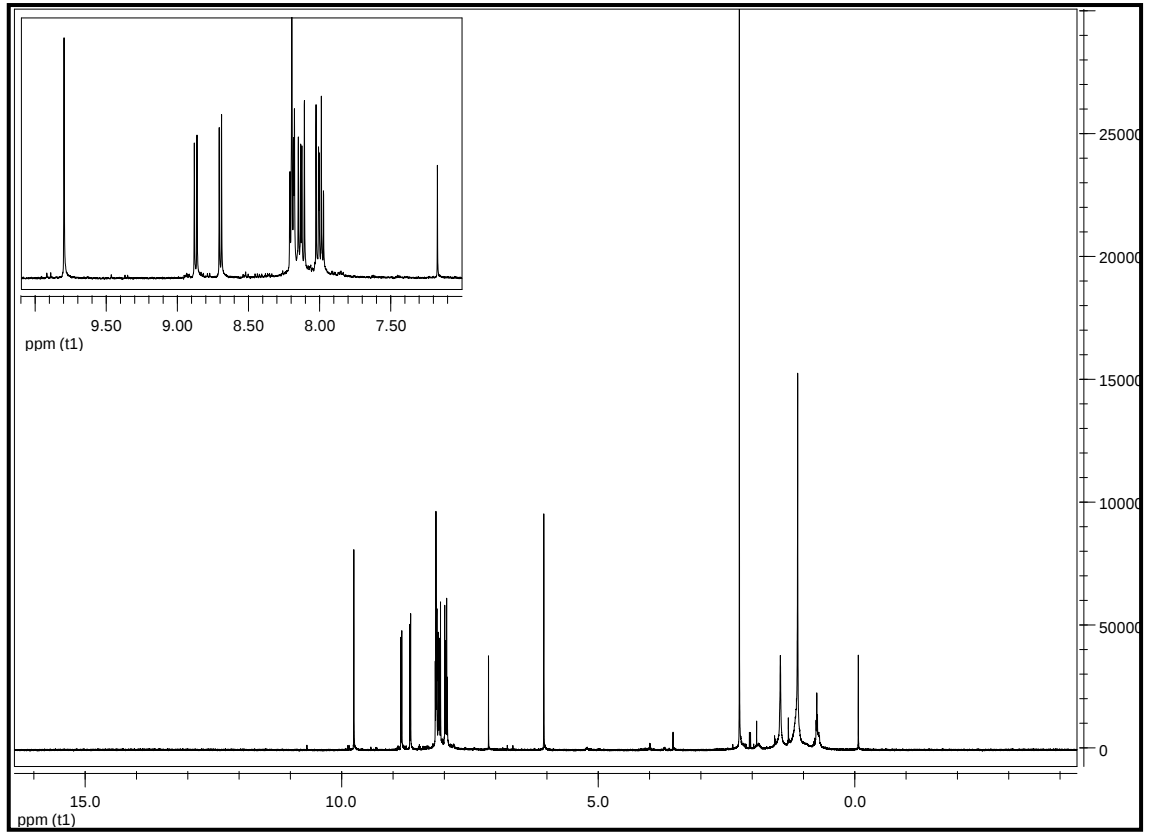
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 2.31 (s, 3H, CH_3), 6.11 (s, 1H, =CH), 8.01 (dd, J = 7.56; 9.77 Hz, 2H, aromatik), 8.13 (dd, J = 8.19; 12.29 Hz, 2H, aromatik), 8.19-8.22 (m, 3H, aromatik), 8.70 (d, J = 8.19 Hz, 1H, aromatik), 8.88 (d, J = 9.77 Hz, 1H, aromatik), 9.80 (s, 1H, =CH) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 12.12 (CH_3), 96.84 (Cq), 97.28 (CAr), 98.32 (Cq), 122.01 (CAr), 124.44 (Cq), 124.89 (Cq), 126.40 (CAr), 126.61 (CAr), 126.82 (CAr), 126.96 (CAr), 127.37 (CAr), 129.77 (CAr), 129.87 (CAr), 130.05 (CAr), 130.48 (Cq), 131.18 (Cq), 131.79 (Cq), 134.71 (Cq), 161.40 (CH), 161.89 (Cq) ppm.

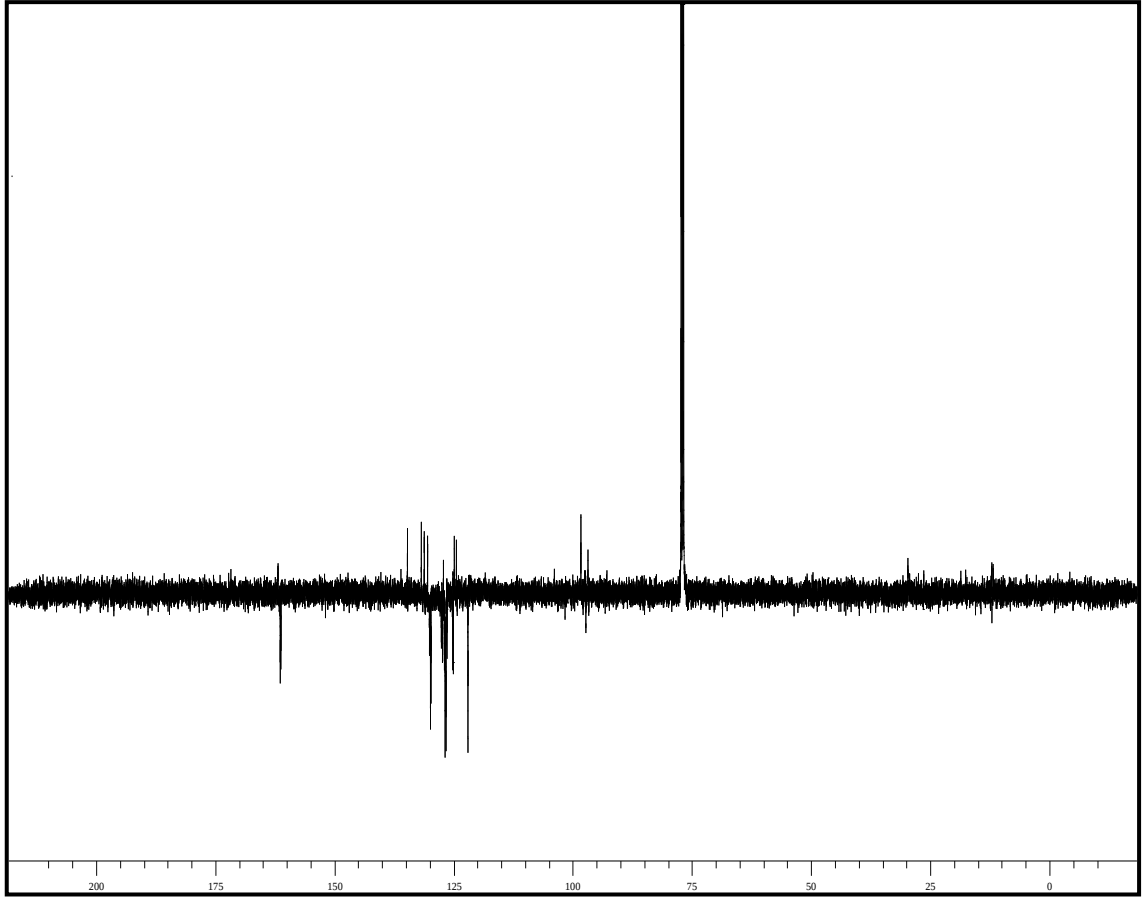
UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 425 nm (c = 7.78×10^{-6} , A = 1.1, ϵ = 1.8×10^4).



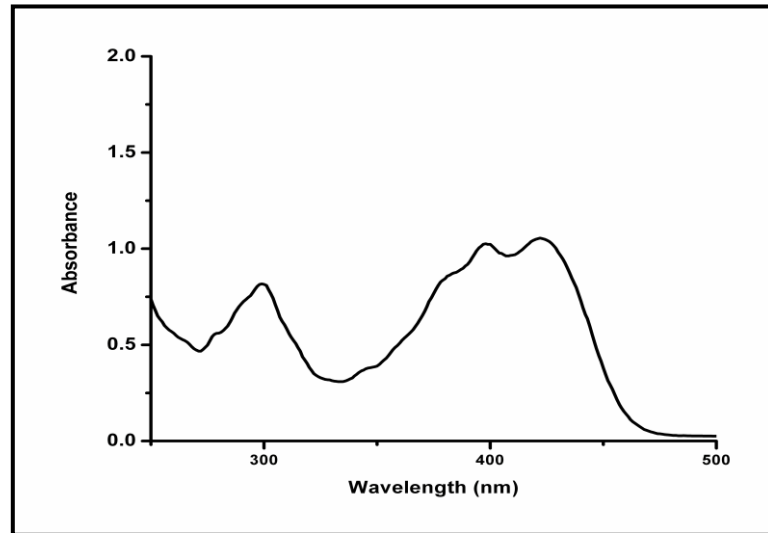
Şekil 5.13 Bileşik 4'ün FTIR spektrumu (ATR)



Şekil 5.14 Bileşik 4'ün ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

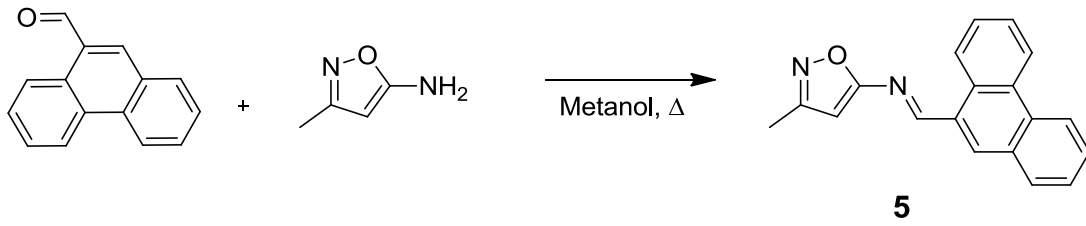


Şekil 5.15 Bileşik 4'ün APT spektrumu (CDCl₃)



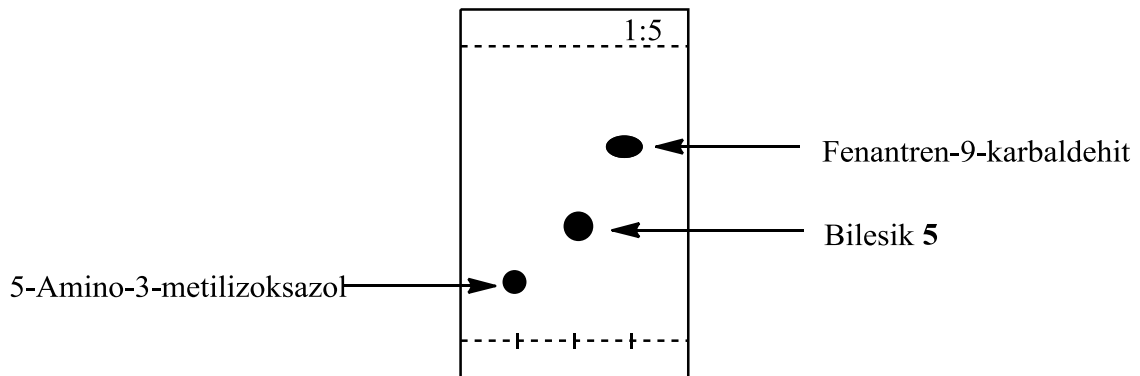
Şekil 5.16 Bileşik 4'ün UV spektrumu

5.2.9 3-Metil-*N*-(fenantren-9-ilmetlen)izoksazol-5-amin Bileşığının Sentezlenmesi (Bileşik 5, C₁₉H₁₄N₂O)

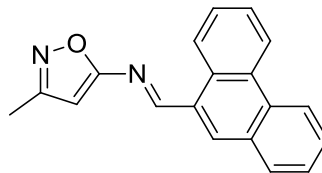


Fenantren-9-karbaldehit (0.5 mmol) ve 5-amino-3-metilizoksazol (0.5 mmol), oda sıcaklığında 2 mL metanol içerisinde moleküler sieve varlığında 20 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Başlangıç maddeleri tükenmemesine rağmen yan ürün oluştuğundan reaksiyon sonlandırıldı. Madde etil asetat/*n*-hekzan (1:5) çözücü sisteminden kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Sarı renkli kristaller; e.n= 170-171 °C; R_f= 0.28 (1:5, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 42.



5.2.10 Bileşik 5' in Spektroskopik Analiz Verileri



FTIR (ATR): ν = 3051 (aromatik, =CH gerilimi), 2917 (alifatik, CH gerilimi), 1600 ve 1564 (C=C ve C=N gerilimleri), 1526, 1489, 1438, 1409 ve 1369 (alifatik, düzlem içi CH

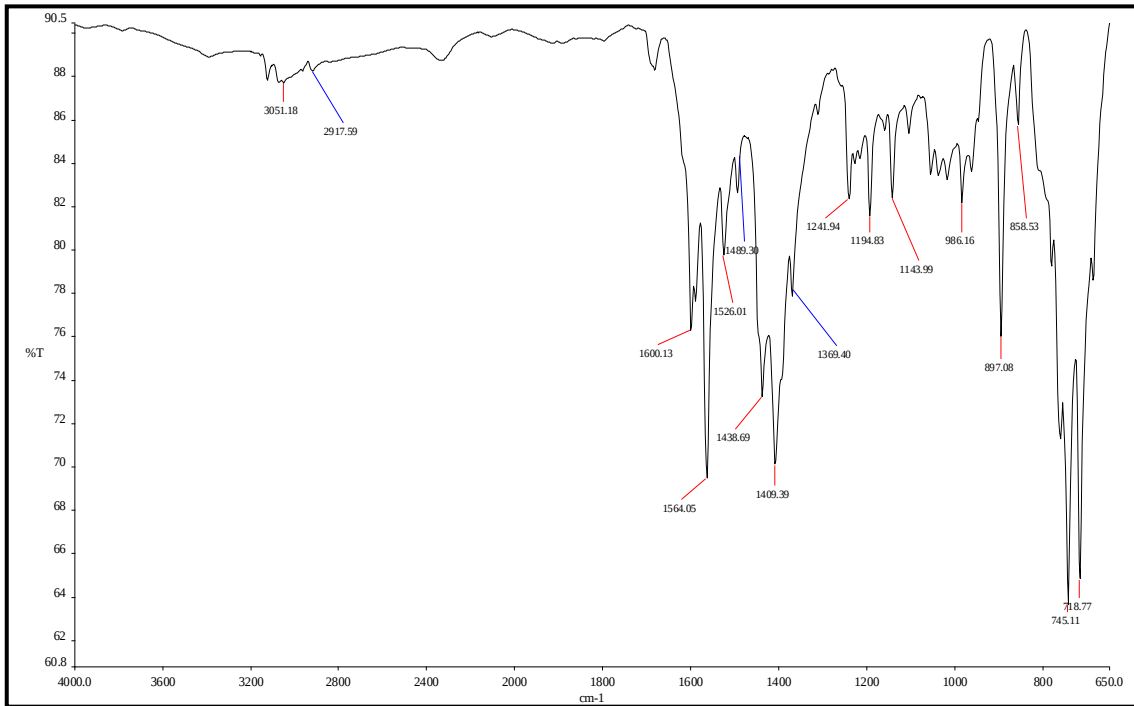
eğilimleri), 1194 (C-N salınımı), 745 ve 711 (monosubstitue aromatik halka, düzlem dışı CH eğilimleri) cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 2.30 (s, 3H, CH_3), 6.09 (s, 1H, $=\text{CH}$), 7.57-7.60 (m, 1H, aromatik), 7.67-7.72 (m, 3H, aromatik), 7.95 (d, J = 7.88 Hz, 1H, aromatik), 8.37 (s, 1H, aromatik), 8.63 (d, J = 8.19 Hz, 1H, aromatik), 8.69-8.71 (m, 1H, aromatik), 9.09-9.11 (m, 1H, aromatik), 9.42 (s, 1H, $=\text{CH}$) ppm.

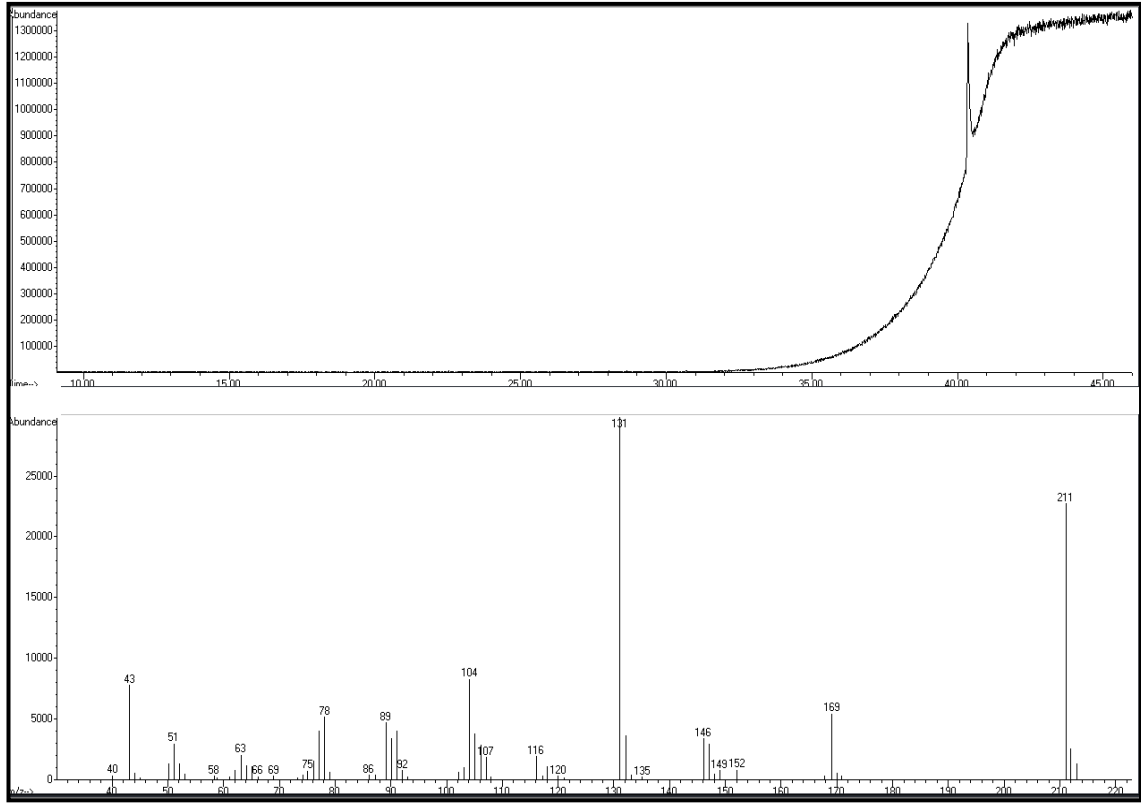
^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 12.20 (CH_3), 97.36 (CAr), 122.80 (CAr), 123.19 (CAr), 125.17 (CAr), 127.26 (CAr), 127.29 (CAr), 127.70 (CAr), 129.33 (CAr), 130.25 (Cq), 130.64 (Cq), 134.79 (CAr), 163.55 (CH) ppm.

GC-MS (EI, 70eV): m/z = 286 (M^+).

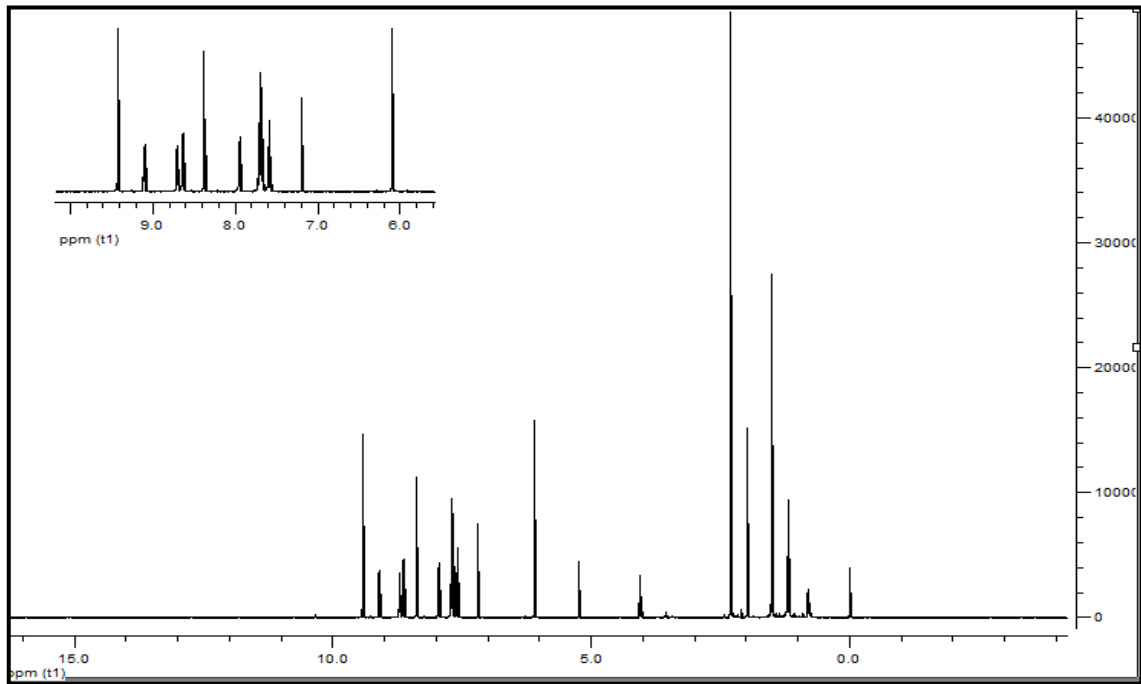
UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 360 nm (c = 1.48×10^{-5} , A = 1.20, ϵ = 8.1×10^4).



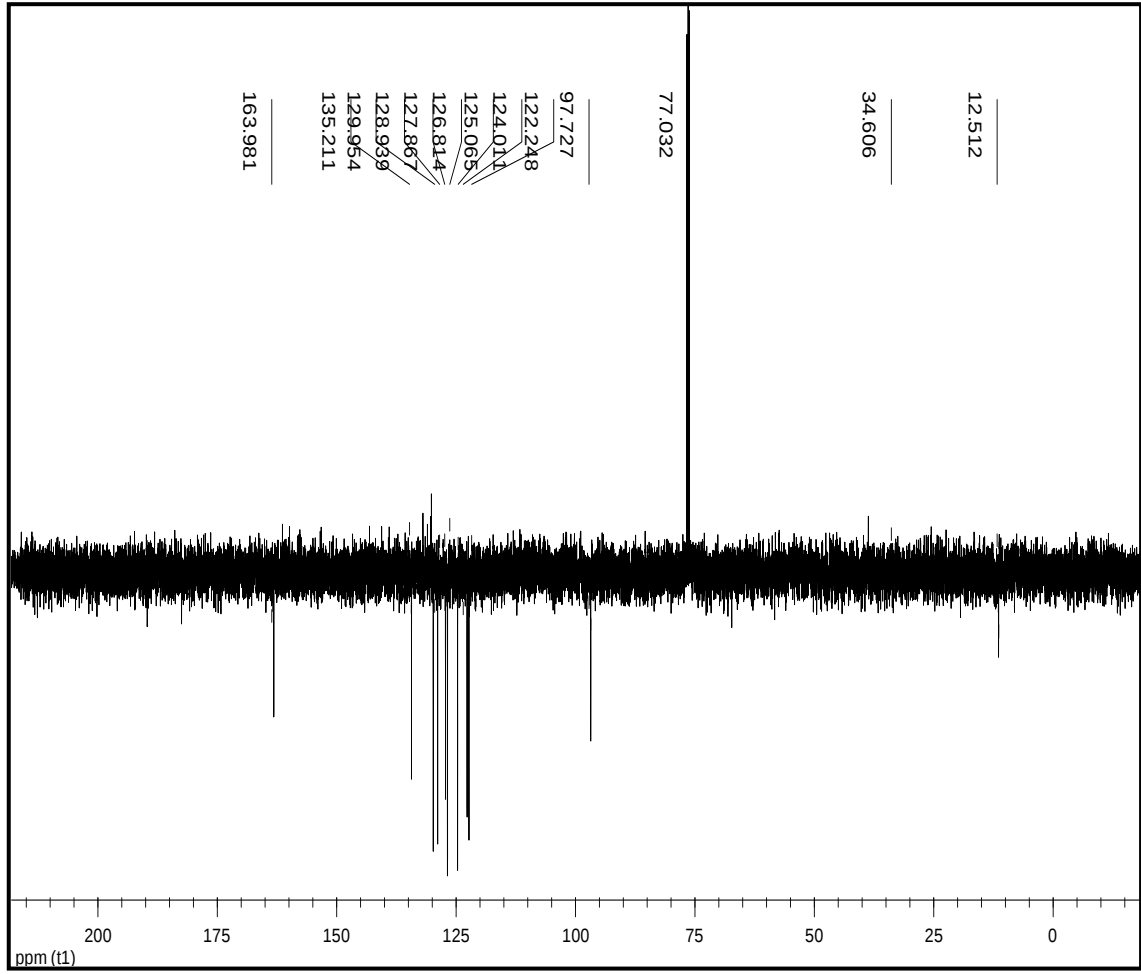
Şekil 5.17 Bileşik 5'in FTIR spektrumu (ATR)



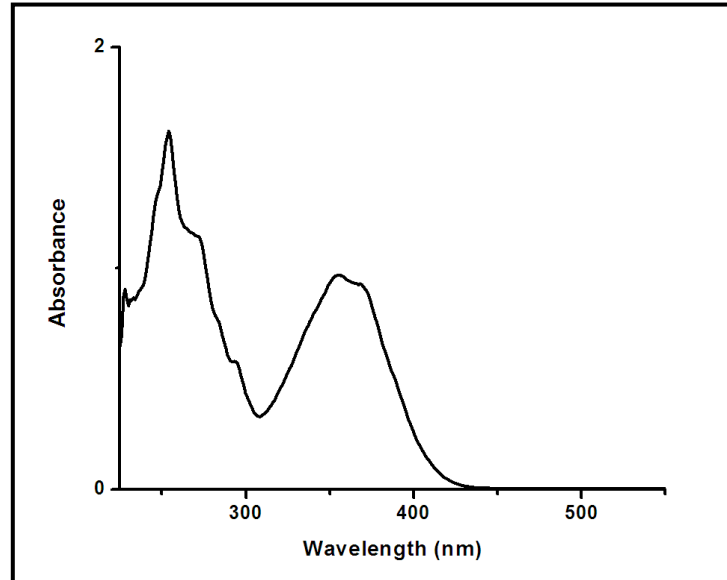
Şekil 5.18 Bileşik 5'in GC-MS spektrumu



Şekil 5.19 Bileşik 5'in ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 5.20 Bileşik 5'in APT spektrumu (CDCl_3)

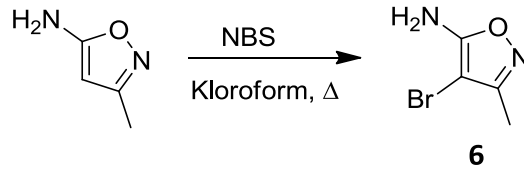


Şekil 5.21 Bileşik 5'in UV spektrumu

5.3 Bromlama Çalışmaları

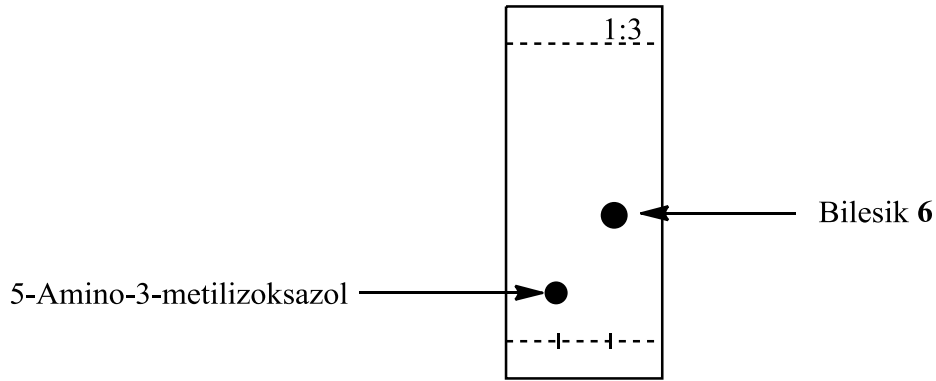
5.3.1 Başlangıç Maddesi Olan 5-Amino-3-metilizoksazol Bileşiğini Bromlama Çalışmaları

5.3.1.1 4-Bromo-3-metilizoksazol-5-amin Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 6, $C_4H_5BrN_2O$)

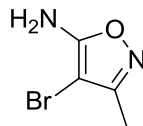


5-Amino-3-metilizoksazol (3.57 mmol), 14.7 mL kloroform içinde oda sıcaklığında çözüldü. Çözeltiye oda sıcaklığında NBS (3.57 mmol) ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında karanlıkta 55-60 °C'de 6 saat boyunca sürdürüldü [48].

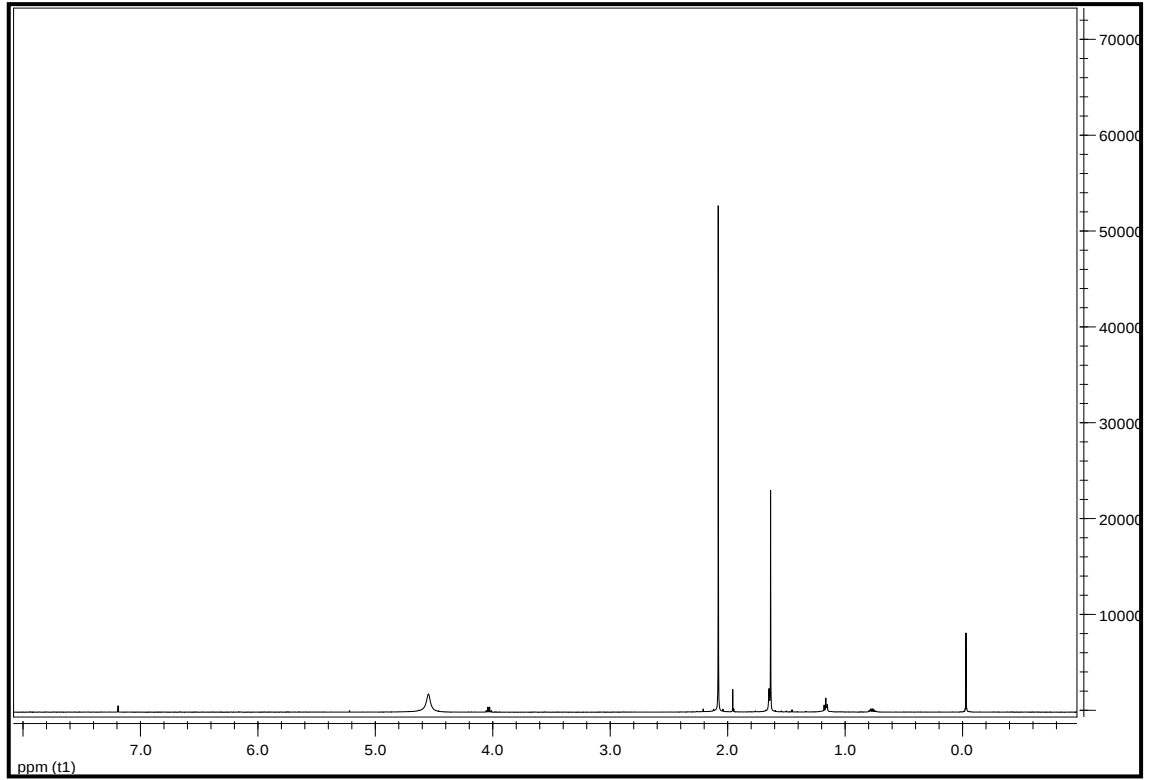
Açık sarı renkli kristaller; $R_f = 0.42$ (1:3, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 90.



5.3.1.2 Bileşik 6' nın Spektroskopik Analiz Verisi

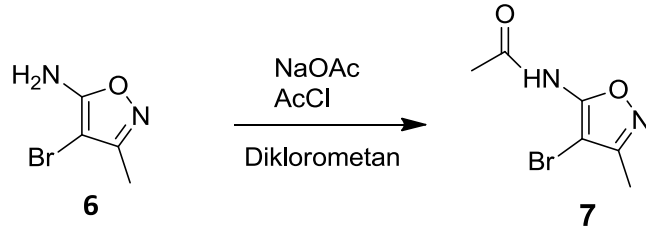


1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): $\delta = 2.10$ (s, 3H, CH_3), 4.56 (brs, 2H, NH_2) ppm.



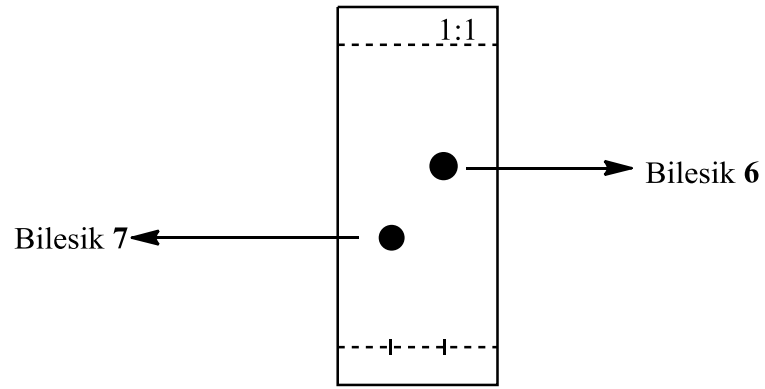
Şekil 5.22 Bileşik 6'nın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

5.3.1.3 *N*-(4-Bromo-3-metilizoksazol-5-il)asetamit Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 7, $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}_2$)



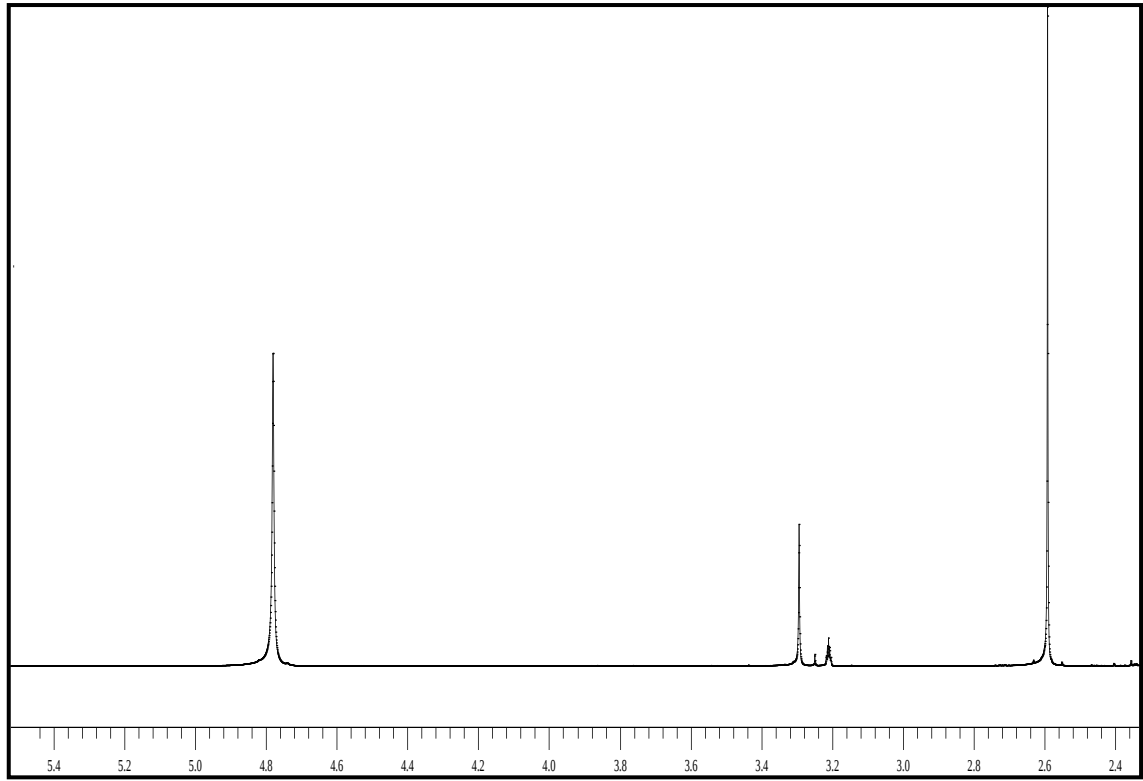
İki boyunlu balonda bileşik **6** (3.50 mmol) oda sıcaklığında diklorometanda çözüldü. Çözeltinin üzerine oda sıcaklığında sodyum asetat (2.3 mmol) eklendi. Karışım buz banyosunda soğutuldu. Karışıma septumdan damla damla 1.0 mL asetil klorür ilave edildi ve bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Yapılan TLC kontrolünde başlangıç maddelerinin tükendiği gözlemlendi. Bileşik **7** kaynaklarda yer almamaktadır.

Sarı renkli kristaller; en= 95-97 °C, R_f = 0.44 (1:1, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 88.



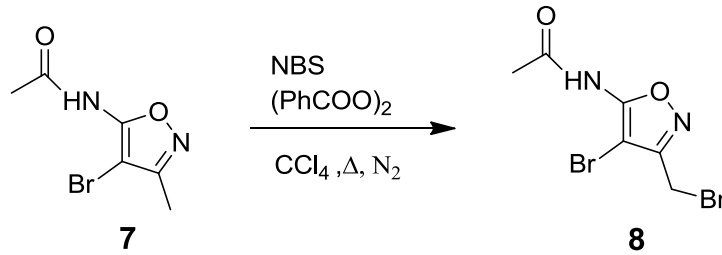
5.3.1.4 Bileşik 7' nin Spektroskopik Analiz Verisi

^1H NMR (CD_3OD , 500 MHz): $\delta = 2.59$ (s, 3H, CH_3), 4.77 (s, 2H, CH_2) ppm.



Şekil 5.23 Bileşik 7' nin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3)

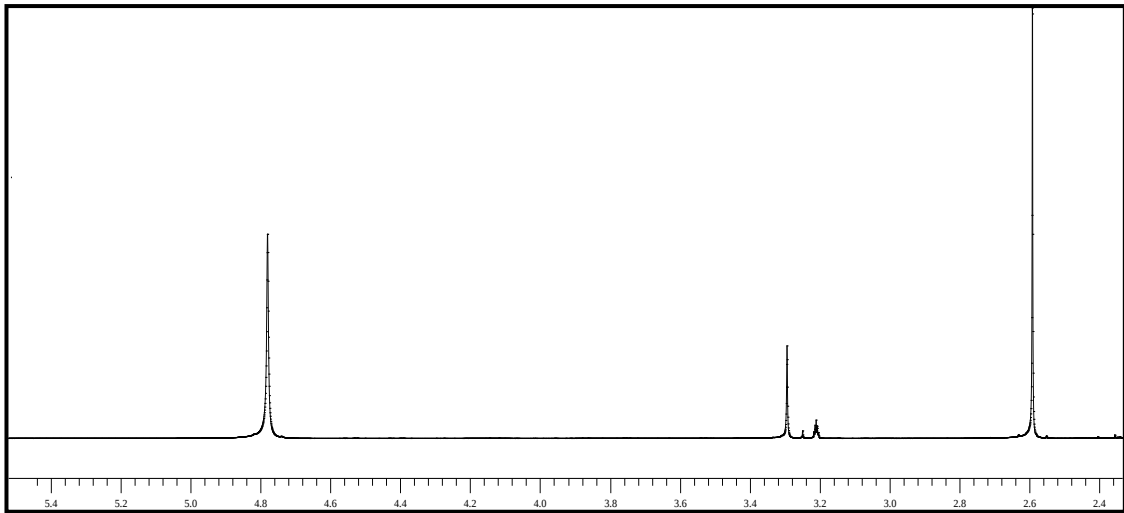
5.3.1.5 *N*-(4-Bromo-3-(bromometil)izoksazol-5-il)asetamit Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 8, C₆H₆Br₂N₂O₂)



Reaksiyon 3 mmol bileşik **7**' den yola çıkılarak 1:1:0.1= Bileşik **7**/NBS/Benzoil peroksit (mol) oranları kullanılarak Schlenk sisteminde gerçekleştirildi. Karışım 30 saat boyunca azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım mavi bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Çözücüsü ile beraber oda sıcaklığında azot atmosferinde karanlıkta tutuldu.

5.3.1.6 Bileşik 8' in Spektroskopik Analiz Verisi

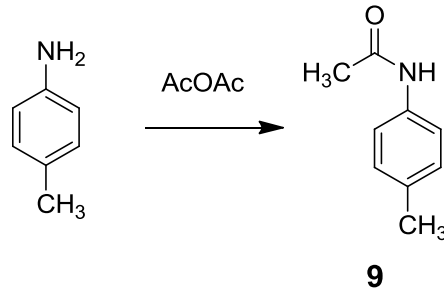
¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz): δ= 2.59 (s, 3H, CH₃), 4.77 (s, 2H, CH₂) ppm.



Şekil 5.24 Bileşik **8**'in ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

Bileşik **8**'in hidrolizlenmesi reaksiyonları sırasında çabuk süblimleşmesi nedeniyle başarılı sonuçlar alınamamıştır. Bu nedenle, *p*-toluidinin amin olarak kullanılıp kullanılmayacağı çalışmalarına başlanmıştır.

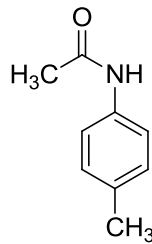
5.3.1.7 *N*-(*p*-Tolil)asetamit Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 9, C₉H₁₁NO)



p-Toluidin (2 mmol) üzerine asetik anhidrit (3 mmol) enjektör yardımıyla damla damla oda sıcaklığında ilave edildi. Reaksiyon yarım saat 60 °C'deki yağ banyosunda 30 dakika karıştırılıp oda sıcaklığına soğutuldu. Başlangıç maddelerinin tükendiği reaksiyonda oluşan katıya su ile ekstraksiyon yapıldı. Madde etil asetat ile organik faza alındı [49].

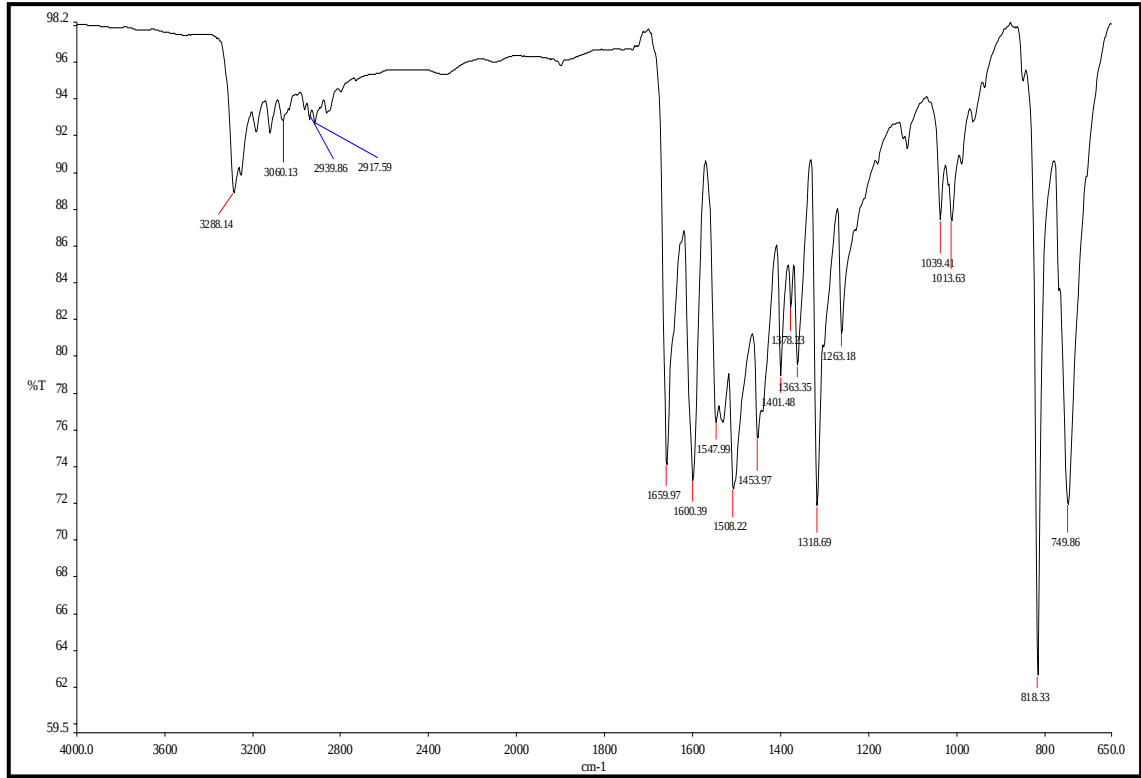
Bej renkli kristaller; e.n= 148 °C; R_f= 0.24 (1:2, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 85.

5.3.1.8 Bileşik 9'un Spektroskopik Analiz Verileri

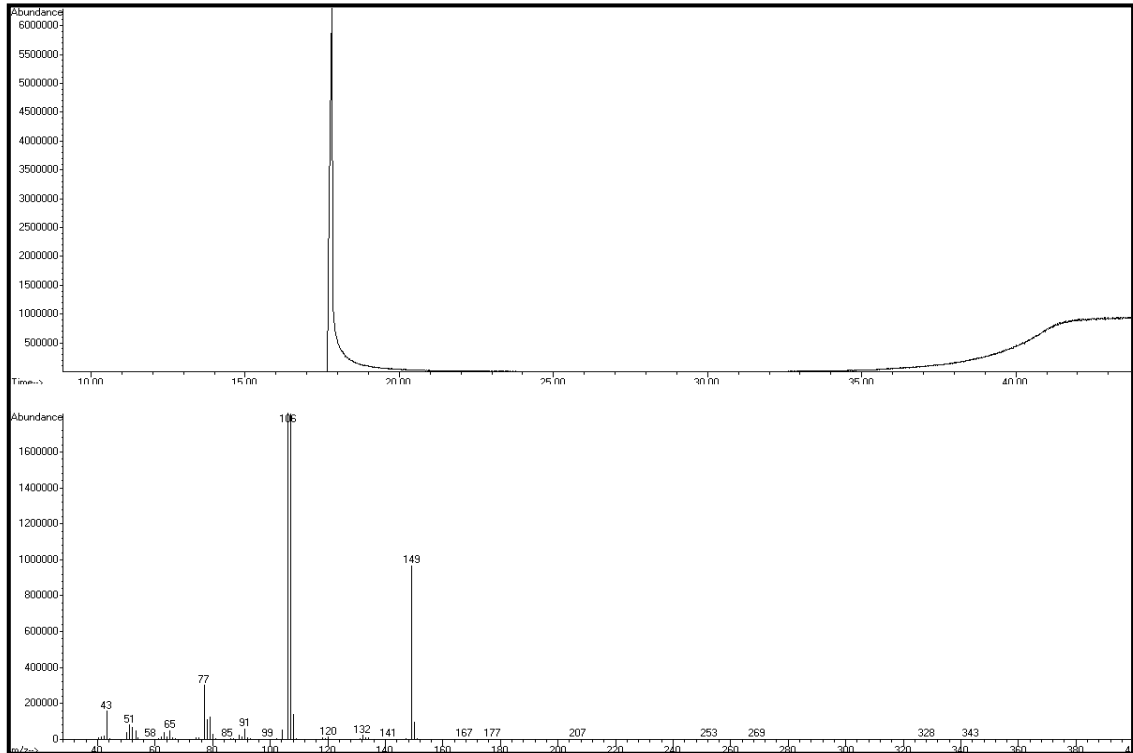


FTIR (ATR): ν = 3288 (NH gerilimi), 3060 (aromatik, =CH gerilimi), 2939 ve 2917 (alifatik, CH gerilimleri), 1659 (C=O gerilimi), 1600 ve 1547 (C=N ve C=C gerilimleri), 1453, 1401 ve 1378 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri), 1039 (C-N salınımı), 818 (1,4-disubstitue aromatik halka, düzlem dışı CH eğilimleri) cm⁻¹.

GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 149 (M⁺).

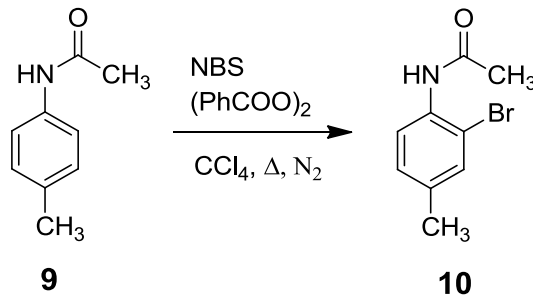


Şekil 5.25 Bileşik 9'un FTIR spektrumu (ATR)



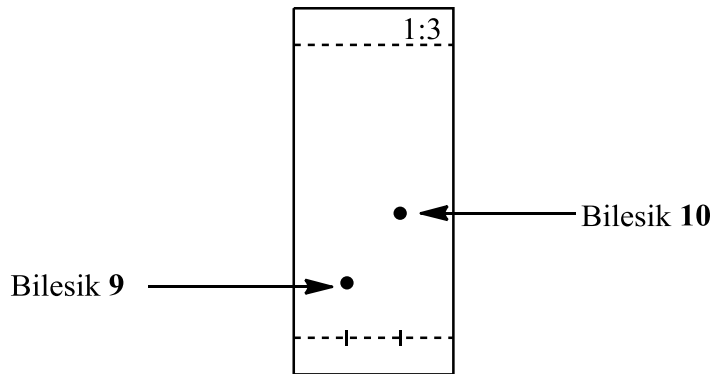
Şekil 5.26 Bileşik 9'un GC-MS spektrumu

5.3.1.9 N-(2-Bromo-4-metilfenil)asetamit Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 10, C₉H₁₀BrNO)



Schlenk sisteminde kurulan reaksiyonda 1.6 mmol Bileşik 9 oda sıcaklığında 10 mL CCl₄ içerisinde çözülüp üzerine 1:1:0.1= Bileşik 9/NBS/Benzoil peroksit (mol) oranında sırasıyla NBS ve benzoil peroksit ilave edildi. Reaksiyon azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılarak 30 saat sürdürüldü. Karışım mavi bantlı süzgeç kağıdıyla süzüldü. Süzüntü vakum altında uçuruldu. Madde, etil asetat/*n*-hekzan (1:1) çözücü sistemi ile kolon kromatografisinden saflaştırıldı.

Bej renkli kristaller; en= 113 °C; R_f= 0.75 (1:1, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 51.

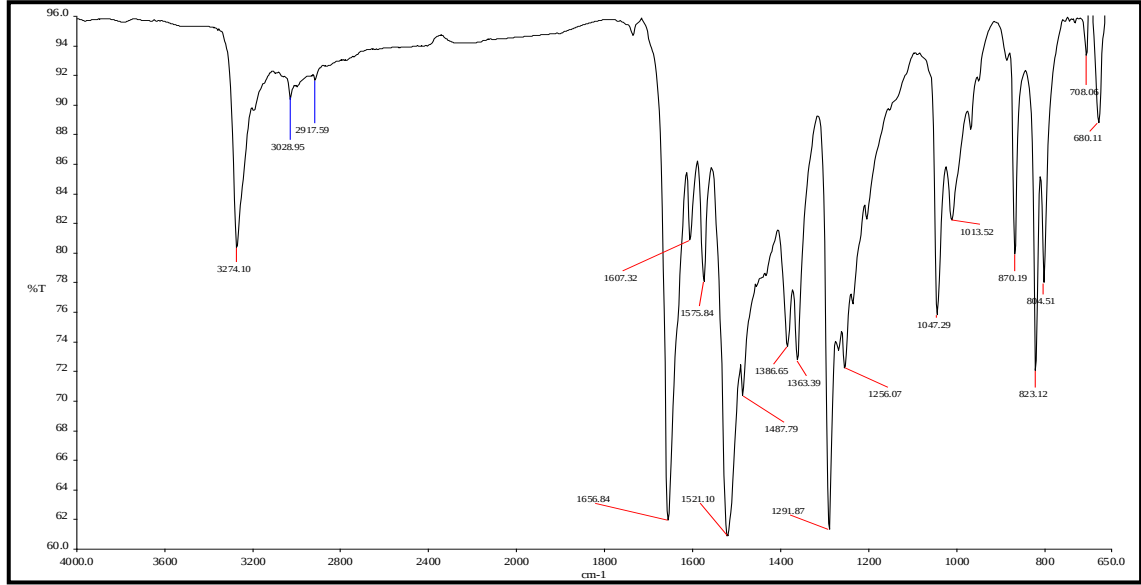


5.3.1.10 Bileşik 10'un Spektroskopik Analiz Verileri

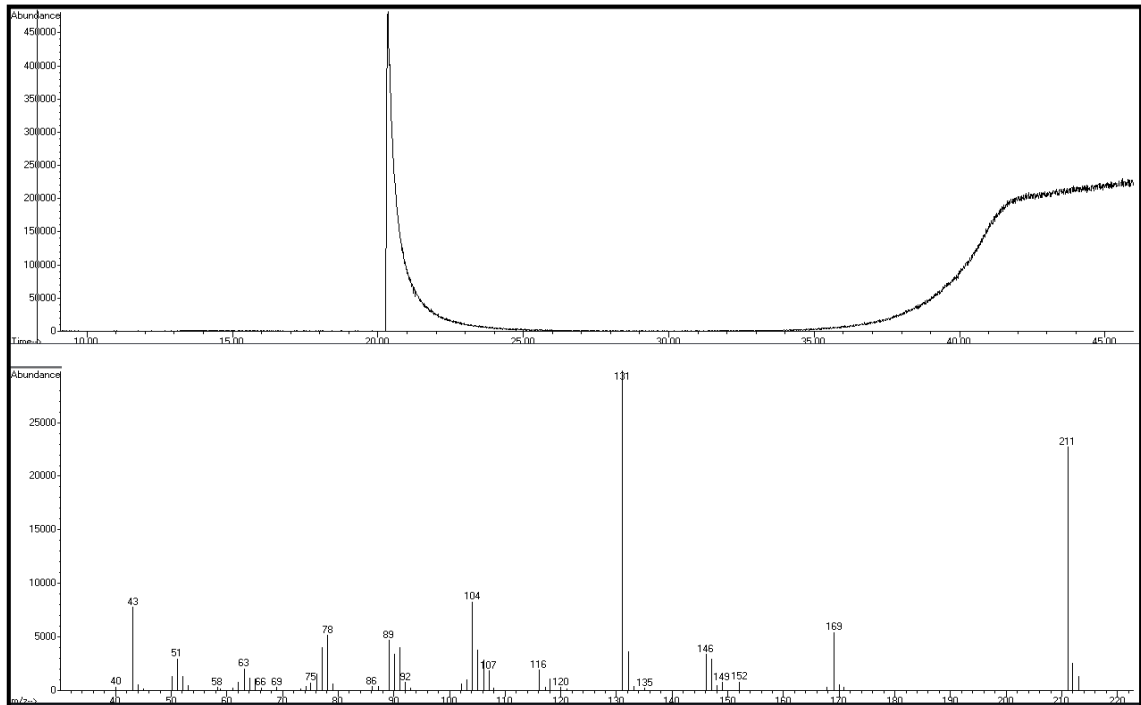
FTIR (ATR): ν = 3274 (NH gerilimi), 3028 (aromatik, =CH gerilimi), 2917 (alifatik, CH gerilimi), 1656 (C=O gerilimi), 1607, 1575 ve 1521 (C=N ve C=C gerilimleri), 1487 ve 1386 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri), 1047 (C-N salınımı), 823 (1,4-disubstitue aromatik halka, düzlem dışı CH eğilimleri) cm⁻¹.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 2.24 (s, 3H, CH_3), 2.31 (s, 3H, CH_3), 7.12 (d, J = 8.51 Hz, 1H, aromatik), 7.37 (s, 1H, aromatik), 7.54 (s, 1H, NH), 8.18 (d, J = 8.51 Hz, 1H, aromatik) ppm.

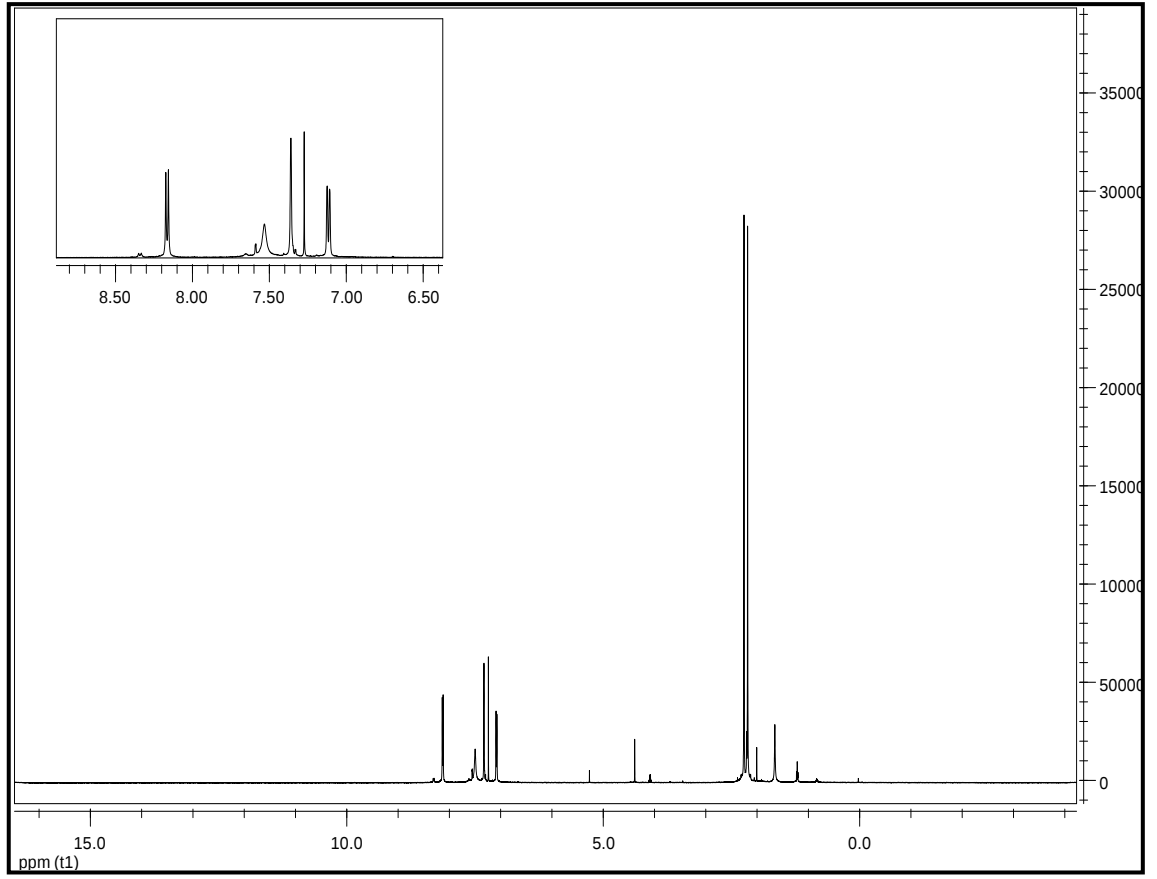
GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 228 (M^+).



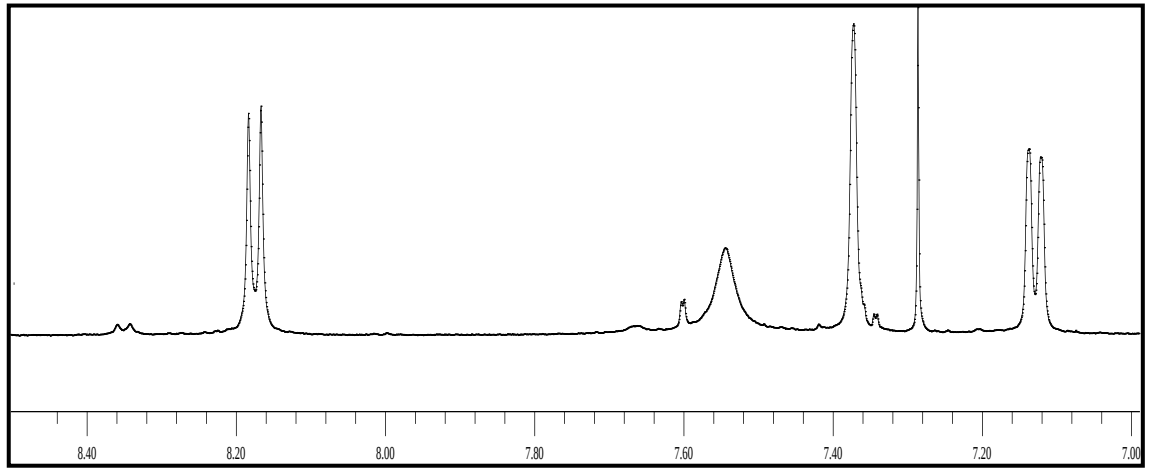
Şekil 5.27 Bileşik 10'un FTIR spektrumu (ATR)



Şekil 5.28 Bileşik 10'un GC-MS spektrumu

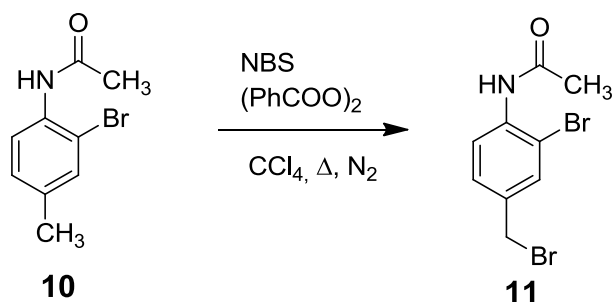


Şekil 5.29 Bileşik **10**'un ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



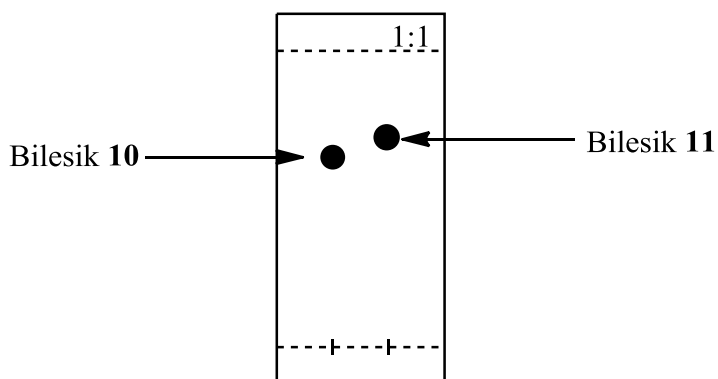
Şekil 5.30 Bileşik **10**'un ^1H NMR spektrumu (8.40-7.0 ppm aralığı) (CDCl_3)

5.3.1.11 N-(2-Bromo-4-(bromometil)fenil)asetamit Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 11, C₉H₉Br₂NO)



Schlenk sisteminde kurulan reaksiyonda 0.4 mmol bileşik **10** oda sıcaklığında 5 mL CCl₄ içerisinde çözülüp üzerine 1:1:0.1= Bileşik **10**/NBS/Benzoil peroksit (mol) oranında sırasıyla NBS ve benzoil peroksit ilave edildi. Reaksiyon azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılarak 30 saat sürdürüldü. Karışım mavi bantlı süzgeç kağıdıyla süzöldü. Süzöntü vakum altında uçuruldu.

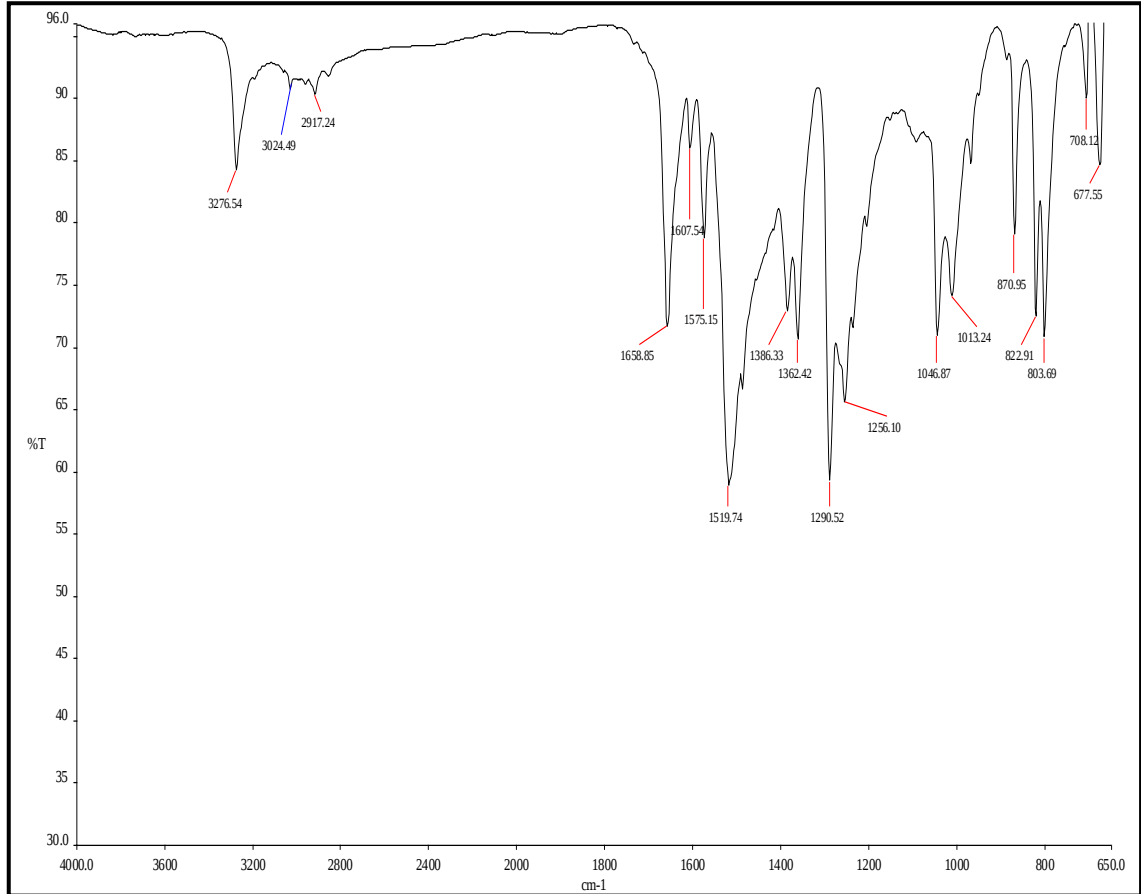
Bej renkli yağimsı madde; R_f= 0.72 (1:1, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 15.



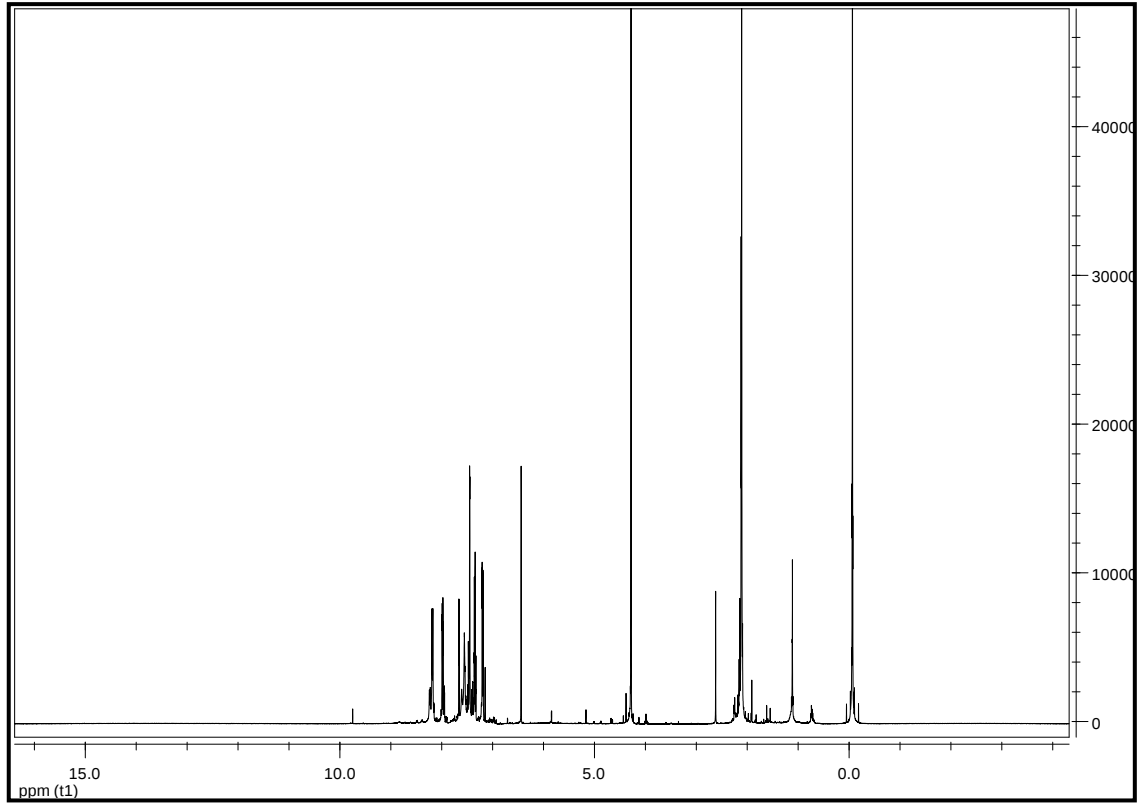
5.3.1.12 Bileşik 11'in Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (ATR): ν= 3276 (NH gerilimi), 3024 (aromatik, =CH gerilimi), 2917 (alifatik, CH gerilimi), 1658 (C=O gerilimi), 1607, 1575 ve 1519 (C=N ve C=C gerilimleri), 1386 (alifatik, düzlem içi CH eğilimi), 1046 (C-N salınımı), 823 (1,4-disubstitue aromatik halka, düzlem dışı CH eğilmesi) cm⁻¹.

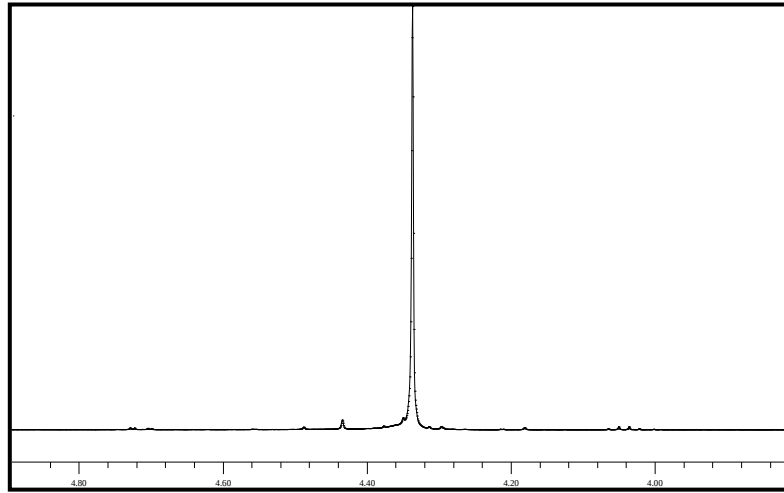
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 2.17 (s, 3H, CH_3), 4.33 (s, 2H, CH_2), 7.24 (dd, J =2.20; 8.51 Hz, 1H, aromatik), 7.39 (s, 1H, aromatik), 7.60 (s, 1H, NH), 7.70 (d, J = 2.20 Hz, 1H, aromatik) ppm.



Şekil 5.31 Bileşik 11'in FTIR spektrumu (ATR)



Şekil 5.32 Bileşik **11**'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

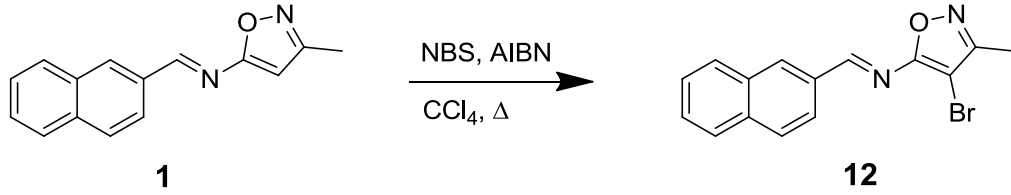


Şekil 5.33 Bileşik **11**'in ^1H NMR spektrumu (4.80-4.00 ppm aralığı) (CDCl_3)

5.3.2 Schiff Bazlarını Bromlama Çalışmaları

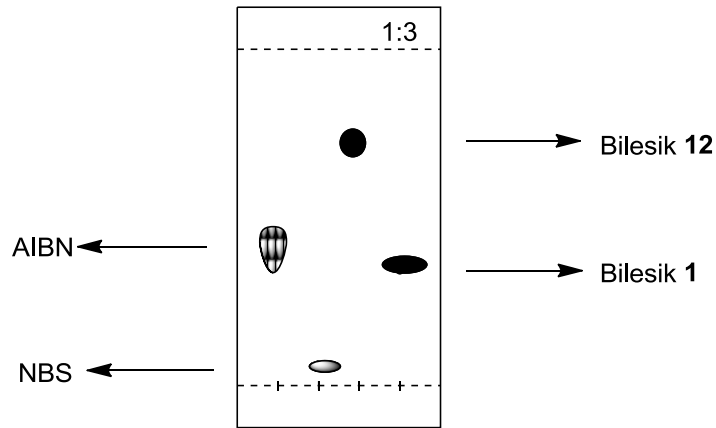
5.3.2.1 4-Bromo-3-metil-*N*-(naftalen-2-ilmetilen)izoksazol-5-amin Sentezlenmesi (Bileşik 12, C₁₅H₁₁N₂OBr)

Bileşiğinin

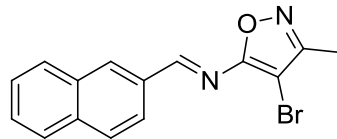


Bileşik **1** (0.1 g, 0.4 mmol), *N*-Bromosüksinimit (0.071 g, 0.4 mmol) ve azobisisobütironitril (0.0097 g, 0.06 mmol), 5 mL karbon tetraklorür içinde 78 °C'de geri soğutucu altında ve azot atmosferinde iki gün kaynatıldı. Madde, yapılan TLC kontrolleri ile en uygun çözücü olarak belirlenen etil asetat/*n*-hekzan (1:3) çözücü sistemi ile kolon kromatografisinden saflaştırıldı.

Sarı renkli kristaller; e.n= 86-88°C; R_f= 0.78 (1:3 = etil asetat/*n*-hekzan); verim % 50.



5.3.2.2 Bileşik 12'nin Spektroskopik Analiz Verileri



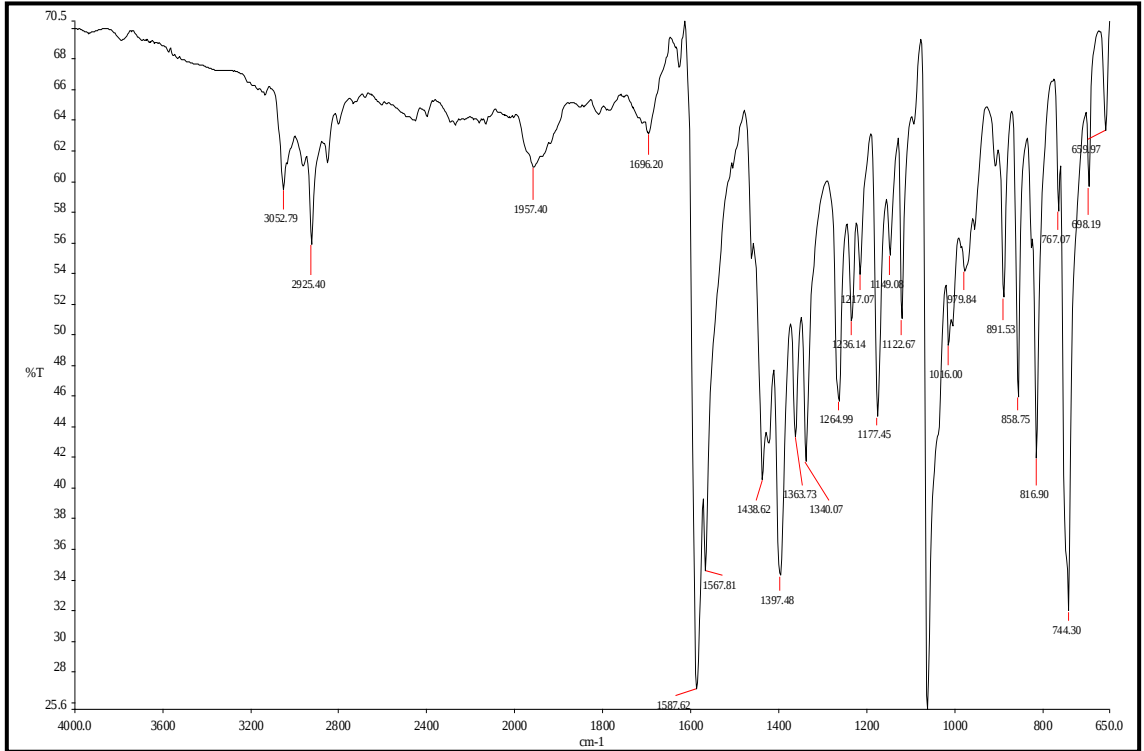
FTIR (ATR): ν = 3052 (aromatik, =CH gerilimi), 2925 ve 2890 (alifatik, CH gerilimleri), 1587 ve 1567 (C=C ve C=N gerilimleri), 1438 ve 1411 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri), 1363 (metil, düzlem içi CH eğilimi), 1177 (C-N salınımı), 744 ve 698 (monosubstitue aromatik halka, düzlem dışı CH eğilimleri) cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 2.34 (s, 3H, CH_3), 7.55-7.62 (m, 2H, aromatik), 7.88-7.96 (m, 3H, aromatik), 8.22 (d, J = 9.77 Hz, 1H, aromatik), 8.30 (s, 1H, aromatik), 9.07 (s, 1H, =CH) ppm.

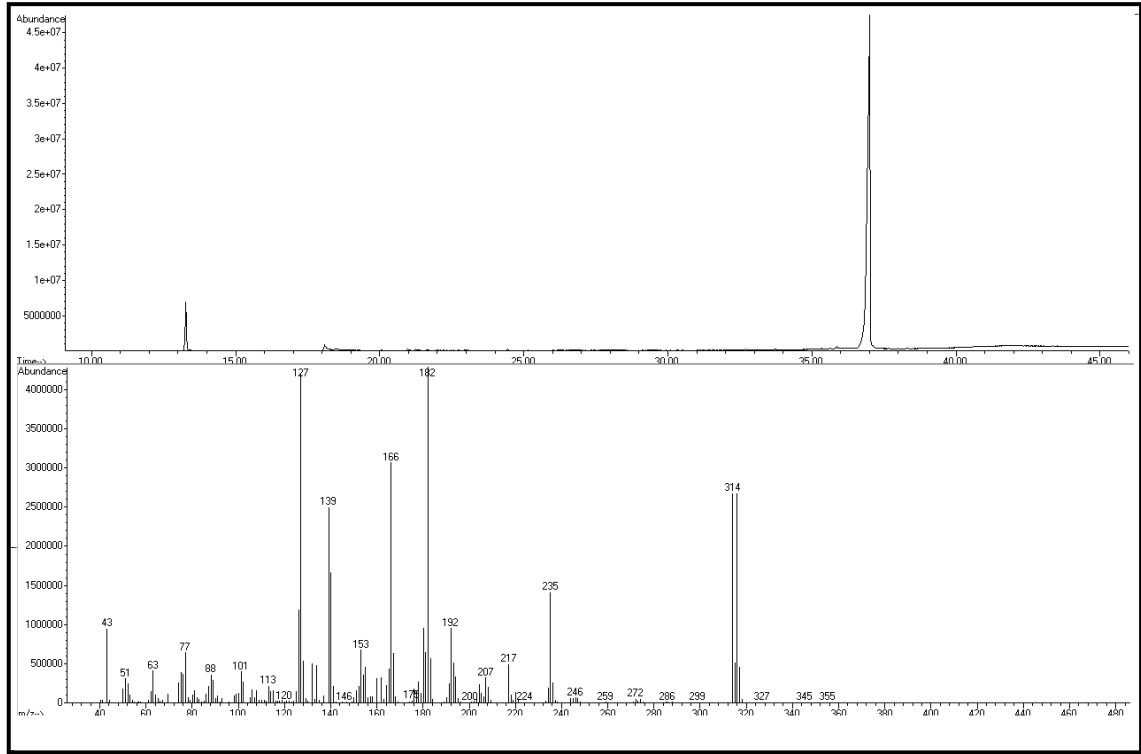
^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 11.22 (CH_3), 89.61 (Cq), 122.65 (CH), 127.02 (CH), 128.61 (CH), 128.90 (CH), 129.14 (CH), 129.66 (CH), 132.87 (2xCq), 134.64 (CH), 135.88 (Cq), 161.41 (Cq), 163.96 (CH), 165.74 (Cq) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 315 (M^+).

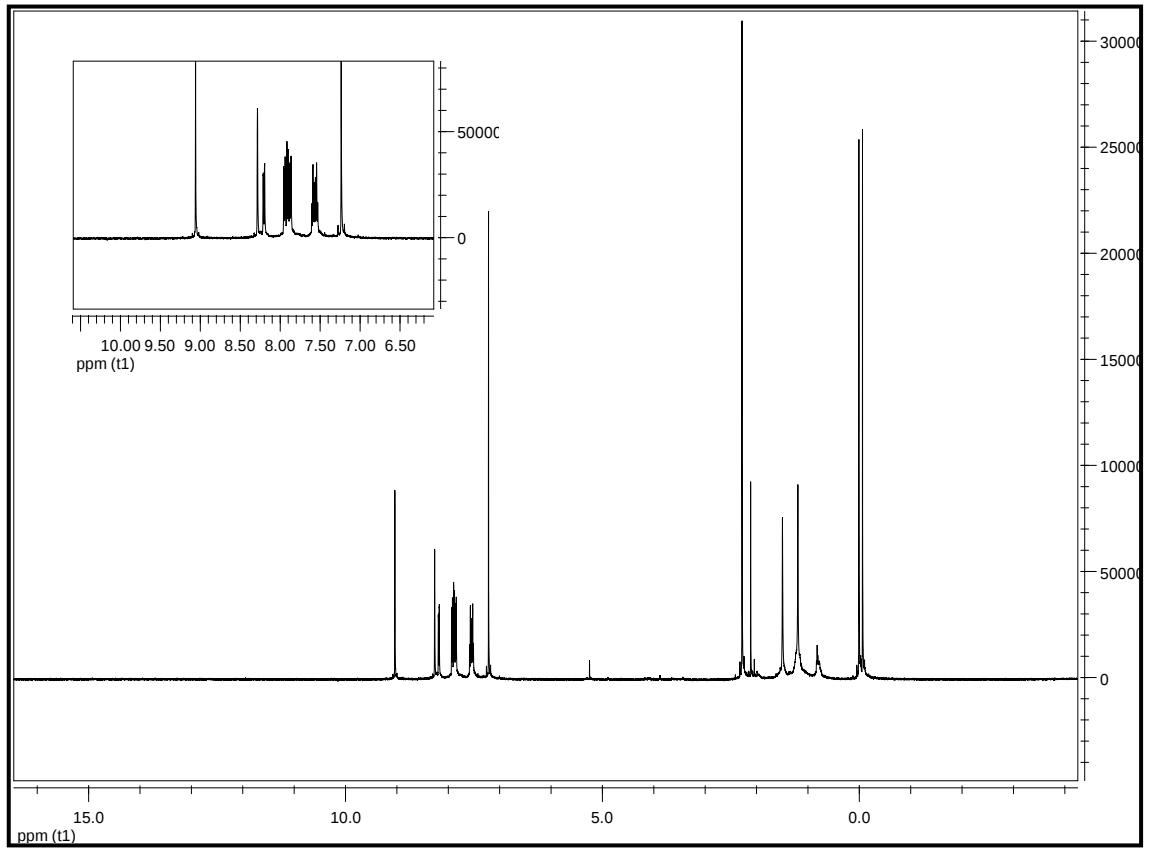
UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 350 nm (c = 4.48×10^{-5} , A = 1.55, ϵ = 3.4×10^4).



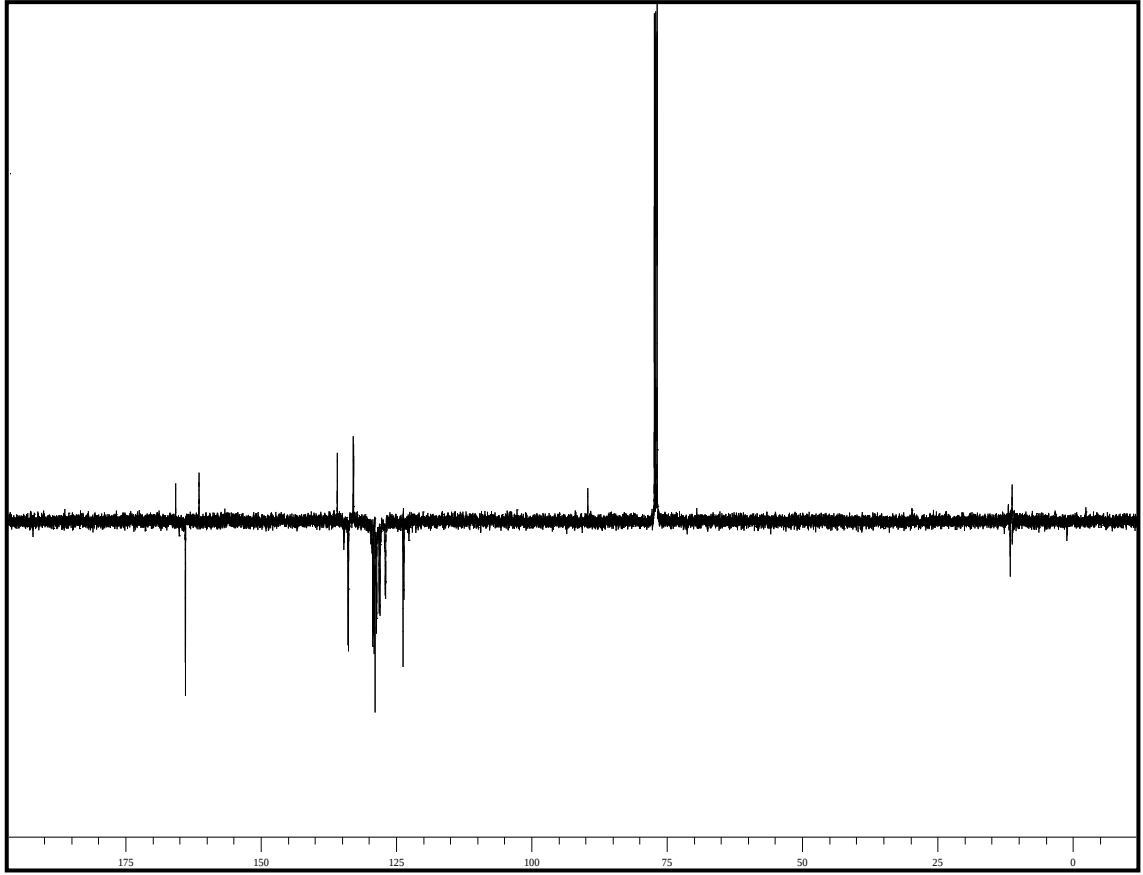
Şekil 5.34 Bileşik 12'nin FTIR spektrumu (ATR)



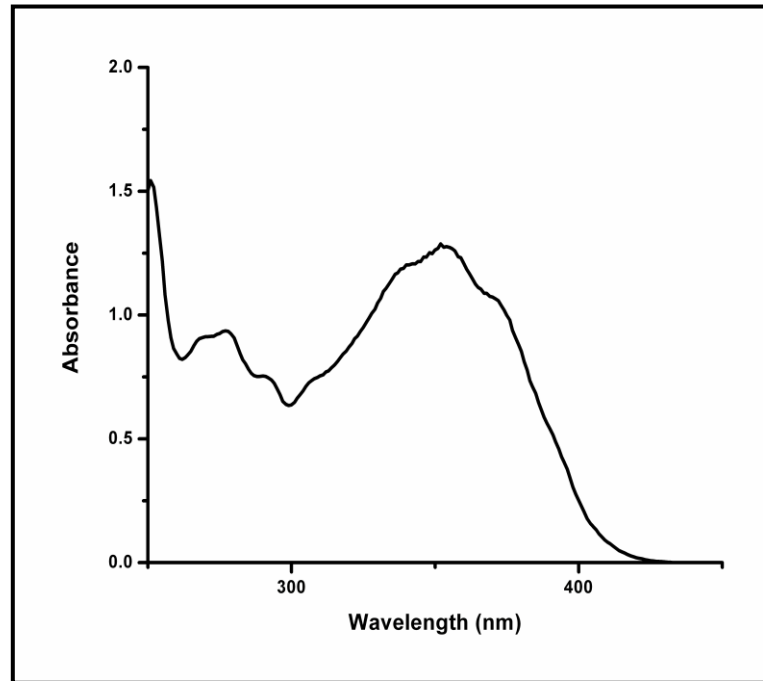
Şekil 5.35 Bileşik **12**'nin GC-MS spektrumu



Şekil 5.36 Bileşik **12**'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 5.37 Bileşik **12**'nin APT spektrumu (CDCl₃)

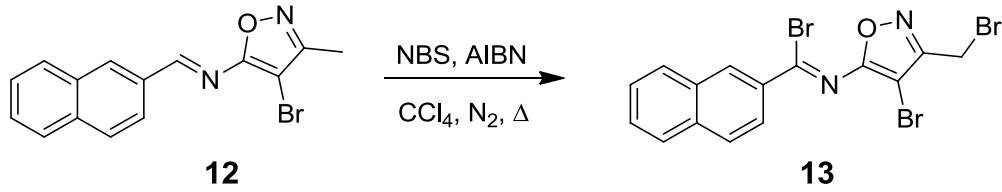


Şekil 5.38 Bileşik **12**'nin UV spektrumu

5.3.2.3 3-(Bromometil)-*N*-(naftalen-2-ilmetilen)izoksazol-5-amin

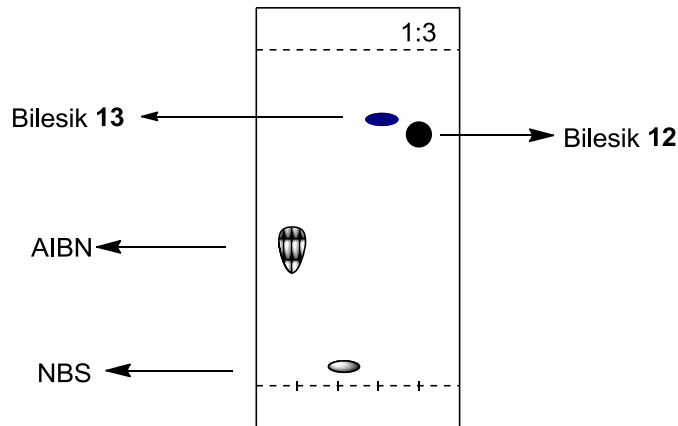
Bileşiğinin

Sentezlenmesi (Bileşik 13, C₁₅H₁₀Br₂N₂O)

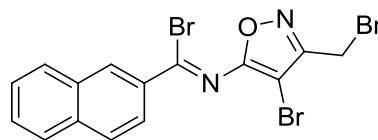


Bromlama reaksiyonunda stokiyometrik oran olarak; bileşik **12**/NBS/AIBN= 13.17:5.3:3.3 (mol) kullanıldı. 0.25 mmol bileşik **12**'den yola çıkarak reaksiyon 78 °C'de, 4.7 mL CCl₄ çözücüsü içinde ve azot atmosferi altında gerçekleştirildi. 1 saat sonunda TLC kontrolüyle reaksiyona son verildi. Bileşik **13** etil asetat/*n*-hekzan (1:5) karışımı ile kolon kromatografisinden saflaştırıldı.

Krem renkli kristaller; e.n= 69° C; R_f= 0.80 (1:3 = etil asetat/*n*-hekzan); verim % 38.



5.3.2.4 Bileşik 13'ün Spektroskopik Analiz Verileri

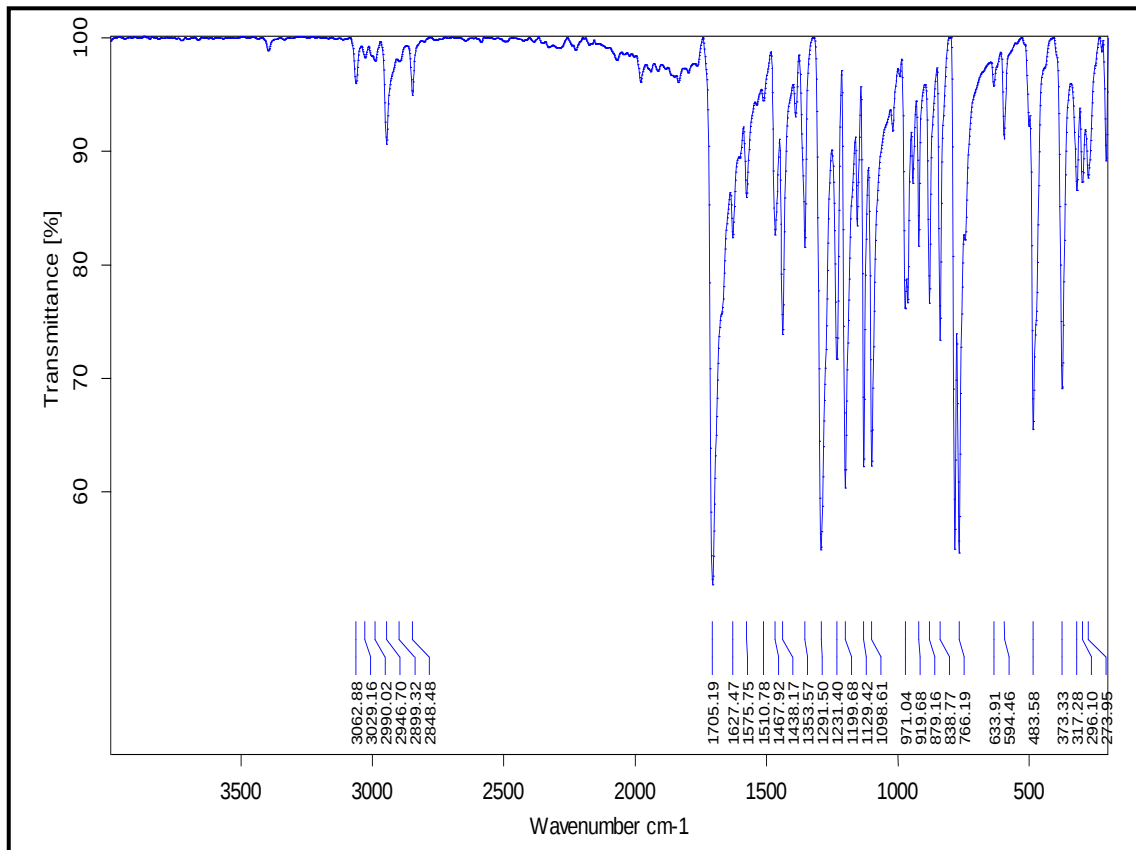


FTIR (ATR): ν = 3062 (aromatik, =CH gerilimi), 2990, 2946, 2899 ve 2848 (alifatik, CH gerilimleri), 1627 ve 1575 (C=C ve C=N gerilimleri), 1467, 1438 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri), 1129(C-N salınımı), 766 ve 633 (monosubstitue aromatik halka, düzlem dışı CH eğilimleri) cm⁻¹.

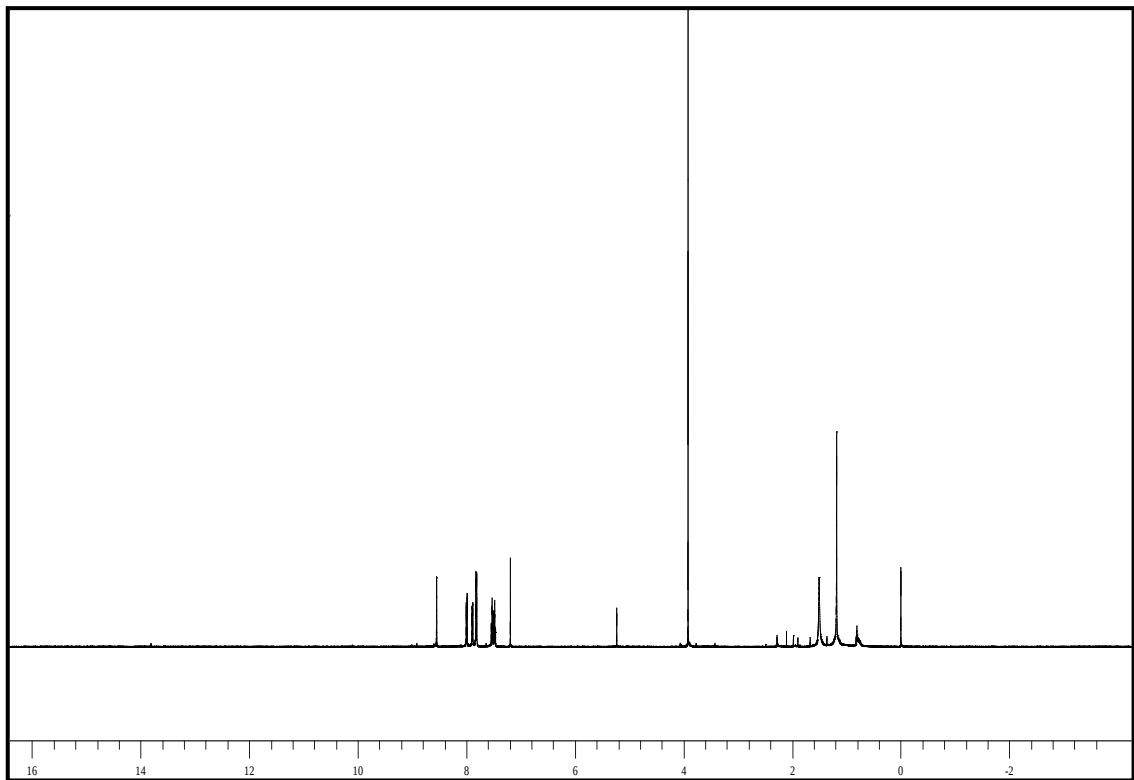
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 3.91 (s, 2H, CH_2), 7.46-7.53 (m, 3H, aromatik), 8.82 (d, J= 8.82 Hz, 2H, aromatik), 7.88 (d, J= 8.19 Hz, 1H, aromatik), 7.99 (d, J= 8.82 Hz, 1H, aromatik), 8.54 (s, 1H, =CH) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 51.89 (CH_2), 52.69 (Cq), 125.12 (CH), 126.70 (CH), 127.70 (CH), 128.10 (CH), 128.24 (CH), 129.27 (CH), 129.47 (CH), 131.01 (2xCq), 135.51 (Cq), ppm.

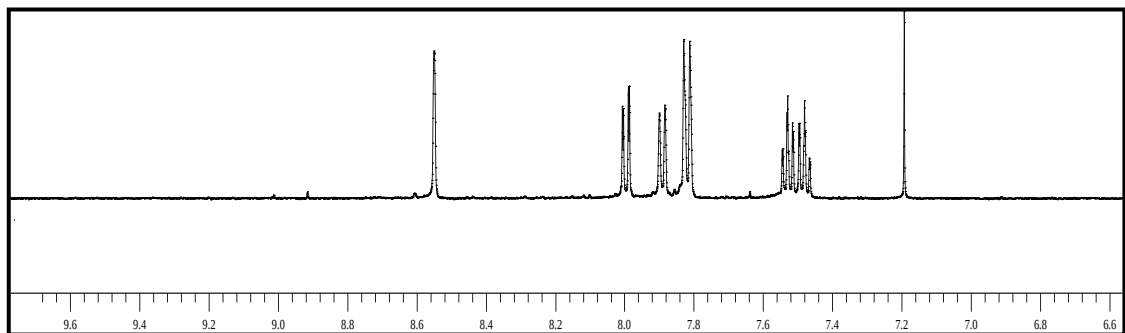
UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 260 nm ($c= 1.1 \times 10^{-5}$, $A= 1.45$, $\epsilon= 4.5 \times 10^4$).



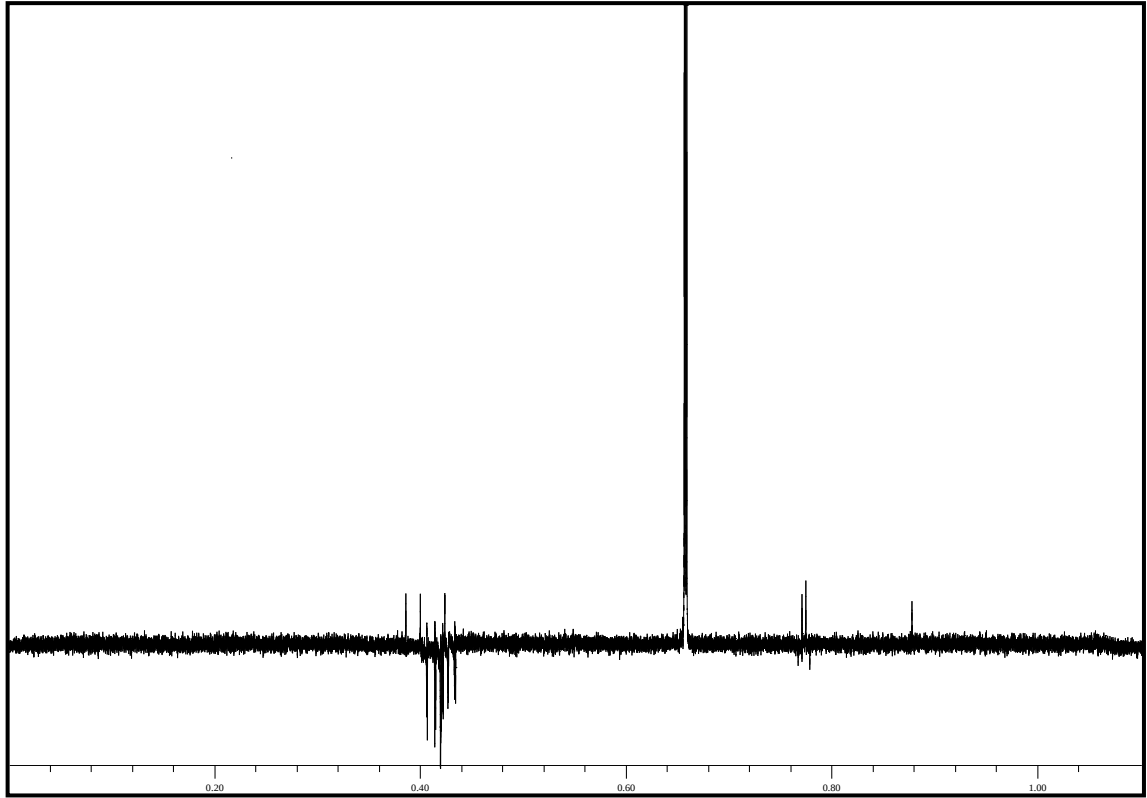
Şekil 5.39 Bileşik **13**'ün FTIR spektrumu (ATR)



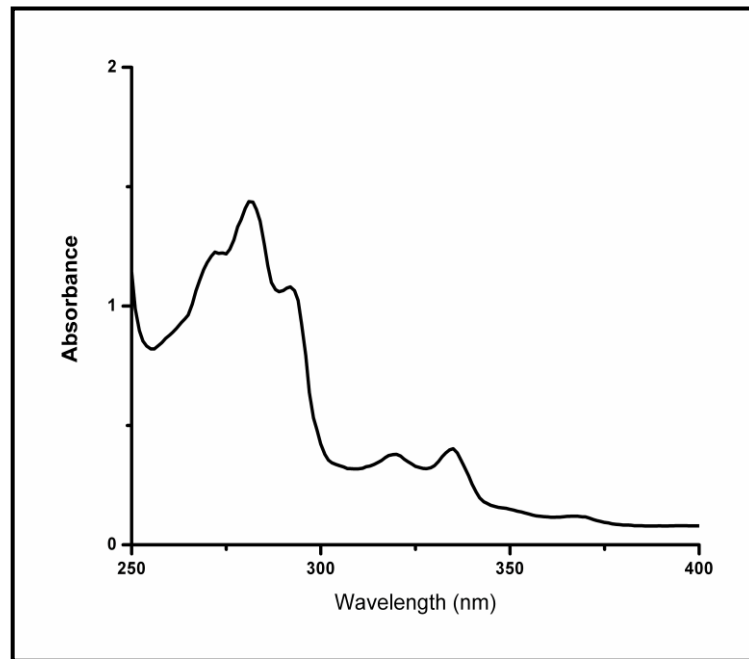
Şekil 5.40 Bileşik **13**'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 5.41 Bileşik **13**'ün ^1H NMR spektrumu (8.8-7.0 ppm aralığı) (CDCl_3)



Şekil 5.42 Bileşik **13**'ün APT spektrumu (CDCl₃)

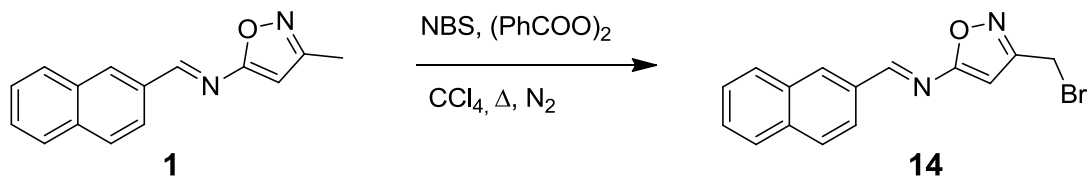


Şekil 5.43 Bileşik **13**'ün UV spektrumu

5.3.2.5 3-(Bromometil)-*N*-(naftalen-2-ilmetilen)izoksazol-5-amin

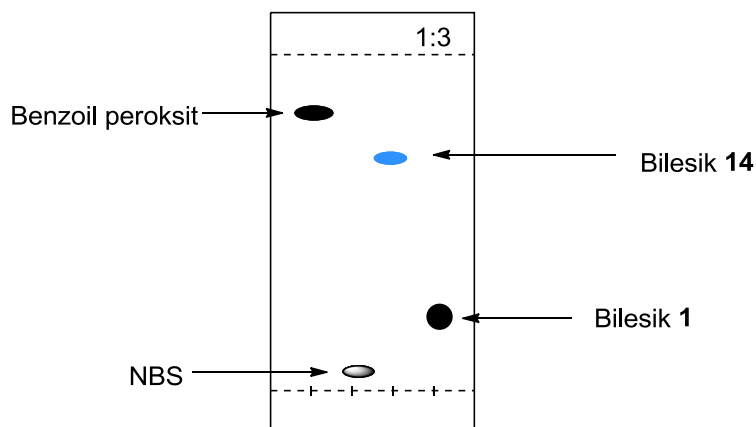
Bileşiğinin

Sentezlenmesi (Bileşik 14, C₁₅H₁₁BrN₂O)

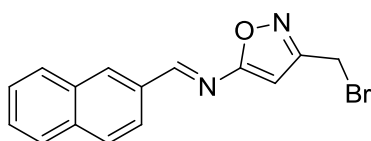


Reaksiyon bileşik 1 (0.5 mmol)'den yola çıkarak 1:1:0.1= Bileşik 1/NBS/Benzoil peroksit (mol) oranları kullanılarak Schlenk sisteminde geri soğutucu altında kaynatma ile gerçekleştirildi. TLC kontrolü ile reaksiyon sonlandırıldı.

Beyaz yağimsı madde; R_f= 0.71 (1:3, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 5.



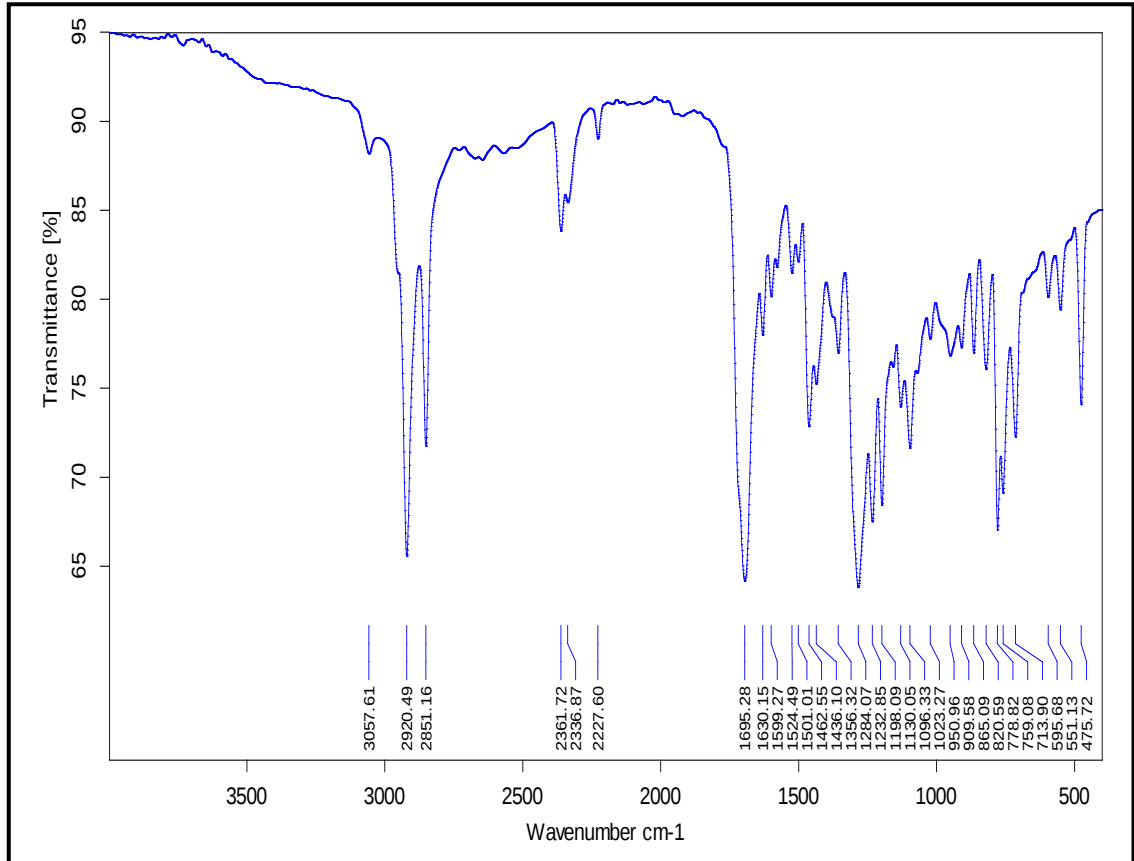
5.3.2.6 Bileşik 14'ün Spektroskopik Analiz Verileri



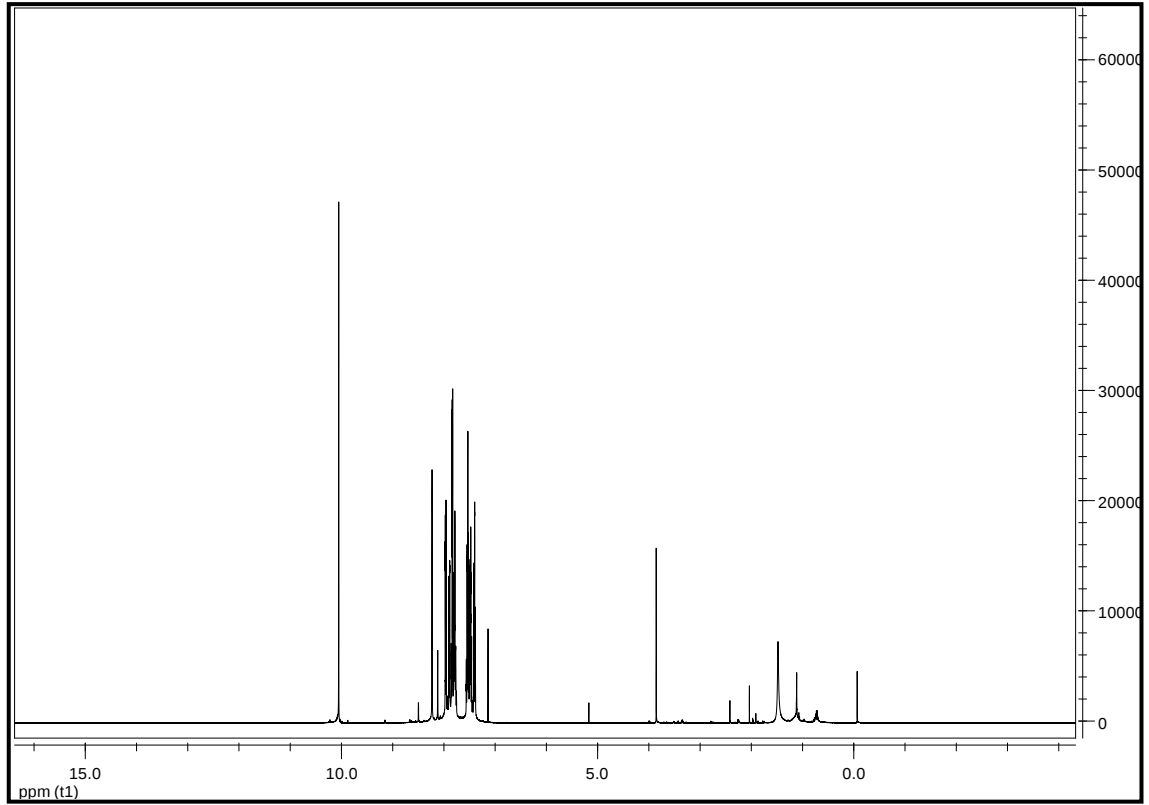
FTIR (ATR): ν = 3057 (aromatik, =CH gerilimi), 2920 ve 2851 (alifatik, CH gerilimleri), 1695 ve 1630 (C=C ve C=N gerilimleri), 1599 ve 1524 (aromatik, C=C gerilimleri), 1462, 1432 ve 1356 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri), 1096 (C-N salınımı), 759 ve 753 (monosubstitue aromatik halka, düzlem dışı CH eğilimleri) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 3.91 (s, 2H, CH₂), 7.44 (t, J= 8.19 Hz, 1H, aromatik), 7.50-7.60 (m, 2H, aromatik), 7.81-7.85 (m, 1H, aromatik), 7.87-7.88 (m, 1H, aromatik), 7.94 (d, J= 8.19 Hz, 1H, aromatik), 8.26 (s, 1H, aromatik), 10.09 (s, 1H, =CH) ppm.

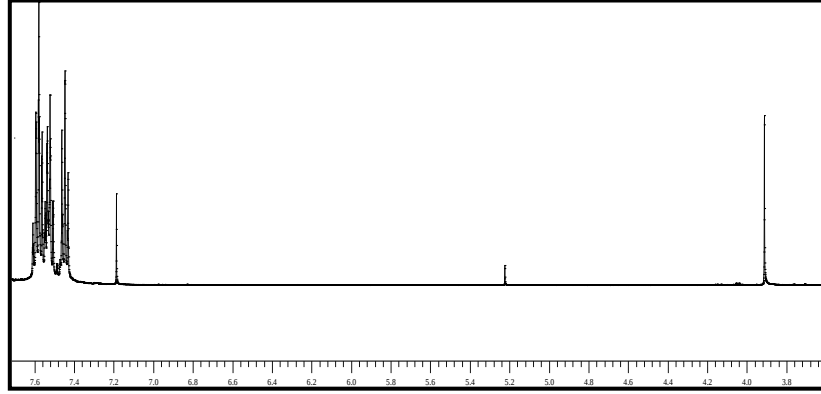
UV (λ_{max} , CH₂Cl₂): 335 nm ($c= 1.51 \times 10^{-4}$, $A= 0.26$, $\epsilon= 1.7 \times 10^3$).



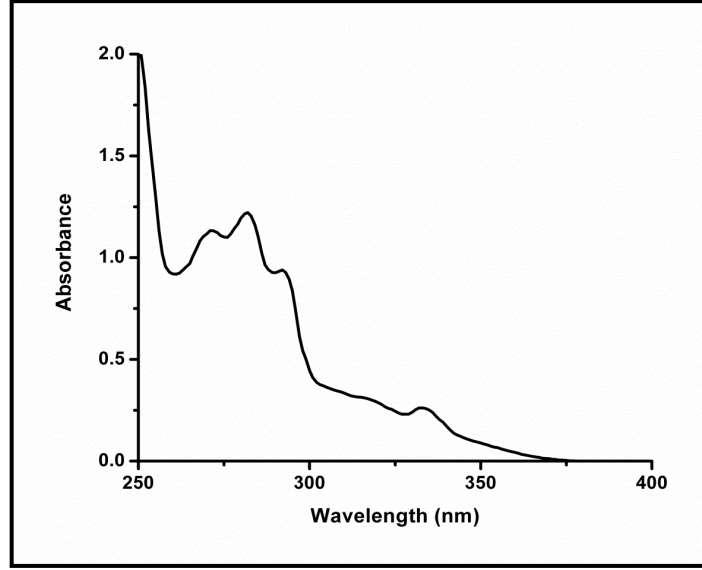
Şekil 5.44 Bileşik 14'ün FTIR spektrumu (ATR)



Şekil 5.45 Bileşik **14**'ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 5.46 Bileşik **14**'ün ^1H NMR spektrumu (7.6-3.8 ppm aralığı) (CDCl_3)

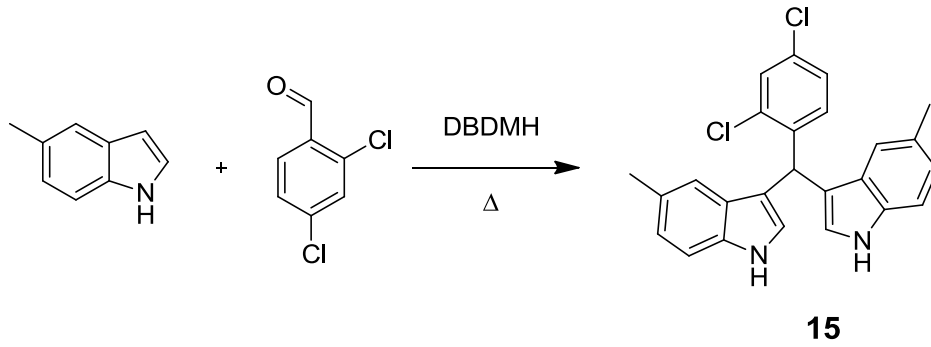


Şekil 5.47 Bileşik **14**'ün UV spektrumu

5.4 Bis(indolil)metan Bileşiklerinin Sentezlenmesi

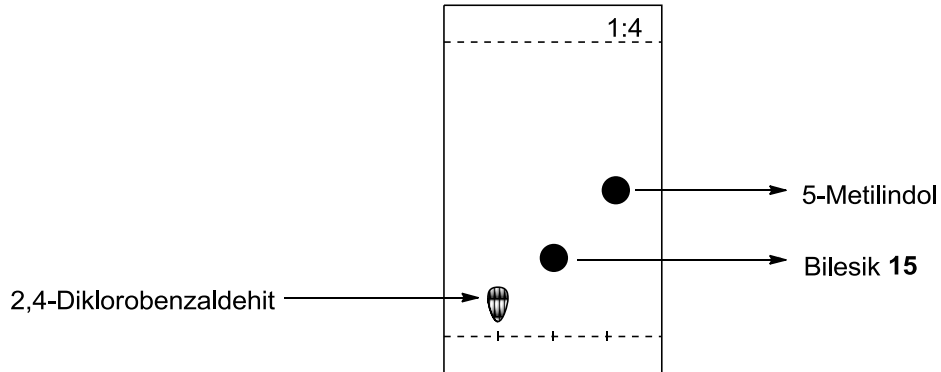
Kaynaklarda yer almayan dört adet bis(indolil)metan bileşiği sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik çalışmalarla aydınlatılmıştır.

5.4.1 2-((2,4-Diklorofenil)(5-metil-1*H*-indol-2-il)metil)-5-metil-1*H*-indol Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 15, C₂₅H₂₀Cl₂N₂)

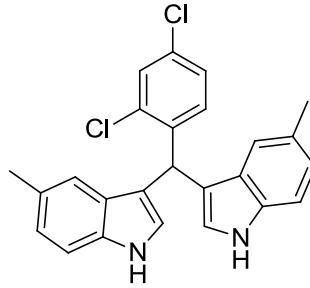


2,4-Diklorobenzaldehyt (1 mmol) ve 5-metilindol (2 mmol), 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoin (DBDMH) (0.05 mmol) varlığında 55 °C'de çözücüsüz olarak karıştırıldı. 1 saat sonra TLC kontrolüyle reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyonda kalan 5-metilindol etil asetat/*n*-hekzan (1:4) çözücü sistemi ile maddeden ayrıldı. Madde metanolden kristallendirildi.

Beyaz renkli kristaller; e.n= 241-243 °C (Bozunarak); $R_f = 0.27$ (1:4, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 67.



5.4.2 Bilesik 15'in Spektroskopik Analiz Verileri

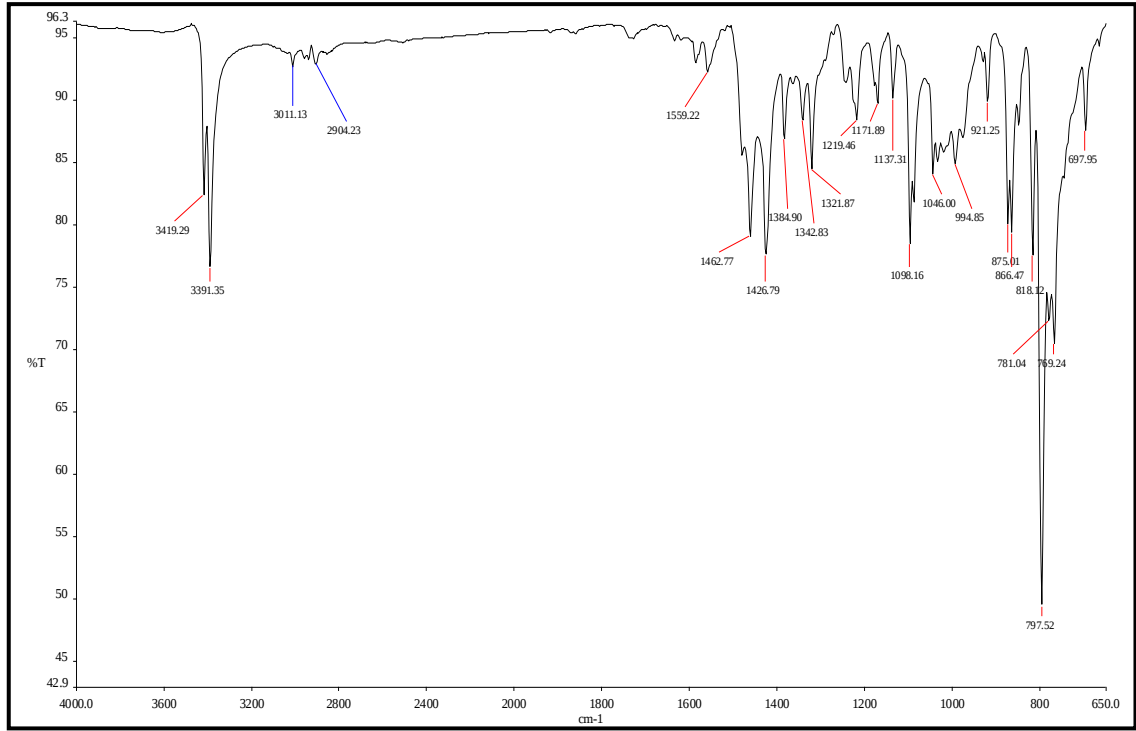


FTIR (ATR): $\nu = 3419$ ve 3391 (NH gerilimi), 3011 (aromatik, =CH gerilimi), 2904 (alifatik, CH gerilimi), 1559 (C=C gerilimi), 1462 , 1426 ve 1378 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri), 1098 (C-N salınımı) cm^{-1} .

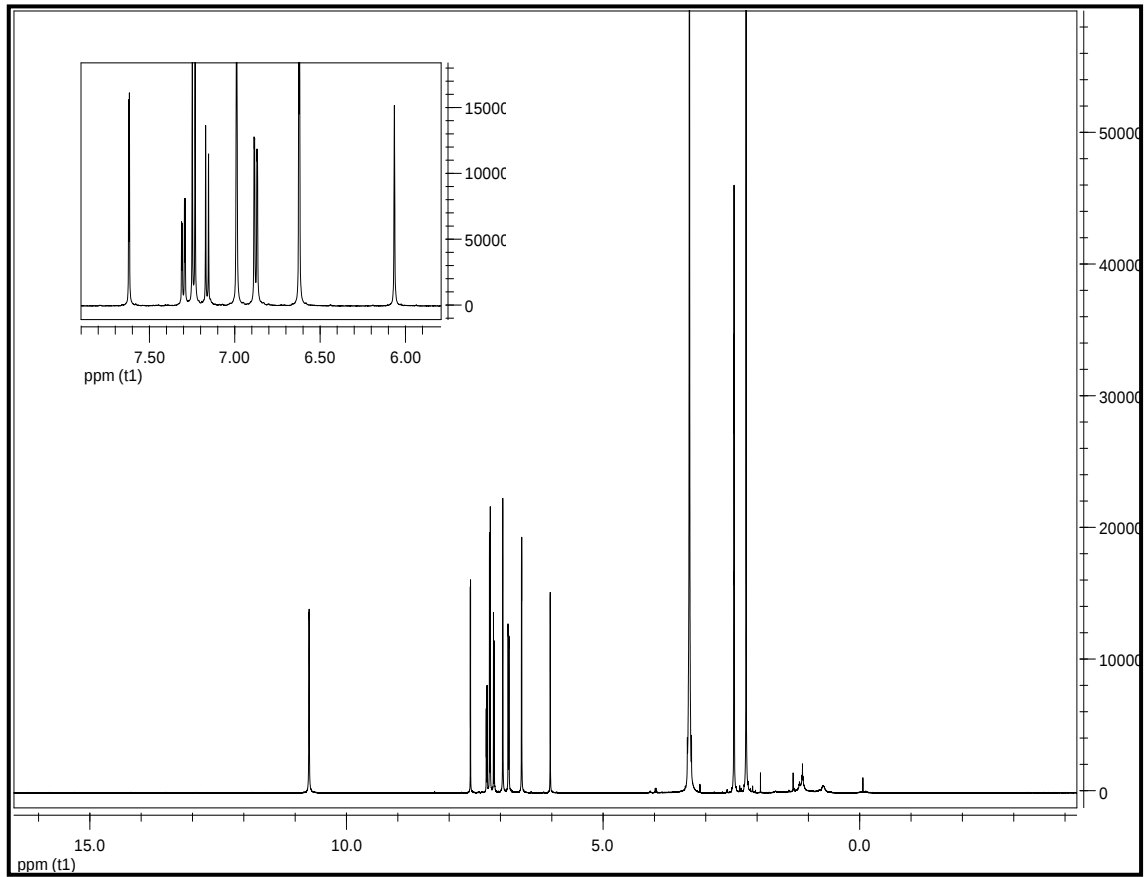
^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): $\delta = 2.27$ (s, 6H, CH_3), 6.07 (s, 1H, CH), 6.63 (d, $J = 2.20$ Hz, 2H, aromatik), 6.88 (dd, $J = 1.26$; 8.19 Hz, 2H, aromatik), 6.99 (s, 2H, aromatik), 7.17 (d, $J = 8.51$ Hz, 1H, aromatik), 7.25 (d, $J = 8.19$ Hz, 2H, aromatik), 7.31 (dd, $J = 2.20$; 8.51 Hz, 1H, aromatik), 7.62 (d, $J = 2.20$ Hz, 1H, aromatik), 10.76 (brs, 2H, NH) ppm.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): $\delta = 21.05$ (CH_3), 21.45 (CH_3), 35.63 (CH), 111.17 (Cq), 111.53 (Cq), 112.33 (Cq), 115.50 (CAr), 122.29 (CAr), 123.21 (CAr), 123.79 (Cq), 124.53 (CAr), 126.51 (CAr), 126.85 (CAr), 126.98 (Cq), 127.35 (Cq), 128.54 (Cq), 128.66 (Cq), 131.04 (Cq), 131.18 (CAr), 133.52 (CAr), 135.00 (CAr), 141.08 (CAr), 141.77 (Cq) ppm.

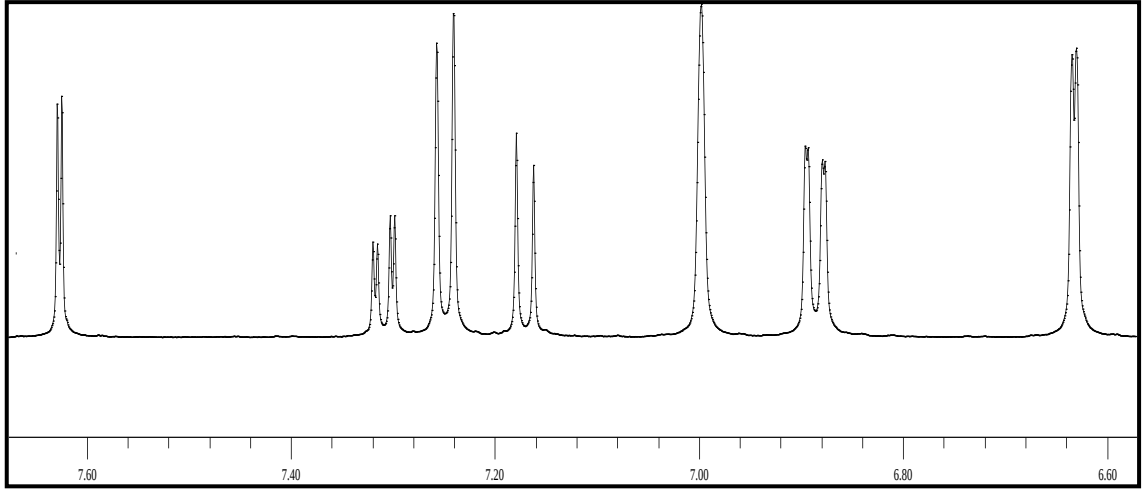
UV (λ_{max} , etil asetat) 298 nm ($c = 2.21 \times 10^{-5}$, $A = 0.6$, $\epsilon = 2.7 \times 10^4$).



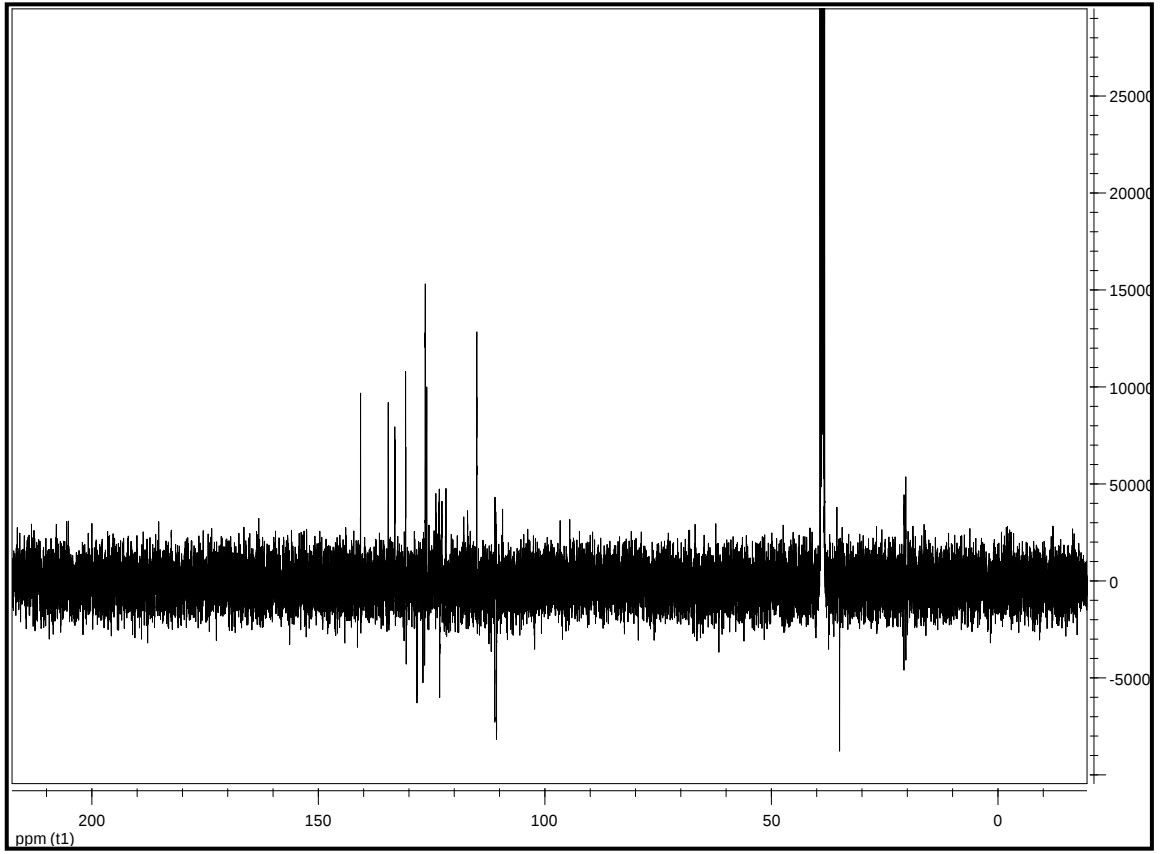
Şekil 5.48 Bileşik 15'in FTIR spektrumu (ATR)



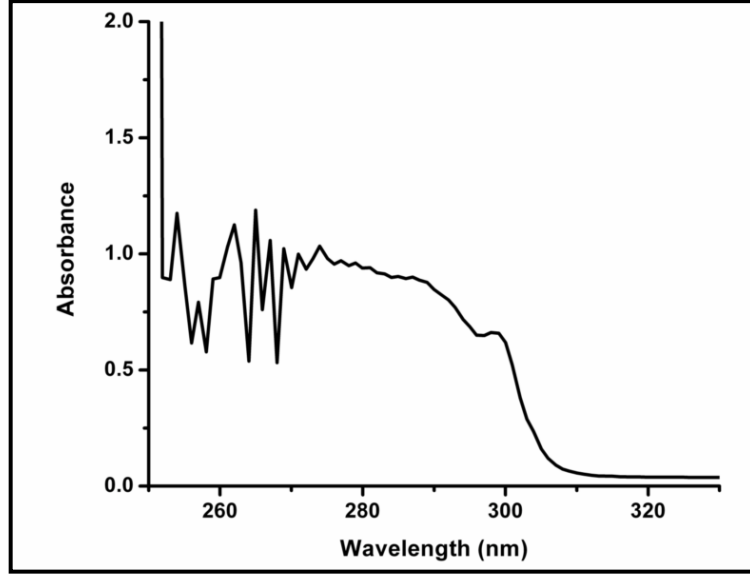
Şekil 5.49 Bileşik 15'in ¹H NMR spektrumu (DMSO-d₆)



Şekil 5.50 Bileşik **15**'in ^1H NMR spektrumu (Genişletilmiş aromatik bölge) (DMSO-d_6)

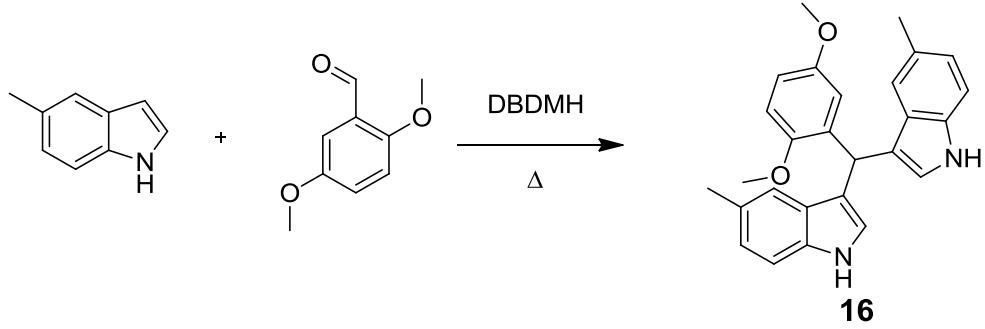


Şekil 5.51 Bileşik **15**'in APT spektrumu (DMSO-d_6)



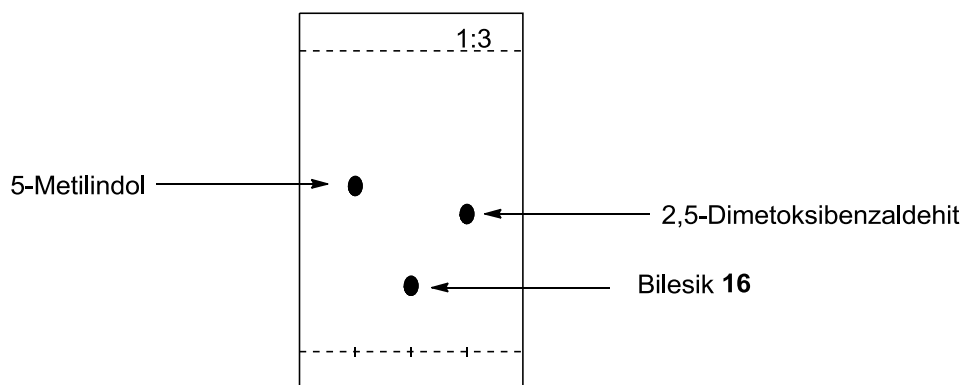
Şekil 5.52 Bileşik 15'in UV spektrumu

5.4.3 3-((2,5-Dimetoksifenil)(5-metil-1*H*-indol-2-il)metil)-5-metil-1*H*-indol Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 16, C₂₇H₂₆N₂O₂)

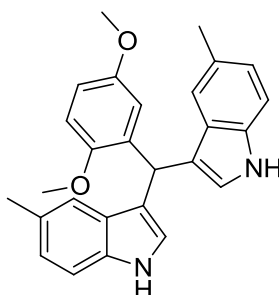


2,5-Dimetoksibenzaldehit (1 mmol) ve 5-metilindol (2 mmol), 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoin (DBDMH) (0.05 mmol) varlığında 55 °C'de çözücüsüz olarak karıştırıldı. 1 saat sonra TLC kontrolüyle reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyonda kalan 5-metil indol etil asetat/*n*-hekzan (1:4) çözücü sistemi ile maddeden ayrıldı.

Beyaz renkli kristaller; e.n= 135 °C; R_f= 0.22 (1:4, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 71.



5.4.4 Bilesik 16'nın Spektroskopik Analiz Verileri

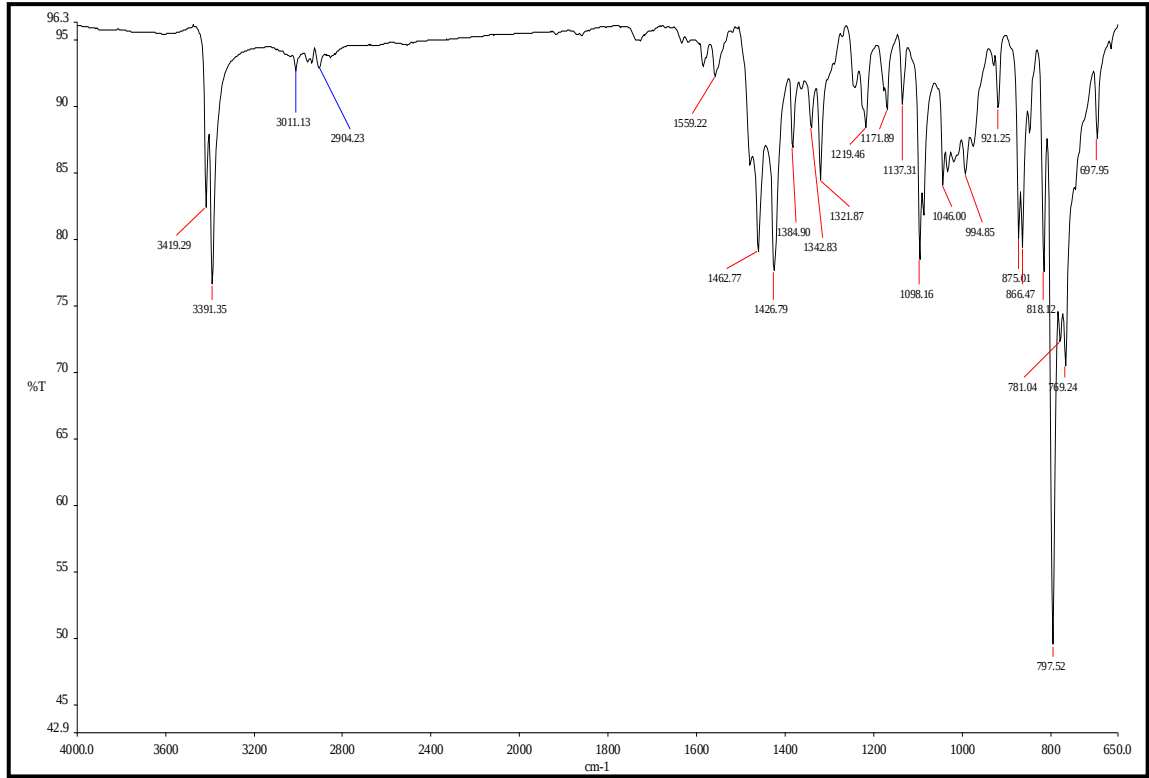


FTIR (ATR): ν = 3419 ve 3391 (NH gerilimi), 3011 (aromatik, =CH gerilimi), 2904 (alifatik, CH gerilimi), 1559 (C=C gerilimi), 1462, 1426 ve 1378 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri), 1098 (C-N salınımı) cm^{-1} .

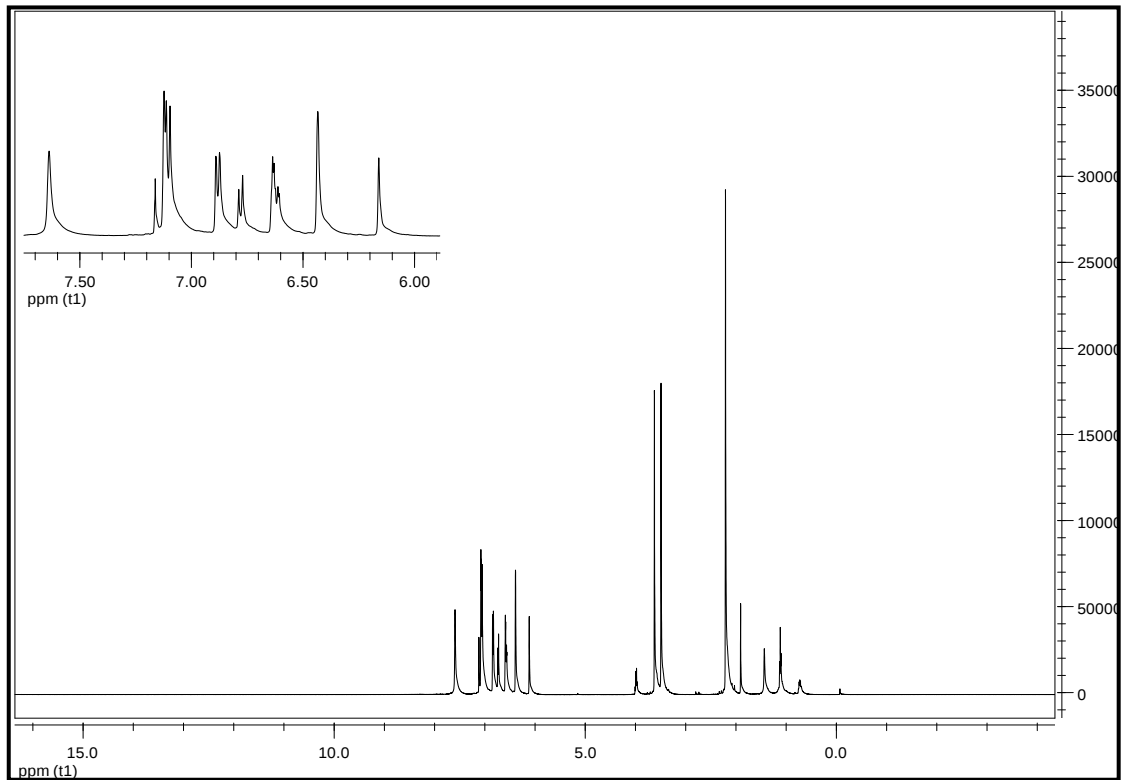
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 2.27 (s, 6H, CH_3), 3.55 (s, 3H, OCH_3), 3.68 (s, 3H, OCH_3), 6.17 (s, 1H, CH), 6.44 (s, 2H, aromatik), 6.63 (dd, J = 3.15; 11.66 Hz, 2H, aromatik), 6.78 (d, J = 8.51 Hz, 1H, aromatik), 6.88 (d, J = 8.19 Hz, 2H, aromatik), 7.10-7.13 (m, 4H, aromatik), 7.64 (brs, 2H, NH) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 21.05 (CH_3), 21.45 (CH_3), 35.63 (CH), 111.17 (Cq), 111.53 (Cq), 112.33 (Cq), 115.50 (CAr), 122.29 (CAr), 123.21 (CAr), 123.79 (Cq), 124.53 (CAr), 126.51 (CAr), 126.85 (CAr), 126.98 (Cq), 127.35 (Cq), 128.54 (Cq), 128.66 (Cq), 131.04 (Cq), 131.18 (CAr), 133.52 (CAr), 135.00 (CAr), 141.08 (CAr), 141.77 (Cq) ppm.

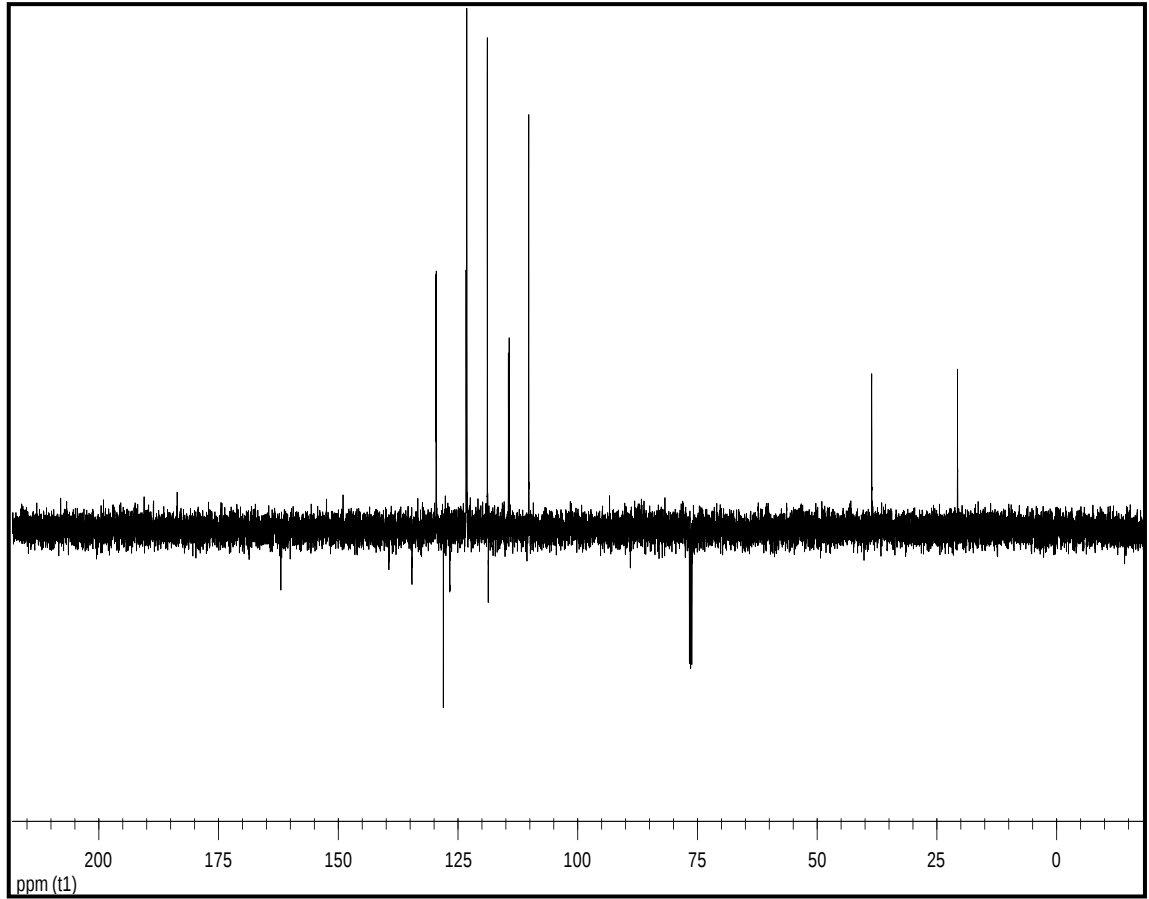
UV (λ_{max} , etil asetat): 520 nm (c = 6.97×10^{-5} , A = 0.05, ϵ = 700).



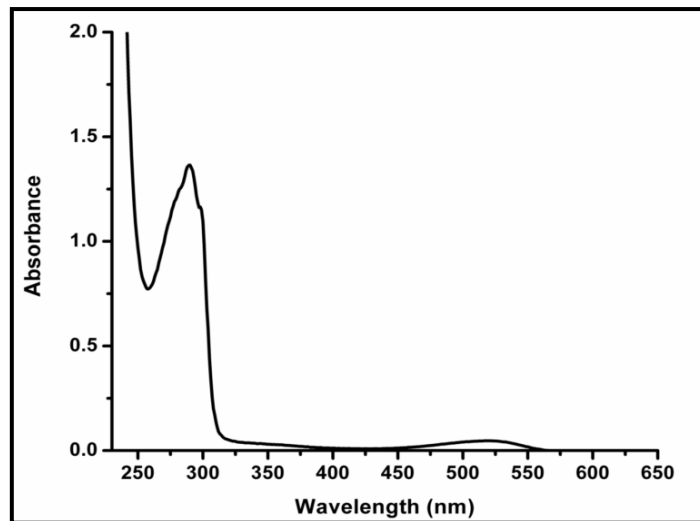
Şekil 5.53 Bileşik **16**'nın FTIR spektrumu (ATR)



Şekil 5.54 Bileşik **16**'nın ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



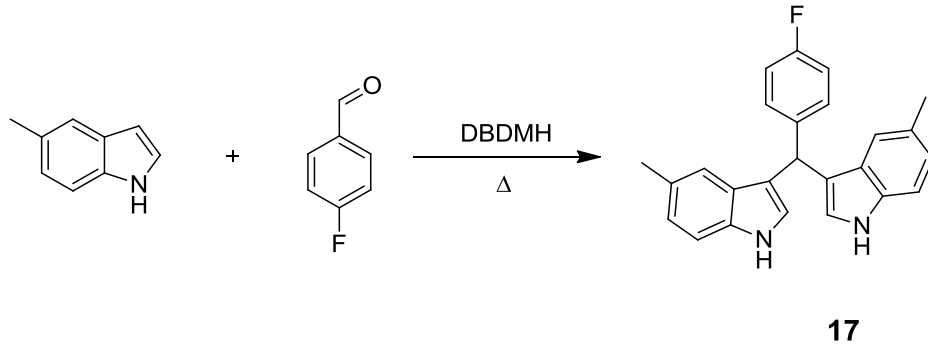
Şekil 5.55 Bileşik **16'** nın APT spektrumu (CDCl_3)



Şekil 5.56 Bileşik **16'** nın UV spektrumu

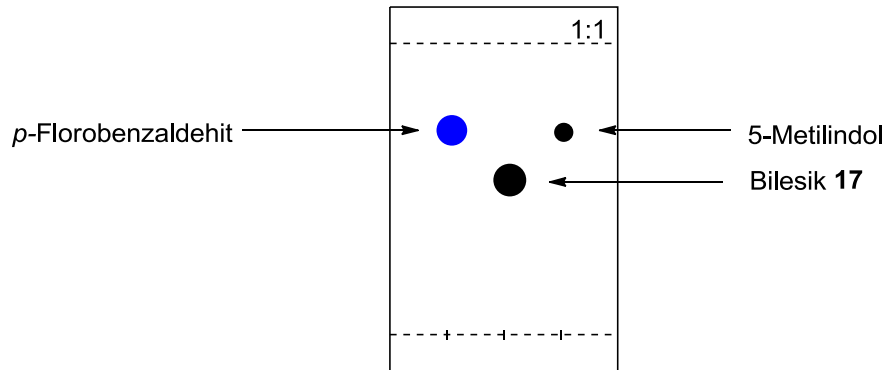
5.4.5 3-((4-Florofenil)(5-metil-1*H*-indol-2-il)metil)-5-metil-1*H*-indol Sentezi (Bileşik 17, C₂₅H₂₁FN₂)

Bileşiğinin

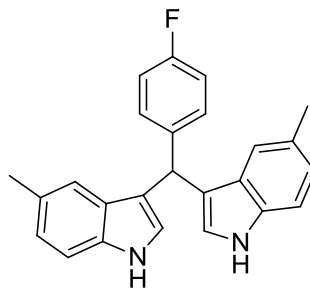


p-Florobenzaldehit (1 mmol) ve 5-metilindol (2 mmol), 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoin (DBDMH) (0.05 mmol) varlığında 55 °C'de çözücüsüz olarak karıştırıldı. 1 saat sonra TLC kontrolüyle reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyonda az miktarda kalan *p*-florobenzaldehit etil asetat/*n*-hekzan (1:4) çözücü sistemi ile maddeden ayrıldı.

Beyaz renkli kristaller; e.n= 86 °C; R_f= 0.18 (1:4, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 67.



5.4.6 Bileşik 17'nin Spektroskopik Analiz Verileri

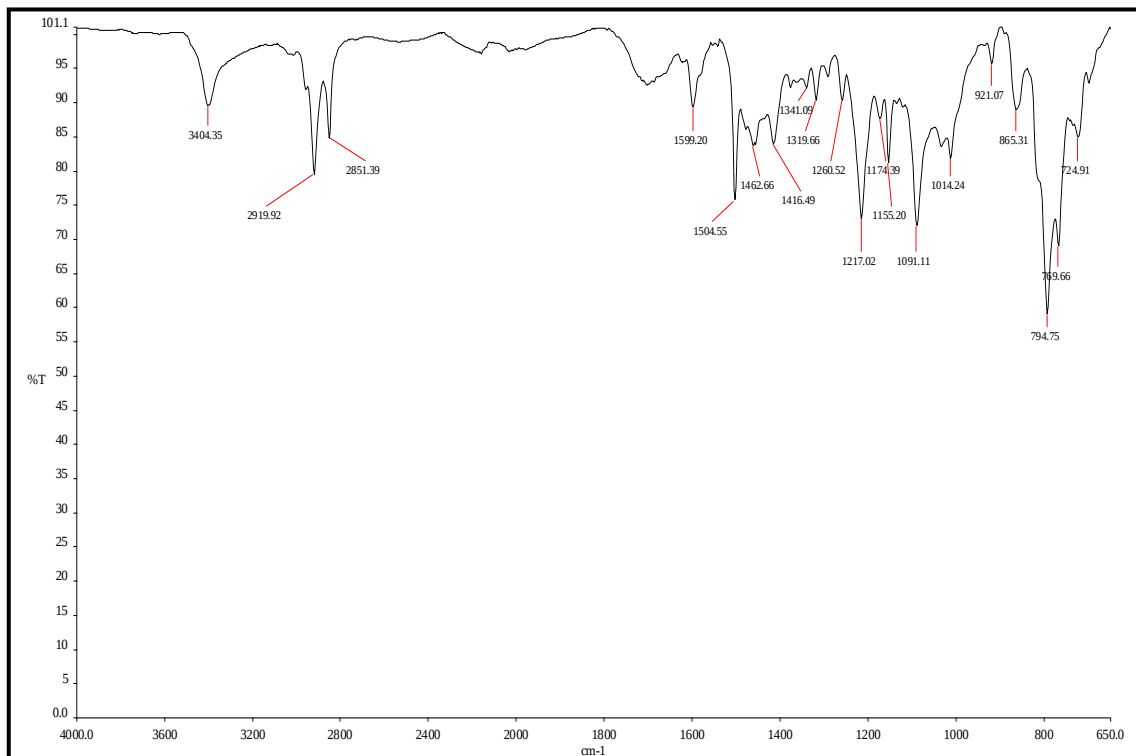


FTIR (ATR): ν = 3404 (NH gerilimi), 3011 (aromatik, =CH gerilimi), 2919 ve 2851 (alifatik, CH gerilimleri), 1599 ve 1504 (C=C gerilimleri), 1462, 1416 ve 1319 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri), 1091 (C-N salınımı) cm^{-1} .

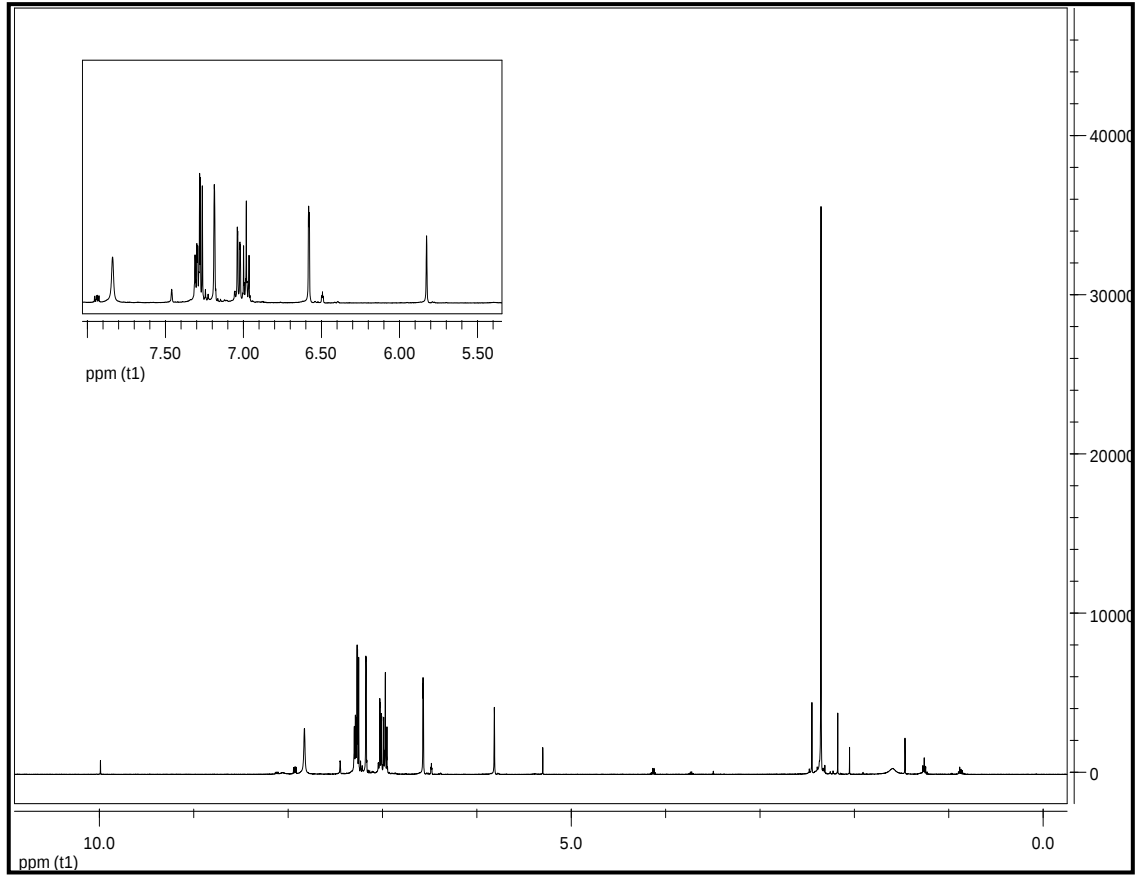
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 2.38 (s, 6H, CH_3), 5.84 (s, 1H, CH), 6.59 (d, J = 2.20 Hz, 2H, aromatik), 6.99 (t, J = 8.51 Hz, 2H, aromatik), 7.04 (dd, J =1.26; 8.19 Hz, 2H, aromatik), 7.19 (s, 2H, aromatik), 7.27 (s, 1H, aromatik), 7.29 (d, J = 2.52 Hz, 2H, aromatik), 7.31 (dd, J =2.20; 8.51 Hz, 1H, aromatik), 7.84 (brs, 2H, NH) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 21.46 (2x CH_3), 39.33 (CH), 89.61 (Cq), 110.76 (2xCAr), 114.83 (CAr), 115.00 (CAr), 119.20 (Cq), 119.39 (2xCAr), 123.66 (2xCAr), 123.82 (CAr), 127.18 (Cq), 128.54 (2xCq), 130.02 (CAr), 130.9 (CAr), 135.08 (Cq), 139.87 (Cq), 149.44 (CAr), 162.38 (Cq) ppm.

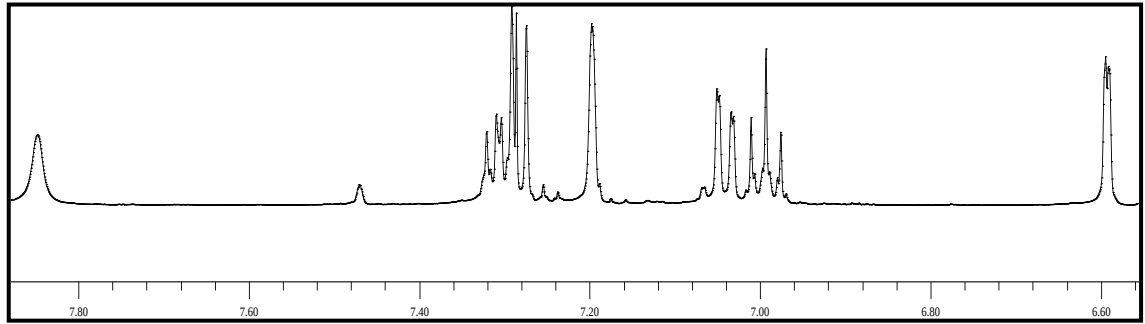
UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 505 nm (ϵ = 6.47×10^{-5} , A = 0.05, ϵ = 700).



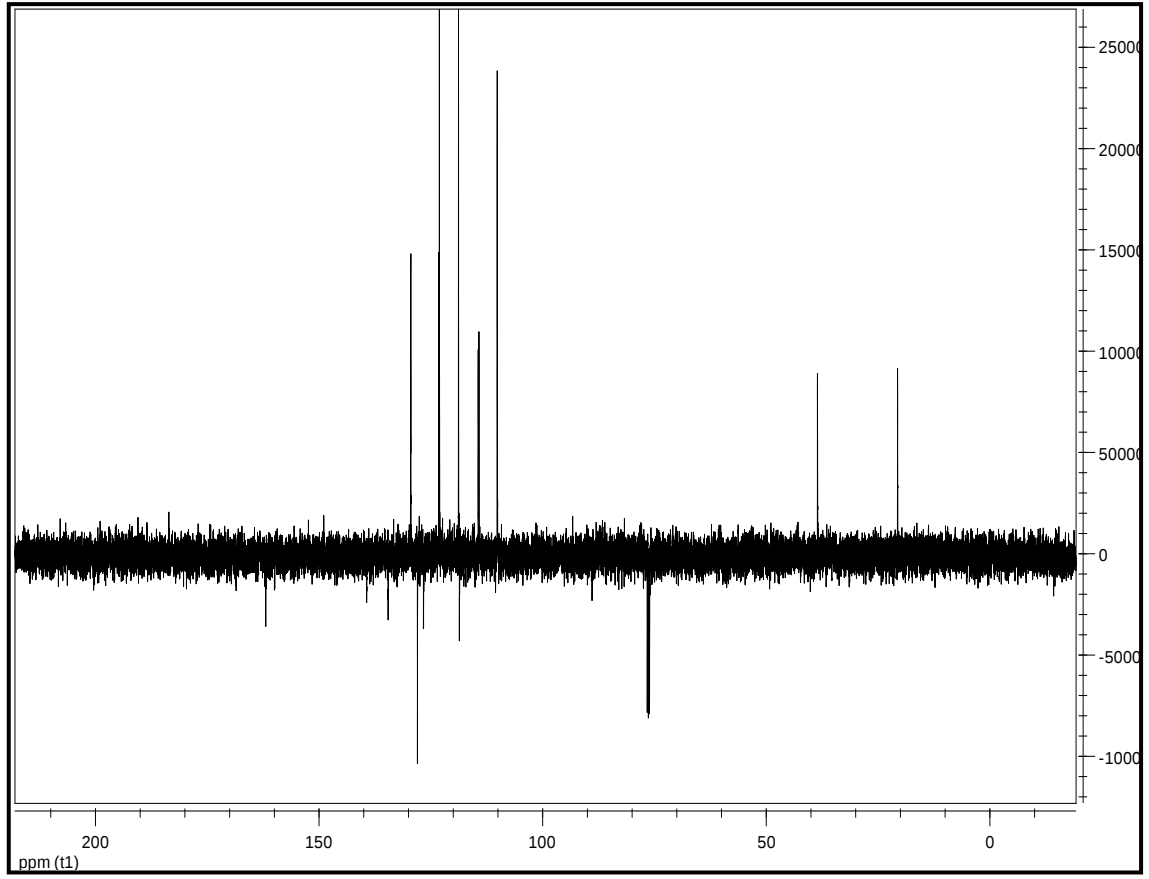
Şekil 5.57 Bileşik **17**'nin FTIR spektrumu (ATR)



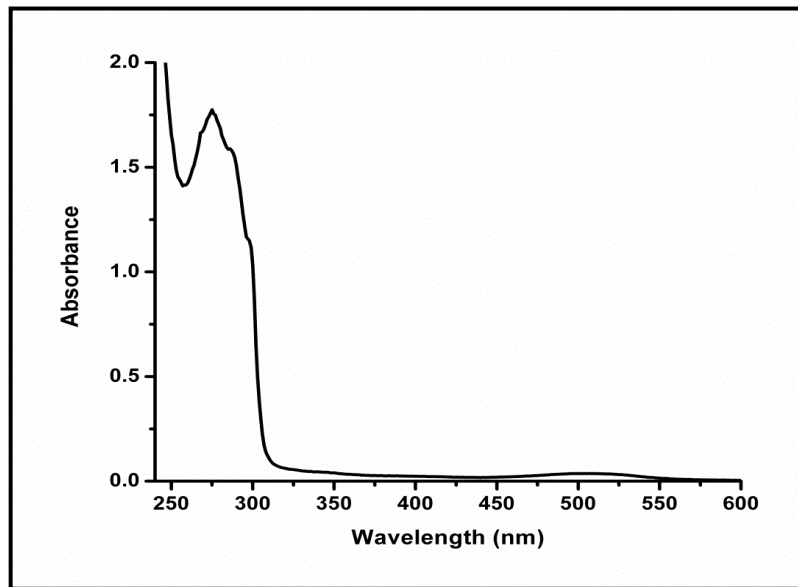
Şekil 5.58 Bileşik **17**'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 5.59 Bileşik **17**'nin ^1H NMR spektrumu (Aromatik bölge) (CDCl_3)

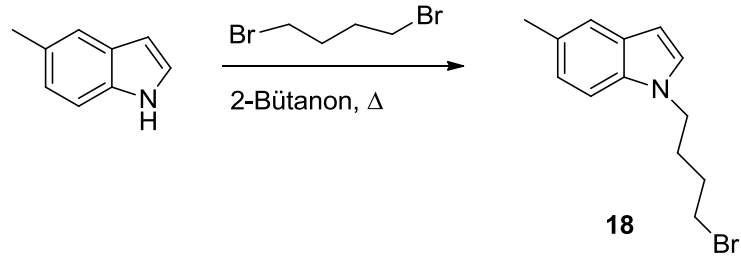


Şekil 5.60 Bileşik **17**'nin APT spektrumu (CDCl_3)



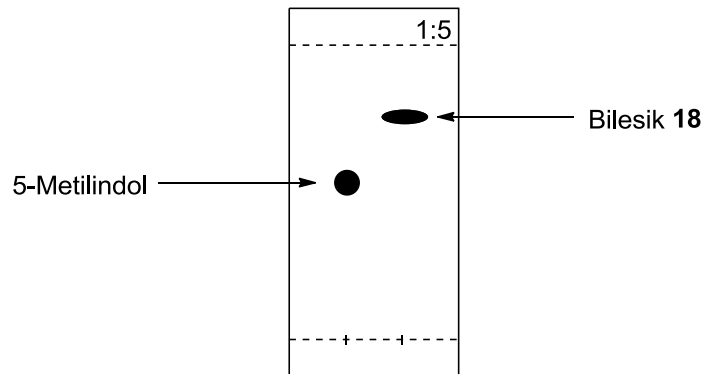
Şekil 5.61 Bileşik **17**'nin UV spektrumu

5.4.7 1-(4-Bromobutil)-5-metil-1*H*-indol Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 18, C₁₃H₁₆BrN)

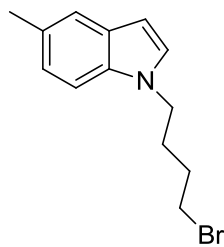


İki boyunlu balonda 5-metilindol (1 mmol) 16 mL 2-bütanonda çözülüp 55 °C'deki yağ banyosunda azot atmosferinde geri soğutucu altında karıştırıldı. Karışıma KOH (2 mmol) ilave edildi. Karışım 20 dakika karıştırıldı. Septumdan enjektör yardımıyla 1,4-dibromobütan (4 mmol) tek seferde ilave edildi. Reaksiyon 6 saat sonra TLC kontrolüyle sonlandırıldı. Başlangıç maddesinin tükenmediği reaksiyonda madde etil asetat/ *n*-hekzan (1:7) çözücü sistemiyle kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

Renksiz yağımsı madde; R_f= 0.76 (1:5, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 70.



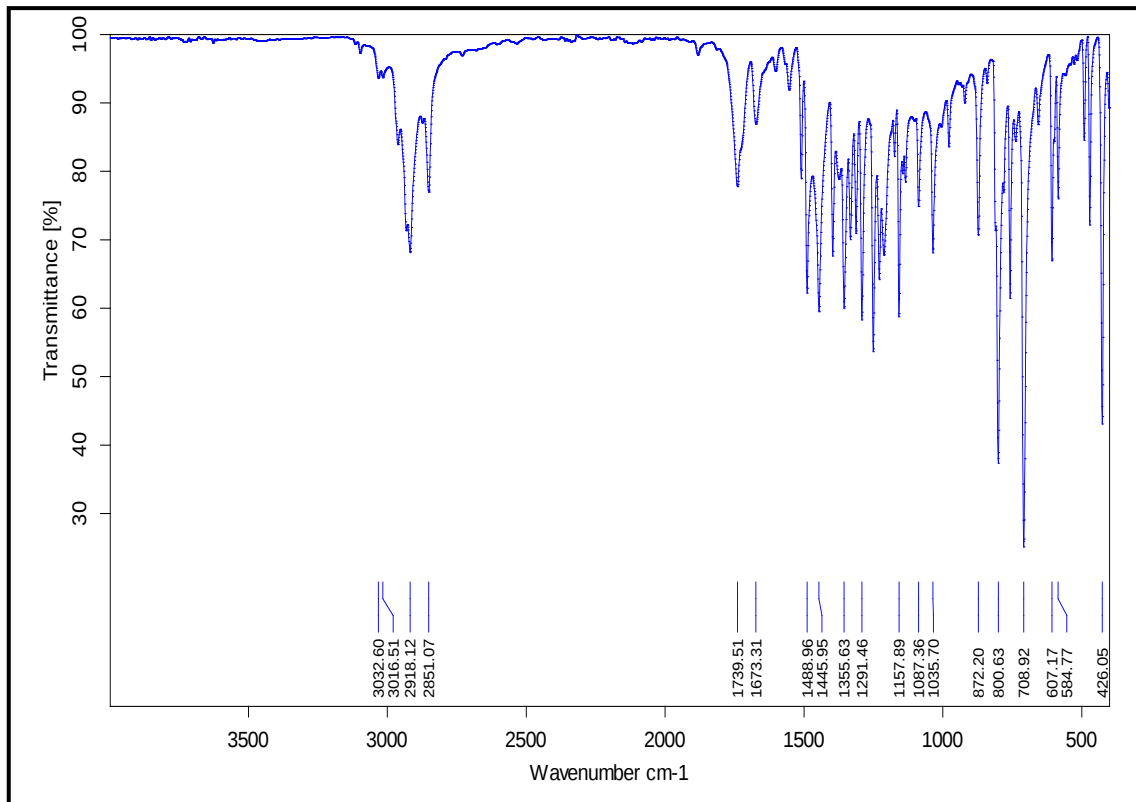
5.4.8 Bileşik 18'in Spektroskopik Analiz Verileri



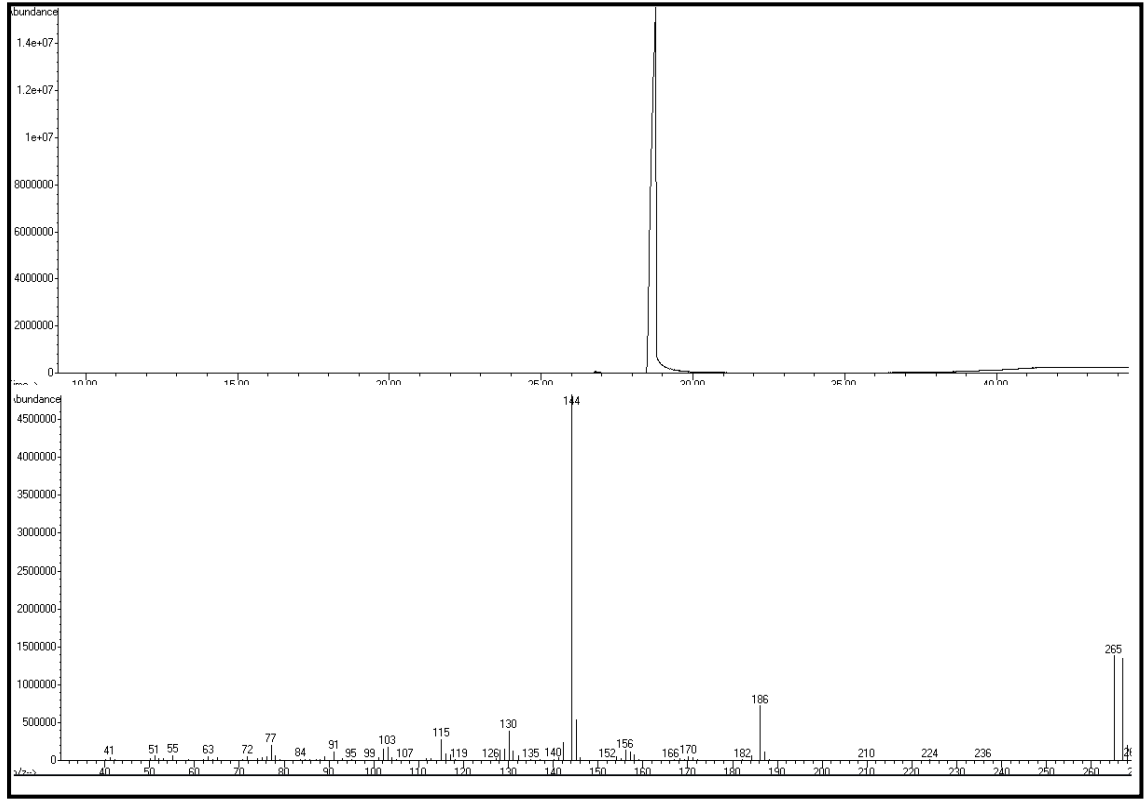
FTIR (ATR): ν = 3032 ve 3011 (aromatik, =CH gerilimi), 2918 ve 2851 (alifatik, CH gerilimleri), 1673 (C=C gerilimesi), 1488, 1445 ve 1355 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri) cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 1.72 (p, J= 6.62 Hz, 2H, CH_2), 1.88 (p, J= 6.9 Hz, 2H, CH_2), 2.36 (s, 3H, CH_3), 3.25 (t, J= 6.62 Hz, 2H, CH_2), 4.02 (t, J= 6.62 Hz, 2H, CH_2), 6.32 (d, J= 3.15 Hz, 1H, aromatik), 6.94 (d, J= 3.15 Hz, 2H, aromatik), 7.13 (d, J= 8.51 Hz, 1H, aromatik), 7.33 (s, 1H, aromatik) ppm.

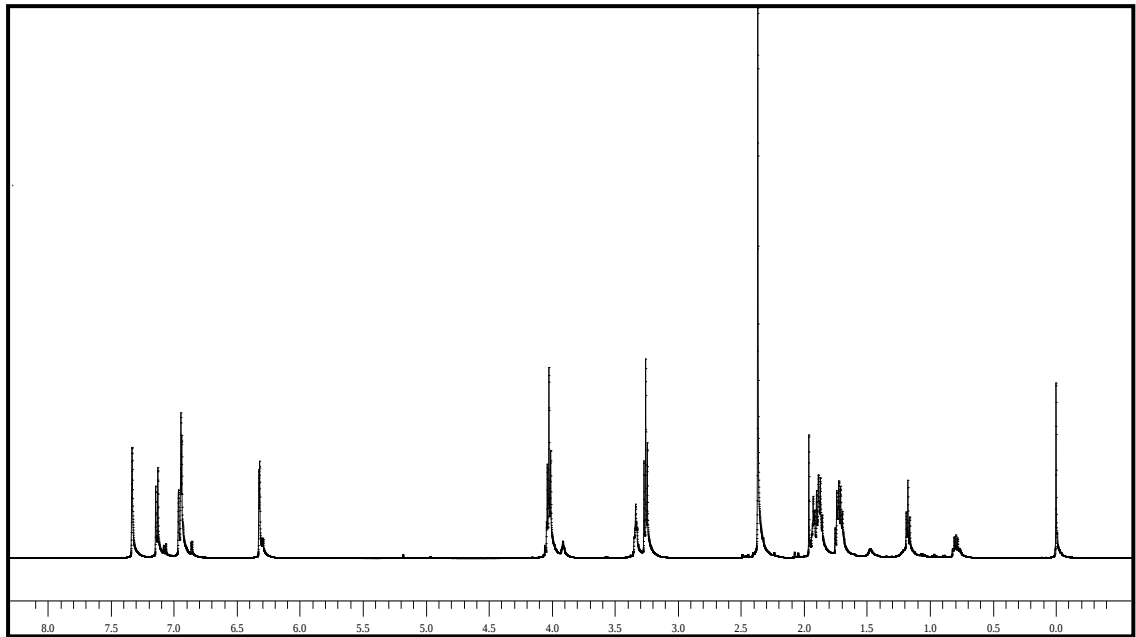
GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 265 (M^+).



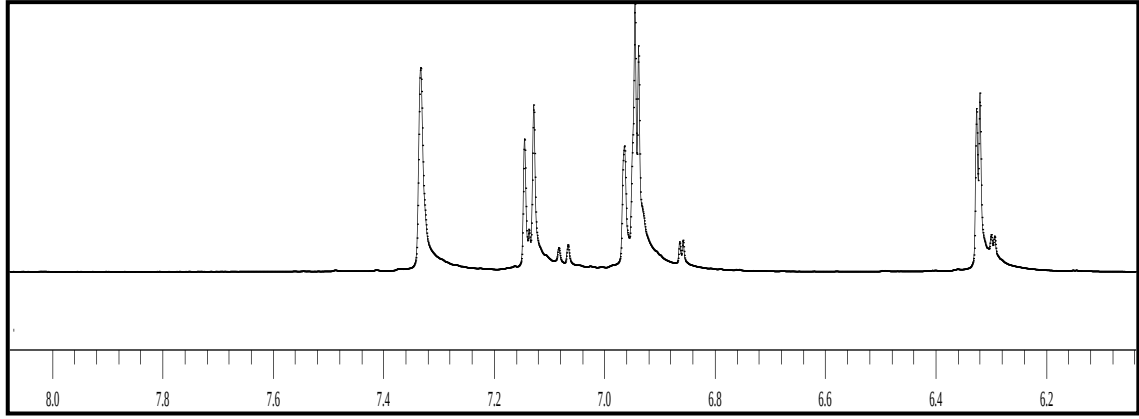
Şekil 5.62 Bileşik **18**'in FTIR spektrumu (ATR)



Şekil 5.63 Bileşik **18**'in GC-MS spektrumu

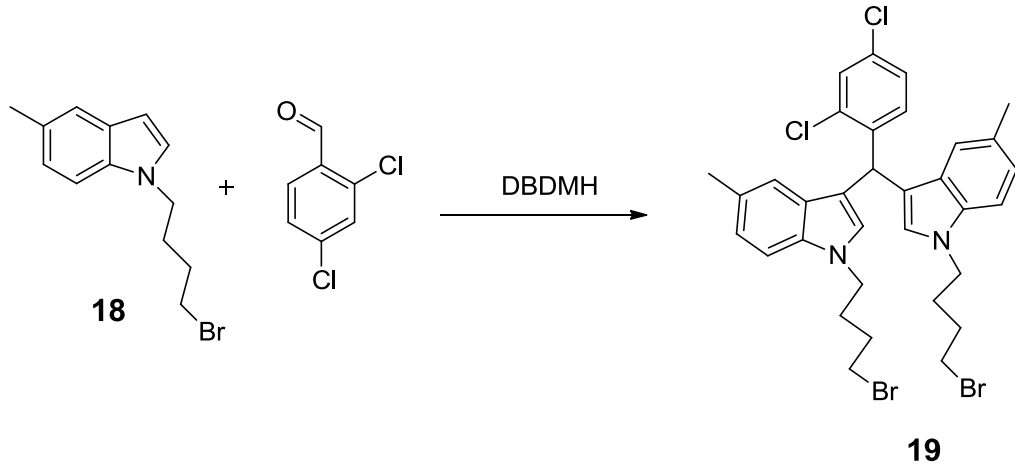


Şekil 5.64 Bileşik **18**'in ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



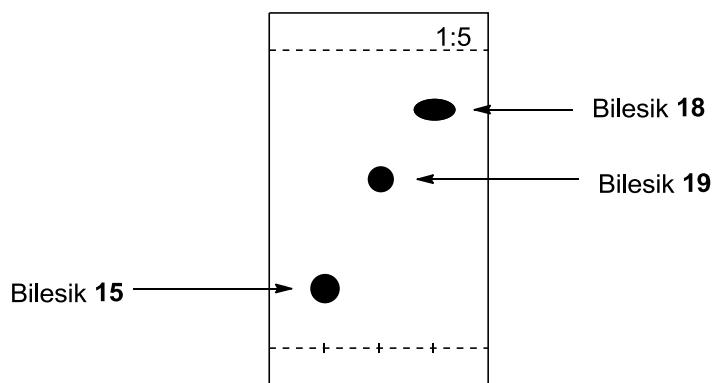
Şekil 5.65 Bileşik **18**'in ^1H NMR spektrumu (Aromatik bölge) (CDCl_3)

5.4.9 3,3'-((2,4-Diklorofenil)metilen)bis(1-(4-bromobutil)-1H-indol) Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik 19, $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$)

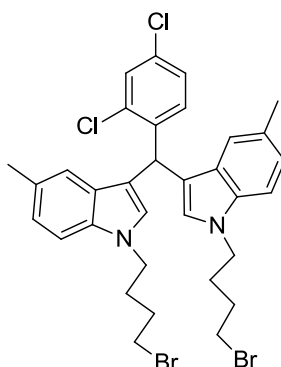


2,4-Diklorobenzaldehit (0.25 mmol) ve bileşik **18** (0.5 mmol) 0.0125 mmol 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoin (DBDMH) varlığında $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çözücüsüz olarak karıştırıldı. 1 saat sonra TLC kontrolüyle reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyonda oluşan ürünler etil asetat/*n*-hekzan (1:5) çözücü sistemi ile maddeden ayrıldı.

Beyaz renkli kristaller; e.n= $141\text{-}142\text{ }^\circ\text{C}$; $R_f = 0.32$ (1:8, etil asetat/*n*-hekzan); verim %55.



5.4.10 Bileşik 19'un Spektroskopik Analiz Verileri

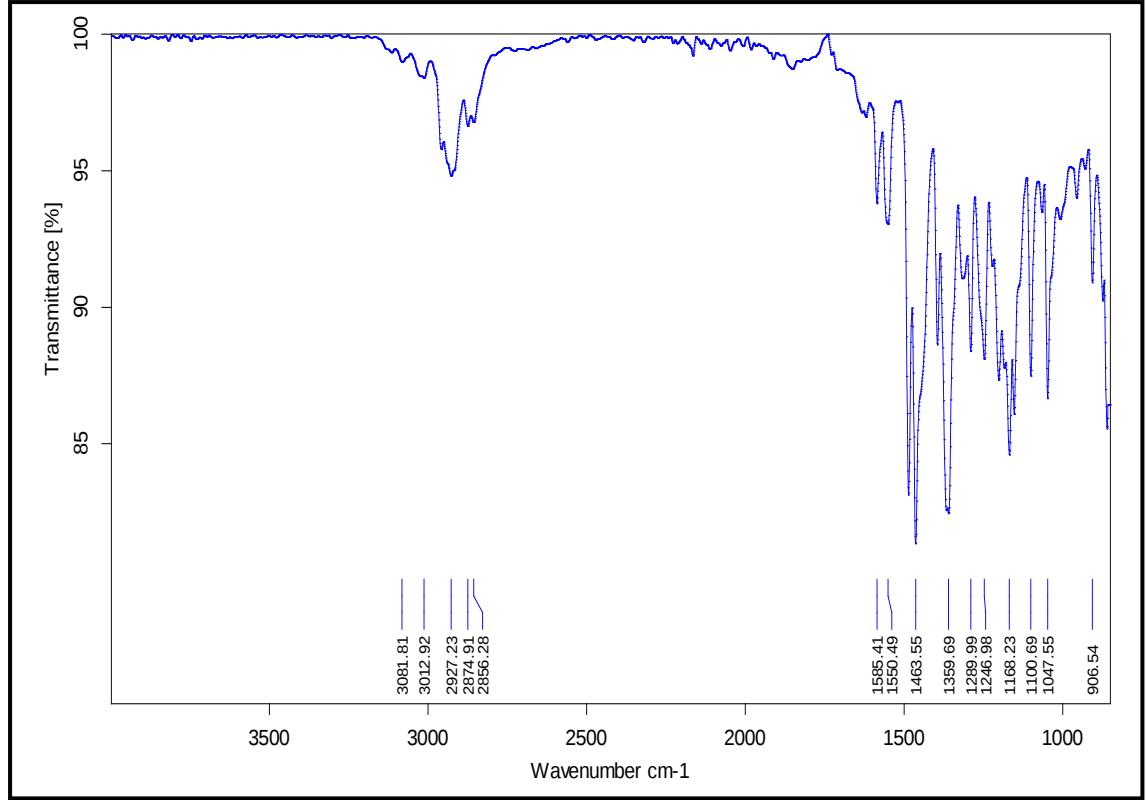


FTIR (ATR): ν = 3081 ve 3012 (aromatik, =CH gerilimi), 2927, 2874 ve 2856 (alifatik, CH gerilimleri), 1585 (C=C gerilimesi), 1463 ve 1359 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri), 1100 (C-N salınımı) cm^{-1} .

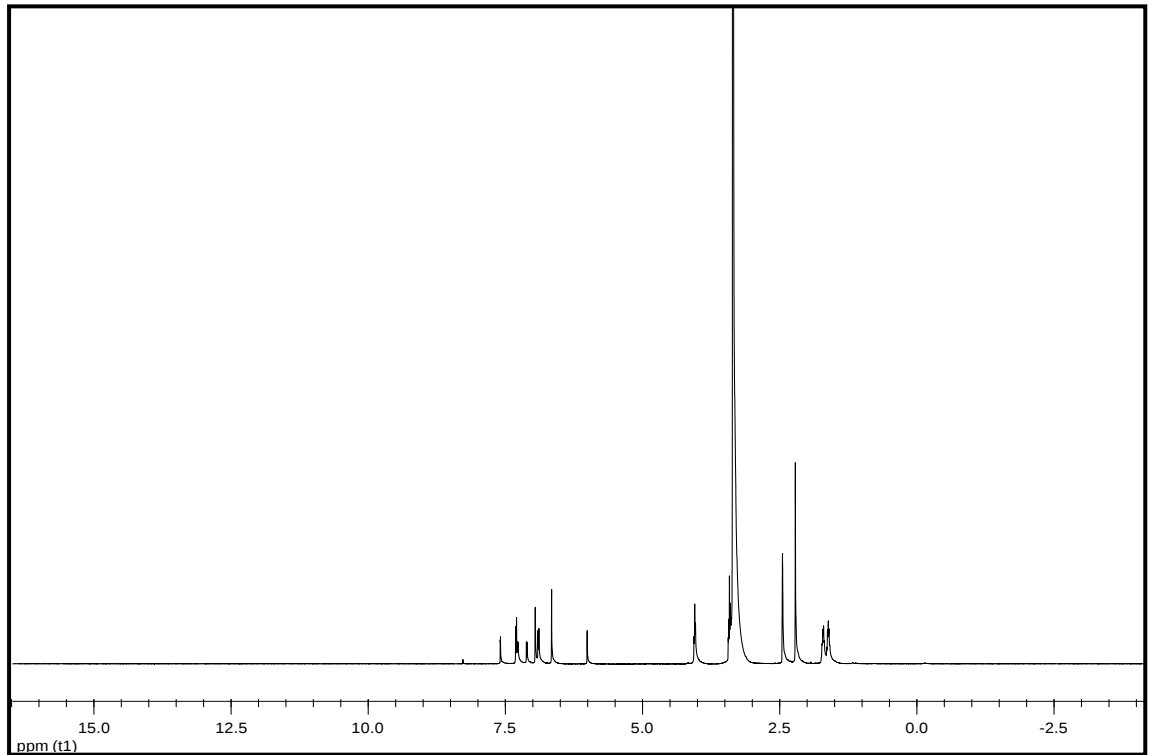
^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ = 1.64-1.80 (m, 8H, CH_2), 2.27 (s, 6H, CH_3), 3.47 (t, J = 6.62 Hz, 4H, CH_2), 4.10 (t, J = 6.62 Hz, 4H, CH_2), 6.05 (s, 1H, CH), 6.70 (s, 2H, Haromatik), 6.94 (d, J = 8.19 Hz, 2H, aromatik), 7.00 (s, 2H, Haromatik), 7.15 (d, J = 8.51 Hz, 1H, aromatik), 7.31 (dd, J = 2.20; 8.51 Hz, 1H, Haromatik), 7.35 (d, J = 8.19 Hz, 2H, Haromatik), 7.63 (s, 1H, Haromatik) ppm.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): δ = 21.14 ($2\times\text{CH}_3$), 28.42 ($2\times\text{CH}_2$), 29.53 ($2\times\text{CH}_2$), 34.52 ($2\times\text{CH}_2$), 35.68 (CH), 44.41 ($2\times\text{CH}_2$), 109.77 ($2\times=\text{CH}$), 114.75 (Cq), 118.39 ($2\times\text{CAr}$), 122.89 ($2\times\text{CAr}$), 126.97 (Cq), 127.15 (Cq), 127.25 (CAr), 127.43 (CAr), 128.73 (CAr), 131.13 (CAr), 131.31 (Cq), 133.60 (Cq), 134.78 (Cq), 140.80 (Cq) ppm.

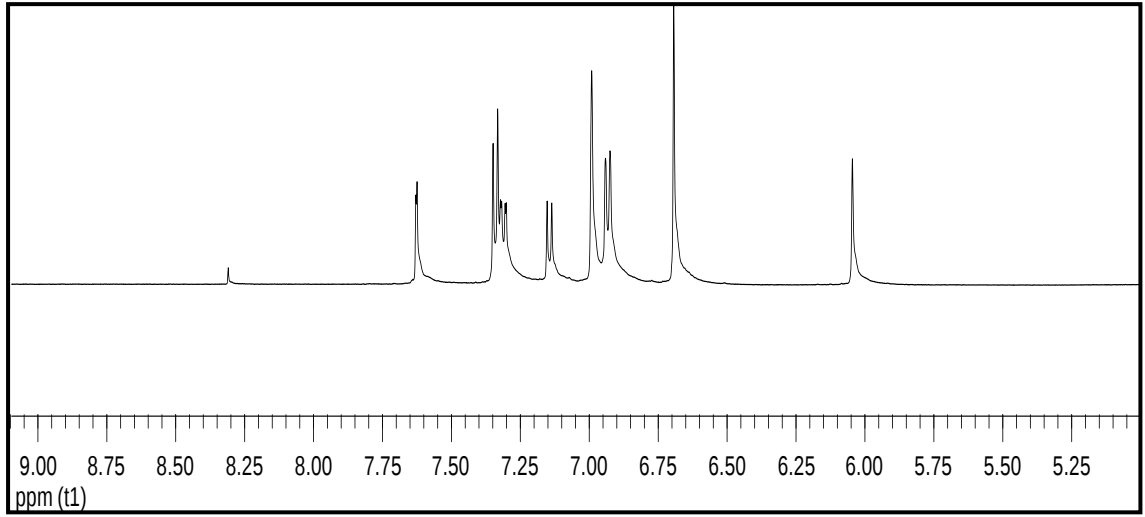
UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 295 nm ($c=3.5\times10^{-4}$, $A=1.52$, $\epsilon=4\times10^{-3}$).



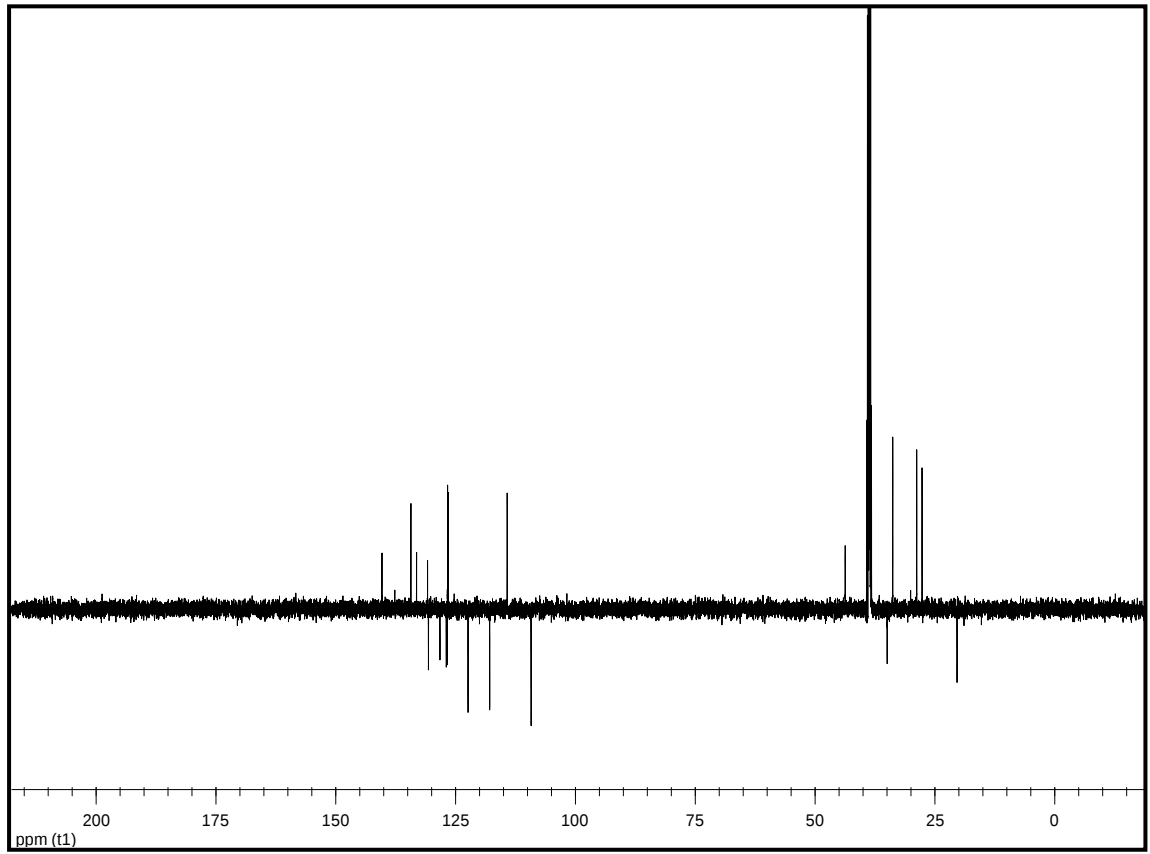
Şekil 5.66 Bileşik 19'un FTIR spektrumu (ATR)



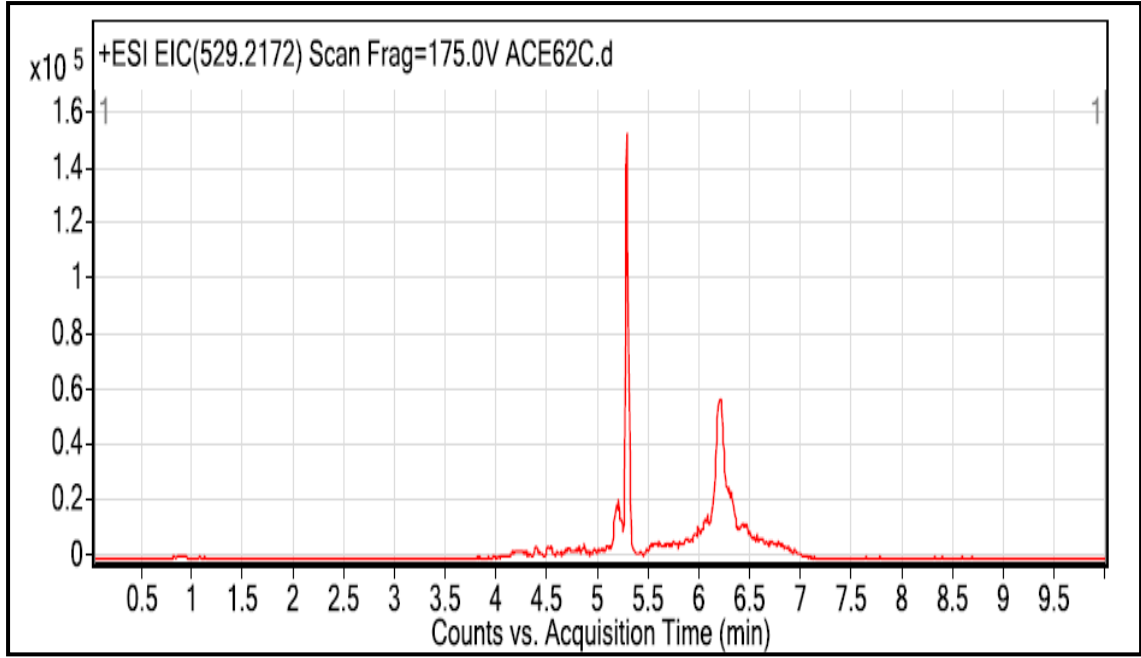
Şekil 5.67 Bileşik 19'un ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



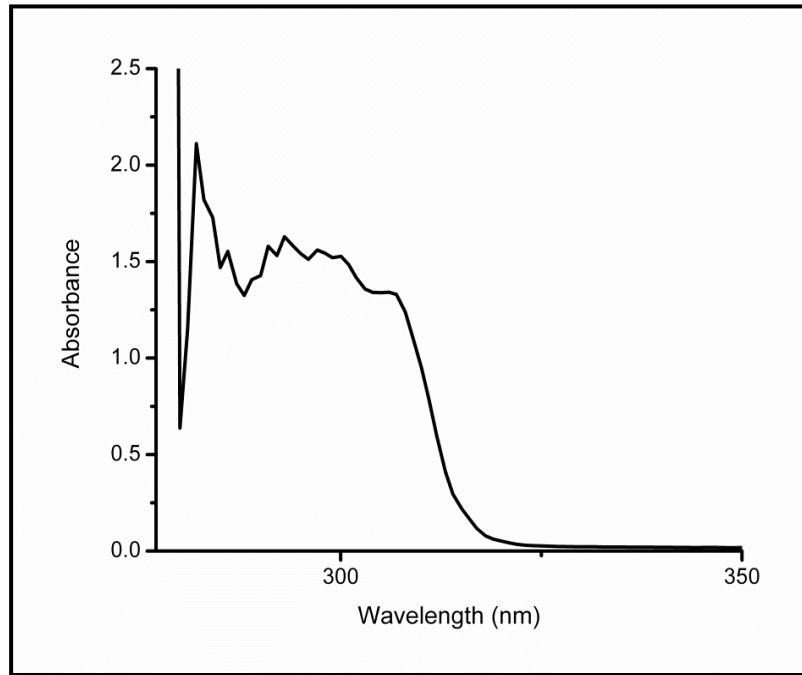
Şekil 5.68 Bileşik **19**'un ^1H NMR spektrumu (Aromatik bölge) (CDCl_3)



Şekil 5.69 Bileşik **19**'un ^{13}C NMR spektrumu (APT) (CDCl_3)

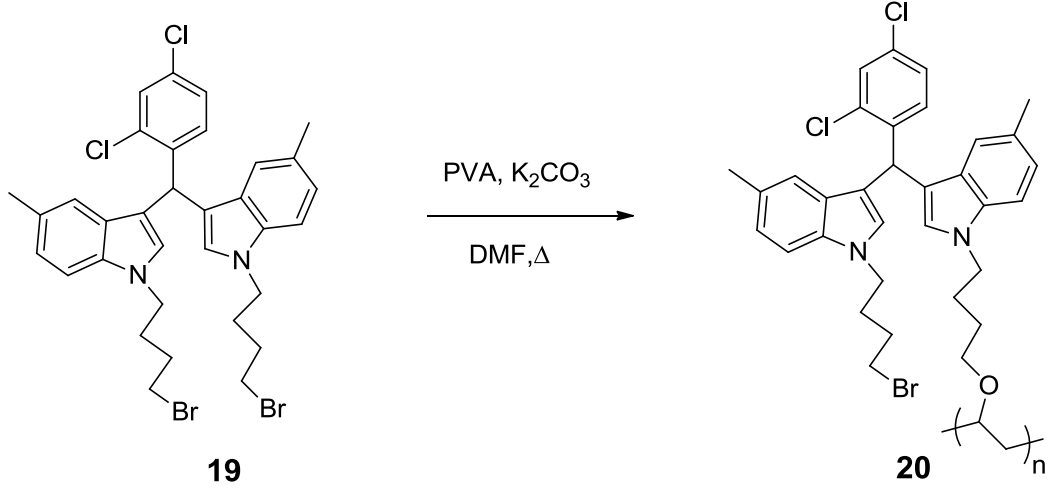


Şekil 5.70 Bileşik **19**'un LCMS-Q-TOF spektrumu



Şekil 5.71 Bileşik **19**'un UV spektrumu

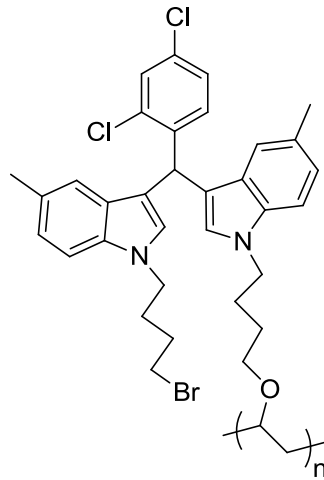
5.4.11 Bileşik 19'un Polimerleştirilmesi (Bileşik 20)



100 mL'lik iki boyunlu balondaki PVA (60 mg) üzerine 3 mL DMF ilave edilerek 100 °C'deki yağ banyosunda azot atmosferinde geri soğutucu altında PVA çözünene kadar karıştırıldı. Karışımın üzerine, porselen kroze içinde kızdırılan K₂CO₃ (70 mg) eklendi. Yaklaşık 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon ortamına 2 mL DMF'te çözülen Bileşik **19** (110 mg) tek seferde eklendi. Çözeltinin rengi kremden turuncuya döndüğünde TLC kontrolü yapılarak reaksiyon sonlandırıldı. Balona küçük buz parçaları atılıp karıştırıldı. Polimer çöktü ve süzüldü.

Açık turuncu renkli polimer; verim % 47.

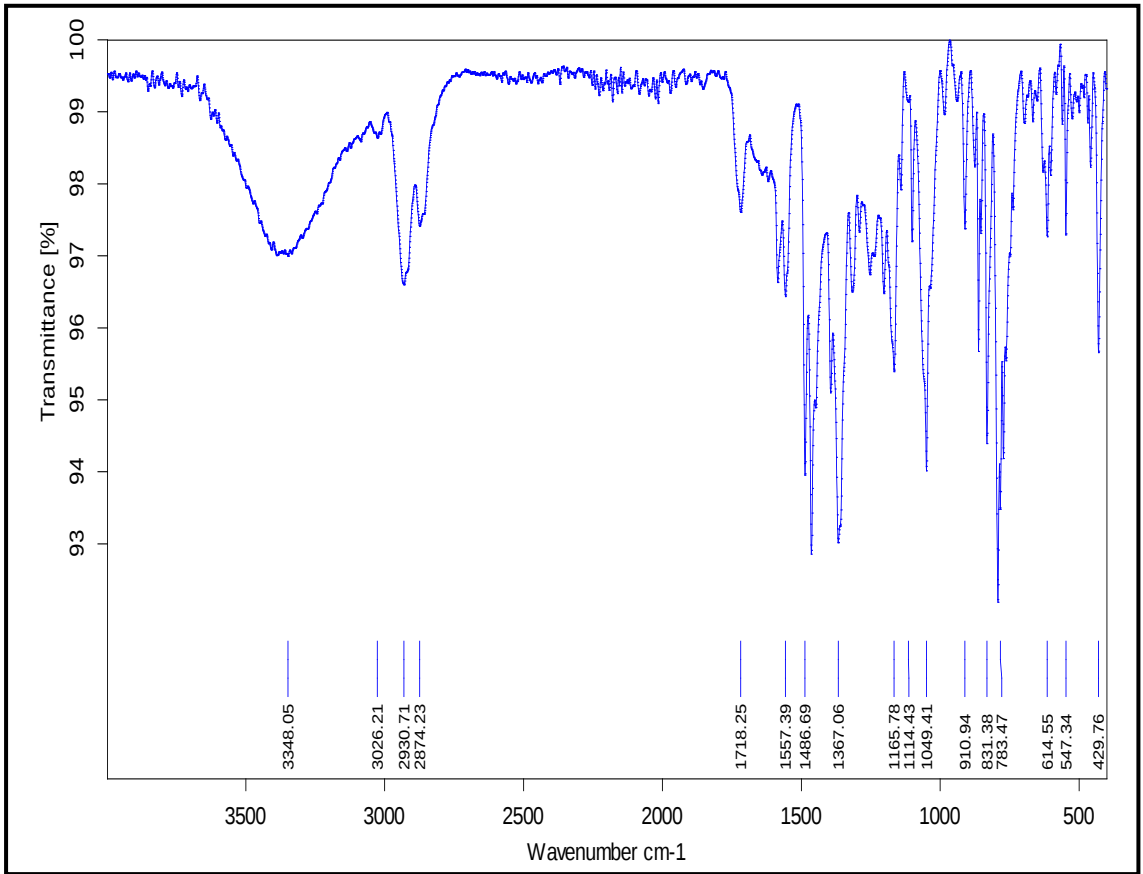
5.4.12 Bileşik 20'nin Spektroskopik Analiz Verileri



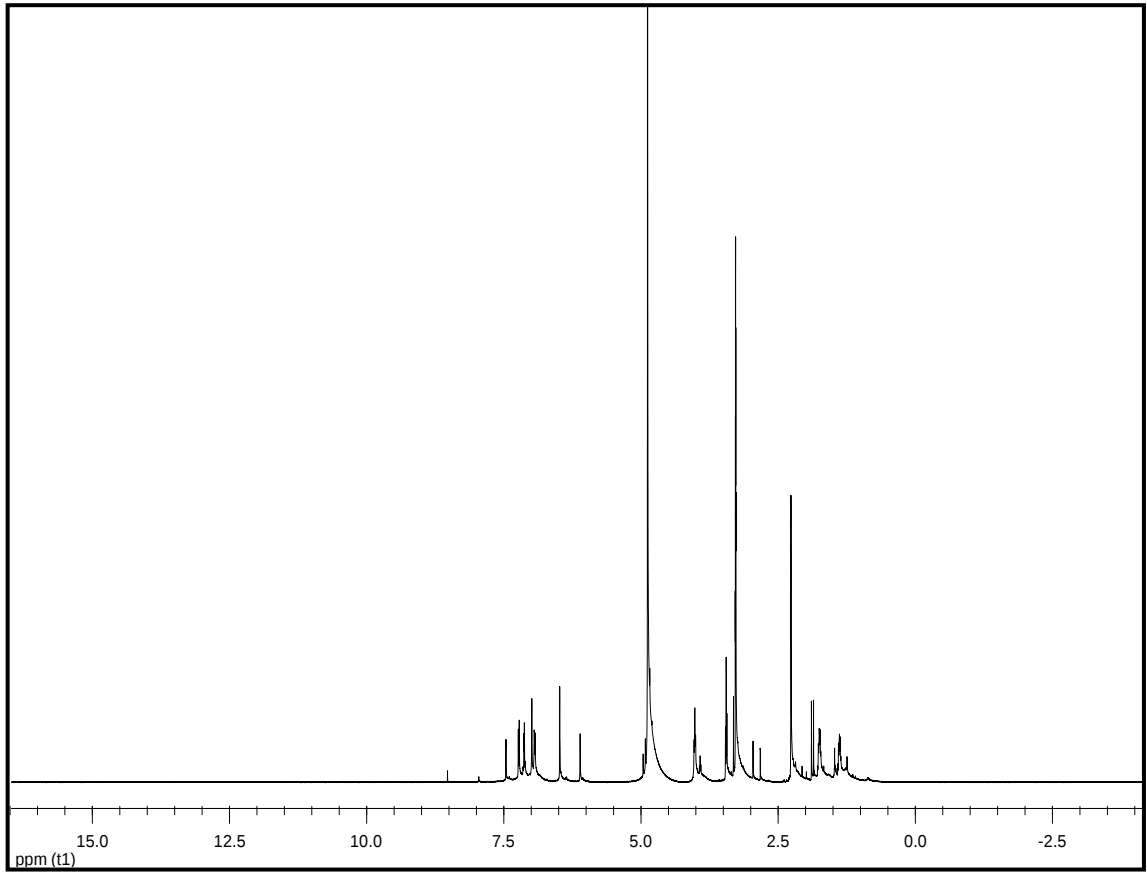
FTIR (ATR): ν = 3348 (OH gerilimi), 3026 (aromatik, =CH gerilimi), 2930 ve 2874 (alifatik, CH gerilimleri), 1557 ve 1486 (C=C gerilimleri), 1367 (alifatik, düzlem içi CH eğilmesi), 1165 (C-O gerilmesi), 1049 (C-N salınımı) cm^{-1} .

^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ = 1.41-1.47 (p, 4H, CH_2), 1.78-1.84 (p, 4H, CH_2), 1.93 (d, J = 18.91 Hz, 2H, CH_2), 2.32 (s, 6H, CH_3), 3.50 (t, J = 6.30 Hz, 4H, CH_2), 3.97 (t, J = 6.62 Hz, 1H, CH), 4.07 (t, J = 6.93 Hz, 4H, CH_2), 6.15 (s, 1H, CH), 6.53 (s, 2H, aromatik), 6.98 (d, J = 8.19 Hz, 2H, aromatik), 7.03 (s, 2H, aromatik), 7.17 (d, J = 4.72 Hz, 1H, aromatik), 7.27 (d, J = 8.51 Hz, 1H, aromatik), 7.35 (d, J = 1,57 Hz, 2H, aromatik) ppm.

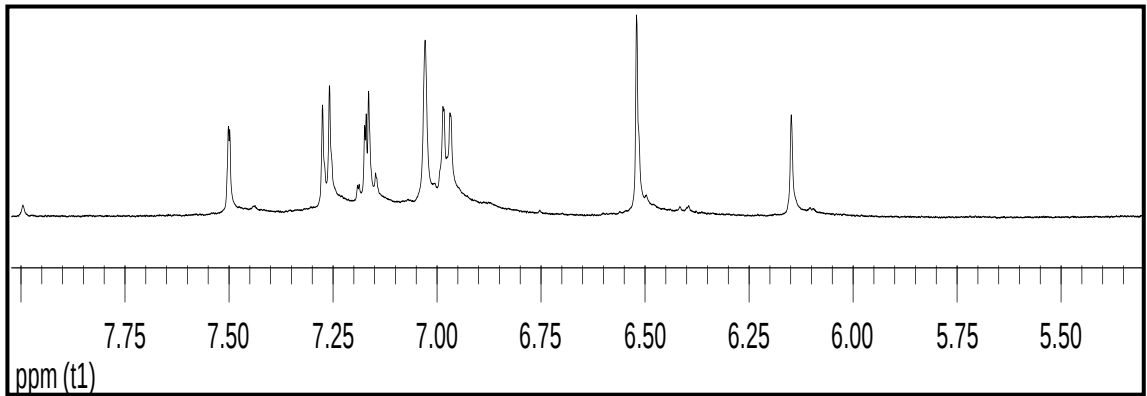
UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 295 nm.



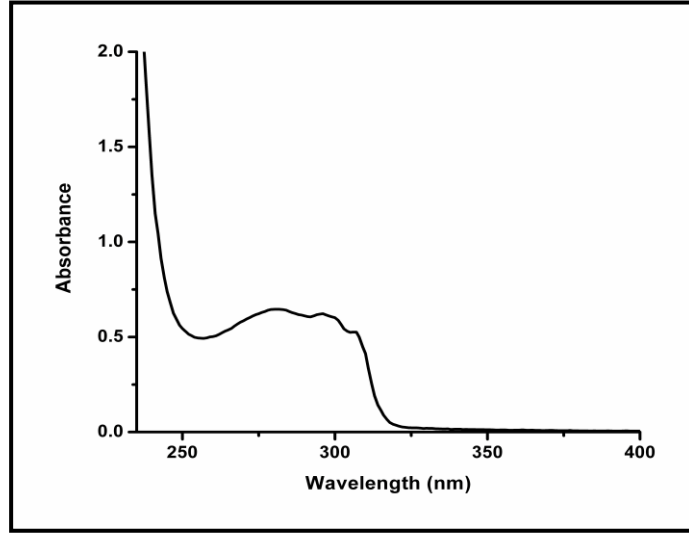
Şekil 5.72 Bileşik 20'nin FTIR spektrumu (ATR)



Şekil 5.73 Bileşik **20**'nin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



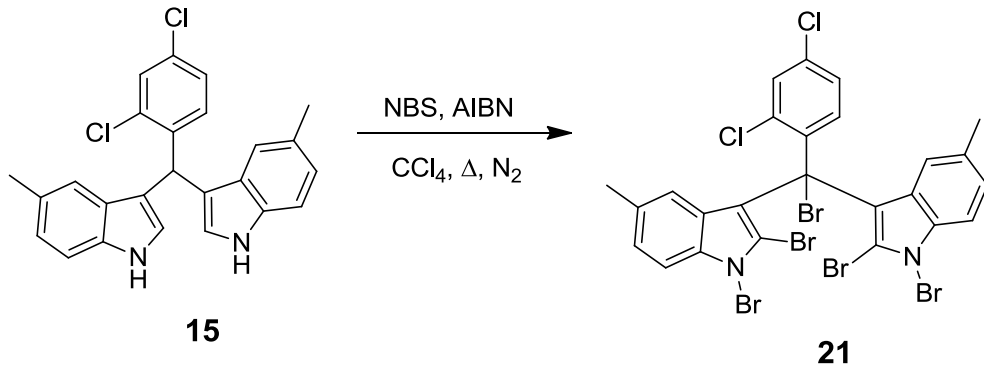
Şekil 5.74 Bileşik **20**'nin ^1H NMR spektrumu (Aromatik bölge) (CDCl_3)



Şekil 5.75 Bileşik **20**'nin UV spektrumu

5.5 Bis(indolil)metan Bileşiklerinin Bromlandırılması

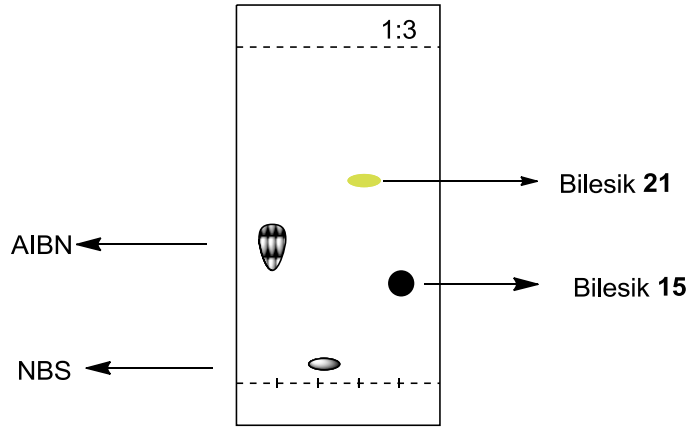
5.5.1 2-(Bromo(2,4-diklorofenil)(5-metil-1*H*-indol-2-il)metil)-5-(bromometil)-1*H*-indol Bileşiğinin Sentezlenmesi (Bileşik **21**, C₂₅H₁₅Br₅Cl₂N₂)



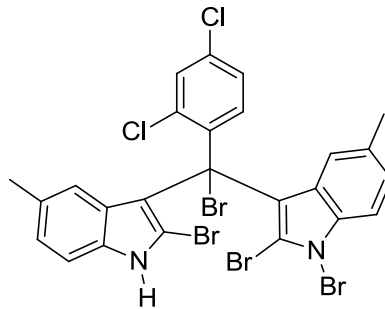
Bileşik **15** (0.25 mmol) schlenk sisteminde çözücüsüz olarak 180 °C'ye ısıtıldı. Üzerine 5.0:5.5:0.12= Bileşik **15**/NBS/AIBN (mol) oranlarına göre sırasıyla NBS ve AIBN ilave edildi. 5 saat sonra 2 mL CCl₄ ilave edildi. 1 saat kaynatıldı. Bromlanmış ürün olduğu düşünülen maddeleri saflaştırmak için 1:5 etil asetat/*n*-hekzan çözücü sistemi ile kolon

kromatografisi uygulandı. İstenilen saflaştırma sağlanamadığından kolondan alınan eluatlara preparatif ince tabaka kromatografisi uygulandı.

Sarı yağımsı madde; $R_f = 0.53$ (1:5, etil asetat/*n*-hekzan); verim % 40.



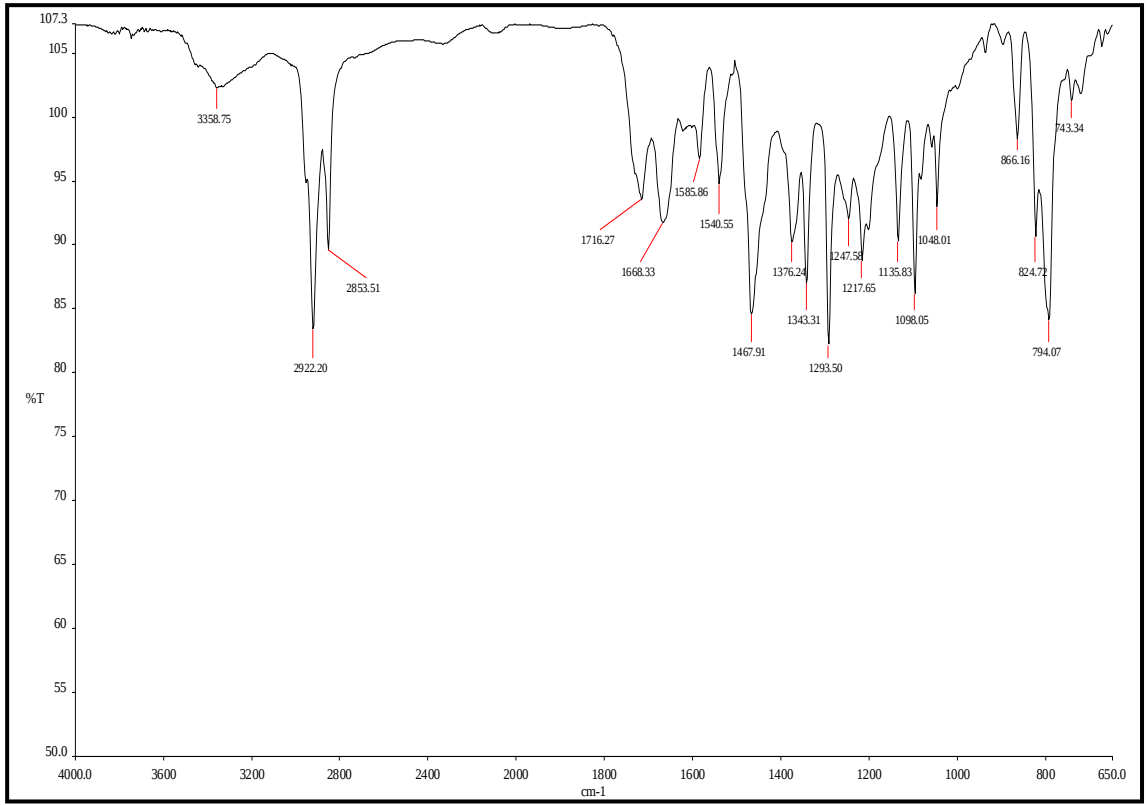
5.5.2 Bileşik 21'in Spektroskopik Analiz Verileri



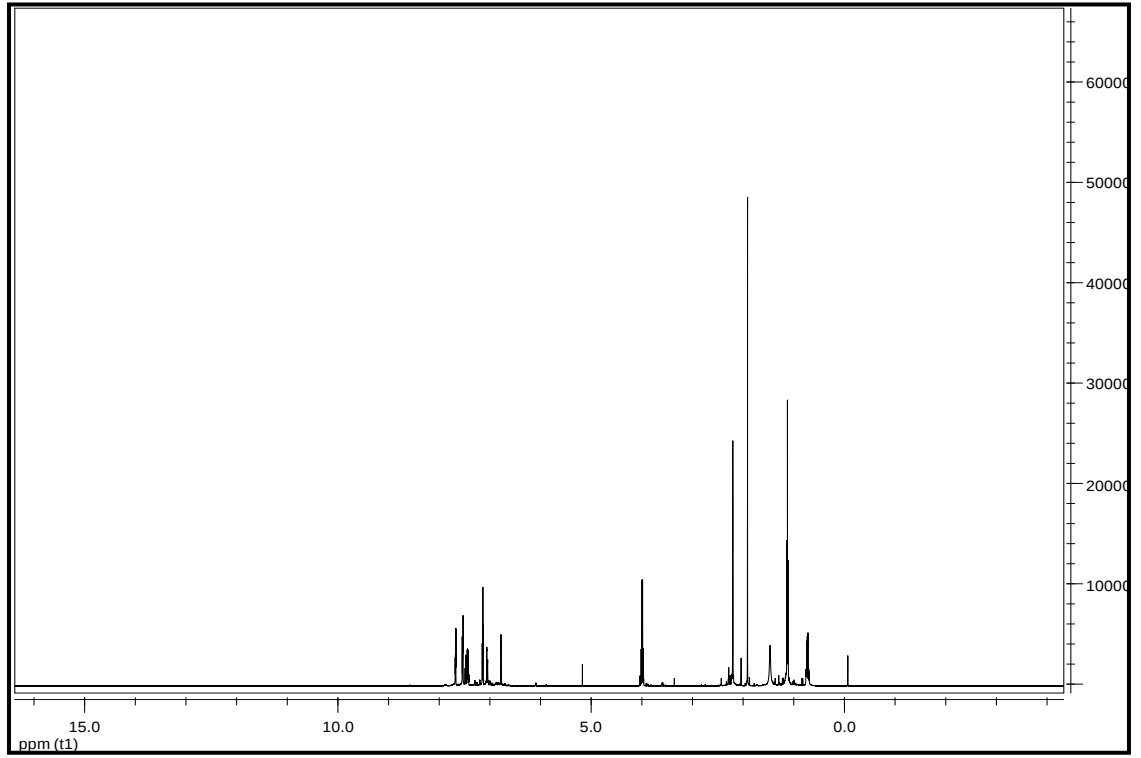
FTIR (ATR): $\nu = 3055$ (aromatik, =CH gerilimi), 2922 ve 2853 (alifatik, CH gerilimleri), 1668, 1585 ve 1546 (C=C ve C=N gerilimleri), 1467 ve 1376 (alifatik, düzlem içi CH eğilimleri, 1098 (C-N salınımı) cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 1.97$ (s, 3H, CH_3), 2.26 (s, 3H, CH_3), 6.82 (s, 1H, CH), 7.09 (dd, $J = 1.26; 8.19$ Hz, 2H, aromatik), 7.18 (d, $J = 1.89$ Hz, 1H, aromatik), 7.47-7.49 (m, 1H, aromatik), 7.57-7.59 (m, 2H, aromatik), 7.72 (dd, $J = 1.89; 3.78$ Hz, 1H, aromatik) ppm.

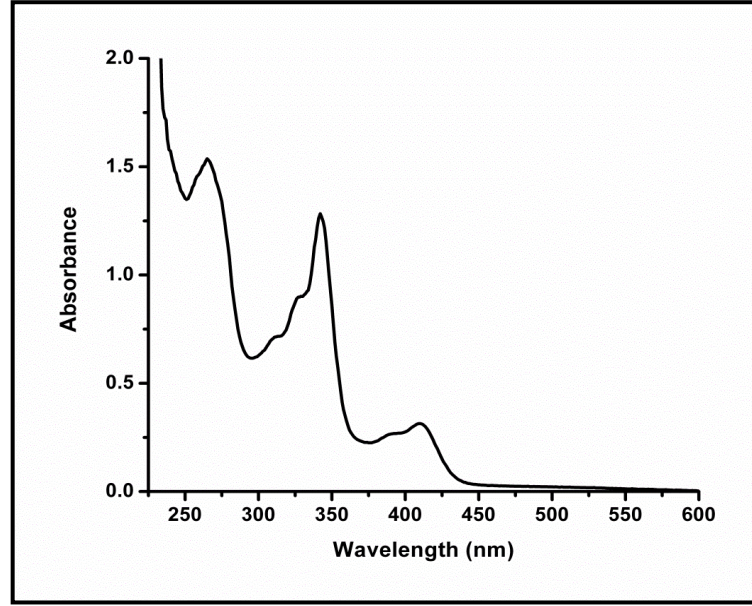
UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 410 nm ($c = 1,67 \times 10^{-4}$, $A = 0.33$, $\epsilon = 2 \times 10^3$).



Şekil 5.76 Bileşik **21**'in FTIR spektrumu (ATR)



Şekil 5.77 Bileşik **21**'in ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 5.78 Bileşik **21**'in UV spektrumu

BİLEŞİKLERİN KUMAŞLARA UYGULANMASI VE TEST SONUÇLARI

Sentezlenen Bileşik **1**, **2** ve **20** uygun kumaşlara uygulanmış ve teste gönderilmiştir.

6.1 Uygulama Yapılmamış Kumaş

İşletmede 10 m İSKO 68580 kumaşı dokutuldu ve baskıya hazır aşamada numune alınıp teste yollandı; işlem görmemiş kumaş UPF= 27 tespit edildi (INTERTEK Rapor Numune Kodu= B-1; INTERTEK Rapor No= TURT150039645; İSKO Rapor No= 2015-B1231).

TURT150039645 B1

<u>Number of Specimen</u>	<u>UVA TRANSMITTANCE (315-400 nm) (%)</u>	<u>UVB TRANSMITTANCE (280-315 nm)</u>	<u>ULTRAVIOLET PROTECTION FACTOR (UPF)</u>	<u>UVA BLOCKING (%)</u>	<u>UVB BLOCKING (%)</u>
1	6.1	2.3	28.6	93.9	97.7
2	5.2	1.6	39.7	94.8	98.4
3	4.9	1.8	36.4	95.1	98.2
4	6.7	2.5	27.3	93.3	97.5
5	4.8	1.8	38.2	95.2	98.2
6	6.2	2.1	30.0	93.8	97.9
AVERAGE	5.65	2.02	33.37	94.35	97.98
STANDARD DEVIATION	0.79	0.34	5.36	0.79	0.34

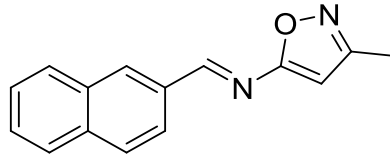
ULTRAVIOLET PROTECTION VALUE for LABEL (According to ASTM D 6603- Unprepared Specimen): 27

Şekil 6.1 Uygulama yapılmamış kumaşın UPF Testi



Şekil 6.2 Uygulama yapılmamış kumaşın gün ışığında görünümü

6.2 Bileşik 1



3.67 g Bileşik 1, 50 mL DMSO'da çözüldü. Bu çözelti yapılan denemeler sonucunda uygun görülen İSKO reçeteli 50 g baskı patına karıştırılarak, kumaşa uygulandı. Son olarak kaplanmış kumaşa 130°C'de fırında 3 dakika fixe işlemi yapıldı.

Kaplamalı kumaşın; (INTERTEK Rapor Numune Kodu=2S, Intertek Rapor No= TURT150057342) UPF değerinin 40+ (excellent)'a yükseldiği gözlenmiştir.

Kaplamalı kumaş antibakteriyal aktivite göstermiştir.

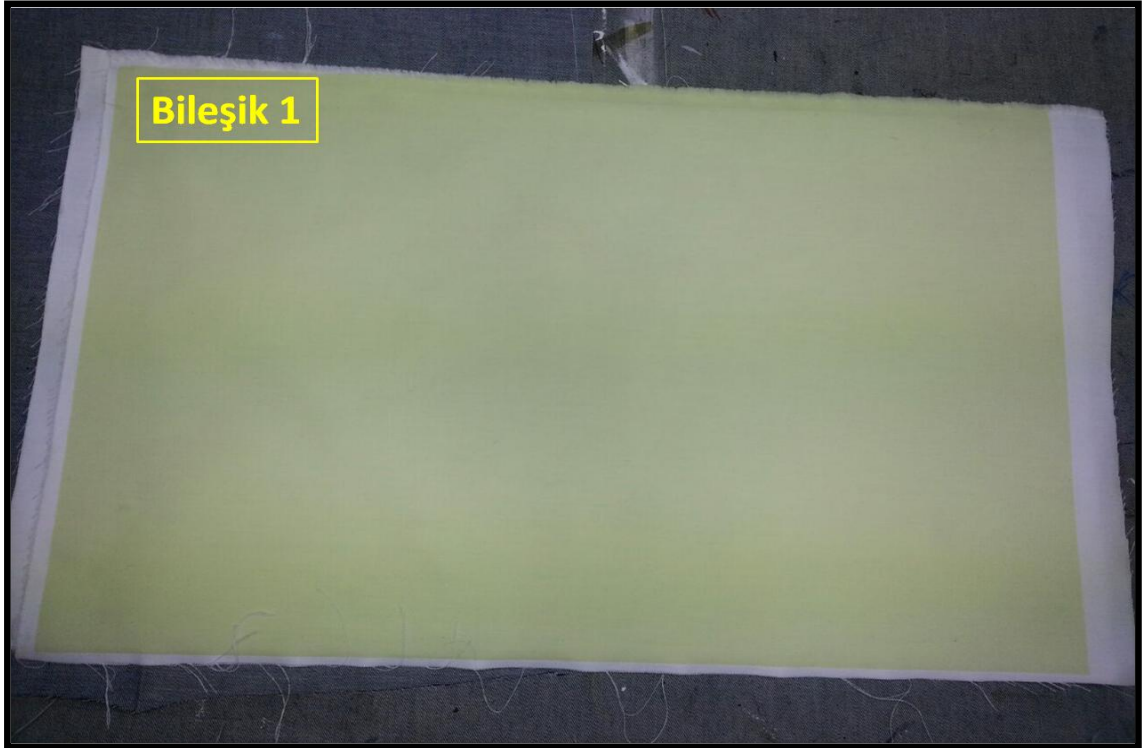
Kaplamalı kumaşlarda kabul gören pH 4.5-7 arasındaki değerlerdir. Bileşik 1 için pH 6.11 olarak saptanmıştır.

TURT150057342 2S					
<u>Number of Specimen</u>	<u>UVA TRANSMITTANCE (315-400 nm) (%)</u>	<u>UVB TRANSMITTANCE (280-315 nm) (%)</u>	<u>ULTRAVIOLET PROTECTION FACTOR (UPF)</u>	<u>UVA BLOCKING (%)</u>	<u>UVB BLOCKING (%)</u>
1	0.1	0	1504.7	99.9	100.0
2	0.1	0.1	1310.7	99.9	99.9
3	0.5	0	1655.5	99.5	100.0
4	0.7	0	1617.9	99.3	100.0
5	0.2	0.1	2383.4	99.8	99.9
6	0	0.1	1783.0	100.0	99.9
AVERAGE	0.27	0.05	1709.2	99.73	99.5
STANDARD DEVIATION	0.27	0.05	366.56	0.27	0.05
Excellent UV-protection category to UPF Value 40 or greater.					

Şekil 6.3 Bileşik 1 Uygulanmış kumaşın UPF testi

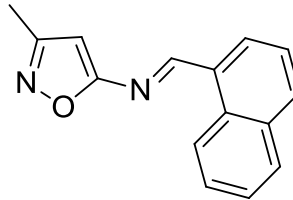
ANTİBAKTERİYAL AKTİVİTE: AATCC 147:2011 (Tekstil Numunelerinde Antibakteriyel Aktivitenin Değerlendirilmesi: Paralel Çizgi Metodu)	
SONUÇ	
<u>İnhibisyon Alanı (mm) ⁽¹⁾</u>	<u>Mikroorganizma Üremesi ⁽²⁾</u>
0	(-)
(-) İşlem görmüş numunenin direkt altında bakteri kolonilerinin üremediği gözlenmiştir. Numune çevresinde inhibisyon alanı oluşmamıştır. (ETKİLİ)	
<u>Açıklama:</u>	
⁽¹⁾ Test numunesinin çevresindeki inhibisyon alanı genişliği (mm) (bakterinin üremediği temiz alan)	
⁽²⁾ (-) Numune altında mikroorganizma ürediği gözlenmemiştir.	
Mikroorganizma	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 (Gram(+))
Numune Ebatı	25x50 mm
İnkübasyon Sıcaklığı	37°C±2°C
İnkübasyon Zamanı	18-24 saat
Yıkama Sayısı	-
Yıkama Metodu	-

Şekil 6.4 Bileşik 1 Uygulanmış kumaşın antibakteriyel aktivite testi



Şekil 6.5 Bileşik 1 Uygulanmış kumaşın gün ışığında görünümü

6.3 Bileşik 2



1.0 g Bileşik 2, 50 mL DMSO'da çözüldü. Bu çözelti yapılan denemeler sonucunda uygun görülen İSKO reçeteli 50 g baskı patına karıştırılarak, kumaşa uygulandı. Son olarak kaplanmış kumaşa 130°C'de fırında 3 dakika fixe işlemi yapıldı.

Kaplamalı kumaşın; (INTERTEK Rapor Numune Kodu=9S, Intertek Rapor No= TURT150076000) UPF değerinin 40+ (excellent)'a yükseldiği gözlenmiştir.

Kaplamalı kumaş antibakteriyal aktivite göstermiştir.

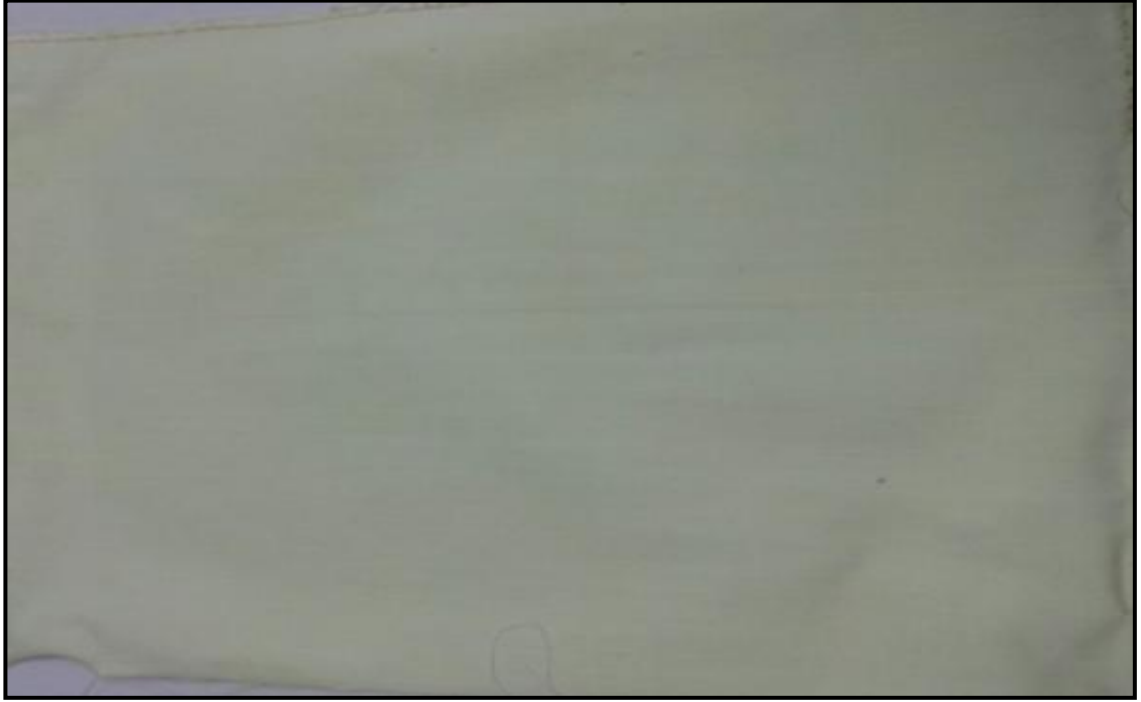
Kaplamalı kumaşlarda kabul gören pH 4.5-7 arasındaki değerlerdir. Bileşik 2 için pH 6.36 olarak saptanmıştır.

DRY					
Number of Specimen	UVA TRANSMITTANCE (315-400 nm)	UVB TRANSMITTANCE (280- 315 nm)	ULTRAVIOLET PROTECTION FACTOR (UPF)	UVA blocking (%)	UVB blocking (%)
1	2.8	0.1	196.8	97.2	99.9
2	3.4	0.1	254.3	96.6	99.9
3	2.8	0.2	195.9	97.2	99.8
4	2.3	0.2	232.7	97.7	99.8
5	2.5	0.1	228.7	97.5	99.9
6	2.5	0.2	232.7	97.5	99.8
AVERAGE:	2.72	0.15	223.52	97.28	99.85
STANDARD DEVIATION:	0.39	0.05	22.89	0.39	0.05
* ULTRAVIOLET PROTECTION FACTOR FOR LABEL		+40			

Şekil 6.6 Bileşik 2 Uygulanmış kumaşın UPF testi

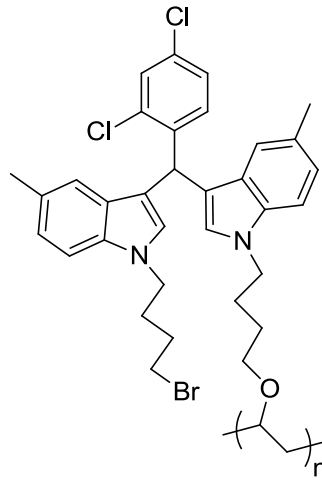
ANTİBAKTERİYAL AKTİVİTE: AATCC 147:2011 (Tekstil Numunelerinde Antibakteriyel Aktivitenin Değerlendirilmesi: Paralel Çizgi Metodu)	
SONUÇ	
İnhibisyon Alanı (mm) ⁽¹⁾	Mikroorganizma Üremesi ⁽²⁾
0	(-)
(-) İşlem görmüş numunenin direkt altında bakteri kolonilerinin üremediği gözlenmiştir. Numune çevresinde inhibisyon alanı oluşmamıştır. (ETKİLİ)	
Açıklama:	
⁽¹⁾ Test numunesinin çevresindeki inhibisyon alanı genişliği (mm) (bakterinin üremediği temiz alan)	
⁽²⁾ (-) Numune altında mikroorganizma ürediği gözlenmemiştir.	
Mikroorganizma	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 (Gram(+))
Numune Ebatı	25x50 mm
İnkübasyon Sıcaklığı	37°C±2°C
İnkübasyon Zamanı	18-24 saat
Yıkama Sayısı	-
Yıkama Metodu	-

Şekil 6.7 Bileşik 2 Uygulanmış kumaşın antibakteriyal aktivite testi



Şekil 6.8 Bileşik 2 Uygulanmış kumaşın gün ışığında görünümü

6.4 Bileşik 20



3.0 g Bileşik 2, 50 mL DMSO'da çözüldü. Bu çözelti yapılan denemeler sonucunda uygun görülen İSKO reçeteli 50 g baskı patına karıştırılarak, kumaşa uygulandı. Son olarak kaplanmış kumaşa 130°C'de fırında 3 dakika fixe işlemi yapıldı.

Kaplamalı kumaşın; (INTERTEK Rapor Numune Kodu=64, Intertek Rapor No= TURT150076000) UPF değerinin 40+ (excellent)'a yükseldiği gözlenmiştir.

Kaplamalı kumaş antibakteriyal aktivite göstermiştir.

Kaplamalı kumaşlarda kabul gören pH 4.5-7 arasındaki değerlerdir. Bileşik 1 için pH 6.45 olarak saptanmıştır.

DRY					
Number of Specimen	UVA TRANSMITTANCE (315-400 nm)	UVB TRANSMITTANCE (280- 315 nm)	ULTRAVIOLET PROTECTION FACTOR (UPF)	UVA blocking (%)	UVB blocking (%)
1	0.2	0.1	516.0	99.8	99.9
2	0.2	0.1	1929.3	99.8	99.9
3	0.2	0.1	1379.4	99.8	99.9
4	0.6	0.1	735.6	99.6	99.9
5	0.3	0.1	1868.5	99.7	99.9
6	0.3	0.1	1371.9	99.7	99.9
AVERAGE:	0.30	0.10	1300.12	99.7	99.9
STANDARD DEVIATION:	0.15	0.00	576.87	0.15	0.00
* ULTRAVIOLET PROTECTION FACTOR FOR LABEL		+40			

Şekil 6.9 Bileşik 20 Uygulanmış kumaşın UPF testi

ANTİBAKTERİYAL AKTİVİTE: AATCC 147:2011

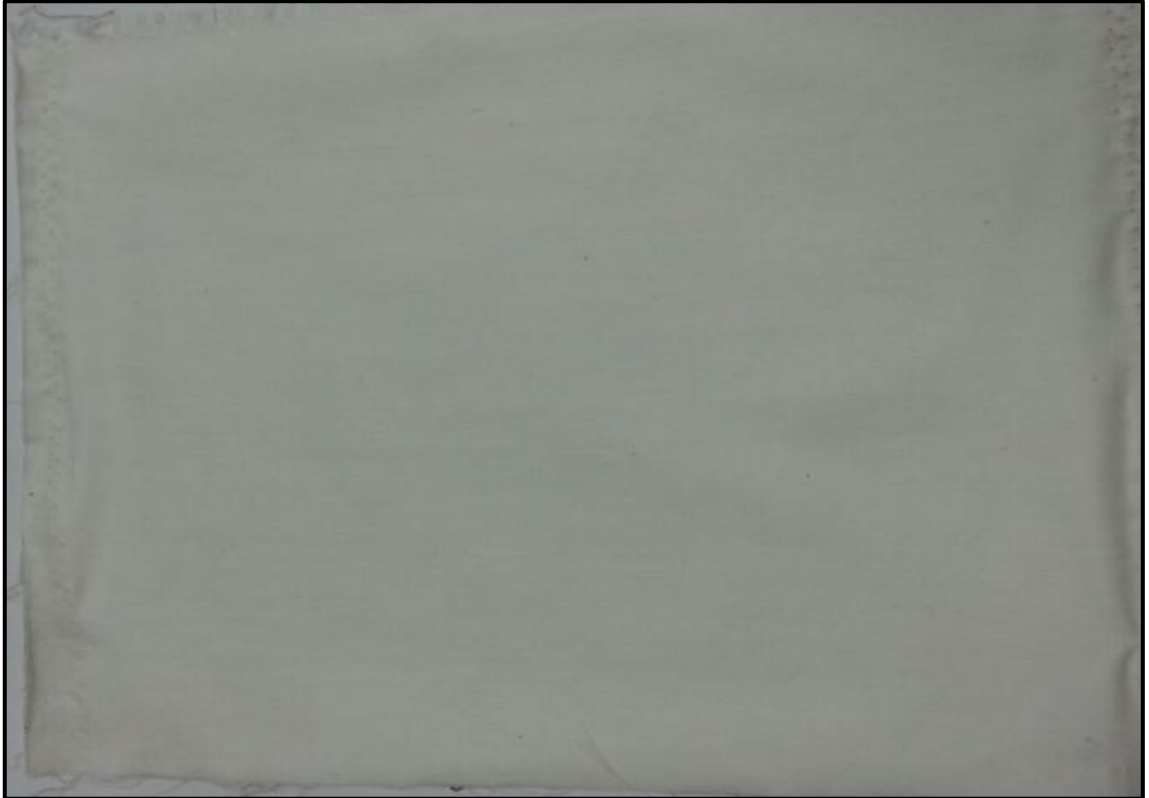
(Tekstil Numunelerinde Antibakteriyel Aktivitenin Değerlendirilmesi: Paralel Çizgi Metodu)

SONUÇ	
İnhibisyon Alanı (mm) ⁽¹⁾	Mikroorganizma Üremesi ⁽²⁾
0	(-)
(-) İşlem görmüş numunenin direkt altında bakteri kolonilerinin üremediği gözlenmiştir. Numune çevresinde inhibisyon alanı oluşmamıştır. (ETKİLİ)	

Açıklama:⁽¹⁾ Test numunesinin çevresindeki inhibisyon alanı genişliği (mm) (bakterinin üremediği temiz alan)⁽²⁾ (-) Numune altında mikroorganizma ürediği gözlenmemiştir.

Mikroorganizma	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 (Gram(+))
Numune Ebatı	25x50 mm
İnkübasyon Sıcaklığı	37°C±2°C
İnkübasyon Zamanı	18-24 saat
Yıkama Sayısı	-
Yıkama Metodu	-

Şekil 6.10 Bileşik 20 Uygulanmış kumaşın antibakteriyel aktivite testi



Şekil 6.11 Bileşik 20 Uygulanmış kumaşın gün ışığında görünümü

TARTIŞMA VE SONUÇ

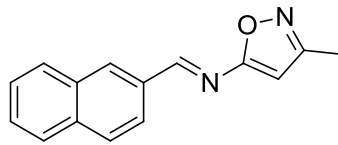
Anti-kanser özellik taşıyan, biyo-uyumlu malzemelerin tasarlanması ve sentezi günümüzde aktif bir araştırma konusudur ve gelecekte de bu alanın araştırma perspektifinin gittikçe büyüyerek gelişeceğini bugünden öngörmek zor değildir.

Tıp, biyokimya ve farmakoloji gibi alanlarda bu yönde yoğun çalışmalar yapılmakta fakat; genellikle sentezlenen malzemeler ilaç ve/veya kozmetik sektörlerinde yoğunluklu uygulama alanları bulmaktadır. Tekstil alanında güneş radyasyonundan koruyucu tekstiller ise; araştırmaları esnasında kullanmak üzere ileri teknoloji ürünü malzemelere gereksinim duyan uzay/havacılık üsleri, araştırma merkezleri v.b tarafından farklı ortam ve çevre koşullarında kullanıma yönelik araştırılıp üretilmekte ve piyasa düzeyinde ticari anlamda satışı yapılmamaktadır. Giyilebilir özellikte tekstil anlamında, güneş radyasyonuna dayanımı olan malzemelerden üretilen ürünlerin genellikle spor giysileri, dalış kıyafetleri ve mayolar gibi uygulamalarda kullanımı mevcuttur. Günlük giyilebilir tekstillerde ise ışığa karşı renk dayanımını arttırmak ve renklerde zamanla meydana gelen solmayı önlemek amacıyla fotodegradasyona uğramayan yapılarda tekstil boyaları kullanılmakta ya da dayanımlarını arttıracak bu tür yardımcı malzemeler doğrudan boyalara ya da proseslere dışarıdan ilave edilmektedir. Ancak bu tür tekstillerin güneş radyasyonuna karşı koruyucu özellikleri yetersiz ve sınırlıdır ve bu gereksinimlere tam anlamıyla cevap veren bir yayın/fikir henüz mevcut değildir. Günümüz itibarıyla hızla ilerleyen çevresel tahribat göz önüne alındığında uzun

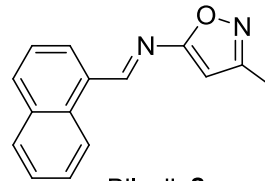
vadede güneş radyasyonundan koruyucu özellikleri daha fazla olan ve sürekli giyilebilir tekstillerin üretimine ihtiyaç vardır.

Bu amaçla planlanan tezde, farklı enerjilere sahip UV radyasyonu absorplama yeteneği olan yeni organik bileşikler sentezlenmiştir ve bunların literatürde rapor edilen benzeri malzemelerden daha yüksek performanslara, daha geniş uygulama alanına sahip, tekstillere uygulanabilir ve üretiminin ticareştirilebilir olması için gerekli araştırmalar daha sonra yapılacaktır.

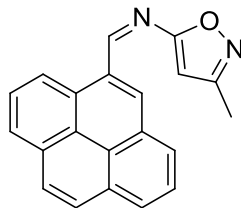
Çalışmanın birinci aşamasında; UV radyasyonunu absorblama yeteneği yüksek olabilecek şekilde aromatik halkaları içeren aldehytlerin 5-amino-3-metilizoksazol ile kondenzasyon reaksiyonundan yeni Schiff bazları (Bileşik 1, 2, 4 ve 5) sentezlenmiştir. Bu Schiff bazlarının yapıları spektroskopik çalışmalarla aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin karakteristik yapı tayini ^1H NMR spektrumlarında $\text{C}=\text{N}$ bağında karbona bağlı hidrojenin en aşağı alanda singlet olarak yer alması ile net olarak yapılmaktadır. Ayrıca ^{13}C NMR (APT) spektrumlarında yine aşağı alanda (yaklaşık 160 ppm civarında) imin karbonu gözlenmektedir.



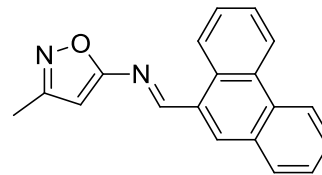
Bileşik 1



Bileşik 2



Bileşik 4



Bileşik 5

Çalışmanın ikinci aşamasında bu bileşiklerin bromlama reaksiyonları çalışılmıştır. Bu amaçla reaktif olarak NBS ve AIBN seçilmiştir. Asıl planlanan izoksazol halkasının metil grubunu bromlandırmak olup bu çalışmalarda başarı sağlanamamıştır. Bir dizi reaksiyonlar çalışılmış ancak $\text{C}=\text{N}$ hidrojeni öncelikli olmak üzere aromatik bölgede

brom içeren yeni bileşikler elde edilmiştir. NBS/AIBN yerine NBS/benzoil peroksit ile de çalışmalara devam edilmiştir.

Bu nedenle öncelikle başlangıç maddesi olan 5-amino-3-metilizoksazolun bromlanması planlanmış ve amino grubu asetillendirilerek korunmuştur. Ancak metil grubunda bromlama sağlanmasına rağmen hidroliz sırasında maddenin süblimleştiği saptanmıştır. Bunun üzerine başlangıç maddesi olarak p-toluidin seçilmiştir. Amino grubu hem asetil ve hem de BOC ile korunmuştur. Bu koruma tamamlandıktan sonra bromlama çalışmaları yapılmış ama öncelikle aromatik halkadan bromlanan ürünler yüksek verimle elde edilmiştir.

UV-radyasyonunu absorblama yeteneği yüksek olabilecek şekilde aromatik halkaları içeren aldehitlerin 5-amino-3-metilizoksazol ile kondenzasyon reaksiyonundan yeni Schiff bazlarından bileşik **1** ve **2** ayrı ayrı kumaşlara uygulanmış ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

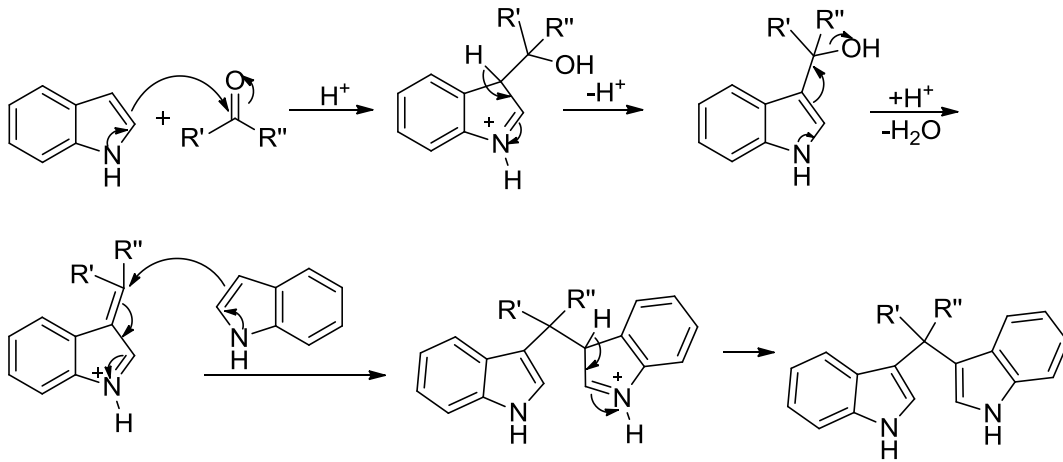
Diğer taraftan, bis(indolil)metan türevleri de ilaç kimyasında oldukça aktif rol oynayan bileşiklerdir. İlk kez turpgillerde keşfedilen bu bileşikler östrojen metabolizmasını düzenleyicidir ve insanda kanser hücrelerinin azaltılmasında faydalıdır. Son yıllarda antikanser, antimikrobiyal, antifungal, ağrı kesici, antiinflamatuvar ve kardiyovasküler özellikte umut verici biyolojik aktivitesi olan birçok bis(indolil)metan türevi sentezlenmiştir [37].

İndol türevlerinden indometasin ve tenidap' ın ateş düşürücü ve ağrıkesici özellikleriyle antiinflamatuvar aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. İndol bileşiklerinin ödem oluşumunu azalttığı kanıtlanmıştır [37].

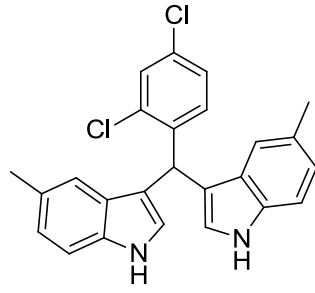
Birçok indol türevinin de antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu raporlanmıştır. Bu bileşiklerin meme kanserini önlediği ve antibakteriyel ajan olarak yararlı olduğu keşfedilmiştir. Kedmi ve çalışma arkadaşları ve Hong ve grubu, 3,3-biindolilmetanların prostat ve meme kanserinin önlenmesinde faydalı olduklarını bulmuşlardır [38].

Tüm bunlardan dolayı bis(indolil)metan bileşikleri sentetik organik kimyada ilginç hedef moleküller haline gelmiştir. UV absorpsiyonlarının kırmızıya kayması farmakolojik açıdan aktif olan bu moleküllerin tekstil üzerine de aktivasyonlarının incelenmesini ilginç hale getirmiş ve tarafımızdan incelenmiştir.

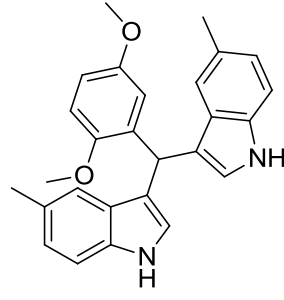
Bu amaçla, üç adet yeni bis(indolil)metan bileşiği (Bileşik **15**, **16** ve **17**) aşağıdaki mekanizma doğrultusunda yüksek verimlerle sentezlenmiştir. Aldehit olarak 2,4-diklorobenzaldehit, p-florobenzaldehit ve 2,5-dimetoksibenzaldehit kullanılmıştır.



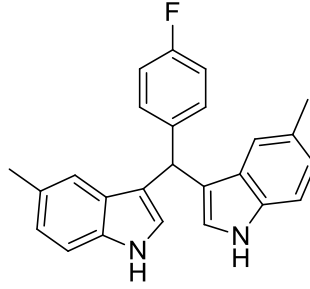
Şekil 7.1 Bis(indolil)metan bileşiklerinin sentezinin reaksiyon mekanizması



Bilesik 15

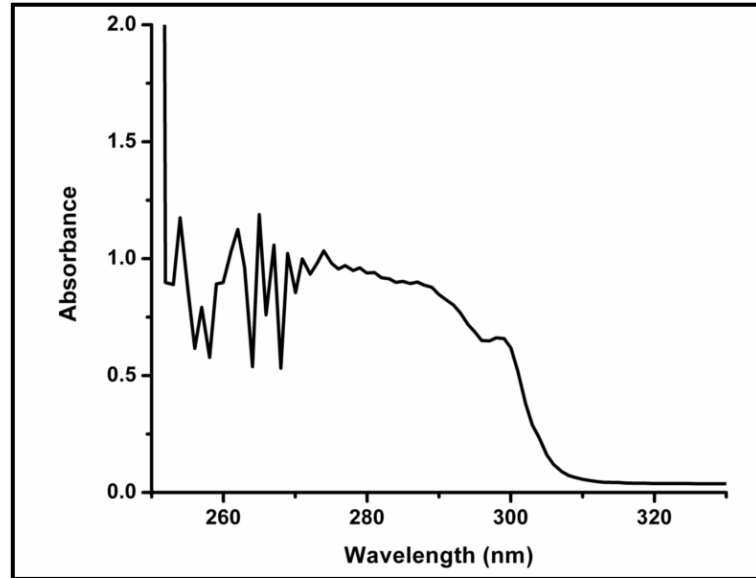


Bilesik 16

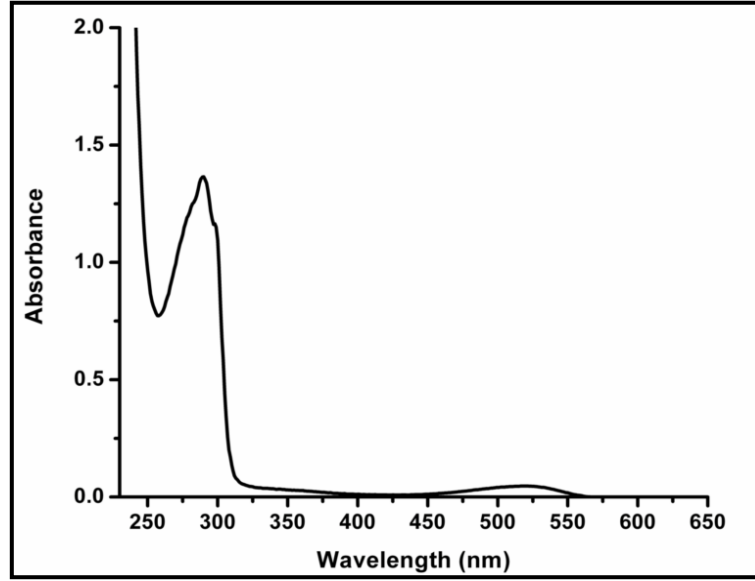


Bilesik 17

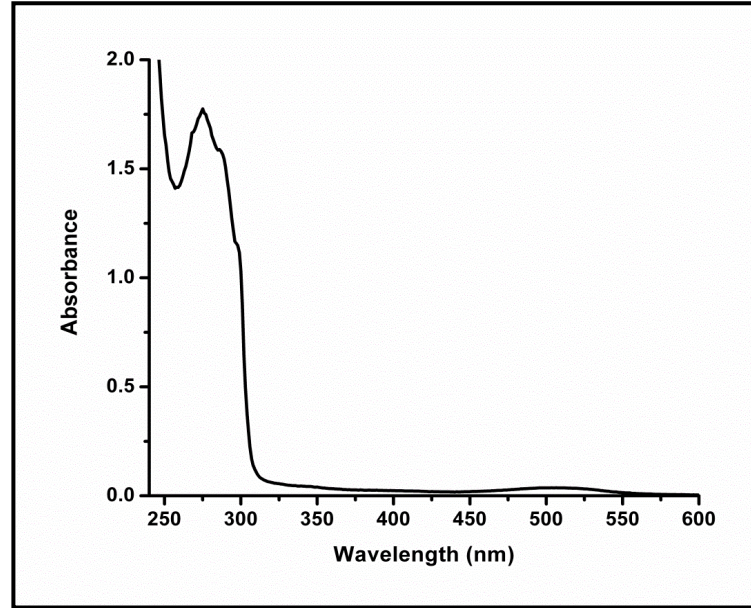
Bu bileşiklerin yapıları spektroskopik çalışmalarla aydınlatılmıştır. Infrared spektrumlarında NH gerilimi ve ^1H NMR spektrumlarında CH'a ait pikler ve aromatik protonlar beklenen kimyasal kaymalarda gözlenmektedir. Beklenildiği gibi yeni moleküllerin UV spektrumları kırmızıya kayma göstermiştir.



Şekil 7.2 Bilesik 15'in UV spektrumu



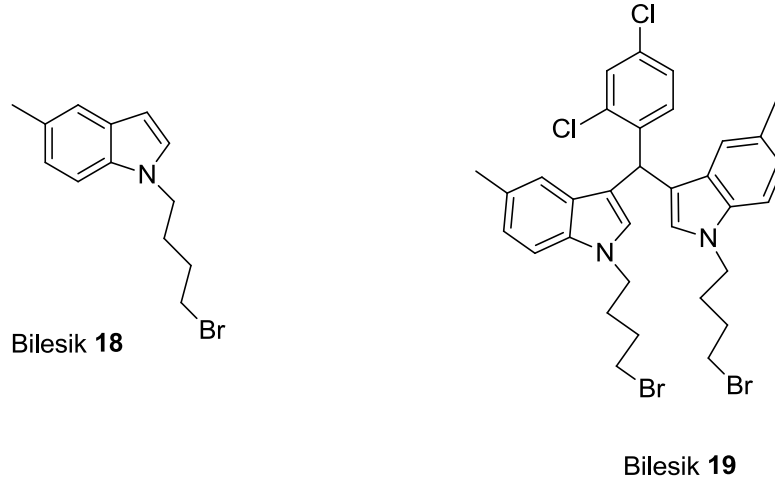
Şekil 7.3 Bileşik **16**'nın UV spektrumu



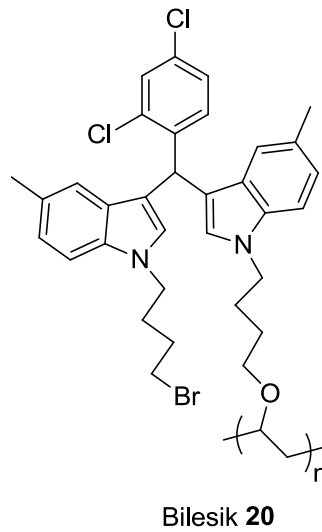
Şekil 7.4 Bileşik **17**'nin UV spektrumu

Bu bileşiklerle de bromlama çalışmalarına devam edilmiş ve bir dizi denemeler yapılmış ama metil grubu yerine öncelikle CH hidrojeni bromlanmıştır. Bu nedenle, başlangıç maddesi olan 5-metilindolün NH grubuna 1,4-dibromobütan ile uzun zincir takılmış ve Bileşik **18** elde edilmiştir. Bu bileşik de kaynaklarda bulunmamaktadır, yapısı spektroskopik çalışmalarla aydınlatılmıştır. Bileşik **18**'den bis(indolil)metan bileşiği

hazırlanmış ve bu şekilde uzun zincirde brom taşıyan yeni bileşik olan Bileşik **19** elde edilmiştir. Yapısı IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR ile doğrulanmıştır.



Çalışmanın son aşamasında bu bileşiğin PVA ile polimerleştirme reaksiyonu çalışılarak yeni bir polimer bileşik **20** elde edilmiştir. Bu polimer tekstile uygulanmış ve istenilen sonuçlar alınmıştır.



Sonuç olarak, tekstil alanında UV radyasyonunu absorblayacağı düşünülen bir dizi yeni molekül sentezlenmiştir. Ölçülen UV bantları bize bu alanda kullanılabileceklerini göstermiştir. Bu moleküllerin polimerleştirme ve kumaşa uygulama çalışmaları devam edecektir. Diğer taraftan, organik sentez açısından bir dizi yeni molekül literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Kouznetsov, V., Öcal, N., Turgut, Z., Zubkov, F., Kaban, Ş. ve Varlamov, A. V., (1998). "Allylation and Heterocycloaddition Reactions of Aldimines: Furan- and Quinolinecarboxaldehydes", *Monatshefte für Chemie*, 129: 671-77.
- [2] Öcal, N., Yolaçan, Ç., Kaban, S., Leonor, Y., Vargas, M. ve Kouznetsov, V., (2001). "Transformations of Schiff Bases Derived from the Quinoline-8-carbaldehyde. Synthesis of C-8 Substituted Quinolines", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 38:233-238.
- [3] Aydoğan, F., Öcal, N., Turgut, Z. ve Yolaçan, Ç., (2001). "Transformations of Aldimines Derived from Pyrrole-2-carbaldehyde. Synthesis of Thiazolidino-Fused Compounds", *Bulletin of Korean Chemical Society*, 22(5):476-479.
- [4] Mendez, L. V. Y., Kouznetsov, V., Poveda, J. C., Yolaçan, Ç., Öcal, N. ve Aydoğan, F., (2001). "Transformations of 4-N-Arylamino-4-(8-quinolinyl)-1-butenes and 3-aryl-2-(8-quinolinyl)-4-thiazolidinones", *Heterocyclic Communications*, 7(2): 129-134.
- [5] Öcal, N., Aydoğan, F., Yolaçan, Ç., Turgut, Z., (2003). "Synthesis of Some Furo-Thiazolidine Derivatives Starting from Aldimines", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 40:721-724.
- [6] Turgut, Z., Yolaçan, Ç., Aydoğan, F., Bağdatlı, E. ve Öcal, N., (2007). "Synthesis of New Pyrazolothiazole Derivatives from 4-Thiazolidinones", *Molecules*, 12:2151-2159.
- [7] Hojati S. F., Zeinali T., Nematdoust Z., (2013). "A Novel Method for Synthesis of Bis(indolyl)methanes Using 1,3-Dibromo-5,5-dimethylhydantoin as a Highly Efficient Catalyst Under Solvent-free Conditions ", *Bulletin of Korean Chemical Society*, 34:117.
- [8] Kane P., *Int. J. Climatol.*, (1998). "Ozone Depletion, Related UV-B changes and increased Skin Cancer Incidence" , *Int. J. Climatol.*, 18:457-472.
- [9] Hong, K. H., Liu, N., Sun, G., (2009). " UV-induced graft polymerization of acrylamide on cellulose by using immobilized benzophenone as a photo-initiator", *Eur. Polym. J.*, 45:2443.

- [10] Yue, S., Li, W. X., Tang, L., (2009). *Textile Auxiliaries*, 26:27
- [11] Skin cancer, <http://www.skincancer.org/prevention/uva-and-uvb>, 14 Aralık 2014.
- [12] Haerri, H. P. and Donze', J. J., (2001). "Application of UV absorbers for sun protective fabrics", *Melliand Textilber*, 82:E16–E19.
- [13] Morison, W. L., (2003). " Photoprotection by closing", *Dermatologic Therapy*, 16: 16–22.
- [14] Czajkowski, W., Paluszkiewicz, J., Stolarski, R., (2006). *Dyes Pigments*, 71:224.
- [15] Wang, S. Q., Kopf, A. W., Marx, J., (2001). *J. Am. Acad. Dermatol*, 44 :767.
- [16] Silvia Di'az-Cruz, M., Llorca, M., Barcelo', D., (2008). "Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment", *Organic Trends in Analytical Chemistry*, 27:10.
- [17] Oda H., (2011). "Development of UV absorbers for sun protective fabrics", *Textile Research Journal*, 81: 2139.
- [18] Akerman, J., Prikryl, J., (2008). " Application of Benzotriazole Reactive UV Absorbers to Cellulose and Determining Sun Protection of Treated Fabric Spectrophotometrically", *J. Appl. Polym. Sci.*, 108:334.
- [19] Lu, D. D., An, Q. F., Huang, L., (2005). *Knit. Ind.*, 7:51.
- [20] Tragoonwichian, S., O'Rear, E. A., Yanumet, N., (2008). "Broad Ultraviolet Protection by Copolymerization of 2-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-Hydroxyphenyl]ethyl Methacrylate and 2-Hydroxy-4-Acryloyloxybenzophenone on Cotton via Admicellar Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.* 108:4004.
- [21] Uddin, M. J., Cesano, F., Bonino, F., (2007). "Photoactive TiO₂ Films on Cellulose Fibres: Synthesis and Characterization", *J.Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 2007, 189:286-294.
- [22] Ma, W., Jiang, X., Liu, Y., Tang, B. T., Zhang, S. F., (2011). " Synthesis of a novel water-soluble polymeric UV-absorber for cotton", *Chinese Chemical Letters*, 22:1489–1491.
- [23] Wang, Q., Hauserb, P. J., (2010). "Developing a novel UV protection process for cotton based on layer-by-layer self-assembly", *Carbohydrate Polymers*, 81:491–496.
- [24] Kursun, S. ve Ozcan, G., (2010). "An investigation of UV protection of swimwear fabrics", *Textile Res J*; 80(17):1811–1818.
- [25] Srinivasan Mand Gatewood B., (2000). "Relationship of dye characteristics to UV protection provided by cotton fabric", *Textile Chem Color Am. Dyest Rep.*; 32(4):36–43.
- [26] Allen, N. S. ve Mckellar, J. F., (1980). "Photochemistry of dyed and pigmented polymers", *Applied Science Publishers*; London.

- [27] Das B. R., (2010). UV Radiation Protective Clothing", The Open Textile Journal, 3:14-21.
- [28] Saravanan , D., (2007). "UV Protection Textile Materials", Autex Research Journal,7:1.
- [29] Sandler, S. R. ve Karo, W. (1986). "Organic Functional Group Preparations", Academic Press, San Diego.
- [30] Smith, P. A. S., (1965). " The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds", W. A. Benjamin Inc., New York.
- [31] Reeves, R. L., (1966). "The Chemistry of The Carbonyl Group", Interscience Publishers, London.
- [32] Layer, R. W., (1962). Chemical Reviews, 68:489-510.
- [33] Cook, A. G. ve Fields, E. K., (1962). "Reaction of Dichlorocarbene with Imines", Journal of Organic Chemistry, 27:3686.
- [34] Sammes, P. G., (1976). Chemical Reviews, 76:113-55.
- [35] Bellassoued, M., Arous-Chtara, R. ve Gaudemar, M., (1982). "The Use of The Reformatsky Reaction for The Synthesis of β -Amino Acids", Journal of Organometallic Chemistry, 231:185-9.
- [36] Hilgetag, G. ve Martini, A., (1972). "Preparative Organic Chemistry", John Wiley and Sons, New York.
- [37] Kaishap P. P. ve Dohutia C., (2013). "Synthetic Approaches For Bis (Indolyl) Methanes", International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 4(4): 1312-1322.
- [38] Osawa, T., Namiki, M., (1983). "Structure elucidation of streptindole, a novel genotoxic metabolite isolated from intestinal bacteria", Tetrahedron Lett., 24: 4719.
- [39] Nachshon-Kedmi, M. N., Yannai, S., Haj, A., Fares, F. A., (2003). "Indole-3-carbinol and 3,3'-diindolylmethane induce apoptosis in human prostate cancer cells", Food Chem Toxicol, 41:745.
- [40] Vaghei, R. G., Veisi, H., (2010). "Poly(N,N'-dichloro-N-ethyl-benzene-1, 3-disulfonamide) and N,N,N',N' Tetrachlorobenzene-1,3-disulfonamide as Novel Catalytic Reagents for Synthesis of Bis-indolyl, Tris-indolyl, Di(bis-indolyl), Tri(bis-indolyl) and Tetra(bis-indolyl) Methanes under Solid-State, Solvent and Water Conditions", J. Braz. Chem. Soc., 21(2):193-201.
- [41] Pore, D. M., Desai, U. V. , Thopate, T. S., Wadgaonkar, P. P., (2006). "A mild, expedient, solventless synthesis of bis(indolyl)alkanes using silica sulfuric acid as a reusable catalyst", General Papers, ARKIVOC, 12:75-80.
- [42] Sonar, S. S., Sadaphal, S. A., Kategaonkar, A. H., Pokalwar, R. U., Shingate, B. B., Shingare, M. S., (2009). "Alum Catalyzed Simple and Efficient Synthesis of Bis (indolyl) methanes by Ultrasound Approach.", Bull. Korean Chem. Soc.,30(4):825.

- [43] Li, J., Sun, M., He, G., Xu, X., (2011). "Efficient and green synthesis of bis(indolyl)methanes catalyzed by ABS in aqueous media under ultrasound irradiation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 18:412–414.
- [44] Bandgar, B. P., Patil, A. V., Kamble, V. T., (2007). "Fluoroboric acid adsorbed on silica gel catalyzed synthesis of bisindolyl alkanes under mild and solvent-free conditions", *General Papers ARKIVOC*, 16:252-259.
- [45] Zahran, M., Abdin, Y., Salama, H., (2008). "Eco-friendly and efficient synthesis of bis(indolyl)methanes under microwave irradiation", *General Papers ARKIVOC*, 11:256-265.
- [46] Perrin, D. D., Armarego, W. L. F. ve Perrin, D. K., (1981). "Purification of Laboratory Chemicals", Second Edition, Pergamon Press, Oxford.
- [47] Erdik, E., Obalı, M., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E. ve Özgüner, S., (1978). *Denel Organik Kimya*, A. Ü. Fen Fakültesi Organik Kimya Araştırma Enstitüsü, Ankara.
- [48] Gibson, Christoph et al, (2009). "The pKBHX Database: Toward a Better Understanding of Hydrogen-Bond Basicity for Medicinal Chemists *Journal of Medicinal Chemistry*, 52(14):4370- 4379.
- [49] Li, T. ve Liu, H., (2007). "Study on synthesis of 2-methyl-5-(acetilamino)benzenesulfonyl chloride", 36(9):903-905.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Açelya AKER
Doğum Tarihi ve Yeri : 25/04/1989 - EDİRNE
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : akeracelya@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Ankara Üniversitesi	2012
Lise		Edirne Lisesi	2007

BİLDİRİ

1. Aker, A., Ergindemir, H. N. ve Öcal, N., (2014). “Uv-Radyasyonu Absorblama Özelliği Olan Yeni Heterohalkalı Moleküllerin Sentezi ve Uygulamaları”, UTİB Türkiye Tekstil ve Konfeksiyon Sektöründe V. Uluslararası AR-GE Proje Pazarı, 4-5 Nisan 2014, Bursa.