



**ANTRASENİN ÇOK YÖNLÜ  
İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ: TRİ- VE  
TETRASÜBSTİTÜEANTRASENLER İLE  
1,4-ANTRAKİNONLARIN SEÇİCİ VE ETKİN  
YÖNTEMLERLE SENTEZİ**

**Kıymet BERKİL AKAR**

**Doktora Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Prof. Dr. Osman ÇAKMAK**

**2010**

**Her hakkı saklıdır**

T.C.  
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ANTRASENİN ÇOK YÖNLÜ İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ: TRİ- VE  
TETRASÜBSTİTÜE ANTRASENLER İLE 1,4-ANTRAKİNONLARIN  
SEÇİCİ VE ETKİN YÖNTEMLERLE SENTEZİ

Kıymet BERKİL AKAR

TOKAT

2010

Her hakkı saklıdır

**Bu tez çalışması Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından (Proje No: 2009/09) desteklenmiştir.**

Prof. Dr. Osman ÇAKMAK danışmanlığında, Kıymet BERKİL AKAR tarafından hazırlanan bu çalışma 20/05/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yunus BEKDEMİR

İmza : 

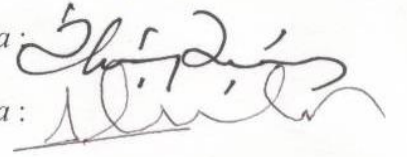
Üye : Prof. Dr. Osman ÇAKMAK

İmza : 

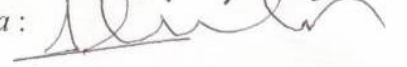
Üye : Prof. Dr. Mustafa CEYLAN

İmza : 

Üye : Doç. Dr. İbrahim DEMİRTAŞ

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Ramazan ERENLER

İmza : 

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

28/05/2010



Prof. Dr. Metin YILDIRIM

**Enstitü Müdürü**

## **TEZ BEYANI**

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Kıymet BERKİL AKAR

## ÖZET

Doktora Tezi

### ANTRASENİN ÇOK YÖNLÜ İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ: TRI- VE TETRASÜBSTİTÜE ANTRASENLER İLE 1,4-ANTRAKİNONLARIN SEÇİCİ VE ETKİN YÖNTEMLERLE SENTEZİ

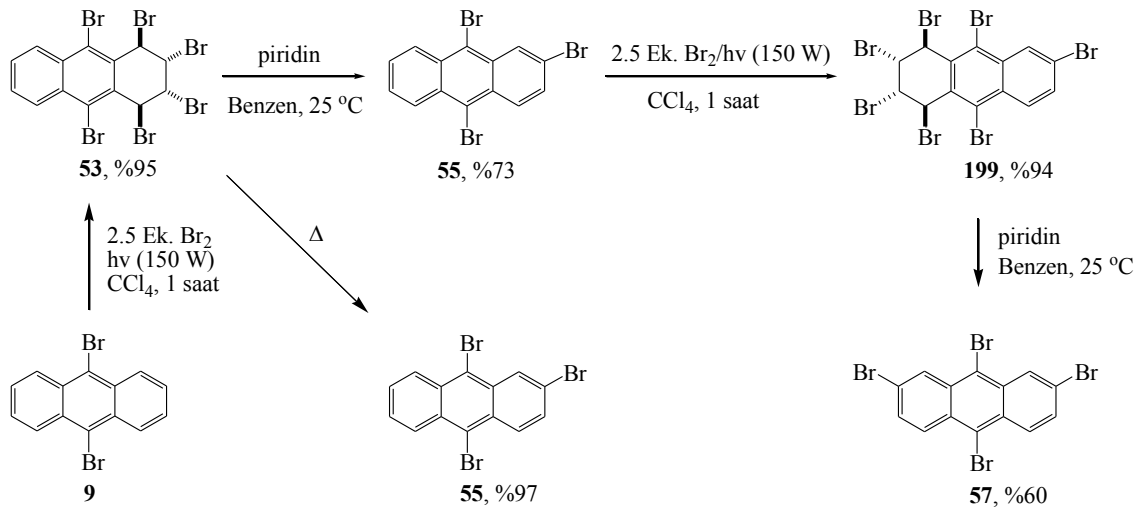
Kıymet BERKİL AKAR

Gaziosmanpaşa Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Osman ÇAKMAK

Bu çalışmada, antrasen'in **1** her üç halkasına brom süstitüentleri takılarak, molekülün çok yönlü işlevsel hale getirilmesi sağlanmıştır. Tri- ve tetrasüstitüeantrasen türevleri için etkili ve seçici sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Birçok denemeler yapılarak, hekzabromantrasen'in **53** tek ürün halinde stereospesifik sentezi gerçekleştirilmiştir. Hekzabromür **53**, gümüş destekli nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları ile 1,4-konumlarında 1,4-disüstitü-tetrahidroantrasen türevlerine dönüştürülmüştür. Oluşan ürünlerin aromatlştırılması ile antrasenin bromo, hidroksi ve metoksi türevleri elde edilmiştir. Gümüş destekli hidroliz ürünlerinin (1,4-dihidroksi türevleri) PCC yükseltgenmesi ile bromsüstitü- 1,4-antrakınonlar için yeni bir metot geliştirilmiştir.

9,10-Dibromantrasen'in (**9**) brom ( $\text{Br}_2$ , 2.5 Ek.) ile  $\text{CCl}_4$  içerisinde fotobromlama reaksiyonu tek ürün halinde *trans,cis,trans*-1,2,3,4,9,10-hekzabromantrasen **53** bileşğini verdi (%95). Hekzabromantrasen'in **53** piridinle tribromantrasen'e **55** dönüşüm reaksiyonu yeniden incelendi ve reaksiyon şartları optimize edildi. Hekzabromantrasen'in **53** termoliz reaksiyonu tam bir dönüşümle (%97) tribromantrasen'i **55** oluşturdu. Tribromantrasen'in **55** moleküler brom (2.5 Ek.) ile fotobromlanması sonucunda seçici olarak heptabromür **199** tek ürün halinde oluştu (%94). Heptrabromür **199** piridin ile etkileştirildi. Tetrabromantrasen **57** %60 verimle elde edildi.

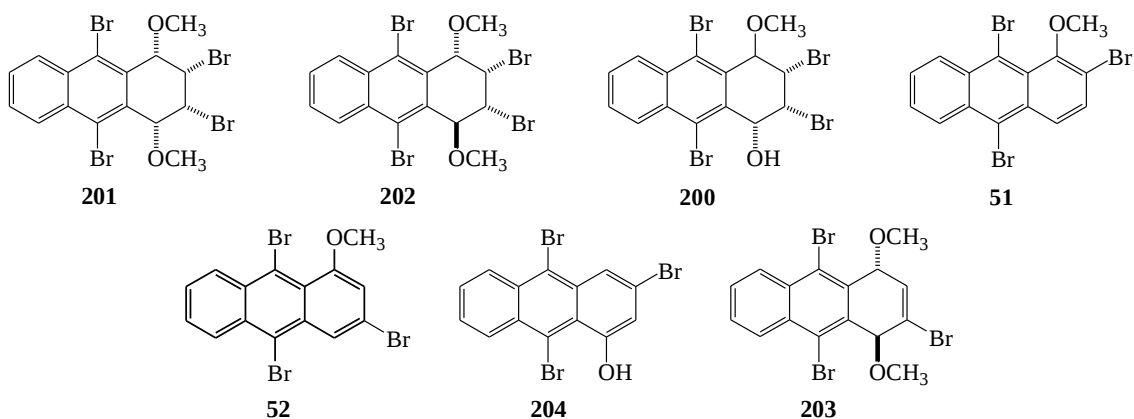


Hekzabromür **45** çözücü içerisinde ve oda sıcaklığında ışığa maruz bırakıldığında konfigürasyon izomerleşmesi meydana gelmektedir. Çeşitli şartlarda denemeler yapılarak denge mekanizması açıklandı.

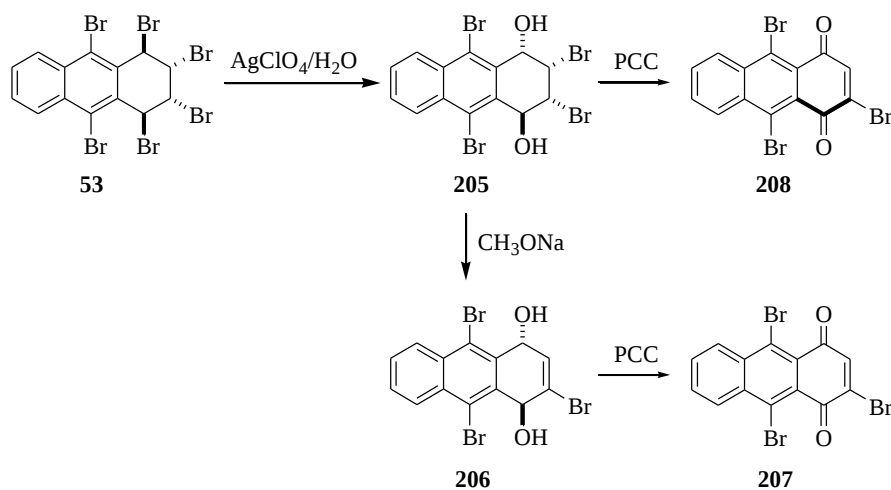
Hekzabromür'ün **53** gümüş destekli hidroliz ve metanoliz reaksiyonları farklı ortam ve şartlarda incelendi. Gümüş sülfat (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kullanılarak gerçekleştirilen metanoliz reaksiyonu oda sıcaklığında 2 gün sonunda **200**, **201** ve **202** bileşiklerini sırasıyla 54:14:32 oranlarında oluşturdu. Reaksiyon süresi 10 güne uzatıldığında ayrıca aromatlama ürünü **51** bileşiği de gözlenmektedir. Ürünler (**200**, **201**, **202** ve **51**) kolon kromatografisi yardımıyla sırasıyla %35, %11, %18 ve %15 verimlerle ayrıldı.

Hekzabromürün gümüş perklorat ile gerçekleştirilen metanoliz reaksiyonlarında **201** ve **202** bileşikleri elde edildi (sırasıyla 30:51 oranlarında). Elde edilen dimetoksitlerin (**201** ve **202**) CH<sub>3</sub>ONa ile ayrılma tepkimeleri aynı ürünleri (**51** ve **52**) farklı oranlarda oluşturdu. Dimetoksiantrasen **201**, aromatlama ürünleri **51** ve **52**'yi sırasıyla 64:36 oranlarında verirken, dimetoksit **202** bileşiği aynı ürünleri 45:55 oranlarında oluşturmaktadır. **200** Bileşiğinin, CH<sub>3</sub>ONa ile etkileşimi, **51** ve **204** bileşiklerini (sırasıyla 67:33 oranlarında) vermektedir.

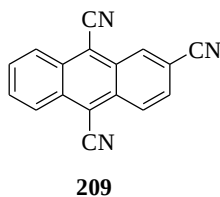
Dimetoksiantrasen'in **202** bir ekivalent CH<sub>3</sub>ONa ile tepkimesinde %70 dönüşüm gözlemlendi. Reaksiyonda, bir mol HBr ayrılma ürününün (**203**) yanısıra aromatlama ürünleri de (**51** ve **52**) oluştu. **203**, **51** ve **52** Ürünleri için <sup>1</sup>H-NMR ile belirlenen oran sırasıyla 30:41:1:9 olarak belirlendi. Böylece **51** ve **52** ürünlerinin **203** ürünü üzerinden oluştuğu anlaşıldı.



Hekzabromür'ün **53**  $\text{AgClO}_4$  ile gerçekleştirilen hidrolizi, dihidroksit'i **205**, (%80) tek ürün halinde oluşturdu. Dihidroksit'in **205**  $\text{CH}_3\text{ONa}$  bazı ile muamelesi seçici olarak 2,9,10-tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol (**206**) (%56) bileşiğini verdi. **205** ve **206** Bileşikleri ayrı ayrı PCC ile reaksiyona sokuldu. **206** Bileşiğinin yükseltgenme reaksiyonu tam bir dönüşümle **207** (%90) bileşiğini oluşturdu. **205** Bileşiği ise, beklenen ürün yerine **208** (%74) bileşiğine dönüştü. **207** ve **208** Ürünleri aynı yapısal formüle sahip olmasına rağmen, **208**'de karbonilli kısmın bükülme göstererek, düzlemsellikten saptığı; bu yüzden oluşan ürünün farklı bir konformasyon izomeri yapısı sergilediği kanaatine varıldı.



Değişik denemeler yapılarak 2,9,10-Tribromantrasen'in (**55**) siyanür türevine dönüşme şartları belirlendi. Tribromür DMF içerisinde 6 ekivalent  $\text{CuCN}$  ile reaksiyona tabi tutuldu. 7 Saat süren reaksiyon sonucunda 2,9,10-trisiyanoantrasen (**209**) tek ürün olarak %75 verimle elde edildi.



Dibromantrasen'in **9** ve tetrabromantrasen'in **57** metoksi türevlerine dönüştürülmesi için çeşitli denemeler yapıldı. DMF ortamında CuI katalizörlüğünde CH<sub>3</sub>ONa ile nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonları ürün karışımlarını verdi. Dibromantrasen **9** ve CH<sub>3</sub>ONa'nın reaksiyonu ile elde edilen ürün karışımından dimetoksiantrasen **170** %29 verimle izole edilebildi.

Tribromür **55**, önce *n*-BuLi, arkasından S<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ile etkileştirildi. Reaksiyon sonucunda bir ürün karışımı elde edildi. 2-Bromo-9,10-bis(metiltiyo)antrasen (**211**) kolon kromatografisi ile %14 verimle izole edildi.

Gerek metoksi türevlerine ve gerekse sülfür türevlerine dönüşümlerde antrasen için parametlerin (çözücü, sıcaklık, süre, çözücü cinsi, vd.) değiştirilerek geniş bir çalışma yapılması gerektirdiğini ortaya koydu. Bu çalışmalar ileride planlanan çalışmalar için öncü bir çalışma niteliği taşımaktadır.

## **2010, 205 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** Antrasen, Antrakinon, Bromlama, Bromoantrasen, Metoksiantrasen, Hidroksiantrasen, Epoksiantrasen, Siyanoantrasen, Hidroliz, Metanoliz, Aromatlaştırma, Metal-halojen Değişimi

## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

### MULTI-FUNCTIONALIZATION OF ANTHRACENE: SYNTHESIS OF TRI- AND TETRASUBSTITUEANTHRACENES AND 1,4-ANTHRAQUINONES WITH SELECTIVE AND EFFICIENT METHODS

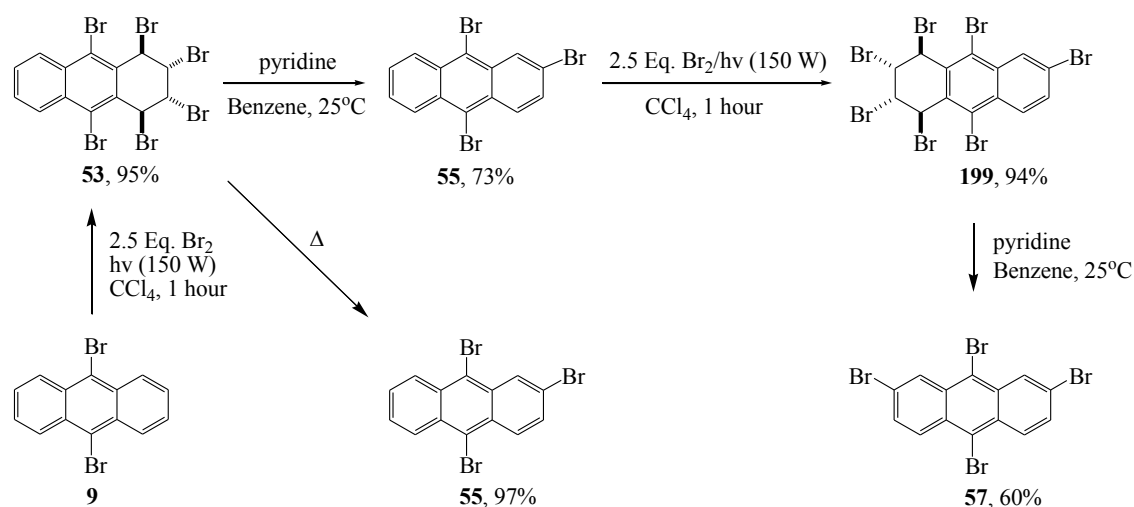
Kıymet BERKİL AKAR

Gaziosmanpaşa University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Osman ÇAKMAK

In this study, multi-functionality of anthracene (**1**) in the three benzene rings molecule with bromine substituent was succeeded. An effective and selective synthetic strategy was developed for tri- and tetrasubstituted anthracene derivatives. First, a stereospecific synthesis procedure for hexabromide **53** for a single product was developed. Silver induced nucleophilic substitution reactions of hexabromide **53** were realized with silver salts and 1,4-dihydroxy and dimethoxy derivatives of anthracenes were obtained. Then the tetrahydroanthracenes were aromatized using  $\text{CH}_3\text{ONa}$ .

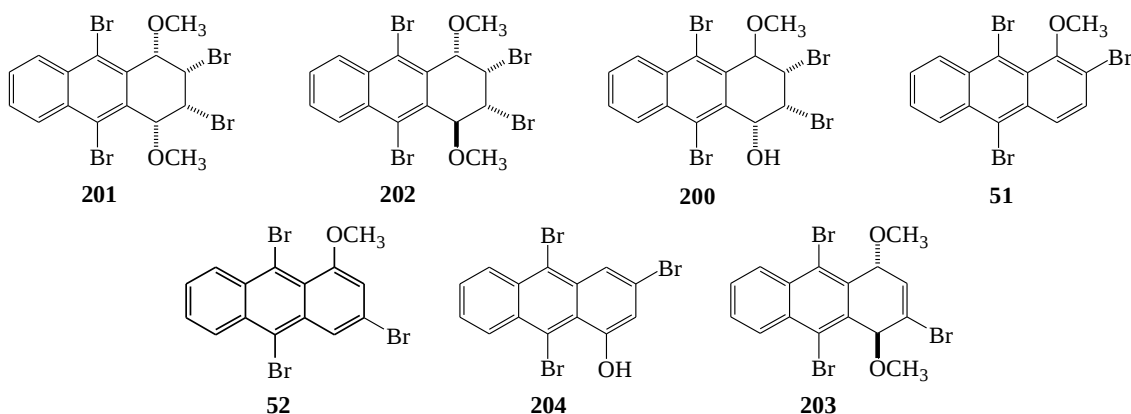
Photobromination reaction of 9,10-dibromoanthracene (**9**) in  $\text{CCl}_4$  with molecular bromine ( $\text{Br}_2$ , 2.5 Eq) yielded to *trans,cis,trans*-1,2,3,4,9,10-hexabromoanthracene (**53**) as the sole product (95%). The treatment of hexabromoanthracene **53** with pyridine was re-examined and the reaction conditions were optimized. The thermolysis reaction of hexabromoanthracene **53** yielded tribromoanthracene **55** by an excellent conversion rate (97%). Photobromination of tribromoanthracene carried out with a projector lamp in existence of molecular bromine yielded to heptabromide **199** as a selective sole product of 94%. Heptabromide **199** was treated with pyridine, and yielded to tetrabromoanthracene **57** of 60%.



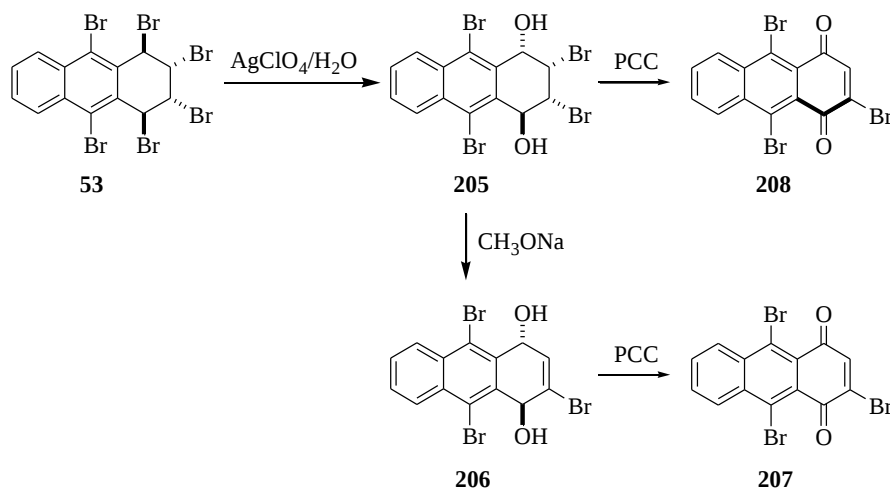
When hexabromide **45** is subjected to light at room temperature in solvent ( $\text{CDCl}_3$ ), a configurational isomerisation occurs. The mechanism of equilibrium was explained by conducting several experiments.

Silver-induced methanolysis and hydrolysis reactions of hexabromide **53** handled with silver sulphate ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) to gate the mixture of **200**, **201** and **202** compounds in respective ratios of 54:14:32 at room temperature for 2 days. Aromatization product **51** was also observed when the reaction period was prolonged to 10 days. Using flash column chromatography, products of **200**, **201**, **202** and **51** were isolated in yields of 35%, 11%, 18% and 15%, respectively. When  $\text{AgClO}_4$  is used for methanolysis, the reaction gets more efficient and selective. By the used method the compounds **201** and **202** were synthesized (product ratios: 30:51 respectively).

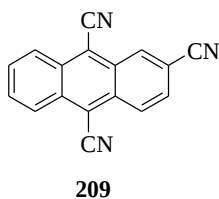
Aromatization of dimethoxides (**201** and **202**) with  $\text{CH}_3\text{ONa}$  yielded to the same products, but in different ratios. Dimethoxide **201** yielded **51** and **52** products in ratios of 64:36 respectively, Dimethoxide **202** also got the same products, but in ratios of 45:55 respectively. Aromatization of compound **200** with  $\text{CH}_3\text{ONa}$  resulted with **51** and **204** (in ratio of 67:33 respectively). In order to understand the reaction mechanism of the origin of selectivity, dimethoxide **202** was treated with one equivalent  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . After the reaction, a mixture consisting of **203** was obtained, which is one mole of  $\text{HBr}$  elimination product besides **51** and **52** (ratio: 41:1:9 respectively; conversion: 70%); It is clear therefore, that the compounds **51** and **52** are derived from **203**.



Hydrolysis of hexabromide **53** interacting with  $\text{AgClO}_4$  was formed dihydroxide **205** (80%) as a sole product. The treatment of dihydroxide **205** with  $\text{CH}_3\text{ONa}$  was selectively yielded to 2,9,10-tribromo-1,4-dihydroxyanthracene-1,4-diole (**206**) (56%). Both of the compounds, **205** and **206**, were treated with PCC in separate reactions. As a result of the oxidation, compound **206** yielded to compound **207** in an exact conversion of 90%, as compound **205** gave compound **208** as a sole product (74%). Although products **207** and **208** have the same structural formula, there are some differences in between. It was explained that compound **208** became unplanar by the twisted carbonyl part, and the molecule showed different structure of conformational isomerisation.



The most favourable reaction conditions were established for transformation of 2,9,10-tribromoanthracene (**55**) to the tricyanide **209** by several experiments carried out. The tribromide **55** was treated with 6 equivalent  $\text{CuCN}$  for 7 hours in DMF and 2,9,10-tricyanoanthracene (**209**) was reached as a sole product in 75% yield.



The experiments were repeated for several times for obtaining of methoxy derivatives of dibromoanthracene **9** and tetrabromoanthracene **57**. Copper-assisted reactions of dibromoanthracene **9** and tetrabromoanthracene **57** with CH<sub>3</sub>ONa in DMF resulted in some mixture of products. From the mixtures which came out from the reaction of dibromoanthracene **9** with CH<sub>3</sub>ONa, dimethoxyanthracene **170** was isolated in a yield of 29%.

Tribromide **55** was treated with *n*-BuLi and then S<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. After the reaction, a compound mixture was reached and 2-bromo-9-10-bis(methylthio)anthracene (**211**) was isolated in a yield of 14% from the mixture.

Our studies proved that, the transformation to both methoxy and sulphure derivatives, a good number of experiments must be conducted by changing parameters (solvent, temperature, time, etc.). The studies became a pioneer for other future work, which has been planned.

**2010, 205 pages**

**Keywords:** Anthracene, Anthraquinone, Bromination, Bromoanthracene, Methoxyanthracene, Hydroxyanthracene, Epoxyanthracene, Cyanoanthracene, Hydrolysis, Methanolysis, Aromatization, Metal-halogen Exchange

## ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma Prof. Dr. Osman ÇAKMAK yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarım esnasında her türlü desteği sağlayan ve yol gösteren, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Osman ÇAKMAK’a,

Çalışmalarım esnasında yapıcı eleştirileri ile çalışmalarına katkıda bulunan tez izleme komitesi üyeleri sayın Prof. Dr. Yunus BEKDEMİR ve Prof. Dr. Mustafa CEYLAN’a,

Laboratuar çalışmalarında destek ve yardımlarından dolayı çalışma grubu arkadaşlarım Salih ÖKTEN, Öğr. Gör. Nursel CERAN, Hakan ÇELİK ve Nuri KAPLAN’a,

Kütle spektrumlarının alımı, NMR ölçümleri ve NMR yorumlamadaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. İbrahim DEMİRTAŞ’a, yine NMR alımları için Hüseyin AKŞİT’e, X-ışını analizleri için Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR ve Doç. Dr. Ertan ŞAHİN’e,

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümü elemanlarına ve Fen Bilimleri Enstitüsü personeline,

Bu çalışmanın gerçekleşebilmesi için gerekli maddi desteği sağlayan TÜBİTAK ve Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna,

Beni yetiştiren, hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek olan annem Hanım BERKİL, babam Ebubekir BERKİL ve kardeşlerim Kemalettin BERKİL, Hatice İŞILDAKOĞLU, Nimet BERKİL ve Buket BERKİL’e,

Çalışmalarım süresince her konuda beni destekleyen sevgili eşim Mehmet AKAR’a ve gösterdiği sabır ve manevi desteğinden dolayı biricik oğlum KEREM’e,

Ayrıca bu tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen burada isimlerini sayamadığım herkese teşekkürlerimi sunarım.

Kıymet BERKİL AKAR

Mayıs 2010

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                         | <u>Sayfa</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| ÖZET .....                                                                                              | i            |
| ABSTRACT.....                                                                                           | v            |
| ÖNSÖZ .....                                                                                             | ix           |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                                       | x            |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                                                   | xiv          |
| TABLolar DİZİNİ .....                                                                                   | xviii        |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                                                                   | <b>1</b>     |
| Antrasen ve Özellikleri .....                                                                           | 1            |
| Doğal Antrasen Türevleri ve Antrakinin Boyaları.....                                                    | 4            |
| Antrakinin Türevleri .....                                                                              | 4            |
| Organik Metaller ve Antrasen.....                                                                       | 6            |
| Ari Bromürler .....                                                                                     | 9            |
| Antrasenin İşlevselleştirilmesi ve Çalışmanın Amacı .....                                               | 12           |
| <b>2. KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>                                                                          | <b>16</b>    |
| 2.1. Doğal Antrasen Türevleri .....                                                                     | 16           |
| 2.2. Malzeme Bilimi ve Materyal Kimyasında Antrasen Türevleri .....                                     | 19           |
| 2.3. Biyoaktif Antrasen Türevleri.....                                                                  | 26           |
| 2.4. Antrasen Türevlerinin Sentezleri.....                                                              | 32           |
| 2.5. Bromoantrasenlerin Sentezi.....                                                                    | 35           |
| <b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>                                                                       | <b>40</b>    |
| 3.1. MATERYAL .....                                                                                     | 40           |
| 3.1.1. Çözücüler ve Kimyasal Maddeler .....                                                             | 40           |
| Reaktifler .....                                                                                        | 40           |
| Kurutucu Maddeler.....                                                                                  | 40           |
| Kullanılan Çözücüler ve Saflaştırılması.....                                                            | 40           |
| 3.1.2. Kolon ve İnce Tabaka Kromatografisi Dolgu Maddeleri.....                                         | 42           |
| 3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....                                                                         | 42           |
| 3.2. YÖNTEM .....                                                                                       | 43           |
| 3.2.1. 9,10-Dibromantrasen'in (9) Sentezi .....                                                         | 43           |
| 3.2.2. <i>trans,cis,trans</i> -1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (53) Sentezi ..... | 44           |
| 3.2.3. Hekzabromürlerin Denge Durumlarının İncelenmesi ve Mekanizma Aydınlatma Çalışmaları.....         | 45           |
| 3.2.3.1. Hekzabromür'ün 45 Gün Işığında Konfigurasyon İzomerleşmesi.....                                | 45           |
| 3.2.3.2. Hekzabromür'ün 45 Projektör Lambasıyla Işınlanması.....                                        | 46           |

|           |                                                                                                                                            |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.4.    | 2,9,10-Tribromantrasen'in (55) Sentezi .....                                                                                               | 46        |
|           | Hekzabromür'ün 53 Piridinle Muamelesi .....                                                                                                | 46        |
|           | Hekzabromür'ün 53 Termolizi .....                                                                                                          | 47        |
| 3.2.5.    | <i>trans,cis,trans</i> -1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (199) Sentezi.....                                         | 48        |
| 3.2.6.    | <i>trans,cis,trans</i> -1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (199) Piridinle Aromatlaştırılması.....                    | 49        |
| 3.2.7.    | Hekzabromantrasen'in 53 Metoksit Türevlerine Dönüştürülmesi .....                                                                          | 51        |
| 3.2.7.1.  | Hekzabromür'ün 53 Gümüşsülfat Ortamında CH <sub>3</sub> OH ile Reaksiyonu.....                                                             | 51        |
| 3.2.7.2.  | Hekzabromür'ün 53 Gümüşperkloratlı Ortamda CH <sub>3</sub> OH ile Reaksiyonu .....                                                         | 54        |
| 3.2.8.    | Dimetoksitlerin Aromatikleştirilmesi .....                                                                                                 | 55        |
| 3.2.8.1.  | <i>cis,cis,cis</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (201) CH <sub>3</sub> ONa ile Reaksiyonu .....         | 55        |
| 3.2.8.2.  | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (202) CH <sub>3</sub> ONa ile Reaksiyonu.....        | 56        |
| 3.2.8.3.  | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (202) 1 Ek. CH <sub>3</sub> ONa ile Reaksiyonu ..... | 57        |
| 3.2.8.4.  | 2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol'ün (200) CH <sub>3</sub> ONa ile Reaksiyonu .....                            | 58        |
| 3.2.9.    | Hekzabromür'ün 53 AgClO <sub>4</sub> Destekli Hidrolizi.....                                                                               | 59        |
| 3.2.10.   | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün (205) CH <sub>3</sub> ONa ile Reaksiyonu .....            | 60        |
| 3.2.11.   | 2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün (206) PCC ile Yükseltgenmesi .....                                                         | 62        |
| 3.2.12.   | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün (205) PCC ile Yükseltgenmesi .....                        | 63        |
| 3.2.13.   | Bromoantrasenlerin Siyanür Türevlerine Dönüştürülmesi.....                                                                                 | 64        |
| 3.2.13.1. | 2,9,10-Tribromantrasen'in (55) 3.5 Ekvivalent CuCN ile Reaksiyonu.....                                                                     | 64        |
| 3.2.13.2. | 2,9,10-Tribromantrasen'in (55) 6 Ekvivalent CuCN ile Reaksiyonu.....                                                                       | 66        |
| 3.2.14.   | Bromoantrasenlerin Metoksit Türevlerine Dönüştürülmesi Çalışmaları... ..                                                                   | 67        |
| 3.2.14.1. | 9,10-Dimetoksiantrasen'in (170) Sentezi .....                                                                                              | 67        |
| 3.2.14.2. | 2,7,9,10-Tetrametoksiantrasen'in (60) Eldesi Çabaları.....                                                                                 | 68        |
| 3.2.15.   | 2,9,10-Tribromür'ün (55) Metiltiyo Türevlerinin Eldesi .....                                                                               | 69        |
| <b>4.</b> | <b>BULGULAR ve TARTIŞMA .....</b>                                                                                                          | <b>71</b> |
| 4.1.      | Bromoantrasenlerin Sentesi .....                                                                                                           | 71        |
| 4.1.1.    | <i>trans,cis,trans</i> -1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (53) Tek Ürün Halinde Etkin ve Seçici Sentezi .....          | 71        |
| 4.1.2.    | Hekzabromantrasenlerin Denge Durumunun İncelenmesi ve Mekanizma Aydınlatılması Çalışmaları .....                                           | 74        |
|           | <i>trans,trans,cis</i> -1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (45) Konfigürasyon İzomerleşmesi .....                       | 74        |
| 4.1.3.    | 2,9,10-Tribromantrasen'in (55) Sentezi .....                                                                                               | 75        |
|           | Hekzabromantrasen'in 53 Kuru Kuruya Isıtılması İle .....                                                                                   | 76        |
| 4.1.4.    | <i>trans,cis,trans</i> -1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1-2-3-4-tetrahidroantrasen'in (199) Sentezi.....                                         | 79        |
| 4.1.5.    | 2,7,9,10-Tetrabromantrasen'in (57) Sentezi.....                                                                                            | 83        |

|           |                                                                                                                                                                                                |            |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.      | Hekzabromoantrasen'in 53 Gümüş Destekli Yer Değiştirme Reaksiyonları ve İleri Dönüşümleri .....                                                                                                | 90         |
| 4.2.1.    | Metoksiantrasen Türevleri .....                                                                                                                                                                | 90         |
|           | 2 Ekivalent Gümüşsülfat ile Reaksiyon .....                                                                                                                                                    | 91         |
|           | 2 Ekivalent Gümüşperklorat ile Reaksiyon .....                                                                                                                                                 | 104        |
| 4.2.2     | Metoksiantrasenlerin Ayrılma Reaksiyonları .....                                                                                                                                               | 106        |
|           | Dimetoksit <b>201</b> ve <b>202</b> Bileşiklerinin CH <sub>3</sub> ONa ile Reaksiyonu .....                                                                                                    | 106        |
|           | 4-Metoksiantrasen-1-ol <b>200</b> Bileşiğinin CH <sub>3</sub> ONa ile Reaksiyonu .....                                                                                                         | 111        |
|           | <i>cis,cis,trans</i> -Dimetoksiantrasen'in ( <b>202</b> ) 1 Ekivalent CH <sub>3</sub> ONa ile Reaksiyonu .....                                                                                 | 113        |
| 4.3.      | Hidroksiantrasen Türevleri .....                                                                                                                                                               | 118        |
| 4.3.1.    | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün ( <b>205</b> ) Sentezi .....                                                                                  | 118        |
| 4.3.2.    | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün ( <b>205</b> ) CH <sub>3</sub> ONa ile Reaksiyonu .....                                                       | 125        |
| 4.3.3.    | 2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün ( <b>206</b> ) ve <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün ( <b>205</b> ) PCC ile Yükseltgenmesi ..... | 129        |
| 4.4.      | Antrasenbromürlerin Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyonları .....                                                                                                                             | 142        |
| 4.4.1.    | 2,9,10-Trisiyanoantrasen'in ( <b>209</b> ) Hazırlanması .....                                                                                                                                  | 142        |
| 4.4.2.    | 2,7,9,10-Tetrasiyanoantrasen'in ( <b>61</b> ) Hazırlanması .....                                                                                                                               | 147        |
| 4.5.      | Tamamlanamayan Çalışmalar .....                                                                                                                                                                | 148        |
| 4.5.1.    | 9,10-Dimetoksiantrasen'in ( <b>170</b> ) Hazırlanması .....                                                                                                                                    | 148        |
| 4.5.2.    | 2,7,9,10-Tetrabromantrasen'in ( <b>57</b> ) Metoksit Türevinin Sentez Girişimi.....                                                                                                            | 151        |
| 4.5.3.    | 2-Bromo-9,10-bis(metiltilyo)antrasen ( <b>211</b> ) Eldesi .....                                                                                                                               | 154        |
| <b>5.</b> | <b>TARTIŞMA ve SONUÇ .....</b>                                                                                                                                                                 | <b>161</b> |
|           | <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                                                                                                         | <b>177</b> |
|           | <b>EKLER .....</b>                                                                                                                                                                             | <b>186</b> |
| EK 1.     | SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN IR ve KÜTLE SPEKTRUMLARI .                                                                                                                                            | 187        |
|           | <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                                                                                                          | <b>204</b> |

## SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

| <b>Simge</b> | <b>Açıklama</b>           |
|--------------|---------------------------|
| $\Theta$     | Dihedral Açısı            |
| J            | Etkileşme Sabiti          |
| $\delta$     | Kimyasal Kayma            |
| $\theta$     | Lokal Aromatiklik İndeksi |

| <b>Kısaltmalar</b>  | <b>Açıklamalar</b>                                               |
|---------------------|------------------------------------------------------------------|
| NBS                 | N-Bromsüksinimit                                                 |
| MM2                 | Moleküler Mekanik                                                |
| İTK                 | İnce tabaka kromatografisi                                       |
| NMR                 | Nükleer Manyetik Rezonans                                        |
| IR                  | İnfrared                                                         |
| s                   | Singlet                                                          |
| d                   | Dublet                                                           |
| m                   | Multiplet                                                        |
| UV                  | Ultraviyole                                                      |
| THF                 | Tetrahidrofuran                                                  |
| mmol                | Milimol                                                          |
| mL                  | Mililitre                                                        |
| mg                  | Miligram                                                         |
| R <sub>f</sub>      | İnce tabakada maddenin hareket ettiği uzaklık (Retention Factor) |
| DNA                 | Deoksiribonükleik asit                                           |
| ppm                 | Milyonda bir (Kimyasal kayma birimi)                             |
| <sup>13</sup> C-NMR | Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi               |
| <sup>1</sup> H-NMR  | Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi                  |
| W                   | Watt                                                             |
| Hz                  | Hertz                                                            |
| PCC                 | Piridinyum kloro kromat                                          |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| Şekil        | <u>Sayfa</u>                                                                                                                                                     |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Şekil 1. 1.  | Antrakinin boyaları ve temsili renkler (Anonim, 1997)..... 5                                                                                                     |
| Şekil 2. 1.  | Moleküler materyallerin güncel ve potansiyel uygulamaları ..... 19                                                                                               |
| Şekil 2. 2.  | Difenilantrasen'in <b>116</b> nanoyapılarının TEM görüntüleri: (a) nanoşerit, (b) nanoçubuklar ..... 23                                                          |
| Şekil 4. 1.  | <i>trans,cis,trans</i> -1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (53) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 73           |
| Şekil 4. 2.  | <i>trans,cis,trans</i> -1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (53) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 73          |
| Şekil 4. 3.  | 2,9,10-Tribromantrasen'in (55) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 78                                                               |
| Şekil 4. 4.  | 2,9,10-Tribromantrasen'in (55) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 79                                                              |
| Şekil 4. 5.  | <i>trans,cis,trans</i> -1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1,2,3,4-hekzahidroantrasen'in (199) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 82        |
| Şekil 4. 6.  | <i>trans,cis,trans</i> -1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (199) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 83       |
| Şekil 4. 7.  | 2,7,9,10-Tetrabromantrasen'in (57) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 85                                                           |
| Şekil 4. 8.  | 2,7,9,10-Tetrabromantrasen'in (57) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 87                                                          |
| Şekil 4. 9.  | 2,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen'in (51) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 92                                                    |
| Şekil 4. 10. | 2,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen'in (51) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 93                                                   |
| Şekil 4. 11. | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (202) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 95  |
| Şekil 4. 12. | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (202) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 96 |
| Şekil 4. 13. | <i>cis,cis,cis</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (201) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 97    |
| Şekil 4. 14. | <i>cis,cis,cis</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (201) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) ..... 98   |
| Şekil 4. 15. | Dimetoksiantrasen'in <b>201</b> X-ray ortep diyagramı ..... 99                                                                                                   |

|              |                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4. 16. | Dimetoksiantrasen'in <b>201</b> X-ray analizi ile elde edilen üç boyutlu yapısı .<br>.....                                                                                                                                            | 100 |
| Şekil 4. 17. | 2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol'ün ( <b>200</b> )<br><sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....                                                                                    | 103 |
| Şekil 4. 18. | 2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol'ün ( <b>200</b> )<br><sup>13</sup> C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....                                                                                   | 104 |
| Şekil 4. 19. | 3,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen'in ( <b>52</b> ) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400<br>MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....                                                                                                                 | 108 |
| Şekil 4. 20. | 3,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen'in ( <b>52</b> ) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (100<br>MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....                                                                                                                | 109 |
| Şekil 4. 21. | 2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol'ün ( <b>200</b> )<br>CH <sub>3</sub> ONa ile reaksiyonundan elde edilen ham ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu<br>(400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....                  | 112 |
| Şekil 4. 22. | <b>202</b> Bileşiğinin MM2 Moleküler Mekanik programı ile elde edilen üç<br>boyutlu yapısı .....                                                                                                                                      | 114 |
| Şekil 4. 23. | 2,9,10-Tribromo-1,4-dimetoksi-1,4-dihidroantrasen'in ( <b>203</b> ) <sup>1</sup> H-NMR<br>spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....                                                                                               | 116 |
| Şekil 4. 24. | 2,9,10-Tribromo-1,4-dimetoksi-1,4-dihidroantrasen'in ( <b>203</b> ) <sup>13</sup> C-NMR<br>spektrumu (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....                                                                                              | 117 |
| Şekil 4. 25. | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün<br>( <b>205</b> ) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....                                                                    | 122 |
| Şekil 4. 26. | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün<br>( <b>205</b> ) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....                                                                   | 123 |
| Şekil 4. 27. | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün<br>( <b>205</b> ) X-ray ortep diyagramı .....                                                                                                        | 124 |
| Şekil 4. 28. | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün<br>( <b>205</b> ) X-ray analizi ile elde edilen üç boyutlu yapısı .....                                                                              | 124 |
| Şekil 4. 29. | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'de<br>( <b>205</b> ) C <sub>2</sub> 'ye bağlı brom atomunun ve H <sub>3</sub> protonunun diaksiyal konumu<br>(MM2 Moleküler Mekanik programı ile) ..... | 127 |
| Şekil 4. 30. | 2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün ( <b>206</b> ) <sup>1</sup> H-NMR<br>spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....                                                                                                    | 128 |
| Şekil 4. 31. | 2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün ( <b>206</b> ) <sup>13</sup> C-NMR<br>spektrumu (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....                                                                                                   | 129 |
| Şekil 4. 32. | 2,9,10-Tribromoantrasen-1,4-dion'un ( <b>207</b> ) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400<br>MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....                                                                                                                 | 132 |
| Şekil 4. 33. | <b>208</b> Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....                                                                                                                                                | 133 |
| Şekil 4. 34. | 2,9,10-Tribromoantrasen-1,4-dion'un ( <b>207</b> ) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (100<br>MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....                                                                                                                | 135 |

|              |                                                                                                                                                                      |     |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4. 35. | <b>208</b> Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....                                                                               | 136 |
| Şekil 4. 36. | 2,9,10-Tribromoantrasen-1,4-dion'un ( <b>207</b> ) APT spektrumu (100 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ) .....                                                                 | 137 |
| Şekil 4. 37. | <b>208</b> Bileşiğinin APT spektrumu (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....                                                                                               | 138 |
| Şekil 4. 38. | 2,9,10-Tribromoantrasen-1,4-dion'un ( <b>207</b> ) HMBC spektrumu (100 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ) .....                                                                | 139 |
| Şekil 4. 39. | <b>208</b> Bileşiğinin HMBC spektrumu (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....                                                                                               | 139 |
| Şekil 4. 40. | 2,9,10-Trisiyanoantrasen'in ( <b>209</b> ) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....                                                              | 144 |
| Şekil 4. 41. | 2,9,10-Trisiyanoantrasen'in ( <b>209</b> ) $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....                                                           | 146 |
| Şekil 4. 42. | Trisiyanoantrasen'in <b>209</b> seyreltik çözeltisinin a) UV ışığında, b) gün ışığında görünümü.....                                                                 | 147 |
| Şekil 4. 43. | 9,10-Dimetoksiantrasen'in ( <b>170</b> ) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....                                                               | 150 |
| Şekil 4. 44. | 9,10-Dimetoksiantrasen'in ( <b>170</b> ) $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....                                                            | 150 |
| Şekil 4. 45. | 9,10-dimetoksiantrasen ( <b>170</b> ) eldesinde kristal ürün ayrıldıktan sonra geride kalan sıvı kısmın $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ..... | 151 |
| Şekil 4. 46. | Tetrabromür'ün <b>57</b> $\text{CH}_3\text{ONa}$ ile reaksiyonundan elde edilen 1. fraksiyonun $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....          | 152 |
| Şekil 4. 47. | Tetrabromür'ün <b>57</b> $\text{CH}_3\text{ONa}$ ile reaksiyonundan elde edilen 2. fraksiyonun $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....          | 153 |
| Şekil 4. 48. | Tetrabromür'ün <b>57</b> $\text{CH}_3\text{ONa}$ ile reaksiyonundan elde edilen 3. fraksiyonun $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....          | 153 |
| Şekil 4. 49. | İTK incelemesinde tek nokta (spot) olarak gözlenen fraksiyonlar: a)4-8., b)12-13. ve c)20-28.....                                                                    | 154 |
| Şekil 4. 50. | 9,10-Bis(metiltiyo)antrasen'in ( <b>211</b> ) $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....                                                           | 157 |
| Şekil 4. 51. | 9,10-Bis(metiltiyo)antrasen'in ( <b>211</b> ) $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....                                                        | 158 |
| Şekil 4. 52. | 12-13. Fraksiyonların $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....                                                                                   | 159 |
| Şekil 4. 53. | 20-28. Fraksiyonların $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....                                                                                   | 160 |

## EKLER DİZİNİ

| <b>Ek</b> | <b>Sayfa</b>                                                                                                                              |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EK 1. 1.  | <i>trans,cis,trans</i> -1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (53) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 187          |
| EK 1. 2.  | 2,9,10-Tribromantrasen'in (55) IR spektrumu ..... 188                                                                                     |
| EK 1. 3.  | <i>trans,cis,trans</i> -1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (199) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 189       |
| EK 1. 4.  | 2,7,9,10-Tetrabromantrasen'in (57) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 190                                                          |
| EK 1. 5.  | 2,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen'in (51) IR spektrumu ..... 191                                                                          |
| EK 1. 6.  | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (202) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 192 |
| EK 1. 7.  | <i>cis,cis,cis</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (201) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 193   |
| EK 1. 8.  | 2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol'ün (200) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 194                      |
| EK 1. 9.  | 3,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen'in (52) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 195                                                   |
| EK 1. 10. | 2,9,10-Tribromo-1,4-dimetoksi-1,4-dihidroantrasen'in (203) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 196                                  |
| EK 1. 11. | <i>cis,cis,trans</i> -2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün (205) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 197      |
| EK 1. 12. | 2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün (206) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 198                                       |
| EK 1. 13. | 2,9,10-Tribromoantrasen-1,4-dion'un (207) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 199                                                   |
| EK 1. 14. | 208 Bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 200                                                                             |
| EK 1. 15. | 2,9,10-Trisiyanoantrasen'in (209) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu... ..... 201                                                        |
| EK 1. 16. | 9,10-Dimetoksiantrasen'in (170) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu .... ..... 202                                                        |
| EK 1. 17. | 2-Bromo-9,10-bis(metiltiyo)antrasen'in (211) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu ..... 203                                                |

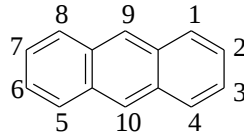
## TABLOLAR DİZİNİ

| <b>Tablo</b>                                                                                                               | <b><u>Sayfa</u></b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Tablo 1. 1. Antrasen’de (1) C-C bağlarının bağ uzunlukları, bağ dereceleri ve bağ karakterleri .....                       | 2                   |
| Tablo 1. 2. Antrasen’in (1) 1, 2, 9 ve 11 pozisyonları için hesaplanan frontier (sınır) elektron yoğunluğu değerleri ..... | 3                   |
| Tablo 1. 3. Antrasen (1) protonlarının kimyasal kayma değerleri .....                                                      | 3                   |
| Tablo 1. 4. Yeni bromlama teknikleri .....                                                                                 | 11                  |
| Tablo 2. 1. Antrasen’in (1) bromlanmasıyla gerçekleştirilen 9,10-dibromantrasen (9) sentezleri.....                        | 35                  |
| Tablo 2. 2. Literatürde 9-bromantrasen (173) sentezleri.....                                                               | 36                  |
| Tablo 3. 1. Kullanılan cihazlar, özellikleri, markaları ve bulunduğu kurum.....                                            | 42                  |
| Tablo 3. 2. 2,7,9,10-Tetrabromoantrasen’in (57) çözünürlük testi sonuçları .....                                           | 50                  |
| Tablo 4. 1. 9,10-Dibromantrasen’in (9) Br <sub>2</sub> ile reaksiyonları ile hekzabromür oluşumu.....                      | 71                  |
| Tablo 4. 2. Hekabromür’ün 45 ışınlaması.....                                                                               | 74                  |
| Tablo 4. 3. Hekzabromür 53 ve heptabromür’ün 199 kimyasal kayma değerleri.....                                             | 81                  |
| Tablo 4. 4. 2,9,10-tribromo-1-metoksiantrasen’in (51) NMR değerleri .....                                                  | 93                  |
| Tablo 4. 5. Dimetoksiantrasenlerin NMR değerleri.....                                                                      | 100                 |
| Tablo 4. 6. 200 ve 205 Bileşiklerinin NMR değerleri.....                                                                   | 102                 |
| Tablo 4. 7. 52 Bileşiğinin NMR değerleri.....                                                                              | 107                 |
| Tablo 4. 8. 207 ve 208 Bileşiklerinin kütle, elementel analiz, R <sub>f</sub> ve erime noktası değerleri .....             | 131                 |
| Tablo 4. 9. 2-Bromo-1,4-antrasendionların <sup>1</sup> H-NMR değerleri.....                                                | 133                 |
| Tablo 4. 10. 207 ve 208 Bileşiklerine ait <sup>13</sup> C-NMR değerleri .....                                              | 134                 |
| Tablo 4. 11. 2,9,10-Tribromantrasen (55) ve 2,9,10-trisiyanoantrasen (209) bileşiklerinin NMR değerleri .....              | 145                 |
| Tablo 4. 12. 9,10-Dimetoksiantrasen’in (170) erime noktası ve spektroskopik değerleri .....                                | 149                 |
| Tablo 4. 13. 9, 161, 55 ve 211 Bileşiklerine ait NMR değerleri.....                                                        | 156                 |
| Tablo 5. 1. 9,10-Dibromantrasen’in (9) polar bromlanması ile oluşan ürünler, oranları ve verimleri.....                    | 161                 |

## 1. GİRİŞ

### Antrasen ve Özellikleri

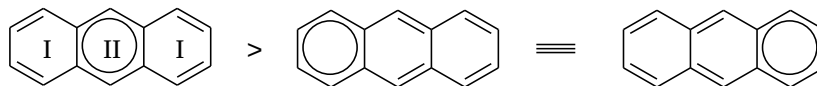
Antrasen (**1**) üç benzen halkasının birbiriyle kaynaştığı kaynaşık bir hidrokarbon halkasıdır. Renksiz bir katıdır (e.n.: 218 °C, k.n.: 355 °C) ve ultraviyole ışığında mavi floresans gösterir. Antrasen (**1**) kömür katranından fraksiyonlu destilasyon yoluyla elde edilir. Kömür katranında bulunması (%0.5 miktarında) doğal ürünlerde temel bir yapı olduğunu göstermektedir (Sharp, 1990). Çünkü aromatik yapılar termodinamik olarak daha kararlı yapıları teşkil etmektedir. Çoğu polihalkalı aromatik yapılar kömür katranından izole edilebilmektedir.



Şema 1.1. Antrasen yapısı (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>) ve antrasen'in (**1**) numaralandırılması

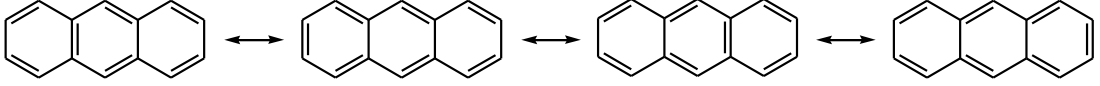
Antrasen (**1**), 9 ve 10 pozisyonlarında elektrofilik yer değiştirme reaksiyonuna uğrayan antrakınon ve türevlerinin oluşumunda aracı olarak kullanılır. Antrasen (**1**), klorlama, nitrolama ve sülfolama gösterebilir. Aynı zamanda ağaç koruyucularda, kaplama maddelerinde, haşarat ilaçlarında ve alizarin sentezinde de kullanılır (Morrison ve Boyd, 1992). Antrasen (**1**) aynı zamanda sis perdelerinin yapımında, sintilasyon (parıldama) sayaçlarında ve bir organik yarıiletken olarak kullanılmaktadır (Hawley, 1987).

Antrasende (**1**) merkezdeki halka diğer halkalardan daha aromatiktir (Şema 1.2) (Carey ve Sundberg, 1977). Antrasen (**1**) için belirlenen elektron delokalizasyonuna bağlı Lokal Aromatiklik İndeksi  $\theta$ , I halkası için 0.722 ve II halkası için ise 0.764'tür (Matta ve Hernandez-Trujillo, 2003).



Şema 1.2. Antrasen halkalarının aromatiklik sıralaması

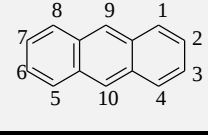
Antrasende tüm karbonlar  $sp^2$  hibritleşmesi yapmıştır ve birleşik üç halka aynı düzlemdedir. Bu nedenle antrasen'in (1) yapısı düzlemseldir. Halka ondört  $\pi$ -elektronuna sahip delokalize bir sistemdir ve aromatikdir (Huckel kuralına uyar) (Mehta ve Mehta, 2005).



Şema 1.3. Antrasen'in (1) rezonans yapıları

Antrasen'in (1) yapılan X-ray çalışmaları ve teorik hesaplamalar neticesinde bağ uzunlukları ve bağ dereceleri belirlenmiş ve özellikle  $C_1-C_2$ ,  $C_3-C_4$ ,  $C_5-C_6$  ve  $C_7-C_8$  bağlarının  $\pi$  karakteri taşıdığı tespit edilmiştir (Tablo 1.1) (Emri ve Lente, 2004; Barraza-Jimenez ve ark., 2009).

Tablo 1. 1. Antrasen'de (1) C-C bağlarının bağ uzunlukları, bağ dereceleri ve bağ karakterleri

|  | Bağ Uzunluğu (Å) |        |              |               |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------|--------------|---------------|
|                                                                                     | Deneyysel        | Teorik | Bağ Derecesi | Bağ Karakteri |
| $C_1-C_2$                                                                           | -                | 1.370  | 1.25         | $\pi$         |
| $C_1-C_{11}$                                                                        | -                | 1.430  | 1.5          | $\sigma$      |
| $C_2-C_3$                                                                           | 1.427            | 1.426  | 1.75         | $\sigma$      |
| $C_3-C_4$                                                                           | 1.362            | 1.370  | 1.25         | $\pi$         |
| $C_4-C_{12}$                                                                        | 1.431            | 1.430  | 1.5          | $\sigma$      |
| $C_5-C_6$                                                                           | 1.360            | 1.370  | 1.25         | $\pi$         |
| $C_5-C_{14}$                                                                        | 1.433            | 1.430  | 1.5          | $\sigma$      |
| $C_6-C_7$                                                                           | 1.428            | 1.426  | 1.75         | $\sigma$      |
| $C_7-C_8$                                                                           | 1.361            | 1.370  | 1.25         | $\pi$         |
| $C_8-C_{13}$                                                                        | 1.434            | 1.430  | 1.5          | $\sigma$      |
| $C_9-C_{11}$                                                                        | 1.401            | 1.401  | 1.25         | $\sigma$      |
| $C_9-C_{13}$                                                                        | -                | 1.401  | 1.24         | $\sigma$      |
| $C_{10}-C_{12}$                                                                     | 1.399            | 1.401  | 1.25         | $\sigma$      |
| $C_{10}-C_{14}$                                                                     | 1.400            | 1.401  | 1.25         | $\sigma$      |
| $C_{11}-C_{12}$                                                                     | 1.436            | 1.445  | 1.25         | $\sigma$      |
| $C_{13}-C_{14}$                                                                     | 1.436            | 1.445  | 1.25         | $\pi$         |

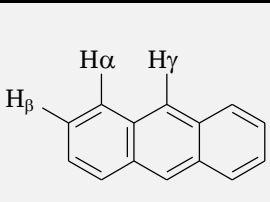
Antrasen'in (1) 1, 2, 9 ve 11 pozisyonları için hesaplanan frontier (sınır) elektron yoğunluğu değerleri Tablo 1.2'de verilmiştir. Bu değerlere göre elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarının antrasenin 9 pozisyonunda, nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarının 2 pozisyonunda ve radikalik yer değiştirme reaksiyonlarının ise yine 9 pozisyonunda gerçekleşmesi beklenir. Deneysel sonuçlar, elektrofilik yer değiştirme reaksiyonunda 9 pozisyonunun en reaktif pozisyon olduğunu göstermiştir (Fukui ve ark., 1959).

Tablo 1. 2. Antrasen'in (1) 1, 2, 9 ve 11 pozisyonları için hesaplanan frontier (sınır) elektron yoğunluğu değerleri

| Frontier (sınır) Elektron Yoğunluğu |              |             |           |
|-------------------------------------|--------------|-------------|-----------|
| Pozisyon                            | Elektrofilik | Nükleofilik | Radikalik |
| 1                                   | 0.132        | 0.098       | 0.115     |
| 2                                   | 0.089        | 0.070       | 0.080     |
| 9                                   | 0.461        | 0.574       | 0.517     |
| 11                                  | 0.049        | 0.045       | 0.047     |

$^1\text{H}$ -NMR spektrumunda antrasenin dıştaki  $\beta$  protonlarının rezonans sinyali, içteki  $\alpha$ -protonlarından 0.5 ppm daha yukarı alandadır. Antrasen'in (1) merkez halkasındaki  $\gamma$  protonları ise daha az perdelenir ve aşağı alanda rezonans olur. Bitişik halkalardan, paraprotonik halka akımına katkı sağlaması nedeniyle antrasenin  $\alpha$  protonları daha az perdelenir ve daha aşağı alanda rezonans olur (Tablo 1.3) (Lazzeretti, 2000).

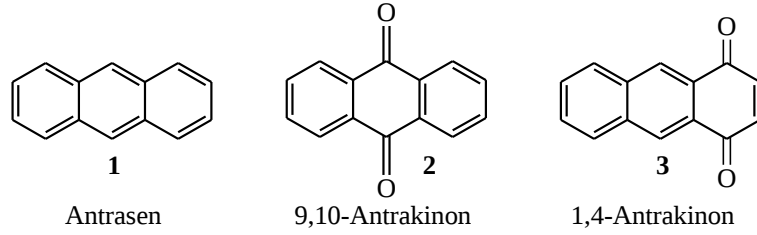
Tablo 1. 3. Antrasen (1) protonlarının kimyasal kayma değerleri

|  |                              |                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
|                                                                                     | $\delta_{\text{hesaplanan}}$ | $\delta_{\text{gözlenen}}$ |
| H $\alpha$                                                                          | 8.4                          | 7.93                       |
| H $\beta$                                                                           | 7.8                          | 7.39                       |
| H $\gamma$                                                                          | 8.8                          | 8.36                       |

### Doğal Antrasen Türevleri ve Antrakinin Boyaları

Antrasen türevlerinin sentezine olan ilginin temelinde, doğal, biyolojik aktif ve tedavi edici özellikleri olan birçok molekülün antrasen ya da indirgenmiş antrasen çekirdek yapısına sahip olması bulunmaktadır.

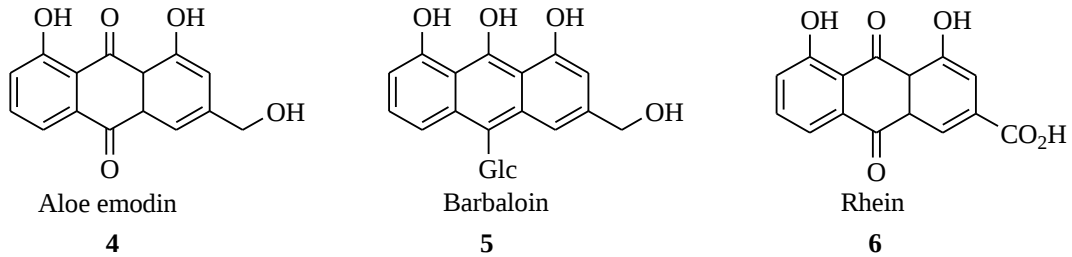
Bitkilerden elde edilen antrasen (**1**) ve antrakinin (**2** ve **3**) iskelet yapılarında birçok doğal ürün bulunmaktadır (Novak ve Lash, 1998; Tanaka ve ark., 2004).



Şema 1.4. Antrasen (**1**) ve antrakinin (**2** ve **3**) bileşiklerinin yapıları

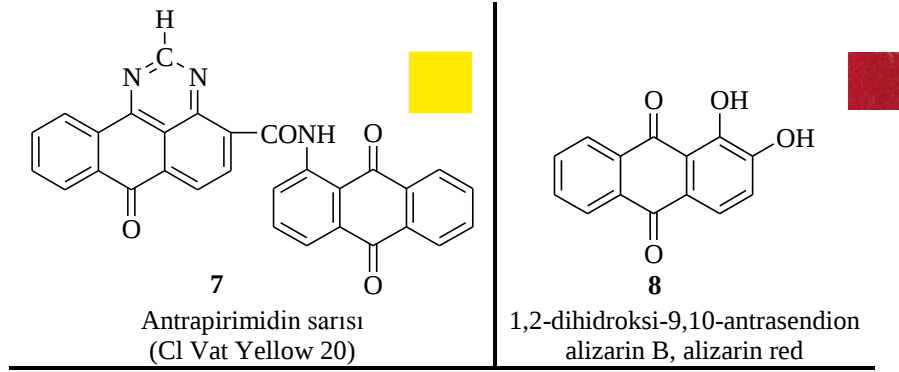
### Antrakinin Türevleri

Üç halkalı aril bileşiklerinden olan antrasen (**1**), ve bir antrasen türevi olan antrakinin (**2**) birçok doğal ürünün yapısında yer alır (Gaw ve Wang, 1949; Itogawa, 1985; Jin ve ark., 1989; Koyama ve ark., 1992; Itokawa ve ark., 1993; Gilani ve Janbaz, 1995; Chiriboga ve ark., 2003). Aloe vera bitkisinde bulunan Aloe emodin'in (**4**) anti kanser ve antienflemator etkisi bilinmektedir. Mucize ilaç olarak tanıtılan ve günümüzde popüler hale gelen Aloe vera (Sarısabır) bitki ekstresinin aktif üç ana bileşeni; Aloe emodin (**4**), Barbaloin (**5**), ve Rhein (**6**) antrasen ve antrakinin türevlerleridir (Şema 1.5). Aloe vera bitkisinin suyu kurutulduğunda kalıntının %30 kadarı glikozit sübstitüenti Barbaloin (**5**) ihtiva eder.



Şema 1.5. Aloe vera bitkisinde bulunan antrasen türevi aktif üç ana bileşen

Antrasen (1) ve türevlerinin önemli kullanım alanlarından birisi değeri yüksek boyar maddelerin eldesinde başlangıç maddeleri olmalarıdır. Antrakinonda iki karbonil grubu, yapıya kromofor özellik kazandırır. Bu polisiklik aromatik hidrokarbonun türevleri bitkilerde (aloe, sagra, sena ve rhubarb), mantar, liken, ve böceklerde yaygın olarak bulunur. Antrakinon, pigment ve boyaların büyük sınıfını oluşturan antrakinon boyalarının ana maddesidir. En eski boya alizarin (Şekil 1.1) bir antrakinon türevidir ve MÖ 2000 yılından beri tekstilde boyar madde olarak kullanılmaktadır (Angelini ve ark., 1997). Antrakinonlar, boyar madde üretimi dışında bazı antioksidanlar ve polimerleşme inhibitörleri için başlangıç maddeleridir. Fotoğraf kimyasal maddelerinde yaygın şekilde kullanılır. Antrakinon türevleri ilaç üretiminde de önemli olup Antine plastik ve Mitoxantrone antrakinon yapısında olan ilaç örneklerindendir.



Şekil 1.1. Antrakinon boyaları ve temsili renkler (Anonim, 1997)

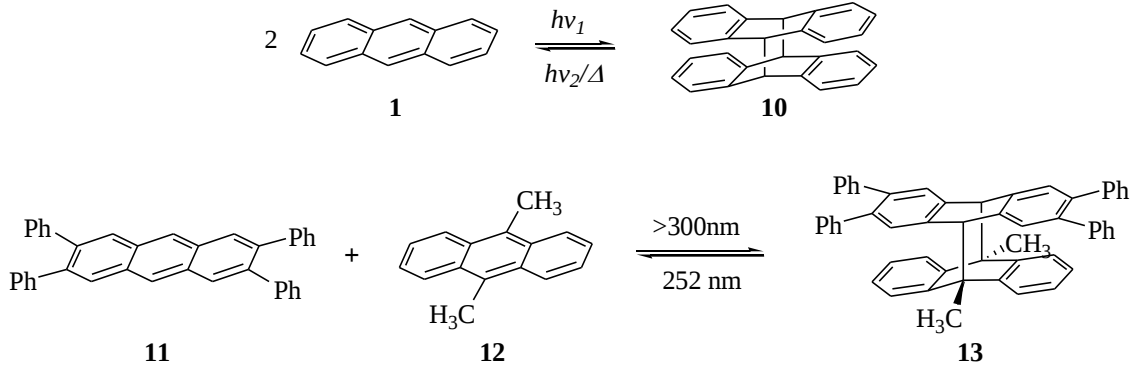
Suni boya üretimi antrasenin en temel kullanım alanlarından birisidir. Örneğin, antrasenin bromla reaksiyonundan elde edilen 9,10-dibromantrasenden (9) çıkılarak boyar maddeler elde edilmiştir. 9,10-Dibromoantrasen (9), CuCN ile disiyan türevine dönüştürülmüş, bu anahtar basamağın arkasından disiyan türevinin, ortofenilendiamin, ortoaminofenol ve disiyanodiamin reaktifleri ile reaksiyonlarından poliester fibriller üzerine kullanışlı dispers boyalar elde edilmiştir (Rangnekar ve Rajadhyaksha, 1990).

Antrakinon boyaları tekstil ürünlerinin baskı ve boyamasında, özellikle doğal ve sentetik poliamid elyafı uzun zamandır kullanılmaktadır. Bununla birlikte bilinen eski antrakinon boyalarının kullanımı sınırlanmıştır. Boyaların “boyama haslığı” ve özellikle “ıslak haslığına” getirilen şartlar ağırlaştırıldığından ve çeşitlendirildiğinden, özellikleri iyileştirilmiş ve geliştirilmiş yeni sınıf antrakinon boyalarına ihtiyaç gittikçe artmakta, bu yüzden yeni çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

### Organik Metaller ve Antrasen

Antrasen (**1**) ve antrakınon (**2** ve **3**) türevi bileşikler, biyolojik ve tıbbi etkileri kadar, ileri endüstriyel malzemelerde kullanımı ve bu yöndeki potansiyeli ile dikkat çekmektedir. Bu yapılar üzerinde fotoiletkenlik, optoelektronik ve elektrokemilüminesans özellikleri ile endüstriyel kullanımı ve potansiyeli olan sistemler oluşturmaya yönelik birçok çalışma yapılmıştır (Novak ve Lash, 1998; Tanaka ve ark., 2004). Literatürde antrasen türevleri ile ilgili son 20 yıl içinde on binlerce çalışma görülmektedir. Antrasene (**1**) olan bu yoğun ilginin başında antrasen'in (**1**) fotokromik özelliği (rengin ısı veya ışığa duyarlı olarak tersinir değişimi) ve dönüşümlü fotokimyasal bimoleküler fotodimerleşme özelliği gelmektedir.

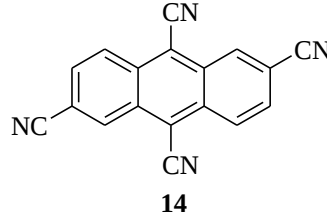
Antrasen'in (**1**) fotodimerleşmesi bilinen en eski fotokimyasal reaksiyonlardan biridir. Antrasen'in (**1**) fotokromik özelliği mezofazlar, polimerler, filmler veya kristalleri içine alan optik, elektronik veya manyetik anahtarlar tasarımında kullanılabilir (Bouas-Laurent ve ark., 2000). Antrasen'in (**1**) absorpsiyon spektrumu, monomer floresans göstermesi ve yüksek fotoreaktivite özellikleri sebebiyle eşsiz bir maddedir (Bouas-Laurent ve ark., 1980).



Şema 1.6. Antrasen'in (**1**) ve 2,3,6,7-tetrafenilantrasen (**11**) ile 9,10-dimetilantrasen'in (**12**) fotodimerleşmesi

Bazı antrasen türevlerinin fotovoltaiik (Güneş enerjisinden elektrik üretilmesi) özellik gösterdiği belirlenmiştir (Gondek ve ark., 2008). Tıbbi ve biyolojik boyar madde, kaplama maddesi, böcek öldürücü vb. olarak kullanılan birçok antrasen türevi vardır (Glass ve ark., 2001). Antrasen türevlerinin böylesine geniş bir kullanım alanı bulması antrasen yapısının işlevleştirilmesini önemli ve öncelikli çalışma alanı haline

getirmektedir. Bu sebeple antrasen türevlerinin birçoğu patent ile koruma altına alınmıştır. Örnek olarak 2,6,9,10-tetrasiyanoantrasen'in (**14**) (Şema 1.7) organik fotoiletken olarak kullanışlı olduğu görülmüş ve patenti alınmıştır (Mattes ve Farid, 1982). 9,10-Dibromoantrasen (**9**) çıkış bileşiği olarak kullanılarak oluşturulan amino türevlerinin elektrolüminasans özellikleri ortaya konmuştur (Yu ve ark., 2002).



Şema 1.7. 2,7,9,10-Tetrasiyanoantrasen (**14**)

Organik elektronik sahası sürekli gelişmekte ve gelecekte büyük potansiyele sahip bir pazar olarak görülmektedir. Konjuge sistemlere sahip organik materyaller, 40 yıldan fazla bir süredir elektronik ve optoelektronik (elektronüğın optikle ilgili kısmı) endüstrisinden sürekli gelişme göstermektedir. Konjuge sistem içeren organik materyaller, yarıiletken alanında ışık yayan diyotlar (LED-Light Emitting Diodes), transistörler, biyosensörler gibi çeşitli uygulama alanları vardır.

Antrasen (**1**), doğal lüminesans karakterinden dolayı organik materyaller grubu içerisinde ayrı bir yere sahiptir. Diğer bir özelliği merkez atomlarının hareketinden dolayı iki fenil halkasının ve aromatik sistemin korunması nedeniyle merkezdeki halkasının kolayca yükseltgenmesi ve indirgenmesidir. Bu özel ve farklı davranış onun enerji üretim sistemleri yapımında kapasiteyi artırabilecek sübstitüent grupların katılmasına imkân sağlar.

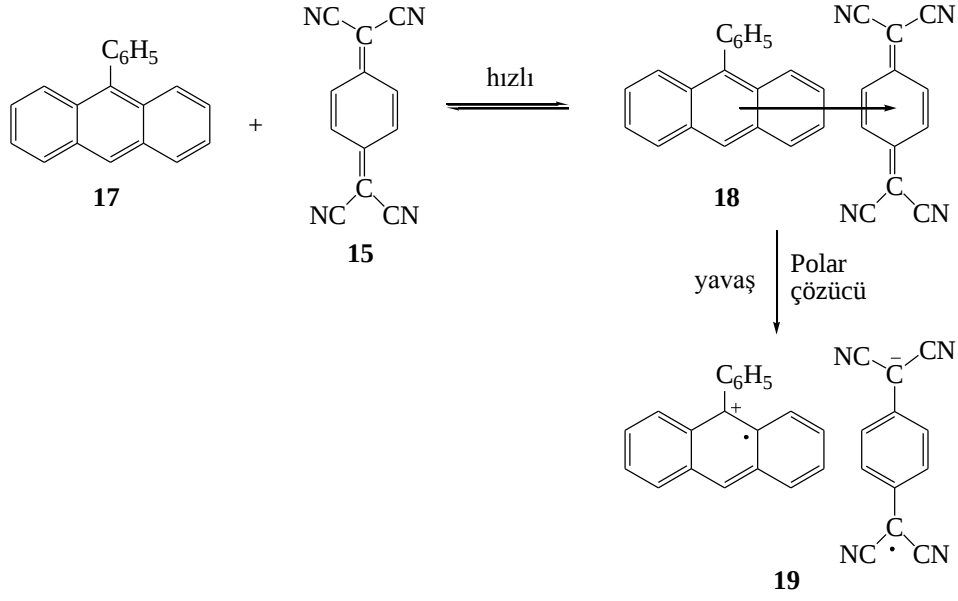
İlgili sahadaki çoğu bilim adamına göre silikon temelli elektronüğın fiziksel sınırlarına yaklaşmış bulunuyoruz. Giderek daha küçük aygıtların yapımına elverecek yepyeni araçlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu alanda boşluğu doldurmaya aday yeniliklerin başında, yeni moleküler yapıların tasarlanması geliyor. Bu alana moleküler elektronik adı verilmektedir.

Geçtiğimiz yarım yüzyıl içinde moleküler elektronik için gerekli yapıtaşlarından bazılarını ulaşıldı. Örneğin özel metaller, yarıiletkenler, süperiletken ve mıknatısları, hatta “tek molekül mıknatıslar” oluşturuldu.

Küçük organik moleküllerin metal benzeri elektriksel iletkenlik taşıdıkları, ilk kez 1965 yılında tetrasiyano-p-quinodimetan (TCNQ) (15) diye bilinen bir akseptör bileşiğin elektron-transfer tuzunda gözlenmiştir. Bu ve benzeri çalışmalar, metal benzeri iletkenlik ve metal benzeri optik özelliklerin, suda eriyen organik materyallerde de bulunabileceğini gösterdi. Bu da kabaca “plastik iletkenler” diye tanımlanabilecek elektrik iletebilen organik metallerin geliştirilmesini sağladı. Çalışmalarından ötürü Alan MacDiarmid, Alan Heeger ve Hideki Shirakawa Nobel Kimya Ödülü kazandılar. En çok bilineni, ilk organik süper iletkenlerin geliştirilmesini sağlayan Tetratiyofülvolen (TTF) (16) ile TCNQ’dan (15) meydana gelen [TTF].[TCNQ] yük transfer kompleksidir. Daha sonra, yine bu aileden pek çok organik süper iletken metal geliştirildi.

Son zamanlarda, bu alanla ilgili çalışmalar belirli aromatik hidrokarbonlar üzerinde yoğunlaşmaya başladı. Nisbeten küçük benzen halkalı arenlere sülfür grupları (veya Se, Te) bağlandığında, oluşan yapıların radikal katyon tuzları (ya da yük transfer kompleksleri) kararlı hale gelmekte, öyle ki bazı durumlarda, süper iletken sistemler oluşmaktadır (Engman ve Hellberg, 1985).

Yakuphanoglu ve Arslan (2004), yaptıkları çalışmada oda sıcaklığında metilenklorür içerisinde TCNQ 15 ve 9-fenilantrasen’den (17) bir yük-transfer kompleksi elde etmişlerdir (Şema 1.8). İletkenliği  $2.08 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  olarak tespit edilen bileşiğin bir yarı iletken davranışı sergilediği görülmüştür.



Şema 1.8. TCNQ 15 ve 9-fenilantrasen'den (17) bir yük-transfer kompleksinin 19 sentezi

### Aril Bromürler

Organik ara ürünlerin önemli bir sınıfı halojenlenmiş aromatik bileşiklerdir. Aril bromürler genellikle aril esterlerin, aril olefinlerin ve diğer kullanışlı bileşiklerin sentezinde kullanılırlar.

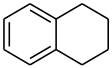
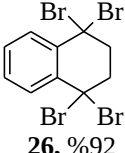
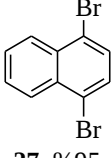
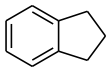
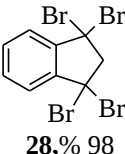
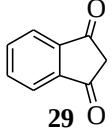
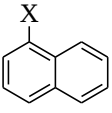
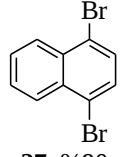
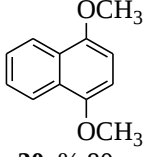
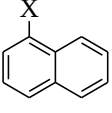
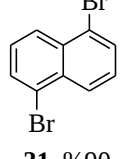
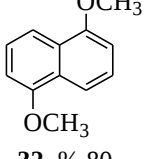
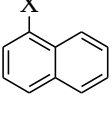
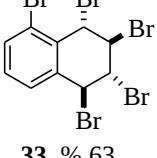
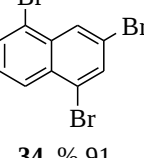
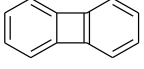
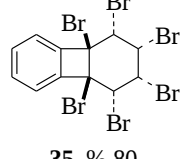
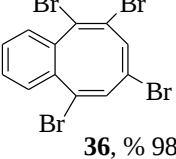
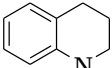
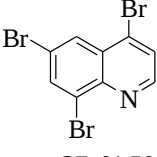
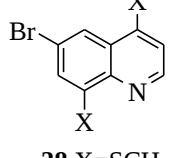
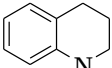
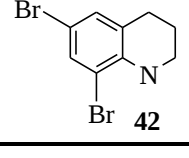
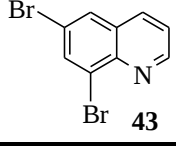
Halojenlenmiş aromatik bileşikler doğal ürünlerin, zirai kimyasalların ve farmakolojik olarak önemli bileşiklerin sentezinde endüstriyel ara ürünler olarak geniş oranda kullanılır. Yangın söndürücüler, dezenfektanlar ve antibakteriyel ve antiviral ilaçlar gibi pek çok faydalı kimyasalların üretimi bromlama reaksiyonları içerir (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Ogren ve ark., 1984; Ferranti ve ark., 1985; Meyers ve ark., 1987; Hogberg ve ark., 1990; Hogberg ve ark., 1991; Yue ve ark., 1991; Cipollina ve ark., 1991). Bu nedenle literatürde aromatik bileşiklerin bromlanması için çeşitli şartlar altında çeşitli bromlama reaktiflerinin kullanıldığı pek çok çeşitli metot geliştirilmiş ve rapor edilmiştir (Schmid, 1946; Lambert ve ark., 1965; Konishi ve ark., 1989; Bovonsombat ve McNelis, 1993; Auerbach ve ark., 1993; Paul ve ark., 1994; Choudary ve ark., 1994; Goldberg ve Alper, 1994; Smith ve Bahzad, 1996; Oberhauser, 1997; Barhate ve ark., 1998; Singh ve ark., 1999; Park ve ark., 2004).

Karbon-brom bağı nispeten zayıf olduğundan (C-Br: 276 kJ/mol), bromla bağlı karbon atomları nükleofilik saldırıya karşı oldukça hassas davranır. Bu sebeple arilbromürler oldukça kolay yer değiştirme reaksiyonu verirler. Metal-halojen değişimine de kolaylıkla imkan verdiklerinden, aromatik bromürler elektrofilik yer değiştirme ile hemen her türlü bileşiğe geçiş imkanı sunarlar. Bu özellikleri ile aril bromürler, diğer türevlere dönüşümde aracı ve anahtar rol üstlenirler.

Son zamanlarda Çakmak ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda aril bileşiklerinin bromlanması yeni metotlar geliştirilmiştir. Moleküler brom ile NBS, bu çalışmalarda bromlayıcı reaktifler olarak kullanılmıştır. Her iki reaktifle hem radikalik, hem de elektrofilik brominasyon reaksiyonları yapılabilmektedir. Işık, ısı, çözücü polaritesi ve derişimi, bromlama reaktifi gibi parametreler değiştirilerek reaksiyonun yönü elektrofilik veya radikalik mekanizmaya kaydırılabildiği özel şartlar belirlenmiştir. Düşük sıcaklıkta, karanlık ve polar çözücü ortamlarındaki dönüşümler elektrofilik mekanizma üzerinden yürürken, yüksek sıcaklıkta, apolar çözücü ortamlarında ya da ışık ortamında radikalik katılma meydana gelmektedir. Bu parametrelerin kontrolü ve değişimi ile seçicilikte önemli değişiklikler elde edilebilmektedir. Üstelik uygun katı destek maddeleri (SiO<sub>2</sub> gibi) kullanılarak reaksiyon yönü ve seçicilikte olağanüstü değişimler elde edilebilmektedir.

Çakmak ve grubunun çalışmaları sonucu, aromatik ve hidroaromatik bileşiklerin polibromo türevlerinin seçici ve üstelik kantitatif olarak verimlerle elde edilmesini sağlayan basit bromlama yöntemleri geliştirilmiştir. Aktif olmayan aromatik sistemlerin polibromo türevlerinin oluşmasını sağlayan bu reaksiyonlar katalizör gerektirmemekte, doğrudan moleküler brom ya da NBS'nin kullanımı ile ve üstelik minimum çözücünün miktarında gerçekleşmektedir. Çoğu kere ek reaksiyon işlemi uygulanmadığı gibi ürünler genelde seçici olarak ve hatta tek ürün halinde oluşmaktadır. Reaksiyondan sonra basit kristallendirme işlemi ürün ayrılması için yeterli olmaktadır. Bu metotlarla tetralin (**20**) (Çakmak ve ark., 2000), indan (**21**) (Tutar ve ark., 2001), naftalin (**22**), 1-bromnaftalin (**23**) (Çakmak ve ark., 2002; Erenler ve ark., 2006), bifenilen (**24**) (Tutar ve ark., 2004), tetrahidrokinolin (**25**) (Sahin ve ark., 2008; Ökten, 2009) moleküllerinin bromlu türevleri seçici ve yüksek verimle ve çoğu kere tek ürün halinde elde edilmiştir (Tablo 1.4).

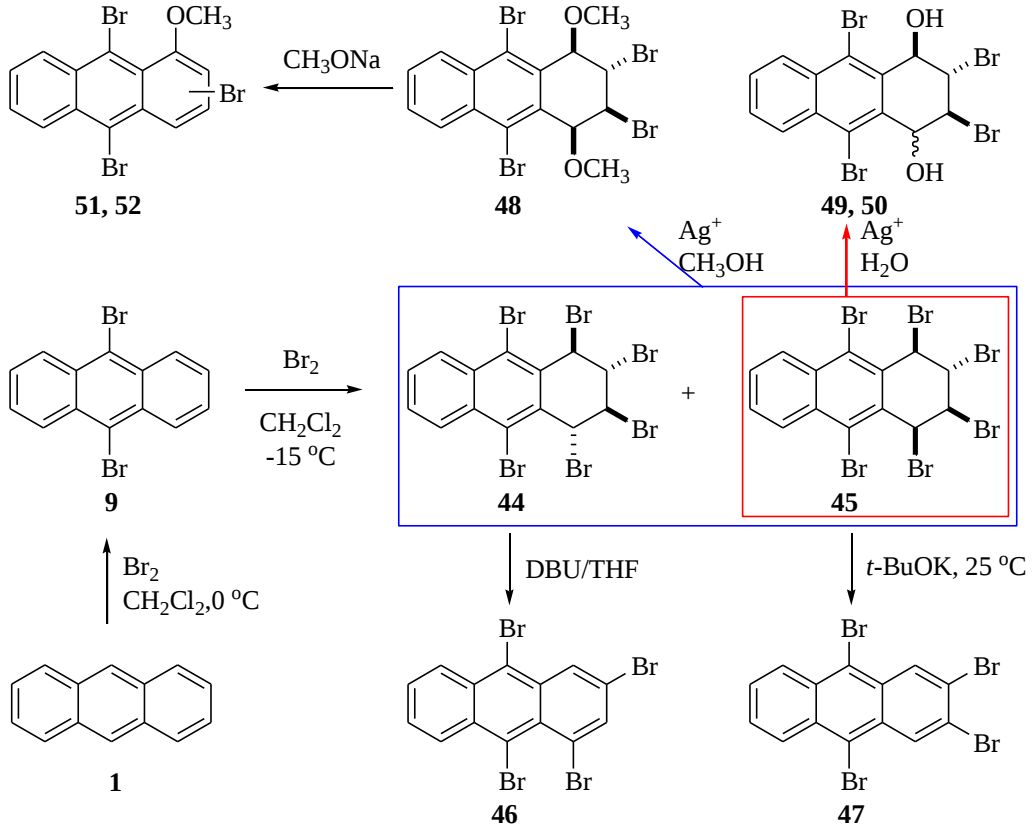
Tablo 1. 4. Yeni bromlama teknikleri

| Substrat                                                                                                  | Reaksiyon Şartları                                                               | Ürünler                                                                                         | İleri Dönüşümler                                 | İleri Reaksiyon Ürünleri                                                                                                                        | Literatür No                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <br>20                   | Br <sub>2</sub> , hv<br>CCl <sub>4</sub>                                         | <br>26, %92    | <i>t</i> -BuOK, THF<br>aromatlaştırma            | <br>27, %95                                                  | Çakmak<br>ve ark.,<br>2000                              |
| <br>21                   | Br <sub>2</sub> , hv<br>CCl <sub>4</sub>                                         | <br>28, % 98   | Ag <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O<br>(hidroliz) | <br>29                                                       | Tutar ve<br>ark., 2001                                  |
| <br>22 X=H<br>23 X= Br   | Br <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,<br>-15°C (polar<br>bromlama) | <br>27, %90    | CH <sub>3</sub> ONa<br>CuI, DMF                  | <br>30, % 80                                                 | Çakmak<br>ve ark.,<br>2002;<br>Erenler ve<br>ark., 2006 |
| <br>22 X=H<br>23 X= Br | fotobromlama<br>yüksek sıcaklık                                                  | <br>31, %90  | CH <sub>3</sub> ONa<br>CuI, DMF                  | <br>32, % 80                                               | Çakmak<br>ve ark.,<br>2002;<br>Erenler ve<br>ark., 2006 |
| <br>22 X=H<br>23 X= Br | fotobromlama<br>aşağı sıcaklık                                                   | <br>33, % 63 | <i>t</i> -BuOK<br>THF                            | <br>34, % 91                                               | Çakmak<br>ve ark.,<br>2002;<br>Erenler ve<br>ark., 2006 |
| <br>24                 | Br <sub>2</sub> , hv<br>CCl <sub>4</sub>                                         | <br>35, % 80 | <i>t</i> -BuOK<br>THF                            | <br>36, % 98                                               | Tutar ve<br>ark., 2004                                  |
| <br>25                 | NBS, hv<br>CCl <sub>4</sub>                                                      | <br>37, % 50 | 1. <i>n</i> -BuLi<br>2. elektrofil               | <br>38 X=SCH <sub>3</sub><br>39 X=I<br>40 X=SiMe<br>41 X=H | Şahin ve<br>ark., 2008                                  |
| <br>25                 | Br <sub>2</sub> (2 Ek.)                                                          | <br>42       | DDQ                                              | <br>43                                                     | Ökten,<br>2009                                          |

### Antrasenin İşlevselleştirilmesi ve Çalışmanın Amacı

Antrasen'i (1) işlevsel hale getirmekte en etkin bir yol antrasenbromürlerin sentezine yönelik metodoloji geliştirmeye bağlıdır. 9,10-dibromantrasen'in (9) sentezi alanında birkaç çalışmayı (Price ve Weaver, 1939; Heilbron ve Heaton, 1941; Muathen, 1992) bir yana bırakırsak, bromoantrasen türevlerinin (mono-, di-, tri- ve tetrabromo türevleri) sentezi ile ilgili uygun ve kullanışlı sentez yolları henüz geliştirilmemiştir. Sınırlı sayıdaki bazı çalışmalar çok eski yıllara ait olup, deney detayları yoktur ve bilgilerin doğruluğunda da şüphe bulunmaktadır (de Barry Barnett, 1924; de Barry Barnet ve Cook, 1925).

Grup içinde daha önceki çalışmalarda antrasen'in (1) "polar bromlanması", kantitatif yakın bir katılma ile iki hekzabromür stereoizomerini (44 ve 45) verdi. Her iki hekzabromürün farklı bazlarla aromatlştırılması tam bir seçicilikle farklı tetrabromürleri (46 ve 47) oluşturdu (Şema 1.9), (Çakmak ve ark., 2006).

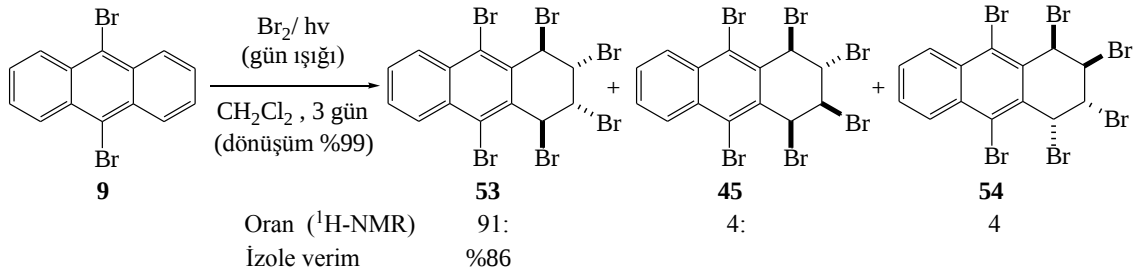


Şema 1.9. Grupta gerçekleştirilen antrasen türevleri sentezleri (Çakmak ve ark., 2006).

Bu çalışmada hekzabromürlerin uygun nükleofillerle gümüş destekli reaksiyonları sonucu hidroksi ve metoksi türevleri elde edilmiştir. Bunların aromatlştırılması ile bazı bromo antrasen türevleri için yeni sentez yolu geliştirilmiştir (Şema 1.9), (Çakmak ve ark., 2006).

Ancak oluşan iki hekzabromür stereoizomerinin (**44**, **45**)  $R_f$  değerlerinin aynı olması (ayrılma zorluğu) ve ısı ve ışık karşısında kararsızlıkları ileri dönüşümler için güçlükler oluşturmaktadır.

Yine grubumuzda yapılan bir çalışmada kararlı *trans,cis,trans*-hekzabromantrasen **53** bileşiğinin sentezi dört farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir (Çakmak ve ark., 2008). Fakat bu reaksiyonların verimleri nispeten düşük olup, ayrıca saflştırma güçlükleri uygulamada problem oluşturmaktadır (Şema 1.10).

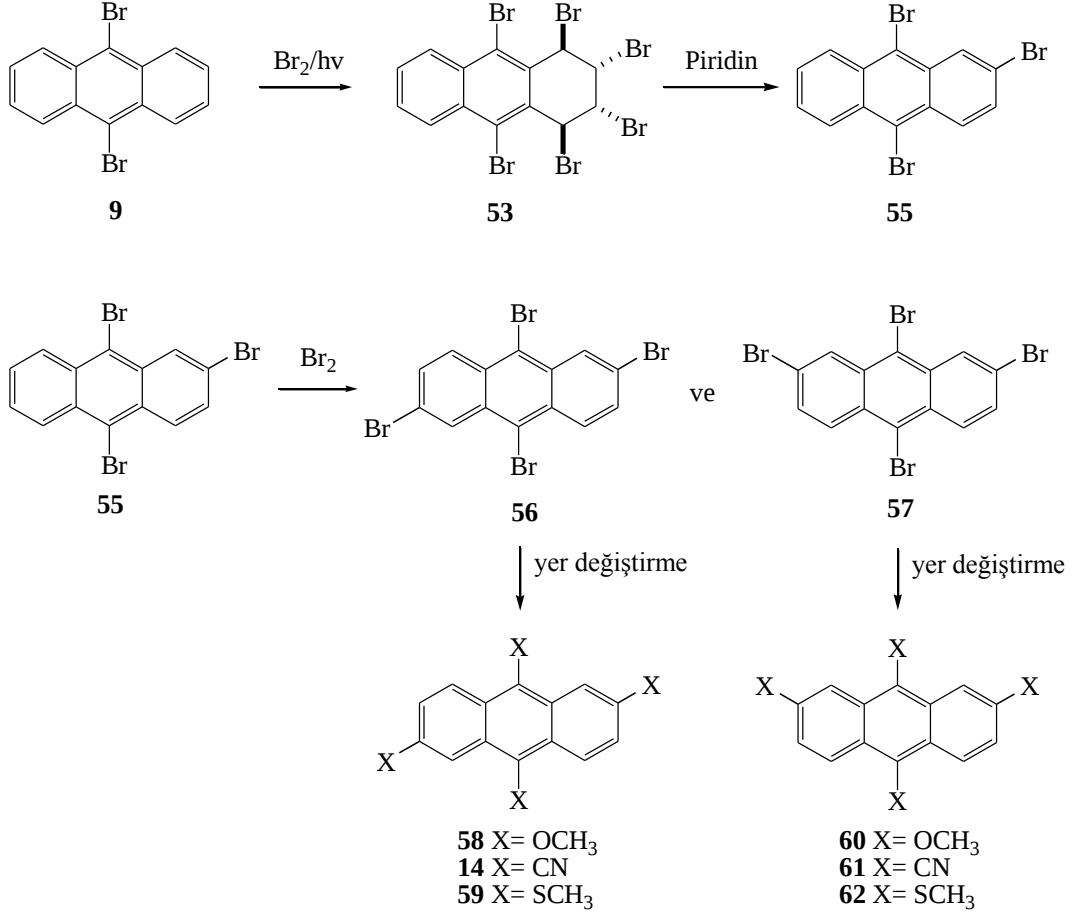


Şema 1.10. *trans,cis,trans*-Hekzabromantrasen **53** bileşiğinin sentezi (Çakmak ve ark, 2008).

Bu reaksiyonlarda, tam dönüşüm sağlanamamakta ve hekzabromantrasen'in **53** saflştırılmasında  $SiO_2$  kolonundan süzme ve müteakip fraksiyonlu kristallendirme işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Bu işlemlerin oldukça zaman alıcı olmasının yanı sıra karışımı oluşturan maddelerin kararsızlıkları saflştırma işlemlerinde problem teşkil etmektedir.

Çalışmamızın ilk amacı, antrasen türevlerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılacak olan hekzabromür **53** ve 2,9,10-tribromantrasen'in (**55**) sentezi için optimum şartların belirlenmesidir.

Grubumuzda geliştirilen bromlama teknikleri kullanılarak tribromoantrasen'in 55 bromlanması incelenecektir. Bromlama neticesinde tetrabromür'ün 56 veya 57 eldesi amaçlanmıştır (Şema 1.11).

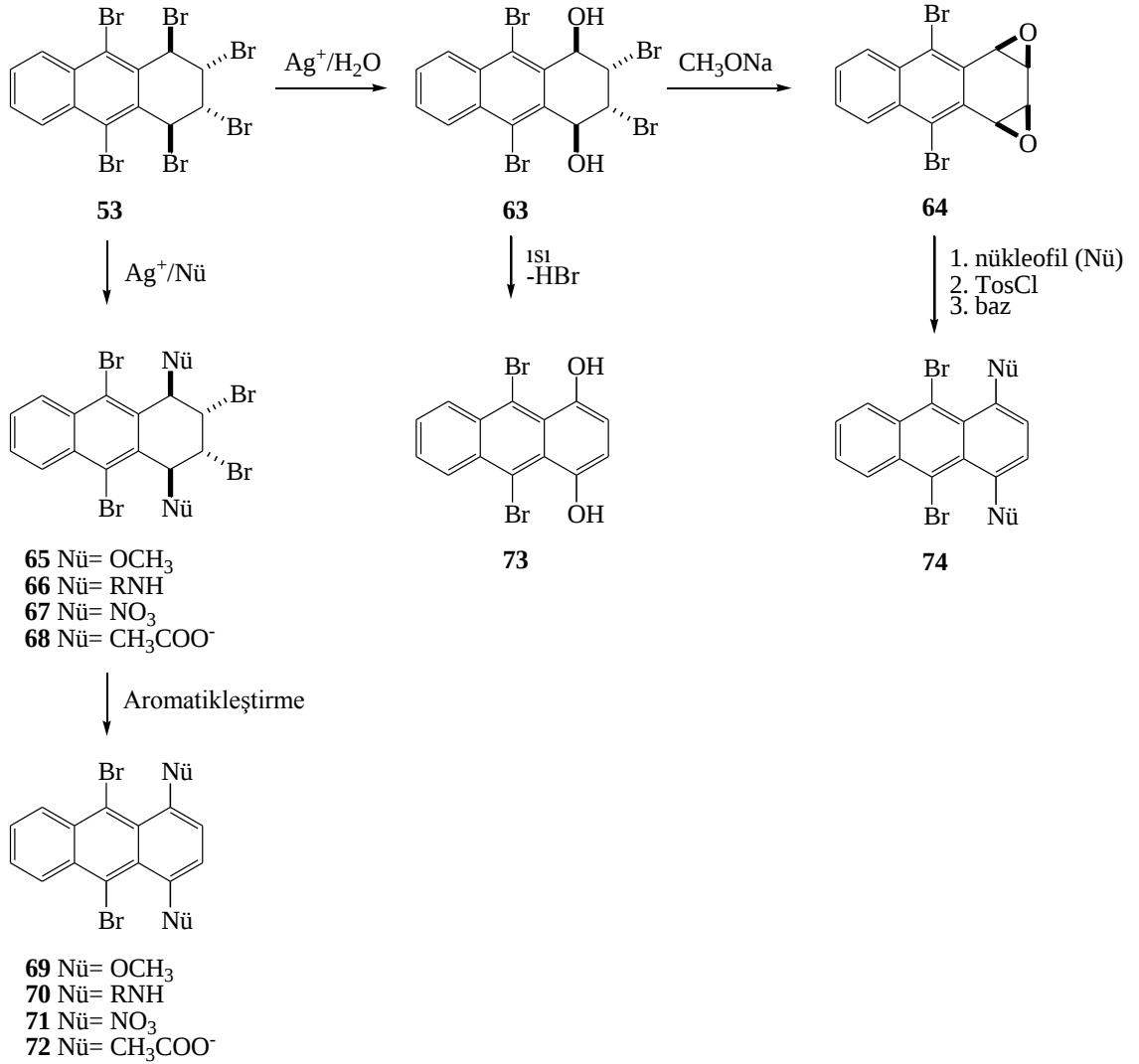


Şema 1.11. Bromoantrasen türevlerinin sentezleri ve ileri dönüşümleri

Çalışmanın ikinci aşamasında ise amaç antrasen bromürlerin metoksi, nitril ve tiyometiltürevlerinin eldesidir (Şema 1.11). İlk aşamada sentezi hedeflenen simetrik tetrabrom antrasen bileşiği donör ve akseptör türevlerin (örnek: metoksi, siyano) (Şema 1.11) başlangıç bileşiği konumundadır.

Çalışmanın bir diğer amacı ise benzilik konumda hidroliz ve metanoliz reaksiyonlarının incelenmesidir. Benzilik bromürlerin hidrolizi ile halohidrinler oluşur. Önceki çalışmalarımızda katılma ürünleri benzilik bromürler, gümüş destekli nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları sonucu ilgili türevlere dönüştürülmüştür (Şema 1.9). *trans,cis,trans*-Hekzabromoantrasen'in 53 gümüş destekli hidroliziyle bromohidroksi

türevine (**63**) dönüşebilir. Oluşan ürünlerin de bazla muamelesi ile epoksit **64** oluşması beklenir. Epoksitler sentetik potansiyeli yüksek aktif bileşiklerdir. Epoksit yapıları nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarıyla birçok yeni grup dâhil edilebilir. Hekzabromür'ün **53** gümüş destekli metanoliz reaksiyonu ile metoksiantrasen türevinin **65** oluşması beklenir. Bu türevlerin yine bazla muamelesi aromatik metoksiantrasen türevlerini verecektir. Ayrıca gümüş destekli yer değiştirme ve müteakip aromatlştırma reaksiyonları sonucunda antrasen'in (**1**) nitroksi, asetoksi vb. türevleri de elde edilebilir. Böylece antrasen (**1**) çok fonksiyonlu bir yapıya kavuşacaktır ve antrasen türevleri için yeni ve etkili sentez yolları geliştirilmiş olacaktır (Şema 1.12).



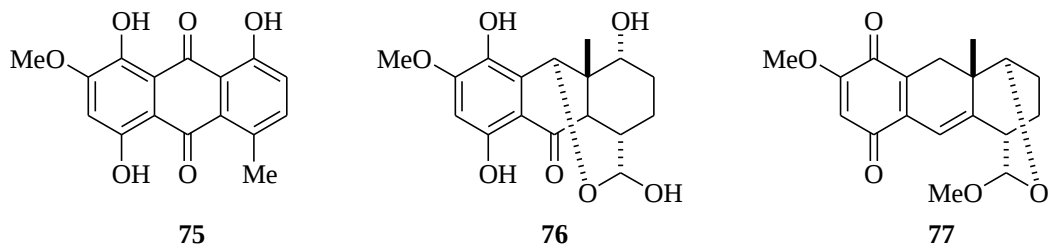
Şema 1.12. Hekzabromantrasen'in **53** gümüş destekli yer değiştirme reaksiyonları ve ileri dönüşümleri

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Doğal Antrasen Türevleri

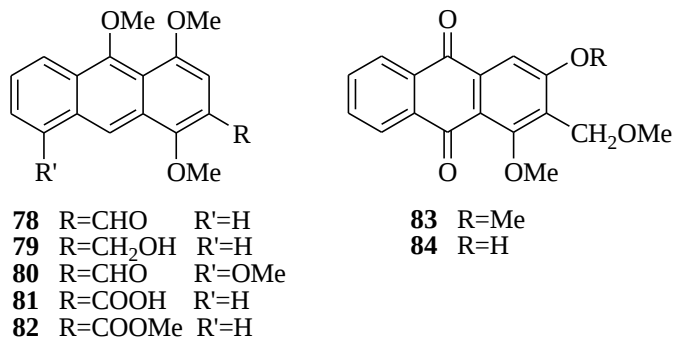
Bitkilerden izole edilen çok sayıda antrasen ve antrakınon iskelet yapılarını ihtiva eden bileşikler bulunmaktadır. Bunların birçoğunun da biyolojik aktivite gösterdikleri bilinmektedir.

Bitki kimyası ile çalışan araştırmacılar (Marques ve ark., 2000), yaraların tedavisinde kanamayı durdurmak için (Ferreira ve ark., 2003) ve antiseptik olarak kullanılan (Pessoa ve ark., 2003) *Auxemma oncocalyx* bitkisinden antrasen iskelet yapısına sahip bileşikler izole etmişlerdir (Şema 2.1).



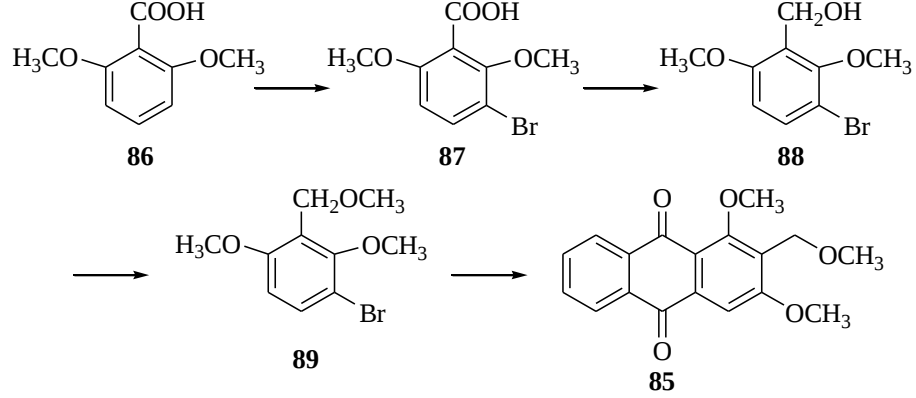
Şema 2.1. *Auxemma oncocalyx* bitkisinden izole edilen antrasen türevi bileşikler

*Coussarea macrophylla* bitkisinin ekstresinden ise toplam sekiz adet antrasen türevi bileşik ayrılmıştır (Chiriboga ve ark., 2003) (Şema 2.2).



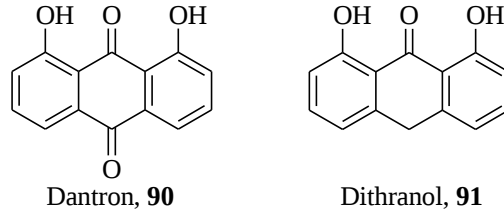
Şema 2.2. *Coussarea macrophylla* bitkisinden izole edilen bileşikler

Chiriboga ve arkadaşları (2003), izole etmiş oldukları 1,3-dimetoksi-2-metoksimetilantrakinon (**85**) bileşiğinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şema 2.3).



Şema 2.3. 1,3-Dimetoksi-2-metoksimetilantrakinon (**85**) bileşiğinin sentezi

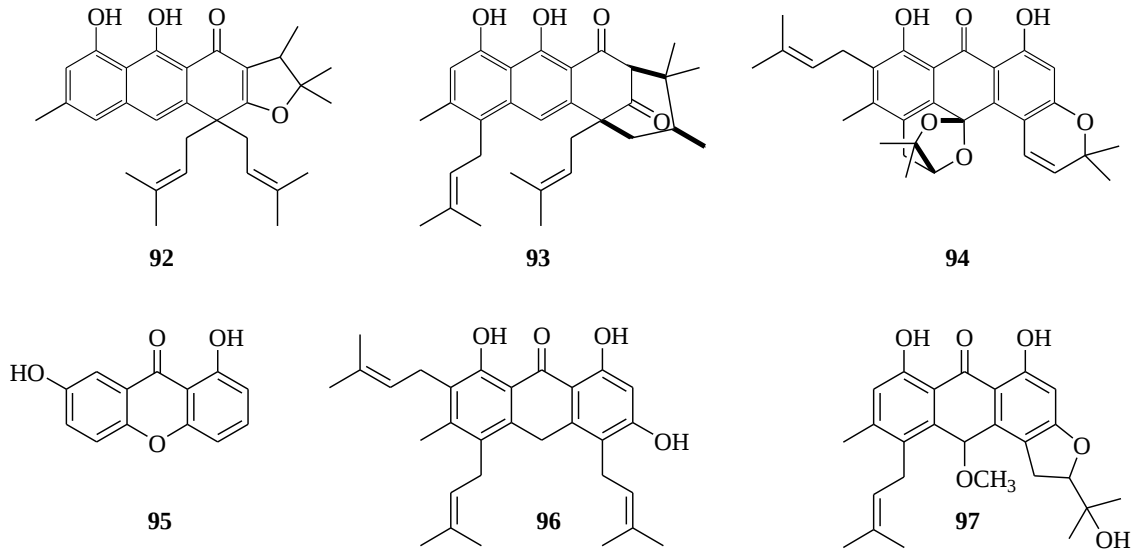
Dantron **90** (ya da diğer adıyla antralin) (Şema 2.4) sedef hastalığının tedavisinde ve iltihap giderici olarak kullanılan doğal bir üründür (Anonim, 2009). Yine diğer bir doğal ürün Dithranol **91** (Şema 2.4) uzun yıllardan beri sedef hastalığının tedavisinde kullanılmaktadır (Anonim, 2009).



Şema 2.4. Sedef hastalığının tedavisinde kullanılan doğal antrasen türevleri

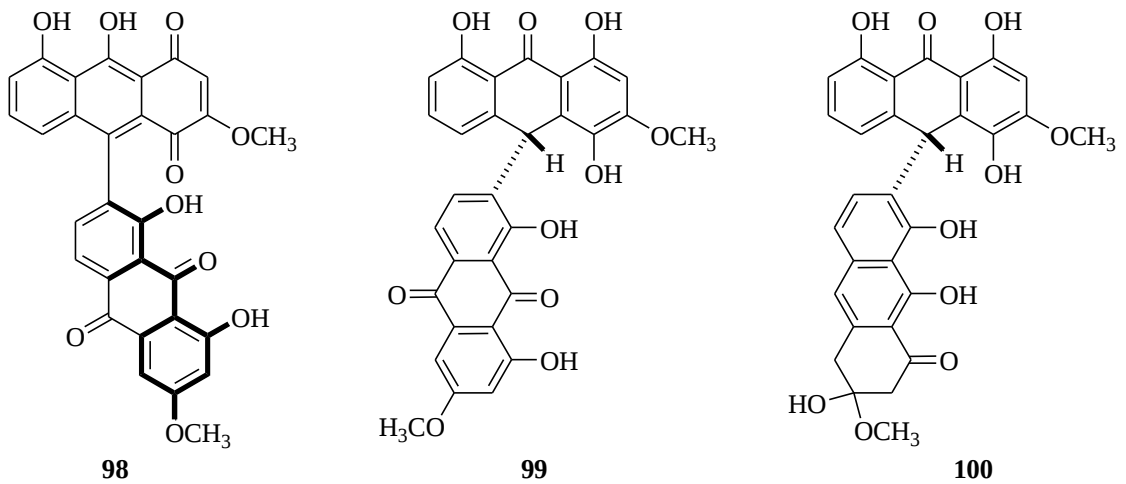
Emodin (**4**) ve Rhein (**6**) gibi antrakinonlar bakımından zengin bir bitki olan Rhubarb güçlü bir müsil olarak kullanılmaktadır (Anonim, 2009).

*Harungana madagascariensis* bitkisi ile yapılan çalışmalarda bitki ekstraktları biyolojik aktivite göstermiş ve sekonder metabolitlerinde çeşitlilik gözlenmiştir. Bu bitkiden birçok sekonder metabolit izole edilmiş ve biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Kouam ve ark., (2007) çalışmalarında altı adet (**92-97**) antranoidi izole etmişler (Şema 2.5) ve **92** nolu bileşik hariç diğer tüm bileşiklerin biyolojik antibakteriyel, antifungal ve algicidal (istenmeyen organizmalar için öldürücü etkisi olan) aktivitelerini incelemişlerdir. **93**, **95** ve **97** Bileşiklerinin Gram-pozitif *Bacillus megaterium*'a karşı son derece aktif olduklarını tespit etmişlerdir.



Şema 2.5. *Harungana madagascariensis* bitkisinden izole edilen antrasen türevleri

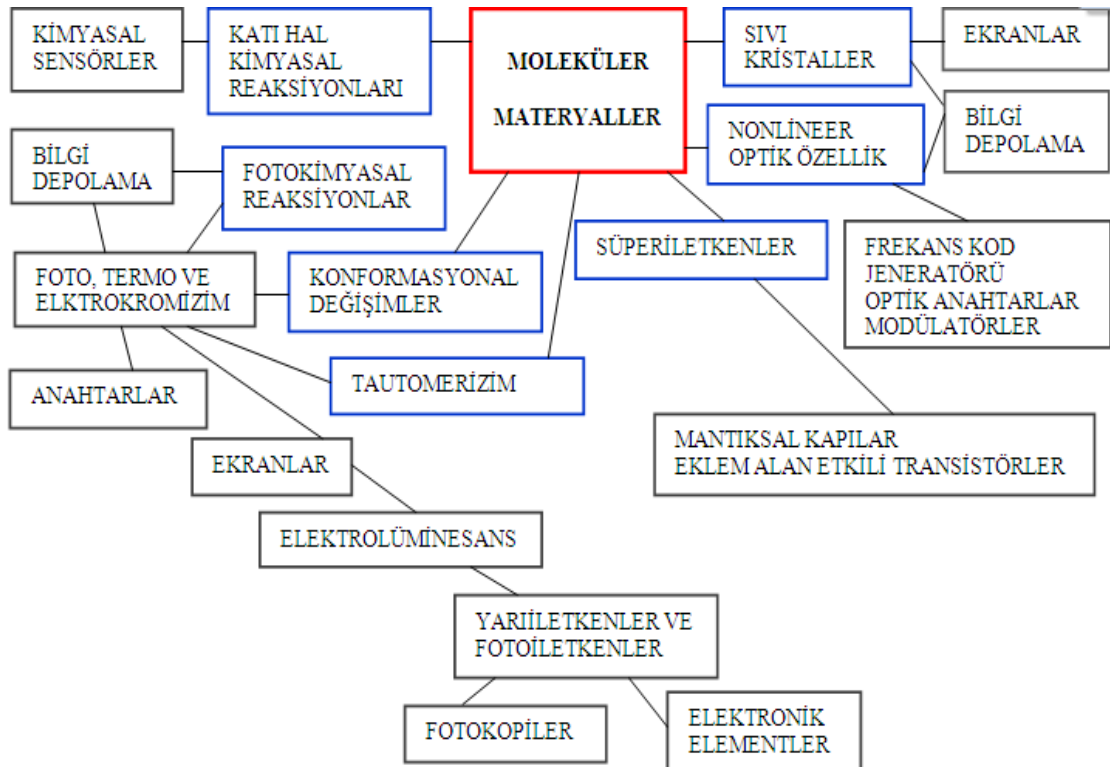
*Bulbine* türleri geleneksel tıpta enfeksiyonlu hastalıklara müdahalede kullanılmaktadır. *Bulbine* türlerindeki fenilantrakinonlar ve isofuranonaftokinonları içeren antrakinonların varlığı daha önce rapor edilmiştir. Wanjohi ve arkadaşları (2005), *Bulbine abyssinica* bitkisinden üç yeni dimerik antrasen türevini (**98-100**) izole ederek yapılarını belirlemişlerdir (Şema 2.6).



Şema 2.6. *Bulbine abyssinica* bitkisinden izole edilen üç dimerik antrasen türevi

## 2.2. Malzeme Bilimi ve Materyal Kimyasında Antrasen Türevleri

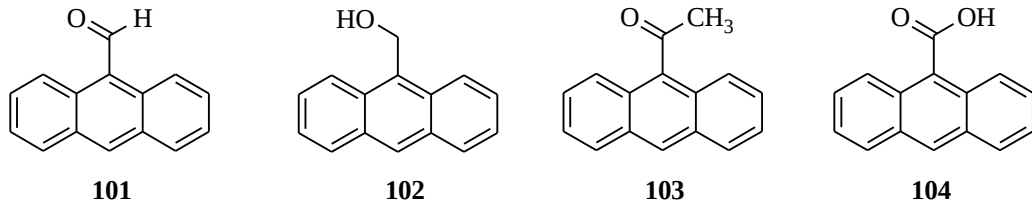
Moleküler materyallerin birçoğunun temelinde organik moleküller bulunmaktadır. Organik sistemlerin moleküler uyarlamaya duyarlılığı onlarca yıldır bilinmektedir ve kullanılmaktadır. Sentezlenen organik madde sayısı hızla artmaktadır. 1983 yılında 6 milyon bileşik sentezlenerek yayınlanmıştır. 1991'e kadar olan 8 yıllık sürede ise 10 milyon bileşiğe daha ulaşılmıştır. Molekül yapıda katılara olan ilginin temelinde yüksek metal-benzeri iletkenlik ve süperiletkenlik, yüksek nonlineer optik özellikler gibi diğer ilginç elektronik özelliklerin bulunması yer almaktadır. Bu özellikler üzerine keşifler arttıkça, bu malzemelerin kullanım alanları da artmaktadır. Aynı zamanda, bu materyaller kimyasal esnekliğe sahip olduğundan, bilgi depolamaya da imkân sağlamaktadır. Organik moleküler materyallerin bazı güncel ve potansiyel uygulamaları Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Nespurek, 1994). Şekilde görüleceği gibi moleküler materyallerin geniş bir alanda, yaygın kullanım alanı ve potansiyelleri bulunmaktadır.



Şekil 2.1. Moleküler materyallerin güncel ve potansiyel uygulamaları

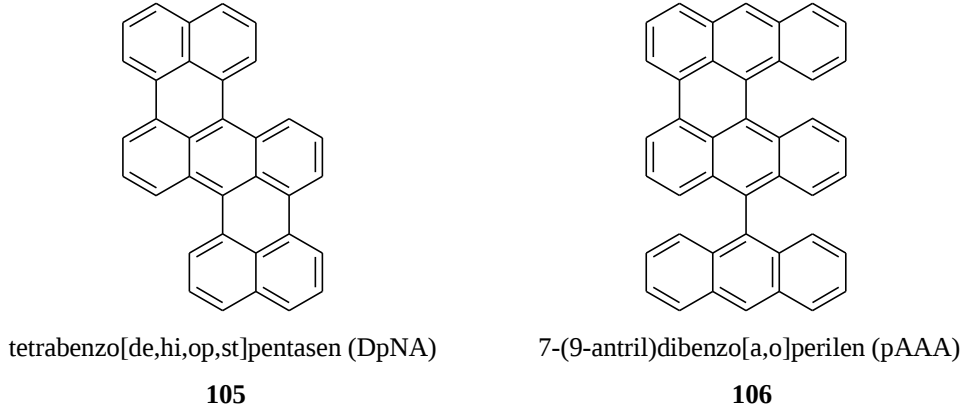
Antrasen'in (1) organik yarıiletken uygulamaları pek çok avantaja sahiptir. Bu avantajlar, düşük maliyet, yüksek esneklik, büyük ölçekli aletlere imkân sağlaması ve geniş dalga boyu aralığında kullanılabilmesidir (Anonim, 2009).

OLED'ler (Organic Light Emitting Diodes) organik ışık yayan diyotlar olup Kodak firması tarafından geliştirilmiş bir teknolojidir. Tipik olarak iki elektriksel kontak (elektrot) arasında kalan ve ışık yayan bir dizi ince film organik katmandan oluşur. OLED'ler gösterge uygulamaları için geliştirilmiştir. Parlak renkli görüntüleri ile düşük güçte geniş görüş açısı sağlayan ekranların yapılabilmesini sağlarlar. Antrasen birimleri ihtiva eden sistemlerin en çok kullanıldığı alanlarından birisi de OLED türü sistemlerin hazırlanmasıdır. Mavi OLED'ler üzerine birçok çalışma yayınlanmasına rağmen parlaklık ve kararlılıkları bakımından sınırlı sayıda bileşik pratikte kullanılabilmektedir (Kim ve ark., 1999). Barraza-Jimenez ve arkadaşları (2009), Şema 2.7'de verilen dört antrasen türevinin mavi ışık yaydığını ve antrasen-10-karbaldehit (**101**) dışındaki türevlerin ise ultraviyole absorpsiyonu gösterdiğini belirlemişlerdir. Bu bilim adamları antrasenle birlikte bu moleküllerin de optik uygulamalar için uygun olduklarını söylemişlerdir.



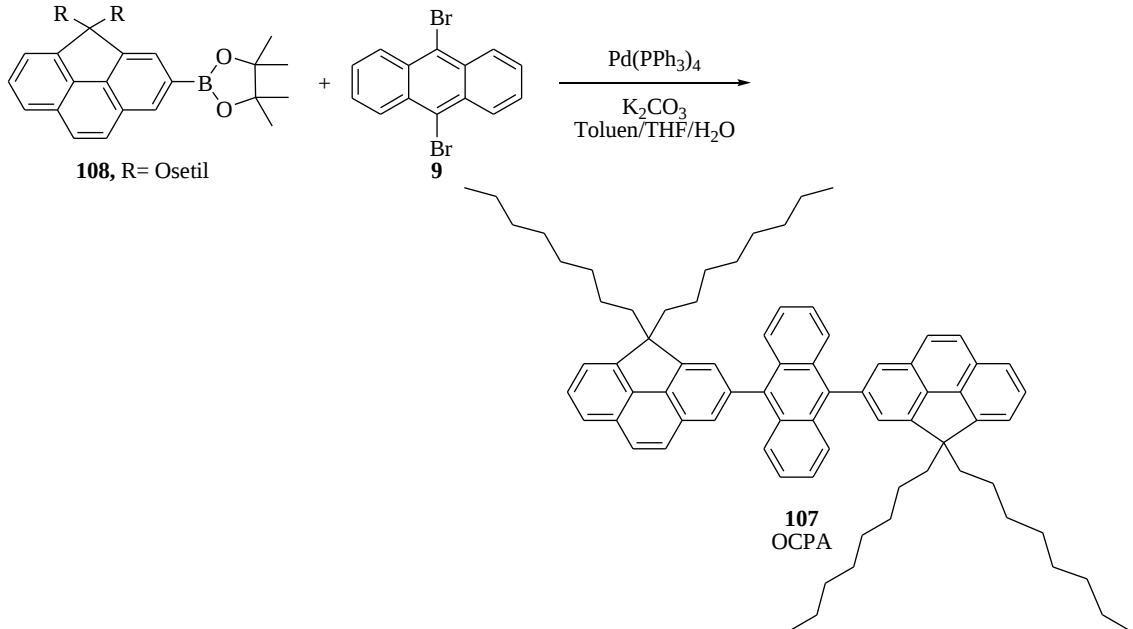
Şema 2.7. Mavi ışık yayan antrasen türevleri

Mi ve arkadaşları (2002), yapmış oldukları çalışmada kırmızı emisyon yapan iki yeni antrasen bileşiğini (**105** ve **106**) sentezlemişlerdir (Şema 2.8). Bu bileşiklerden OLED'ler imal edilmiştir. pAAA (**106**) dopantıyla (kristalin optik/elektriksel özelliklerini değiştirmek için düşük konsantrasyonlarda eklenen madde) üretilen aletler 0.6 cd A<sup>-1</sup> değerinde bir akım etkisi gösterebilmiştir.



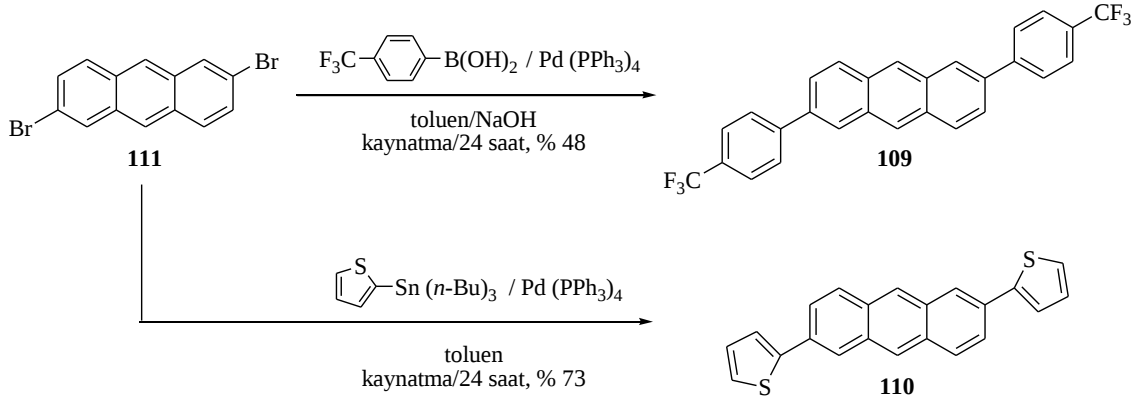
Şema 2.8. OLED imalatında kullanılan antrasen türevleri

Jin ve arkadaşları (2008), yapmış oldukları çalışmada OLED’ler için yüksek etkinlikte ve mavi ışık yayan yeni bir bileşik olan OCPA’yı (**107**) sentezlemişlerdir (Şema 2.9). ITO/NPD/OCPA/BAIq/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al’in konfigürasyonunda üretilen çok-katlı OLED’ler üretilmiş ve bu OLED’ler 5.6V’da ilettime geçerek 11 V’da maksimum ışık şiddeti olan 2500 cd/m<sup>2</sup> değerini vermektedir (maksimum ışık verme verimi 1.2 cd/A’dır). Bu OLED’lerin gösterdiği 0,16 ve 0,12 CIE koordinatları Ulusal Televizyon Sistem Komitesi’nin (NTSC) standart mavisine (0.14, 0.08) oldukça yakındır.



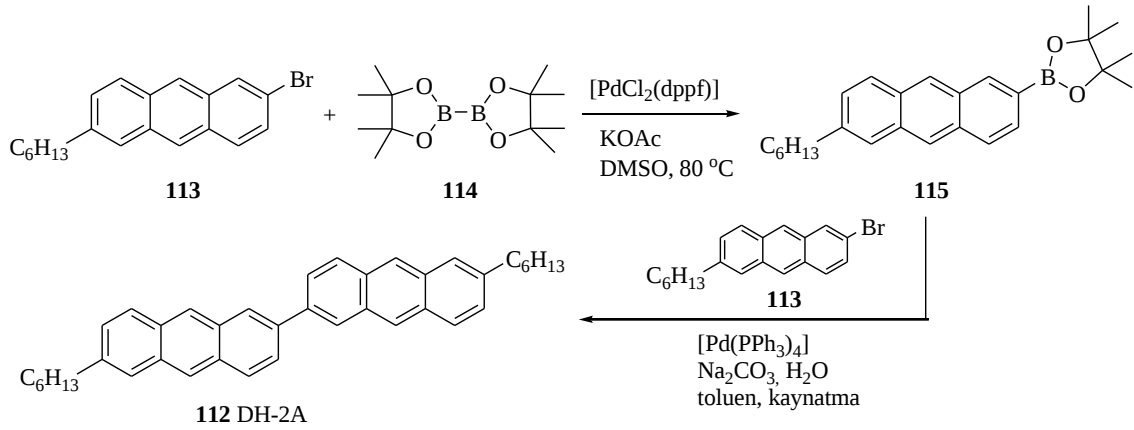
Şema 2.9. Mavi ışık yayan bir bileşik olan OCPA’nın **107** sentezi

Organik yarıiletkenler, ana optoelektronik (ışık şiddetini elektriğe çevirme) özellikleri ve OLED'ler, organik alan-etkili transistörler (OFET-Organic Field Effect Transistors) ve fotovoltaiik hücreler gibi potansiyel uygulamaları yönüyle geniş ölçüde çalışılmaktadır. Boşluk-geçişli (p-tipi) yarıiletkenler, genellikle elektron-verici  $\pi$ -sistemlerinden hazırlanmaktadır. Elektron-geçişli (n-tipi) yarıiletkenler ise elektron-alıcı  $\pi$ -sistemlerinden hazırlanmaktadır. Ando ve arkadaşları (2005), yük transferi üzerine uç grupların etkisini ispatlamak için alan-etkili transistörler (FET-Field Effect Transistors) için yarıiletken olarak iki antrasen türevi (**109** ve **110**) sentezlemişlerdir (Şema 2.10). Antrasen yapısına donör ve akseptör birimleri bağlı olduğu durumda n- ve p- tipi aktiviteler ortaya çıkmaktadır. Elde edilen bileşiklerden 2,6-bis(4-triflorometilfenil)antrasen (**109**) bileşiği n-tipi yarıiletken davranış göstermiştir ve bu bileşik ilk n-tipi yarıiletken özellik gösteren antrasen türevidir. 2,6-Ditiyenilantrasen (**110**) bileşiği ise p-tipi yarıiletken özelliği göstermektedir.



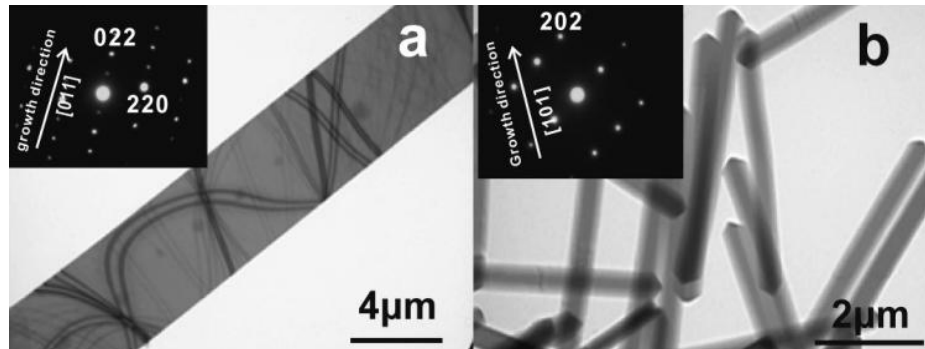
Şema 2.10. İlk n-tipi yarıiletken davranış gösteren 2,6-bis(4-triflorometilfenil) (**109**) ve p-tipi yarıiletken özelliği gösteren 2,6-ditiyenilantrasen (**110**) bileşiklerinin sentezi

Ito ve arkadaşları (2003), yayınladıkları çalışmada bir p-tipi yarı iletken olan DH-2A **112** bileşiğini yine ilgili bromürden (**113**) çıkarak yer değiştirme reaksiyonları kullanarak başarmışlardır (Şema 2.11).



Şema 2.11. DH-2A **112** bileşiğinin sentezi

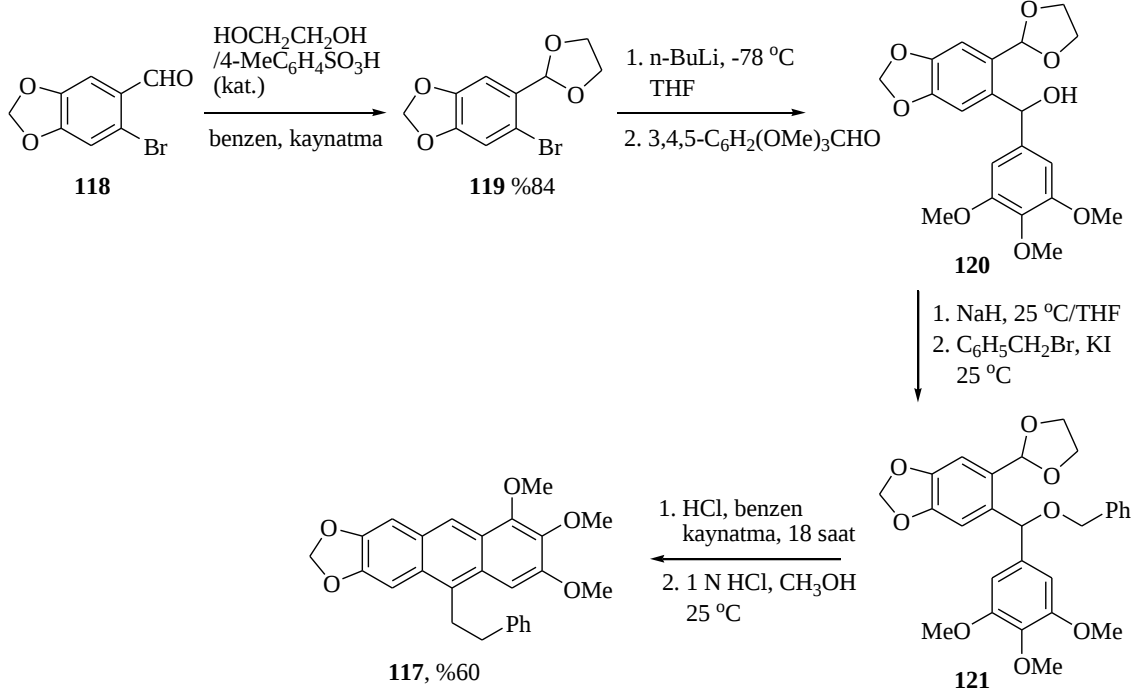
9,10-Difenilantrasen (DPA) (**116**) tek-kristal nanoçubuklar ve nanoşeritler basit bir surfaktant-destekli proses yoluyla denetlenebilir bir şekilde sentezlenmiştir (Şekil 2.2). Yapılan bu çalışmada çözücü hacim oranını değiştirerek DPA'nın **116** çözünürlüğünü ayarlayarak nanoşeritten nanoçubuğa doğru nanoyapıların şekli kademeli olarak değiştirilmiştir. Ayrıca bir tek-nanoşerit FET, nanoşeritin elektronik özelliklerini çalışmak üzere üretilmiştir. Nanoşeritler ve nanoçubukların benzer fotoluminesans özelliklere sahip oldukları görülmüştür (Zhang ve ark., 2009). Bu gibi çalışmaların da ortaya koyduğu gibi, ilgili antrasen türevleri elektronik materyaller için önemli olduğu kadar nanoteknolojik sistemler oluşturmada da potansiyel öneme sahiptir.



Şekil 2. 2. Difenilantrasen'in **116** nanoyapılarının TEM görüntüleri: (a) nanoşerit, (b) nanoçubuklar

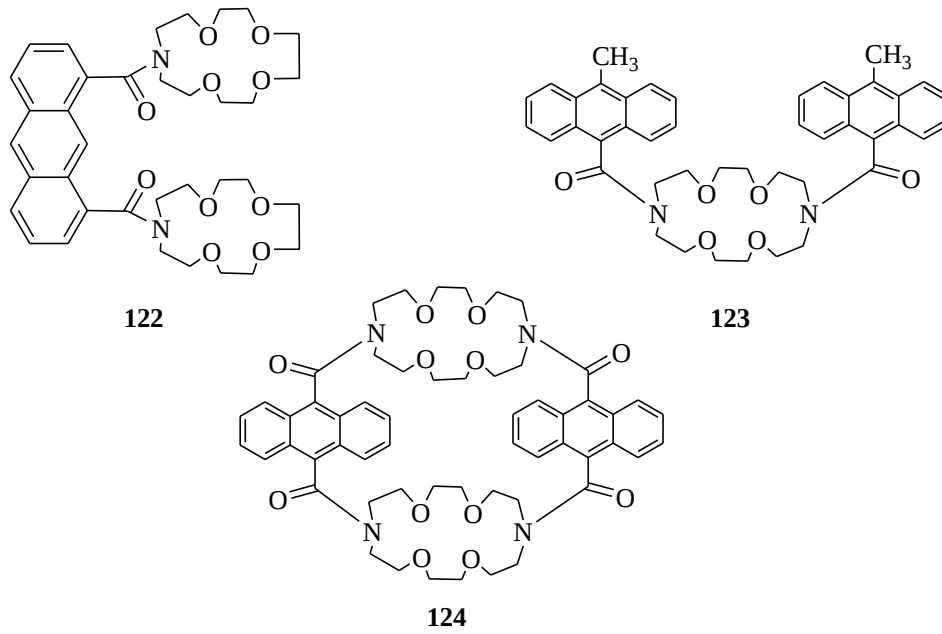
Balczewski ve arkadaşları (2006), moleküler elektronik materyalleri üzerine yaptıkları bir araştırmada ihtiyaç duydukları 10-benziloksi-1,2,3-trimetoksi-6,7-(metilen-1,3-dioksi) antrasen (**117**) bileşiğini dört basamaklı bir sentez yolu ile elde etmeyi başarmışlardır (Şema 2.12). Görüldüğü gibi, araştırmacılar ilgili ürünün sentezi için

ilginç sentez yolları geliştirmekte ve reaksiyon tasarımları yapmaktadırlar. Şüphesiz bu çabalar antrasen çekirdeğinin çok yönlü işlevsel hale getirmek için geliştirilecek sentez yollarının ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.



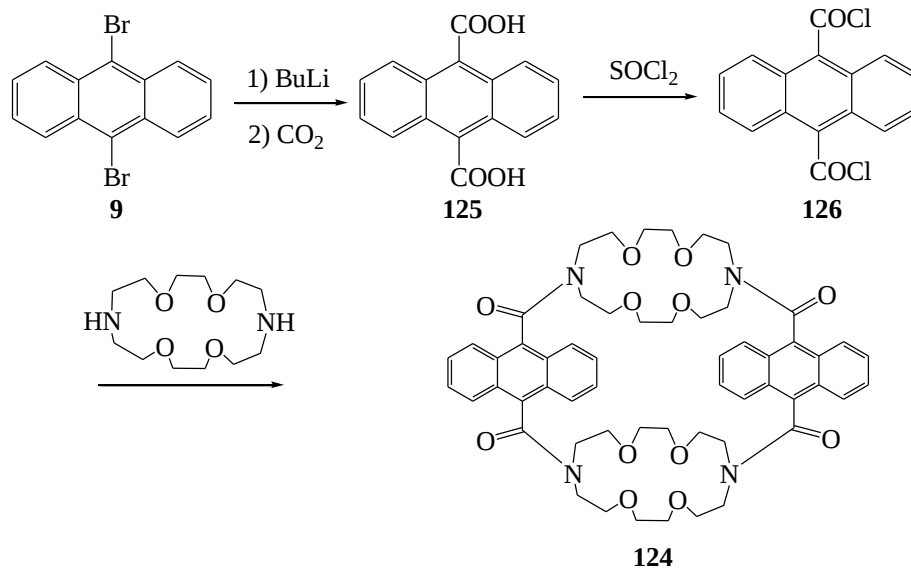
Şema 2.12. 10-Benziloksi-1,2,3-trimetoksi-6,7-(metilen-1,3-dioksi)antrasen'in (**117**) sentezi

Antrasenin taç eterleri de (**122**, **123** ve **124**) sentezlenmiş ve bu bileşiklerin fosfatidilkolinlerin katı-faz geçişleri için floresans problemleri (algılayıcı) olarak çok seçici oldukları belirlenmiştir (Şema 2.13 ve Şema 2.14) (Herrmann ve ark., 1984).



Şema 2.13. Antrasen taç eterler

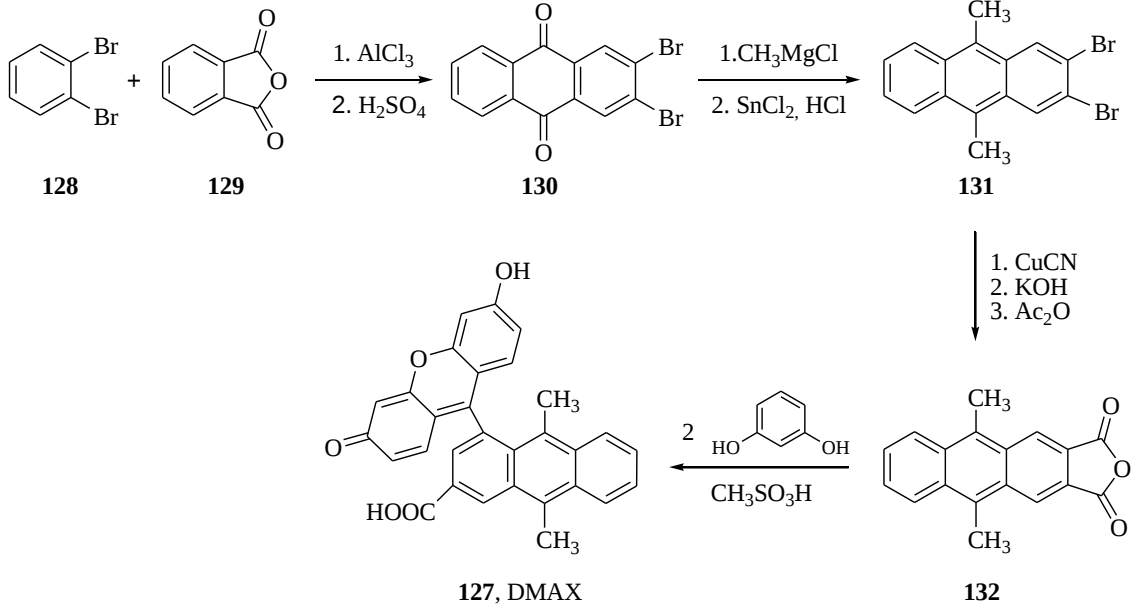
Elde edilen bu taç eterlerin sentezinde başlangıç bileşiği olarak yine bir bromoantrasen türevi olan 9,10-dibromantrasen (**9**) bileşiği kullanılmıştır.



Şema 2.14. Antrasen taç eterlerin sentezi

Tanako ve arkadaşları (2001), yaptıkları bir çalışmada, ilginç sentez yöntemleri kullanarak 9-[2-(3-karboksil-9,10-dimetil)antril]-6-hidroksi-3H-xanten-3-on (DMAX) (**127**) bileşiğine ulaşmışlardır. Bu bileşik bir singlet oksijen probu olarak kullanılmıştır.

Bu bilim adamları adı geçen probun o zamana kadar kullanılmış olanların en seçicisi olduğunu rapor ettiler (Şema 2.15).



Şema 2.15. Bir singlet oksijen probu olan 9-[2-(3-karboksil-9,10-dimetil)antril]-6-hidroksi-3H-xanten-3-on (DMAX) (127) bileşiğinin sentezi

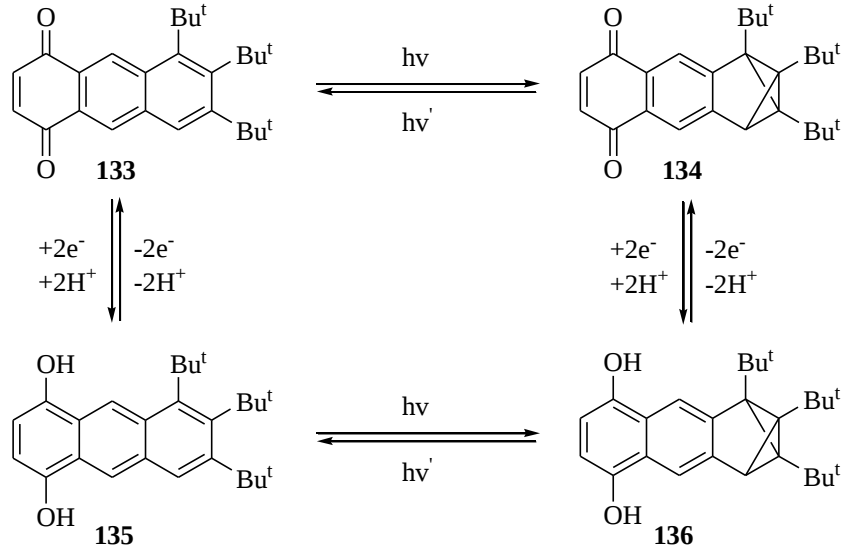
Bu çalışmalardan gerek biyolojik özellikte gerekse organik materyaller olarak antrasen birimlerini ihtiva eden çalışmaları özetlemeye çalıştık. Burada dikkat çeken önemli bir nokta sentezlerde çoğu kere ilgili birimler küçük birimlerden tasarlanmaktadır. Çoğu dönüşümlerde yeni grupların takılması için bağlı brom grubu anahtar rol oynamaktadır. Şüphesiz antrasen yapısının başta brom grubu olmak üzere hidroksi ve metoksi grupları ile polifonksiyonolize hale getiren dönüşümler büyük önem taşımaktadır. Sonuç olarak, bu çalışmalar antrasenin yapısını her üç halkada işlevselleştiren çalışmalara büyük ihtiyaç olduğunu göstermektedir.

### 2.3. Biyoaktif Antrasen Türevleri

Halen devam eden çalışmalarda tedavi edici özelliği bulunan bitkilerden antrasen türevlerinin izolasyonu, biyolojik aktivitelerinin incelenmesi, bu doğal ürünlerin sentezi ve sentetik antrasen türevlerinin biyolojik olarak aktif olup olmadıkları incelemesi yapılmaktadır.

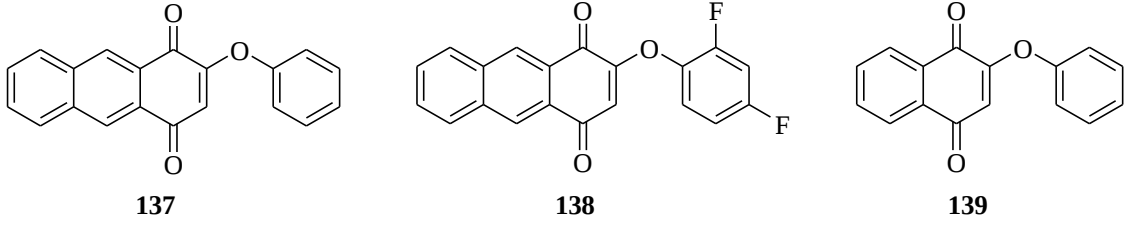
Antrakinonlar antrasiklinler, dynemicinler, angucyclinler, mitoksantronlar ve rhein (6) gibi kemoterapötikler (kemoterapide kullanılan kimyasal bileşikler) ve sentetik boya hammaddesi gibi çeşitli doğal ürünleri içermektedirler. Literatürde, 9,10-antrakinonlar üzerine çalışmalar yoğun bir şekilde yer almaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda 1,4-antrakinon yapısındaki pek çok bileşiğin biyoaktif olduğu görüldüğünden ve bu bileşiklere olan ilgi oldukça artmıştır (Mal ve Ray, 2008).

Miki ve arkadaşları (1996; 1997) çalışmalarında 5,6,7-tri-*t*-butil-1,4-antrakinon (133) bileşiğini sentezleyerek bu bileşiğin foto- ve elektrokromizim gösterdiğini belirlemişlerdir (Şema 2.16).



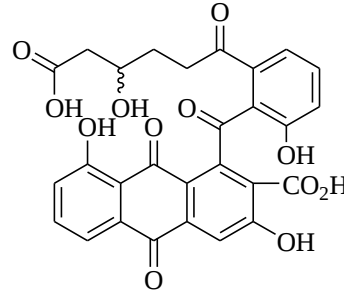
Şema 2.16. Elektrokromizim gösteren 5,6,7-tri-*t*-butil-1,4-antrakinon (133) bileşiği

İn vitro anti tümör aktivitesi gösteren antrasen türevi bulunmaktadır (Han ve ark., 2008). Bolognosi ve arkadaşları (2008), yaptıkları çalışmalarda anti-trypanosomatid (bazı türleri insanda uyku hastalığına sebep olan bir parazit cinsi) aktivite gösteren doğal ürünlerin yapısal özelliklerinden yararlanarak 2-fenoksi-1,4-naftakinon ve 2-fenoksi-1,4-antrakinon türevlerinin tasarımı ve sentezi gerçekleştirmişlerdir. Birer antrakinon türevi olan bu bileşiklerin ya *Trypanosoma* ya da *Leishmania* türlerine karşı inhibitör aktiviteleri belirlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler içerisinde 137-139 bileşiklerinin (Şema 2.17) *Trypanosoma brucei rhodesiense*, *Leishmania donovani* ve *Trypanosoma cruzi* hücrelerine karşı çok daha aktif oldukları görülmüştür. Görüldüğü gibi 1,4-antrakinon yapısında anahtar nokta 2 nolu karbonu fonksiyonel halde olmasıyla ilgilidir.



Şema 2.17. *Trypanosoma brucei rhodesiense*, *Leishmania donovani* ve *Trypanosoma cruzi* hücrelerine karşı inhibitör aktivite gösteren antrakinon ve naftakinon türevleri

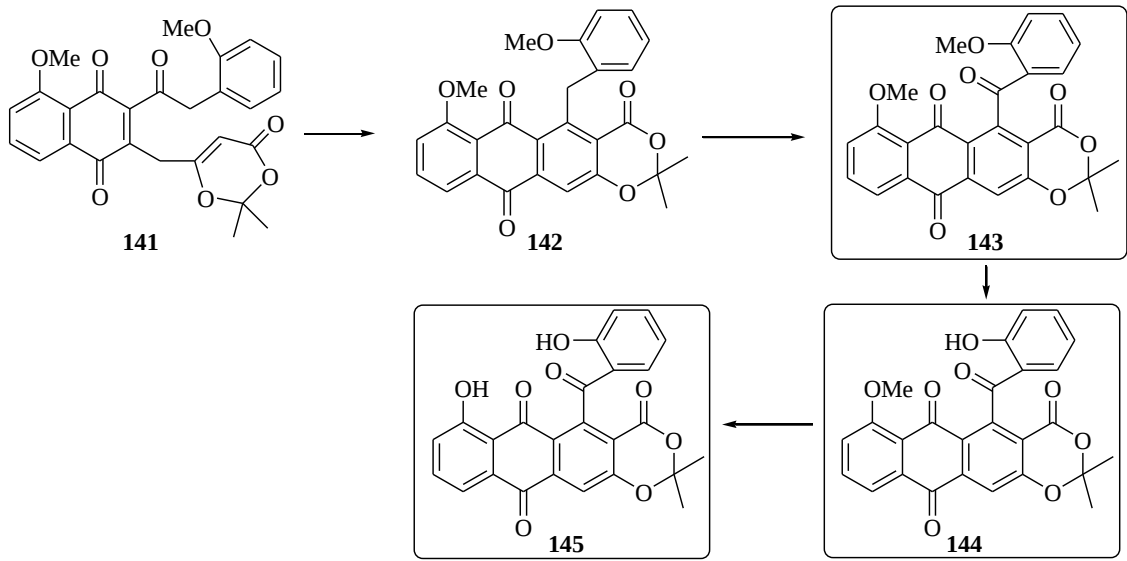
Mumbaistatin (**140**) (Şema 2.18) *Streptomyces* sp. DSM 11641 (bir bakteri türü) tarafından üretilen ve 3,8-dihidroksiantrakinon yapısında olan etkili bir glukoz-6-fosfat translokaz inhibitörüdür (Vertesy ve ark., 2001). Mumbaistatin (**140**), günümüzde bilinen doğal olarak meydana gelen en kuvvetli glukoz-6-fosfat inhibitörüdür. Bu nedenle bu bileşik yeni antidiyabetik ilaçların tasarımında temel bir yapı olarak görülmektedir.



Mumbaistatin, **140**

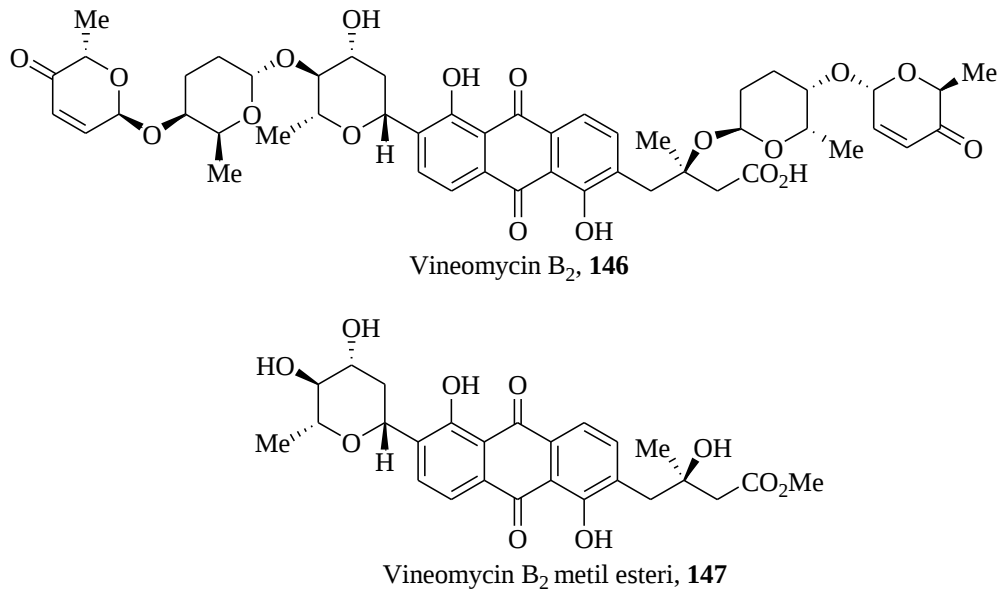
Şema 2.18. Bir glukoz-6-fosfat inhibitörü olan mumbaisatin (**140**) bileşiğinin yapısı

Krohn ve arkadaşları (2006), 1,2,3-süstitüe 3'-dialkil mumbaistatin türevi olan üç bileşiği, 2,3-bis-süstitüe naftakinon başlangıç maddesinin baz katalizli siklizasyonunu takiben brom aracılı fotooksidasyonu ve metil eter kopmasıyla sentezlemişlerdir (Şema 2.19). Tüm bu çalışmalar, antrasen biriminin fonksiyonel hale gelmesinin ve bu antrasen ve antrakinon birimi üzerinden dönüşüm geliştirmenin önemini ortaya koymaktadır.



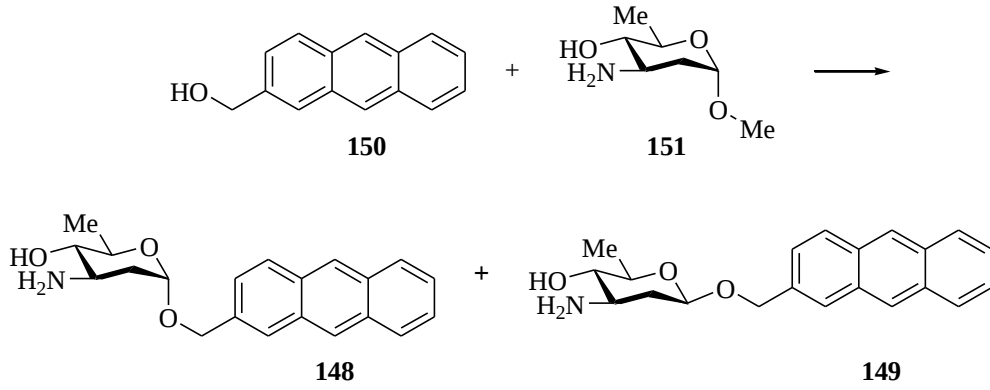
Şema 2.19. 1,2,3-Süstitüe 3'-dialkil mumbaistatin türevlerinin sentezi

Vineomycins B<sub>2</sub> (**146**) *Streptomyces matensis vineus* 'un kültüründen izole edilmiş olan doğal bir antibiyotiktir. Vineomycins ailesine yapısal olarak benzeyen az sayıda doğal ürün vardır ve bu bileşikler önemli biyolojik aktiviteler göstermektedir. Yapılan bir çalışmada bu aileden bir bileşik olan Vineomycinone B<sub>2</sub> metil ester (**147**) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Sparks ve ark., 2007) (Şema 2.20). Burada dikkatimizi çektiği gibi antrakinin yapısına bağlı ana gruplar 2 ve 6 konumlarında bağlı bulunmaktadır.

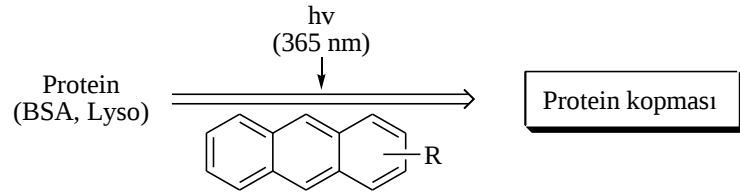


Şema 2.20. Vineomycinone B<sub>2</sub> (**146**) ve vineomycinone B<sub>2</sub> metil ester (**147**) bileşiğinin yapısı

Fotokimyasal olarak proteinleri parçalamada kullanılan moleküller kimyasal ve biyolojik bakımdan oldukça önem taşımaktadır. Bu moleküller proteinlerin yapısal aktivite mekanizmalarının belirlenmesinde ve ayrıca proteinlerin yapısal etki alanlarının incelenmesinde önemli bir yere sahiptir. Bu sayede yeni ilaçlar tasarlanabilmekte ve büyük proteinler daha küçük parçalara dönüştürülebilmektedir. Ne var ki, kimyasal olarak, proteinleri fotolitik olarak parçalayıcı işlev gören sınırlı sayıda başarılı örnekler rapor edilmiştir. Hasegawa ve grubunun çalışmalarında (2006), ilk kez sentezlenen iki antrasen türevi (**148** ve **149**), herhangi bir katkı maddesi olmaksızın fotoışınlama altında etkili bir şekilde protein (BSA-bovin serum albumini ve Lyso-lysozyme gibi) parçalanması meydana getirmiştir (Şema 2.21 ve Şema 2.22). Bu protein kopmasının mekanizması hala kesin olarak bilinmemektedir.

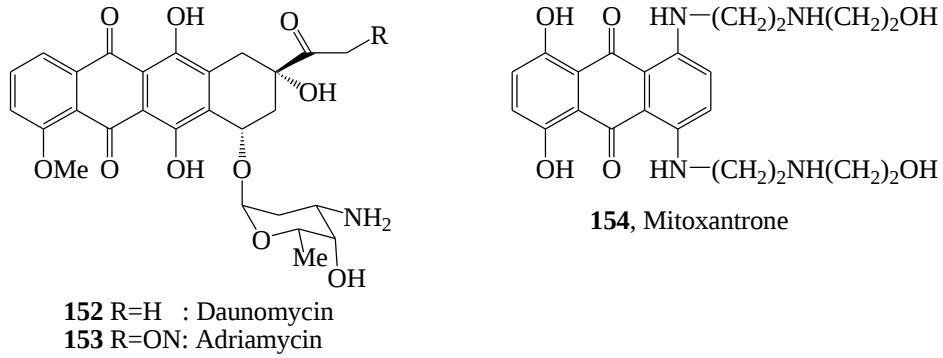


Şema 2.21. **148** ve **149** Bileşiklerinin sentezi



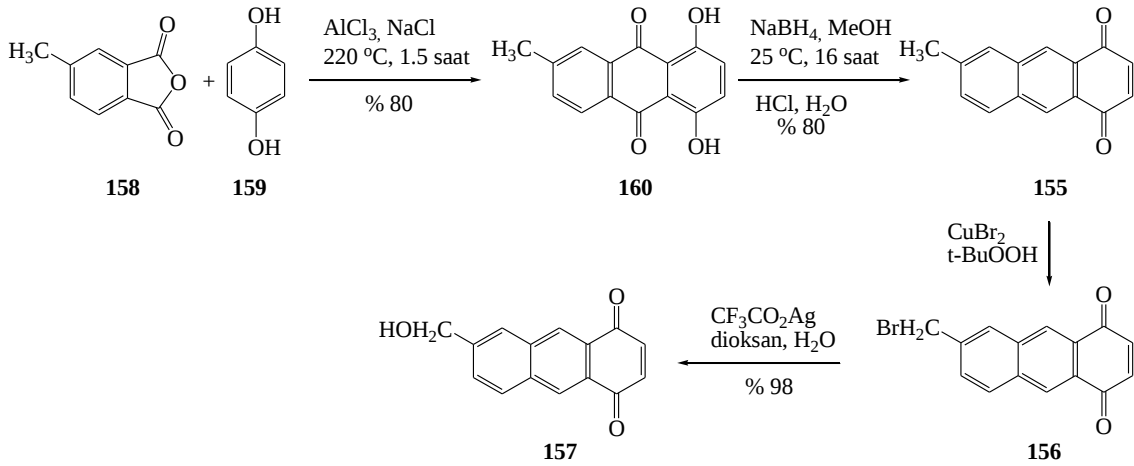
Şema 2.22. Antrasen türevleri **148** ve **149**' un fotoışınlama altında protein parçalanmasının şeması

Daunomycin (**152**) (doğal ürün), adriamycin (**153**) (Di Marco ve ark., 1964) ve mitoxantrone (**154**) (White ve Durr, 1985) (Şema 2.23) bileşikleri antikanser ilaçlardır. Bu bileşiklerin antikanser özelliklerinin keşfi üzerine antrakınonların biyolojik aktivitelerine ilgi daha da artmıştır (Hua ve arkadaşları, 2004).



Şema 2.23. Antikanser özelliği gösteren doğal antrakınon türevleri

Yapılan bir çalışmada süstitüe ftalik anhidritin hidrokinonla Friedel-Crafts reaksiyonu ve regioselektif benzilik bromlama ve müteakip fonksiyonel grup değişimi ile 1,4-antrasendionları sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerden 6-metil-1,4-antrasendion (155), 6-bromometil-1,4-antrasendion (156) ve 6-hidroksimetil-1,4-antrasendion (157) bileşiklerinin L1210 ve HL-60 tümör hücrelerine karşı etkisi etkili bir antikanser ilacı olan daunomycinle neredeyse eşit güçte olduğu görülmüştür (Hua ve arkadaşları, 2004) (Şema 2.24). Şüphesiz ki, antrasen türevleri ile ilgili çalışmaların daha ileri götürülmesi ihtiyacı vardır. Bu dönüşümlerde, antrasene bağlı grupların rolü önemlidir.

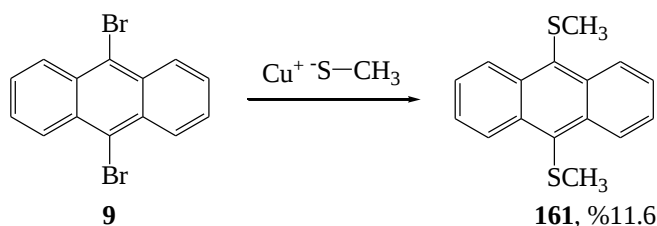


Şema 2.24. Antikanser özellik gösteren 1,4-antrakınon bileşiklerinin sentezi

## 2.4. Antrasen Türevlerinin Sentezleri

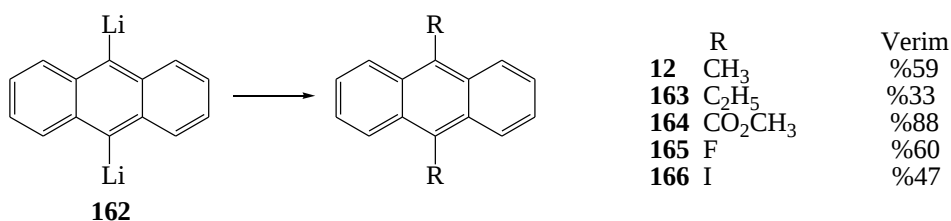
Antrasenden yola çıkarak antrasen türevlerinin sentezi 9 ve 10 konumları ile sınırlıdır. Diğer konumlarla ilgili türev sentezleri oldukça az sayıda olup ve geliştirilmiş sistematik sentez metotları görülmemektedir.

Antrasen molekülünde 9,10 konumları katılma reaksiyonları için hayli aktif olduğundan, 9,10-dibromantrasen (**9**) kolayca sentezlenmektedir. Bu yüzden antrasenin 9,10-disüstitüe türevlerine kolayca ulaşılabilir. Zweig ve grubu (1967), 9,10-dibromantrasen'den (**9**) çıkarak 9,10-bis(metiltiyo)antrasen (**161**) bileşiğini %11.6 gibi düşük bir verimle elde etmişlerdir (Şema 2.25). Kaynaklarda, reaksiyonla ilgili ayrıntılı bilgi ve spektroskopik bilgi yer almamaktadır.



Şema 2.25. 9,10-Bis(metiltiyo)antrasen (**161**) bileşiğinin sentezi

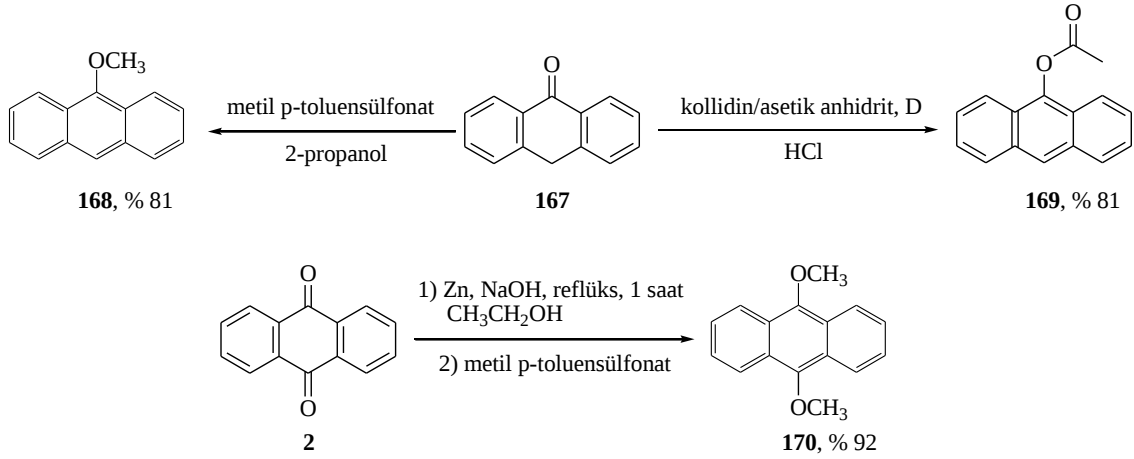
Başka bir çalışma grubunun yaptığı çalışmalarda retro Diels-Alder reaksiyonu üzerine yapısal etkileri incelemek amacıyla 9,10-disüstitüe antrasen türevinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Duerr ve ark., 1988) (Şema 2.26). Bu çalışmada dibromantrasen'den **9** metal-halojen değişimi yoluyla dimetil, dietil, dikarbometoksi, difloro, diiyodo ve diasetil antrasenler elde edilmiştir.



Şema 2.26. Metal-halojen değişimi yoluyla 9,10-disüstitüe antrasenlerin sentezi

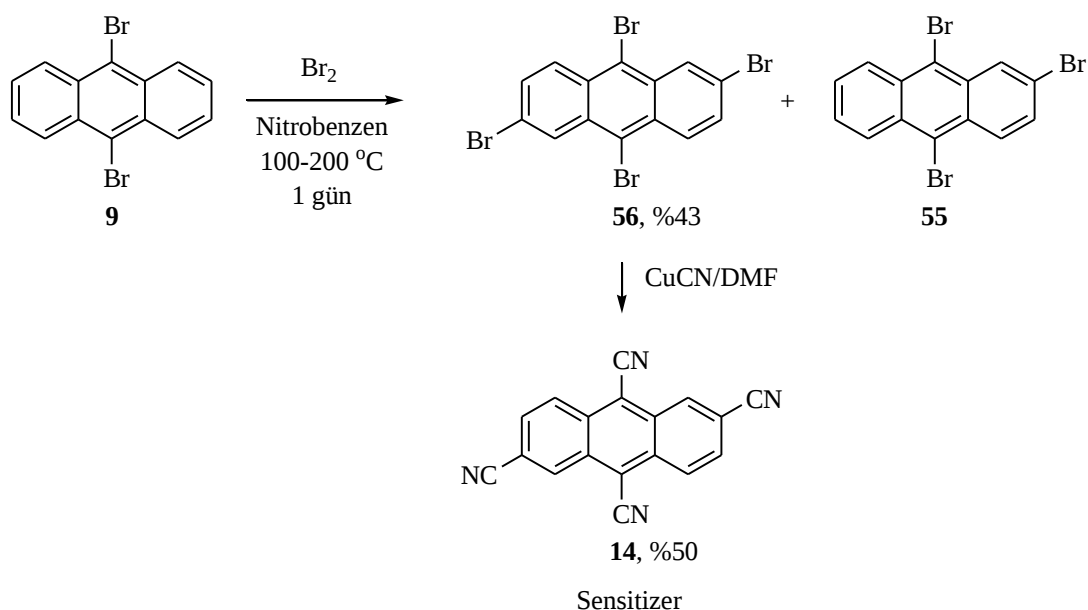
Dibromantrasen **9**, 9 ve 10 konumlarında metoksi grubu ya da karbonil grubuna dönüşüm için başlangıç maddesi olabilmektedir.

Diğer bir çalışmada (Meek ve ark., 1963), 9-antron'dan (**167**) 9-metoksiantrasen (**168**) ve 9-antrilasetat (**169**), antrakınondan ise 9,10-dimetoksiantrasen (**170**) tek bir basamakta ve yüksek verimlerle elde edilmiştir (Şema 2.27).



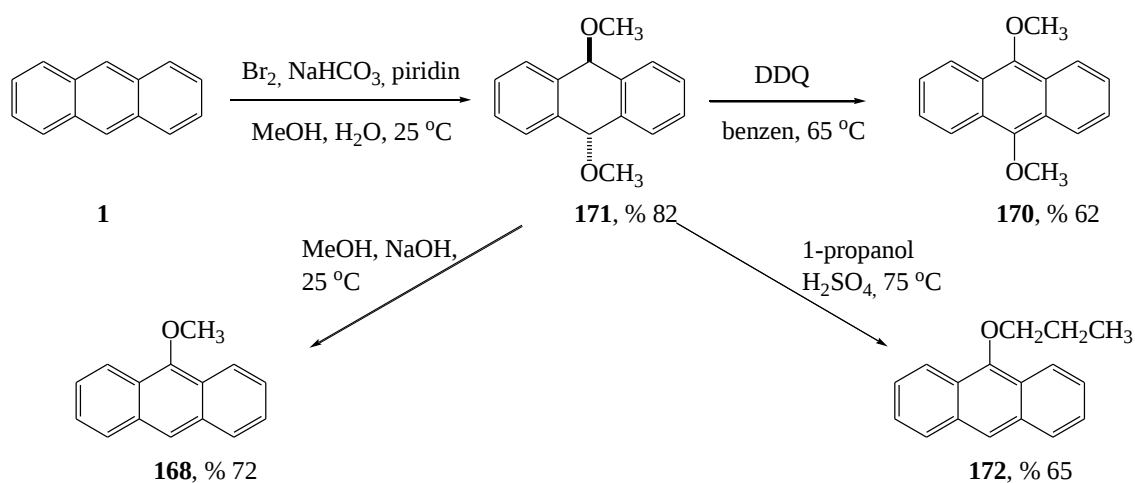
Şema 2.27. 9-Metoksiantrasen (**168**), 9-antrilasetat (**169**) ve 9,10-dimetoksiantrasen'in (**170**) sentezleri

2,6,9,10-Tetrabromantrasen (**56**), tetraşiyanoantrasen'in (**14**) başlangıç maddesi olarak ağır reaksiyon şartlarında elde edilmiştir (Grandmougin, 1921) (Şema 2.28). Bu sentezde tetrabromür **56** eldesi için dibromantrasen **9** iki kere bromlama reaksiyonuna tabi tutulmuş ve sonuçta tribromantrasen **55** ve tetrabromantrasen **56** bileşiklerinin bir karışımı elde edilmiştir. Bromlama, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve sıcaklık artışı kademeli bir şekilde yapılmıştır. Tetrabromantrasen'in **56** zor çözünmesi ve tribromantrasen'in **55** ise kolay çözünmesi sebebiyle tetrabromür **56** ancak çözünürlük farkından yararlanılarak karışımdan izole edilebilmiştir.



Şema 2.28. 2,6,9,10-Tetrabromantrasen (**56**) ve 2,6,9,10-tetrasiyanoantrasen (**14**) sentezi

Jang ve arkadaşları (2008), naftalin ve kinolin türevlerinin sentezi içi geliştirmiş oldukları elektrofilik aromatik katılma yöntemini antrasen türevlerinin eldesinde kullanarak antrasen türevlerinin sentezi için yeni bir yöntem oluşturmak istemişlerdir. Bu maksatla  $\text{NaHCO}_3$  ve piridin varlığında antrasenin metanol içerisinde bromla reaksiyonu ve müteakip aromatlştırılması ile antrasen türevlerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şema 2.29). Yapılan bu çalışmada bromlama ajanı, baz ve amin bazları değiştirilerek antrasen türevlerinin eldesinde optimum şartlar belirlenmiştir.



Şema 2.29. Antrasen'den (**1**) metoksiantrasen türevlerinin sentezi

## 2.5. Bromoantrasenlerin Sentezi

9,10-Dibromantrasen'in (9) sentezine dair birçok çalışma bulunmasına rağmen diğer izomer bromoantrasenlerin sentezi ile ilgili kayıtlar son derece sınırlıdır (Tablo 2.1). 9,10-Dibromantrasen (9) bileşiğinin CS<sub>2</sub> çözücüsü içerisinde elde edildiğine dair çalışmalar çok eski yıllara dayanmaktadır (Graebe ve Liebermann, 1868). Diğer bir kaynakta ise CCl<sub>4</sub> içerisinde bu bileşiğin %83-88 verimle elde edildiği yer almaktadır (Organic Synthesis, 1923). Bir başka çalışmada, kuru dioksanda antrasenin bromlanması 9,10-dibromantrasen'in (9) %99 verimle elde edildiği bildirilmektedir (Price ve Weaver, 1939) (Tablo 2.1).

Tablo 2. 1. Antrasen'in (1) bromlanmasıyla gerçekleştirilen 9,10-dibromantrasen (9) sentezleri

|   | Çözücü                          | Bromlama Rekatifi/<br>Reaksiyon Şartları        | İzole<br>Verim | Literatür                  |
|---|---------------------------------|-------------------------------------------------|----------------|----------------------------|
| 1 | CS <sub>2</sub>                 | ---                                             | ---            | Graebe ve Liebermann, 1868 |
| 2 | CCl <sub>4</sub>                | ---                                             | %83-88         | Organic Synthesis, 1923    |
| 3 | Dioksan                         | ---                                             | %99            | Price ve Weaver, 1939      |
| 4 | CS <sub>2</sub>                 | ---                                             | ---            | Barnett ve Cook, 1924      |
| 5 | AcOH                            | 2 Ek. DBU.HBr <sub>3</sub> , 0.5 saat, kaynatma | %95            | Muathen, 1992              |
| 6 | AcOH                            | DBU.HBr <sub>3</sub>                            | %91            | Dual ve ark., 2000         |
| 7 | CCl <sub>4</sub>                | NBS veya Br <sub>2</sub> , 0 °C                 | %10            | Duan ve ark., 2000         |
| 8 | AcOH/H <sub>2</sub> O           | Br <sub>2</sub>                                 | %94            | Jones ve Atherton, 2001    |
| 9 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | Br <sub>2</sub> , 0 °C, 1 saat                  | %96            | Çakmak ve ark., 2006       |

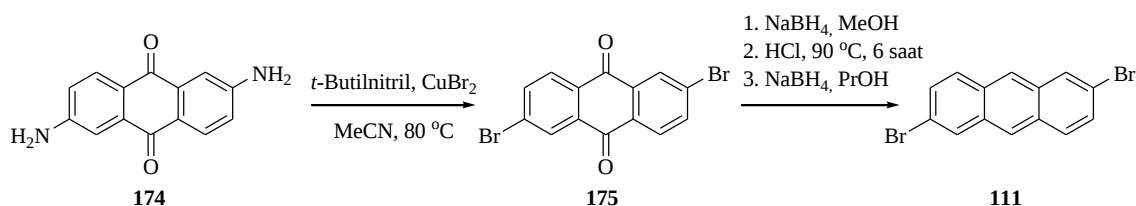
Grubumuzda yapılan dibromantrasen 9 sentezinde tam bir seçilim sağlanmış, çok kısa bir sürede tamamlanan reaksiyon neticesinde %96 gibi yüksek bir verim elde edilmiştir (Çakmak ve ark., 2006).

Literatürde ayrıca 9-bromantrasen'in (173) sentezine yönelik çalışmalar bulunmaktadır (Tablo 2.2). Yine bu çalışmalar da sınırlı sayıda olmakla birlikte eski yıllara dayanmaktadır. Ancak bu eski çalışmalarda işlemlerin güvenilirliği ve dönüşümlerle ilgili bilgiler süphelidir.

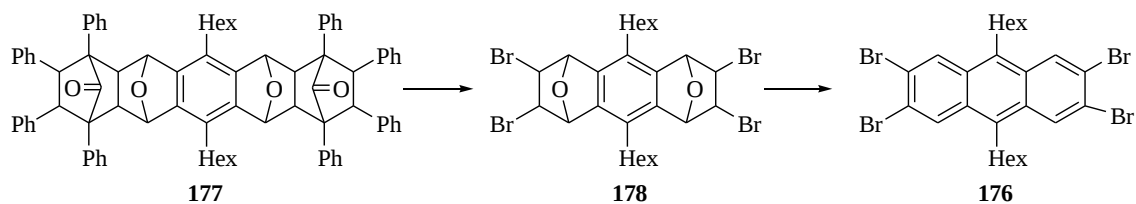
Tablo 2. 2. Literatürde 9-bromantrasen (**173**) sentezleri

|   | Çözücü           | Bromlama Rekatifi/<br>Reaksiyon Şartları         | İzole Verim | Literatür                  |
|---|------------------|--------------------------------------------------|-------------|----------------------------|
| 1 | CS <sub>2</sub>  | Br <sub>2</sub> , 5 gün                          | %80-85      | Barnett ve Cook, 1924      |
| 2 | CS <sub>2</sub>  | Br <sub>2</sub> , 5 gün                          | %55         | Bachmann ve Kloetzel, 1938 |
| 3 | CCl <sub>4</sub> | NBS                                              | ---         | Dauben ve McCoy, 1959      |
| 4 | Etil asetat      | Br <sub>2</sub> , 6-8 saat, kaynatma             | %93         | Wright ve Lawrence, 1966   |
| 5 | AcOH             | 2 Ek. DBU.HBr <sub>3</sub> , 0.25 saat, kaynatma | %70         | Muathen, 1992              |

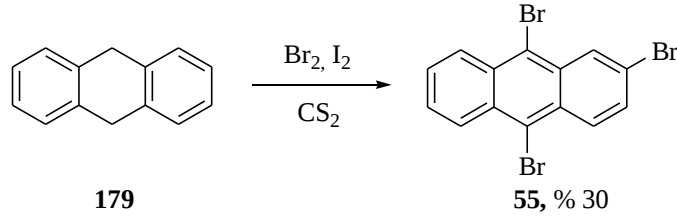
2,6-dibromantrasen'in (**111**) sentezinde Hodge ve çalışma arkadaşları (1997), 2,6-diaminoantrakinon'u (**174**) başlangıç bileşiği olarak kullanmışlardır. Sentezin esası karbonil gruplarına dayanmaktadır (toplam verim %60) (Şema 2.30).

Şema 2.30. 2,6-Dibromantrasen'in (**111**) sentezi

Kintzel ve Schlüter (1997), Diels-Alder polikatılma reaksiyonları için yeni bir monomer bileşiğin sentezi için uygun bir aracı bileşik belirlemişlerdir. Bu bileşik 9,10-dihekzil-2,3,6,7-tetrabromantrasen'dir (**176**). Bileşiğin sentezi için geliştirdikleri yöntemde **177** bileşiği ilk olarak dibrometilenle toluen içerisinde 3 gün geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Bu sürenin sonunda oluşan ara ürün **178** asetik anhidrit ve konsantre sülfürik asit ile gerçekleştirilen dehidrasyon reaksiyonu ile **176** bileşiğini vermiştir (Şema 2.31).

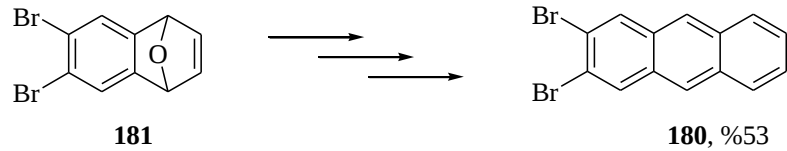
Şema 2.31. 9,10-Dihekzil-2,3,6,7-tetrabromantrasen (**176**) bileşiğinin sentezi

2,9,10-Tribromantrasen'in (55) sentezinde dihidroantrasen **179** başlangıç bileşiği olarak kullanılmıştır (Sampey ve ark., 1950). Bu dönüşümde 2,9,10-tribromantrasen (55) %30 verimle elde edilmiştir (Şema 2.32).



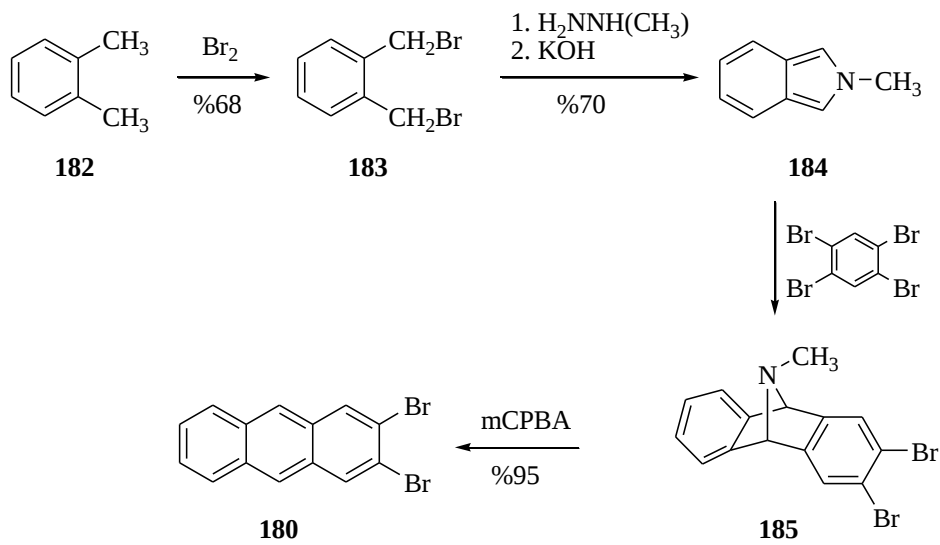
Şema 2.32. 2,9,10-Tribromantrasen'in (55) sentezi

2,3-Dibromantrasen (**180**) sentezi için başlangıç bileşiği olarak 6,7-dibromo-1,4-epoksi-1,4-dihidronaftalin (**181**) kullanılmıştır. Bu bileşiğe bir dizi reaksiyon basamağından geçilerek ulaşılmıştır (Lin ve Chou, 1988) (Şema 2.33).



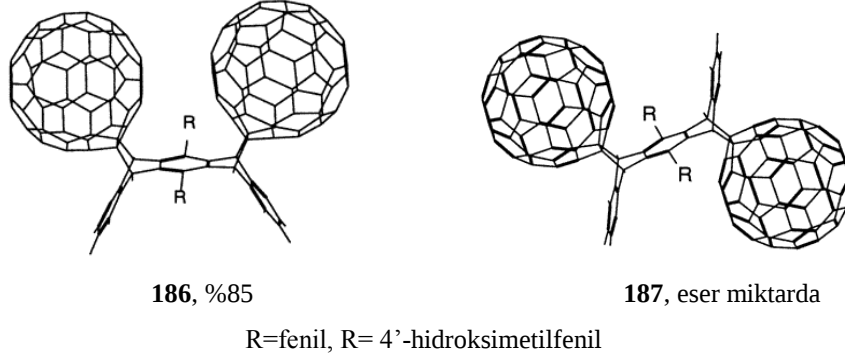
Şema 2.33. 2,3-Dibromantrasen (**180**) sentezi

Miller ve Marck (2000), daha farklı bir reaksiyon yolunu takip ederek çok daha yüksek bir verimle (%95) 2,3-dibromantrasen'i (**180**) elde etmişlerdir (Şema 2.34).



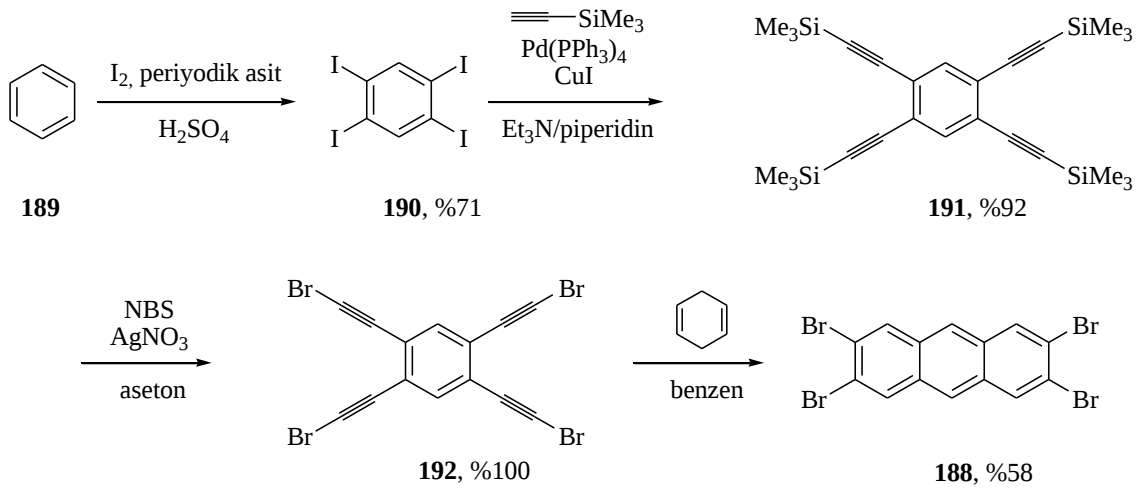
Şema 2.34. o-Ksilenden (**182**) 2,3-dibromantrasen'in (**180**) sentezi

Söz konusu araştırmacılar **185** nolu bileşiği kullanarak elde ettikleri 6,13-disüstitüe pentasenlerin *cis*-bisfulleren[60] ürünlerini sentezlemişlerdir (Şema 2.35).



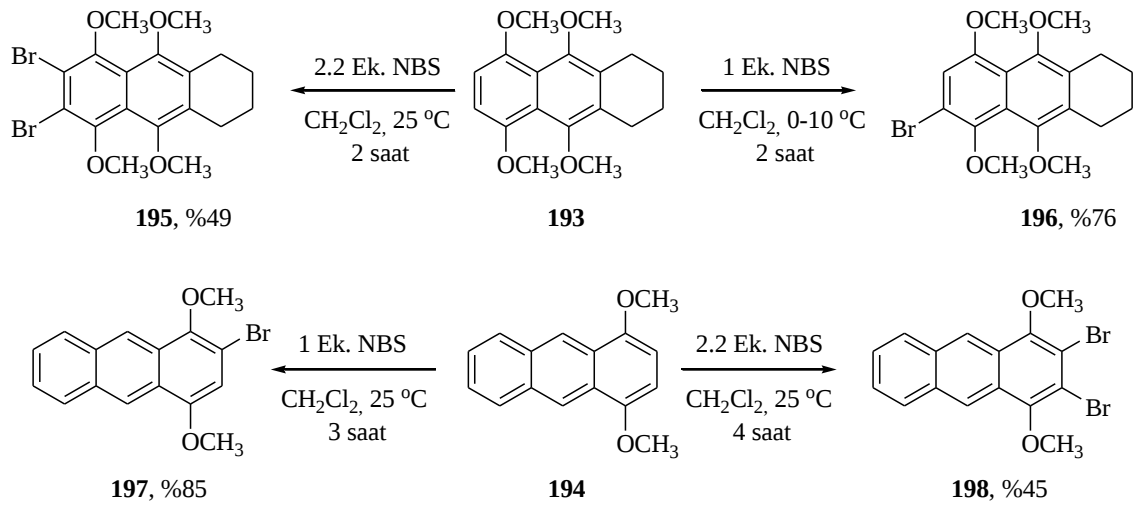
Şema 2.35. Antrasen türevi fullerenler

Schafer ve çalışma arkadaşları (2008), antrasenin 2-,3-,6- ve 7-pozisyonlarını fonksiyonolize hale getirmek amacıyla ileri reaksiyonlar için ticari olarak kullanılabilen 2,3,6,7-tetrabromantrasen (**188**) bileşiğini sentezlemeyi amaçlamışlardır. Bu bileşiğin sentezi hayli ilginç bir yaklaşım ve reaksiyon yolu takip edilerek başarılmıştır. Ürün benzen'den (**189**) çıkılarak dört basamaklı bir reaksiyon neticesinde %58 verimle sentezlenmiştir (Şema 2.36) (Schafer ve ark., 2008).



Şema 2.36. 2,3,6,7-Tetrabromantrasen'in (**188**) sentezi

NBS kullanarak yapılan bir çalışmada 1,2,3,4-tetrahidro-5,8,9,10-tetrametoksiantrasen (**193**) ve 1,4-dimetoksiantrasen (**194**) bileşiklerini bromlayarak bromometoksiantrasenler elde edilmiştir (Şema 2.37) (Bloomer ve Zheng, 1998). Katılma doymuş bölge yerine çift bağ bölgesinde meydana gelmiştir.



Şema 2.37. Bromometoksiantrasenlerin sentezi

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

Tez projesi kapsamındaki çalışmalar Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarlarında yapıldı.

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Çözücüler ve Kimyasal Maddeler

###### Reaktifler

Antrasen (Fluka, 10600, > %95; Merck, 8.20109.025, ≥ %99), Br<sub>2</sub> (Merck, 1.01945.0250, ≥ %99), CH<sub>3</sub>ONa (Merck, 8.06538.0250, ~%97), AgClO<sub>4</sub> hidrat (Fluka, 85271, ≥ %97), AgClO<sub>4</sub>(Aldrich, 674583, %97), Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fluka, 85280, ≥ %99), CuI (Aldrich, 20,554-0, %98), CuCN (Fluka, 61176, ≥ %99), piridinyumklorokromat (PCC), FeCl<sub>3</sub> (Carlo Erba, 451695, %99), NaOH (Merck, 1.06462.1000, ≥ %97), dimetildisülfür (Aldrich, Cas No: 624-92-0, %99.0+), Na (metalik sodyum) (Panreac, Cod: 141699), *n*-BuLi (Merck, 8.01660.0100, %15 lik hekzan çözeltisi)

###### Kurutucu Maddeler

CaCl<sub>2</sub>, Mavi silikajel, Moleküler elek, CaO, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve Na

###### Kullanılan Çözücüler ve Saflaştırılması

Deneyisel çalışmalarda kullanılan çözücüler; karbon tetraklorür, metilenklorür, aseton, tetrahidrofuran (THF), dietil eter, hekzan, metanol, etilasetat, toluen, N,N-dimetilformamit, asetonitril ve dötereo klororformdur. Tüm çözücüler literatürde belirtilen yöntemlerle saflaştırıldı (Armarego ve Perrin, 1997). Dötereo kloroform yüksek saflıkta (≥ %99.8) (Merck, 103420.0500) temin edildiğinden tekrar saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır.

**Benzen** (Merck, 1.01782, %99.5)

Derişik  $H_2SO_4$  ile birkaç kez yıkandıktan sonra (tiyofen safsızlığını uzaklaştırmak için) sırasıyla su, NaOH çözeltisi ve tekrar su ile yıkandı. 4A moleküler elek üzerinden kurutulup fraksiyonlu olarak destillendi (80 °C).

**Metilenklorür** (Merck, 8.22271, %99)

Asit tabakası renksiz olana kadar derişik  $H_2SO_4$  ile birkaç kere çalkalandı. Daha sonra sırasıyla su, %5'lik NaOH çözeltisi ve tekrar su ile yıkandı.  $CaCl_2$  üzerinden kurutulduktan sonra fraksiyonlu olarak destillendi (39 °C).

**Karbontetraklorür** (Riedel-deHaen, 32215,  $\geq$ %99.8)

Karbon disülfür, doygun KOH çözeltisi ile kuvvetli bir şekilde çalkalanarak uzaklaştırıldı.  $CCl_4$  derişik  $H_2SO_4$  ile renksiz olana kadar çalkalandı. Daha sonra suyla yıkandı.  $CaCl_2$  üzerinden kurutuldu. Fraksiyonlu olarak destillenerek saflaştırıldı (76.5 °C). Daha hızlı bir saflaştırma işleminin gerektiği durumlarda  $CCl_4$ ,  $SiO_2$  kolonundan geçirildi.

**Hekzan** (Merck, 1.04368, %95)

Derişik  $H_2SO_4$  ile birkaç kez yıkandıktan sonra aromatik bileşikleri ve doymamış hidrokarbonları içeren hidrokarbon safsızlıklarını uzaklaştırmak için derişik  $KMnO_4$  çözeltisiyle permanganat rengi değişmeyene kadar birkaç kez yıkandı. Daha sonra sırasıyla su, sulu  $Na_2CO_3$  ve tekrar su ile yıkandı. Sodyum sülfat üzerinden kurutulup fraksiyonlu olarak destillendi (67 °C).

**Tetrahidrofuran (THF)** (Merck, 2932 11 00, %99)

THF'de bulunan safsızlıklar peroksitler ve sudur. Peroksitleri uzaklaştırmak için çözücüye KOH eklenerek birkaç gün bekletildi. Daha sonra suyu uzaklaştırmak için ise argon atmosferi altında Na üzerinden geri soğutucu altında kaynatılan THF'ye benzofenon ilave edildi ve mavi renk oluştuğunda destillenerek (66 °C) moleküller elek (4A) üzerinde muhafaza edildi.

**Metanol** (Merck, 1.06008, %99.5)

Argon atmosferi altında CaO üzerinden destillenerek içerisinde moleküler elek bulunan balona alınarak muhafaza edildi (64 °C).

**Toluen** (Merck, 1.08323, %99)

Derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile iki kez (100 mL/L) çalkalandı. Bir kez su ile bir kez de %5 NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile yıkandı. Tekrar su ile yıkandı ve sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Fraksiyonlu destilasyon ile saflaştırıldı (110 °C).

**N,N-Dimetilformamit** (Merck, 822275, %99)

Moleküler elek üzerinden fraksiyonlu olarak destillenerek saflaştırıldı (150 °C).

### 3.1.2. Kolon ve İnce Tabaka Kromatografisi Dolgu Maddeleri

Dolgu maddesi kolon kromatografisi için silika jel 60 (70–230 mesh ASTM, 230–400 mesh ASTM) ve ince tabaka kromatografisi için Silikajel 60 HF Preparatif (Merck, 2547366) kullanıldı. Reaksiyon takibinde ise 25 DC-Alufolien Silika jel 60 F<sub>254</sub> tabakalar kullanıldı.

### 3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Tablo 3. 1. Kullanılan cihazlar, özellikleri, markaları ve bulunduğu kurum

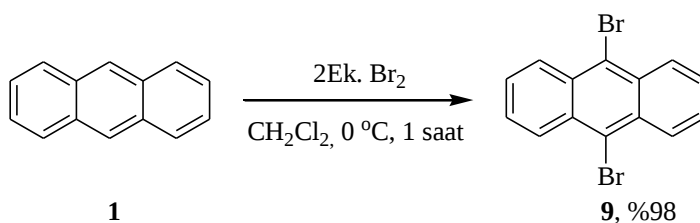
|                                                    |                                                                      |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| <b><sup>1</sup>H-NMR Spektrometresi (60 MHz)</b>   | Jeol (Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi)            |
| <b><sup>1</sup>H-NMR Spektrometresi (400 MHz)</b>  | Bruker (Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi)          |
| <b><sup>13</sup>C-NMR Spektrometresi (100 MHz)</b> | Bruker (Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi)          |
| <b>FT/IR Spektrofotometresi</b>                    | Jasco FT/IR 430 (Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi) |

Tablo 3. 1. Kullanılan cihazlar, özellikleri, markaları ve bulunduğu kurum (devam)

|                                                 |                                                                                                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>UV Lambası</b>                               | CAMAG (Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi)                                                                                                                                                                                   |
| <b>Elementel Analiz Cihazı (CHNS)</b>           | LECO-CHNS-932 (TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı)                                                                                                                                                                                   |
| <b>Kütle Spektrometresi</b>                     | Agilent 6890 GC System 5973 MSD (TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı)<br><br>THERMO FINNIGAN (Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi)<br><br>GC-MS Perkin Elmer Clarus 500 (Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi) |
| <b>X-Ray Cihazı</b><br>X Işınlr Difraktometresi | Stoe IPDS (Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi)<br><br>Rigaku R-AXIS RAPID-S (Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi)                                                                                                   |
| <b>Erime Noktası Tayin Cihazı</b>               | Elektrotermal 1A-9100 (Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi)                                                                                                                                                                   |

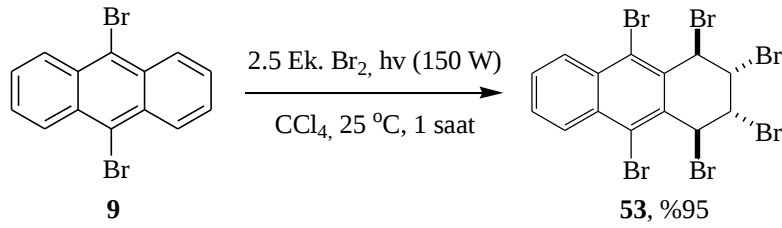
## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. 9,10-Dibromantrasen'in (9) Sentezi

Şema 3.1. Antrasen'in (1) 2 ekivalent moleküler brom (Br<sub>2</sub>) ile reaksiyonu

Bu çalışmada çıkış bileşiği olarak kullanılan 9,10-dibromantrasen'in (9) sentezi daha önce geliştirilen metoda göre gerçekleştirildi (Çakmak, 2006). Bu amaçla antrasen'in (1) diklormetandaki çözeltisi soğukta (0 °C'de) iki ekivalent brom ile doğrudan muamele edildi. Reaksiyon esnasında oluşan 9,10-dibromantrasen'in (9) büyük çoğunluğu kristallenerek dipte toplanmaktadır. Kristaller süzülerek ayrıldıktan sonra sıvı kısım kısa bir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kromatografi kolonundan hekzan ile süzüldü ve çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra metilenklorürde tekrar çözülerek kristallendirildi. 9,10-Dibromantrasen (9) %98 verimle elde edildi (Çakmak, 2006).

### 3.2.2. *trans,cis,trans*-1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (53) Sentezi



Şema 3.2. 9,10-Dibromantrasen'in (9) 2.5 ekivalent Br<sub>2</sub> ile fotobromlanması

Silindir şeklindeki reaksiyon balonunda 9,10-dibromantrasen'in (9) (1 g, 2.98 mmol) CCl<sub>4</sub> (20 mL) içerisindeki çözeltisine brom (1.2 g, 7.44 mmol) bir defada eklendi. Manyetik olarak karıştırılan karışım oda sıcaklığında projektör lambası (150 W) vasıtasıyla ışınlandırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile takip edildi. Karışım bir saat ışınlandırdıktan sonra reaksiyonun tamamlandığı, %98 oranında *trans,cis,trans*-heksabromür'ün 53 oluştuğu (<sup>1</sup>H-NMR) görüldü. Reaksiyon esnasında çöken ürün (1.57 g) dekantasyon yoluyla ayrıldı. Sıvı kısım gece boyu buzdolabında (5 °C) bekletildi. Her iki kristal birleştirildi. Hekzabromür 53 %95 verimle (1.84 g) elde edildi.

***trans,cis,trans*-1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen (53):** Beyaz çubuk kristaller, 1.84 g (%95), e.n.: 173-175 °C (bozunma şeklinde), R<sub>f</sub>: 0.34 (hekzan).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.41 (AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H, H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub>), 7.73 (AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>), 5.94 (AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H, H<sub>1</sub> ve H<sub>4</sub>), 5.37 (AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H, H<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 133.2, 131.6, 129.7, 128.5, 127.8, 54.7, 52.4;

**MS** (APCI) m/z: 697.30 (M<sup>+</sup>+H+Na+NH<sub>4</sub>), 617.35 (M<sup>+</sup>+H+Na+NH<sub>4</sub>-Br), 515.30 (M<sup>+</sup>+H+NH<sub>4</sub>-2Br), 453.30 (M<sup>+</sup>+H+NH<sub>4</sub>+Na-3Br), 329.10 (M<sup>+</sup>+H+NH<sub>4</sub>-Na-4Br-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), 312.20, 285.10, 267.1, 227.10, 143.10, 125.10, 100.10;

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3014, 2975, 1565, 1481, 1398, 1330, 1276, 1251, 1199, 1174, 1155, 1126, 1108, 1041, 1014, 952, 906, 867, 827, 779, 759, 711, 684, 611, 584, 576, 530, 501, 462, 441, 426;

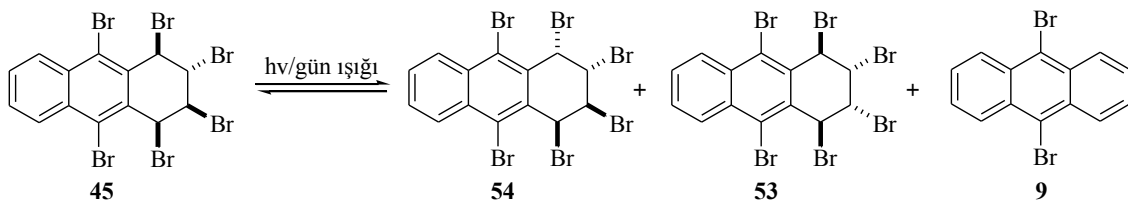
**Elementel analiz:** C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>6</sub> (655.6)

Hesaplanan: C, 25.65; H, 1.23

Bulunan : C, 25.50; H, 1.20

### 3.2.3. Hekzabromürlerin Denge Durumlarının İncelenmesi ve Mekanizma Aydınlatma Çalışmaları

#### 3.2.3.1. Hekzabromür'ün 45 Gün Işığında Konfigurasyon İzomerleşmesi



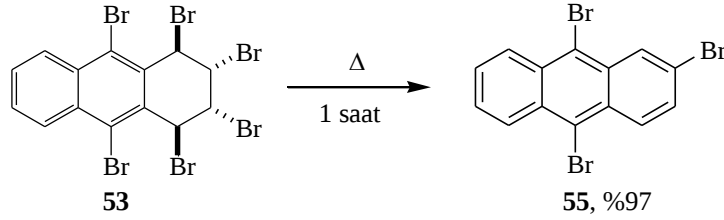
Şema 3.3. Hekzabromür'ün **45** gün ışığı ile muamelesi

Hekzabromür'ün **45** (50 mg, 0.076 mmol) CDCl<sub>3</sub> (0.5 mL) içerisindeki NMR tüpündeki çözeltisi bir gün süreyle oda sıcaklığında gün ışığında bekletildi. <sup>1</sup>H-NMR analizi sırasıyla 51:41:5:3 oranlarında **45**, **54**, **53** ve **9**'dan ibaret bir karışımını gösterdi. <sup>1</sup>H-NMR ölçümleri 3 gün ve 22 gün sonra tekrarlandı. **45**, **54**, **53** ve **9** Bileşiklerinin



hekzabromür'ün **53** tamamen reaksiyona girdiğinin belirlenmesi ile birlikte reaksiyon işlemi durduruldu. Bunun üzerine reaksiyon karışımı süzgeç kâğıdından süzülerek çöken tuz uzaklaştırıldı. Bir spatül aktif kömür eklendi ve bir süre beklenerek renkli safsızlıkların uzaklaşması sağlandı. Daha sonra süzgeç kâğıdından süzülerek sıvı kısım ayrıldı ve çözücü ile piridin vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürünün (525 mg) yapılan  $^1\text{H-NMR}$  incelemesi tribromür'ün **55** tek ürün halinde oluştuğunu gösterdi. Ham ürünün kristallendirilmesiyle tribromantrasen **55** saf olarak elde edildi (457 mg, %73).

#### Hekzabromür'ün 53 Termolizi



Şema 3.6. Hekzabromür'ün **53** kuru kuruya ısıtılması

Hekzabromantrasen'in **53** (0.5 g, 0.76 mmol) bir deney tüpüne alındı ve içerisinde plastol maddesi bulunan bir erime noktası tayin aparatına (Thile aparatı) yerleştirildi. İçerisinde NaOH bulunan bir kurutma tüpü takılan düzenek bek aleviyle ısıtıldı. Sıcaklık hekzabromür'ün **53** erime sıcaklığına (172-173 °C) geldiğinde brom ve HBr çıkışı gözlemlendi. Isıtma işlemi esnasında mavi turnusol kâğıdı ile sürekli olarak reaksiyonun ilerleyişi HBr gazı çıkışına göre takip edildi. 1 Saatlik sürenin sonunda HBr çıkışının sona ermesi ile birlikte reaksiyon işlemine son verildi. İTK ve  $^1\text{H-NMR}$  incelemeleri tribromür'ün **55** tek ürün halinde oluştuğunu gösterdi. Ham ürün (333 mg) kloroform-hekzan (20 mL:5 mL) karışımında kristallendirildi. Tribromür **55** saf olarak elde edildi (308 mg, %97).

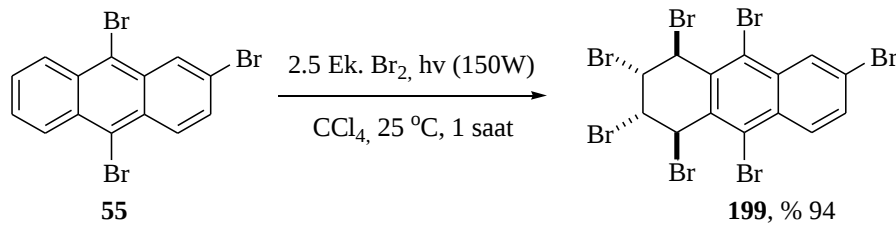
**2,9,10-Tribromantrasen (55):** Sarı iğne kristaller, e.n.: 170-172 °C,  $R_f$ : 0.72 (hekzan).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.77 (s, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8.55 (m, 2H,  $\text{H}_5$  ve  $\text{H}_8$ ), 8.44 (d,  $J_{34} = 9.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.64 (m, 3H,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_7$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  126.9, 126.8, 126.5, 126.2, 125.4, 125.3, 124.7, 123.7; 123.6, 123.4, 123.1, 119.1, 117.7, 117.4;

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3095, 3023, 2920, 2850, 1638, 1616, 1601, 1437, 1421, 1291, 1256, 1071, 1029, 936, 928, 862, 802, 748, 710, 620, 573, 508, 415, 403.

### 3.2.5. *trans,cis,trans*-1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (199) Sentezi



Şema 3.7. Tribromür'ün 55 2.5 ekivalent  $\text{Br}_2$  ile fotobromlanması

Silindirik şeklindeki bir balon içerisinde 2,9,10-tribromantrasen (55), (0.5 g, 1.2 mmol)  $\text{CCl}_4$  (12 mL) içerisinde ısıtılarak çözüldü. Manyetik olarak karıştırılan ve soğuyan çözelti bir projektör lambasıyla (150 W) ışınlanarak brom (0.481 g, 3.01 mmol) eklendi. 5 Dakika sonra 2,9,10-tribromantrasen'in (55) tamamı çözüldü ve 10. dakikanın sonunda oluşan ürün kristalleri reaksiyon tüpünün dibinde birikmeye başladı. Reaksiyon karışımı toplam 60 dakika ışınlanmaya maruz bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi  $^1\text{H-NMR}$  ile takip edildi. Reaksiyon karışımı buzdolabında bekletilerek kristallenmenin tamamlanması sağlandı. Toplanan ürün süzülerek ayrıldı. *trans,cis,trans*-1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen (199) %94 verimle (0.829 g) elde edildi.

***trans,cis,trans*-1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen (199):** Beyaz çubuk kristaller, 0.829 g (%94), e.n.: 154-156 °C (bozunma şeklinde),  $R_f$ : 0.34 (hekzan).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.61 (d,  $J_{57} = 2$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 8.27 (d,  $J_{78} = 9.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_8$ ), 7.76 (dd,  $J_{57} = 2$  Hz,  $J_{78} = 9.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_7$ ), 5.88 (AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H,  $\text{H}_1$  ve  $\text{H}_4$ ), 5.37 (AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H,  $\text{H}_2$  ve  $\text{H}_3$ );

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  134.1, 133.0, 132.9, 132.1, 131.8, 130.6, 130.2, 127.6, 126.2, 124.8, 54.4, 54.4, 52.0, 51.9;

**MS m/z**: 733.0 ( $\text{M}^+$ ), 654.0 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ ), 573.2 ( $\text{M}^+ - 2\text{Br}$ ), 493.3 ( $\text{M}^+ - 3\text{Br}$ ), 413.3 ( $\text{M}^+ - 4\text{Br}$ ), 334.6 ( $\text{M}^+ - 5\text{Br}$ ), 255.7, 207.7, 174.9 ( $\text{M}^+ - 6\text{Br}$ ), 126.7, 87.0;

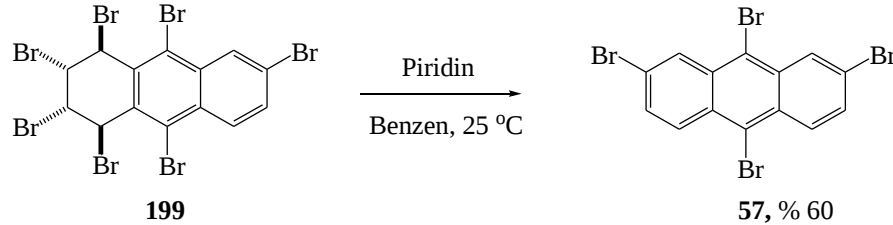
**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3016, 2975, 2921, 2850, 1596, 1563, 1471, 1396, 1324, 1274, 1249, 1203, 1155, 1118, 1079, 1014, 950, 925, 871, 833, 813, 777, 750, 719, 696, 669, 582, 455, 435;

**Elementel analiz**:  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}_7$  (734.53)

Hesaplanan: C, 22.89; H, 0.96

Bulunan : C, 22.66; H, 1.19

### 3.2.6. *trans,cis,trans*-1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (199) Piridinle Aromatlaştırılması



Şema 3.8. Heptabromür'ün **199** piridin ile reaksiyonu

Heptabromür **199** (0.604 g, 0.82 mmol) 100 mL' lik dibi yuvarlak bir balonda benzen (30 mL) içerisinde çözülerek üzerine piridin (10 mL) (9.82 g, 0.124 mol) eklendi. Balona içerisinde mavi silikajel bulunan kurutma tüpü takıldı ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında gece boyu manyetik olarak karıştırıldı. Bu süre zarfında heptabromür'ün **199** tamamen reaksiyona girdiği görüldü (İTK incelemesi). Reaksiyon karışımı, süzgeç kâğıdından süzülerek çöken tuz uzaklaştırıldı. Bir spatül dolusu aktif kömür eklendi. Bir süre renkli safsızlıkların uzaklaşması için beklendi. Daha sonra süzgeç kâğıdından süzülerek sıvı kısım ayrıldı ve çözücü ile piridin vakumda uzaklaştırıldı.

Ham ürünün (260 mg)  $^1\text{H-NMR}$  incelemesi 2,7,9,10-tetrabromantrasen'in (57) tek ürün halinde oluştuğunu gösterdi. Ham ürünün (toluende, 50 mL) kristallendirilmesiyle tetrabromür 57 saf olarak elde edildi (243 mg, %60).

**2,7,9,10-Tetrabromantrasen (57):** Sarı iğne kristaller, 243 mg (%60), e.n.: 228-230 °C,  $R_f$ : 0.73 (hekzan).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.75 (d,  $J_{13}$ = 1.75 Hz, 2H,  $H_1$ ), 8.42 (d,  $J_{34}$ = 9.33 Hz, 2H,  $H_4$ ), 7.68 (dd,  $J_{13}$ = 1.86 Hz,  $J_{34}$ = 9.34 Hz, 2H,  $H_3$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  132.1, 131.6, 131.3, 130.2, 130.2, 130.1, 129.5;

**MS m/z:** 493.2, 414.4, 333.5, 246.6, 206.8, 173.8, 166.7, 127.3, 97.9, 86.7, 73.9;

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3002, 2964, 2938, 2911, 2886, 2830, 1616, 1589, 1546, 1482, 1471, 1428, 1351, 1280, 1241, 1224, 1186, 1153, 1118, 1101, 1025, 937, 865, 811, 761, 705, 655, 609, 597, 547, 522, 484, 439, 420;

**Elementel Analiz:**  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_4$  (493.81), Hesaplanan : C, 34.05; H, 1.22  
Bulunan : C, 34.11; H, 1.48

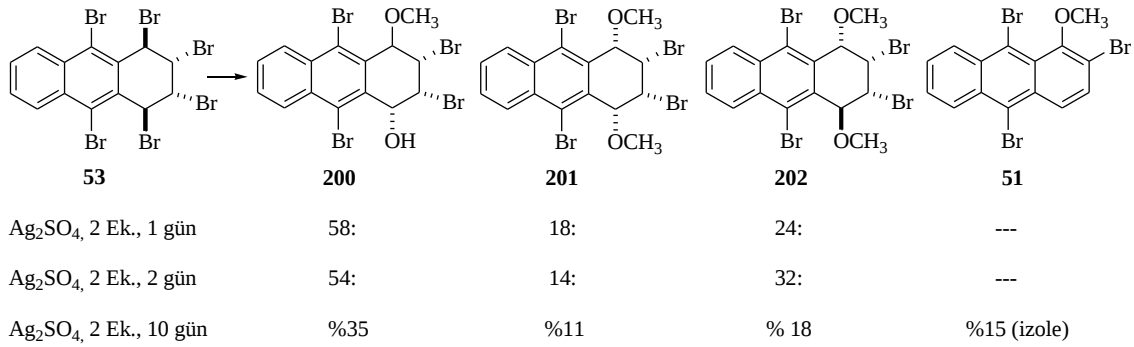
Tetrabromür 57 yüksek düzlemselliğe sahip aromatik bir bileşik olması nedeniyle düşük çözünürlüğe sahip olduğu görüldü. Bu durum kristallendirme işlemi ve ileri reaksiyonlar için problem teşkil etmektedir. Bu nedenle bu işlemler için en uygun çözücünün belirlenebilmesi amacıyla tetrabromantrasen 57 çeşitli çözücülerde çözünürlük testine tabi tutuldu (Tablo 3.2).

Tablo 3. 2. 2,7,9,10-Tetrabromoantrasen'in (57) çözünürlük testi sonuçları

| Çözücü          | Çözünürlük (mg/mL) |
|-----------------|--------------------|
| $\text{CCl}_4$  | 4                  |
| Benzen          | 4.6                |
| Toluen          | 5.3                |
| THF             | 5.3                |
| $\text{CHCl}_3$ | 4.6                |
| Hekzan          | 0.5                |

### 3.2.7. Hekzabromantrasen'in 53 Metoksit Türevlerine Dönüştürülmesi

#### 3.2.7.1. Hekzabromür'ün 53 Gümüşsülfat Ortamında CH<sub>3</sub>OH ile Reaksiyonu



Şema 3.9. Hekzabromür'ün 53 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destekli metanoliz reaksiyonları

Hekzabromür'ün **53** (1 g, 1.53 mmol) kuru metanoldeki (50 mL) (Mg üzerinden kurutulmuş) çözeltisine azot atmosferi altında ve karanlıkta Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.951 g, 3.05 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı iki gün süreyle oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile kontrol edildi. Bu sürenin sonunda çöken AgBr süzülerek ayrıldı ve reaksiyon karışımına CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eklendi (20 mL) ve su ile (4x20 mL) yıkandı. Organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürünün (831 mg) yapılan <sup>1</sup>H-NMR incelemesinde sırasıyla 54:14:32 oranlarında **200**, **201**, **202** ürünlerinin oluştuğu tespit edildi. Ham ürünün metilenklorür-hekzan karışımında buzdolabında kristallendirilmesiyle monometoksit **200** saf olarak izole edildi (beyaz yaprak kristaller, 0.407 g, %44).

Reaksiyon, aynı şartlar altında süre uzatılarak tekrarlandı. Reaksiyon karışımının 1. ve 10. günün sonunda <sup>1</sup>H-NMR incelemesi yapıldı. Reaksiyon 10. gün tamamlandıktan sonra sonlandırıldı. Ham ürünün İTK incelemesi dört üründen ibaret bir karışımı gösterdi. Süzme ve ekstraksiyon işlemleri neticesinde elde edilen ham ürün (720 mg) kolon kromatografisi ile ürünler birbirinden ayrıldı. Kolon dolgu maddesi olarak SiO<sub>2</sub> (30 g) ve yürütücü olarak hekzan kullanıldı. Oluşan dört ürün (**200**, **201**, **202** ve **51**) bu işlem sonucunda saf olarak izole edildi.

Birinci fraksiyon: **2,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen (51)**: Sarı iğne kristaller, 0.109 g (%15), e.n.: 166-167 °C, R<sub>f</sub>: 0.76 (1:9 etilasetat/hekzan).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.86 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 8.57 (m, 1H, H<sub>8</sub>), 8.38 (AB sisteminin A kısmı, J<sub>43</sub> = 9.6 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.71 (AB sisteminin B kısmı, J<sub>34</sub> = 9.6 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.68 (m, 2H, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>), 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 152.8, 132.8, 131.8, 131.3, 131.2, 129.1, 128.4, 128.3, 128.1, 126.7, 126.1, 124.8, 117.4, 116.8, 61.8 (OCH<sub>3</sub>);

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2991, 2976, 2931, 2834, 1698, 1670, 1652, 1617, 1591, 1539, 1515, 1446, 1427, 1375, 1332, 1291, 1251, 1144, 1057, 1032, 966, 929, 905, 796, 763, 744, 706, 651, 549, 532, 505, 481;

**Elementel Analiz:** C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>3</sub>O (444.94), Hesaplanan: C, 40.49; H, 2.04

Bulunan : C, 40.08; H, 2.15

İkinci fraksiyon: **cis,cis,trans-2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen (202)**: Beyaz iğne kristaller, 0.147 g (%18), e.n.: 160-162 °C, R<sub>f</sub>: 0.51 (1:9 etilasetat/hekzan).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.45 (m, 2H, H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub>), 7.66 (2H, m, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>), 5.38 (d, J<sub>12</sub> = 2.4 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 5.15 (m, 2H, H<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>), 4.83 (m, 1H, H<sub>3</sub>), 4.05 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.66 (3H, s, OCH<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 134.1, 133.4, 133.3, 130.6, 129.0, 128.9, 128.5, 128.3, 128.2, 83.5, 79.9, 64.6, 58.9, 48.8 (OCH<sub>3</sub>), 48.8 (OCH<sub>3</sub>);

**MS** (APCI) m/z: 576.3 (M<sup>+</sup>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 560.1 (M<sup>+</sup>+2H), 526.6 (M<sup>+</sup>-2OCH<sub>3</sub>), 475.7 (M<sup>+</sup>-Br-2H), 445.7 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>-Br+H), 395.8 (M<sup>+</sup>-2Br-2H), 365.8 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>-2Br), 335.8 (M<sup>+</sup>-2OCH<sub>3</sub>-2Br), 312.2, 298.3, 284.2, 270.2, 256.1, 242.2, 228.2, 84.1;

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2978, 2927, 2824, 1567, 1540, 1521, 1506, 1478, 1455, 1439, 1404, 1371, 1353, 1331, 1275, 1250, 1331, 1201, 1181, 1158, 1131, 1079, 1067, 972, 935, 916, 862, 836, 762, 753, 691, 660, 620, 602, 570, 541, 478, 458;

**Elementel Analiz:** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (557.9),

Hesaplanan: C, 34.45; H, 2.53

Bulunan : C, 34.43; H, 2.56

Üçüncü fraksiyon: **cis,cis,cis-2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen (201):** Beyaz iğne kristaller, 0.087 g (%11), e.n.: 153-154 °C, R<sub>f</sub>: 0.36 (1:9 etilasetat/hekzan).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.45 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub>), 7.69 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>), 5.16 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, H<sub>1</sub> ve H<sub>4</sub>), 4.78 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, H<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub>), 3.75 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 133.4, 133.2, 129.0, 128.5, 127.3, 79.9, 59.8, 51.2 (OCH<sub>3</sub>);

**MS** (APCI) m/z: 526.6 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>), 494.6 (M<sup>+</sup>-2OCH<sub>3</sub>-H), 446.7 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>-Br), 413.7 (M<sup>+</sup>-2OCH<sub>3</sub>-Br-2H), 396.9 (M<sup>+</sup>-2Br-H), 365.8 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>-2Br), 335.9 (M<sup>+</sup>-2OCH<sub>3</sub>-2Br), 316.0, 303.0, 279.1, 152.0, 79.1, 65.2;

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2949, 2921, 2826, 1698, 1671, 1559, 1478, 1438, 1348, 1333, 1276, 1249, 1186, 1161, 1123, 1078, 1002, 973, 941, 911, 860, 831, 776, 761, 728, 677, 629, 610, 582, 526, 507, 473;

**Elementel Analiz:** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (557.9),

Hesaplanan: C, 34.45; H, 2.53

Bulunan : C, 35.57; H, 2.59

Son fraksiyon: **2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol (200):** Beyaz yaprak kristaller, 0.289 g (%32), e.n.: 151-153 °C, R<sub>f</sub>: 0.2 (1:9 etilasetat/hekzan).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.48 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 8.40 (m, 1H, H<sub>8</sub>), 7.70 (m, 2H, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>), 5.88 (dd, 1H, H<sub>1</sub>), 5.20 (dd, 1H, H<sub>3</sub>), 5.10 (d, J<sub>34</sub>= 4 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 4.71 (dd, 1H, H<sub>2</sub>), 4.04 (s, 3H, OMe), 2.95 (d, J<sub>1-OH</sub>= 4 Hz, 1H, OH);

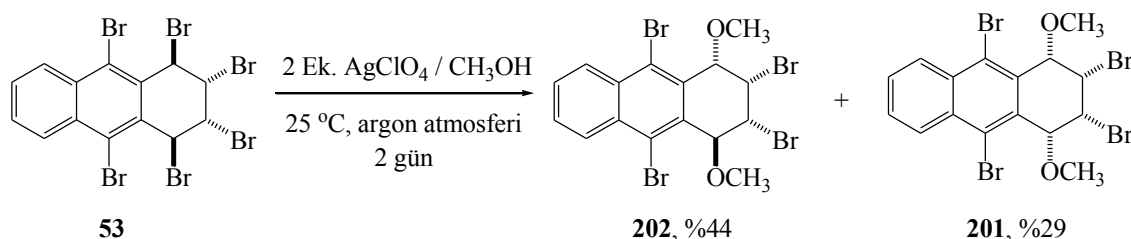
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 133.8, 133.5, 133.1, 132.6, 129.1, 129.0, 128.6, 128.4, 127.9, 127.0, 79.8, 74.9, 63.9, 52.0 (OMe), 49.1;

**MS** (APCI)  $m/z$ : 624.6 ( $M^+ + 2NH_4^+ + 2Na + 2H$ ), 578.6 ( $M^+ + 2NH_4^+ + H$ ), 542.7 ( $M^+ - H$ ), 510.4 ( $M^+ - OCH_3 - 2H$ ), 494.8 ( $M^+ - OH - OCH_3 - H$ ), 462.6 ( $M^+ - Br - H$ ), 428.7, 380.8, 366.9, 350.8, 300.9, 252.9, 238.9, 222.8, 159.8, 125.0;

**IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3263, 2955, 2925, 2884, 2832, 1616, 1565, 1478, 1443, 1399, 1352, 1330, 1271, 1250, 1229, 1203, 1182, 1162, 1128, 1079, 1033, 876, 865, 830, 785, 775, 759, 719, 692, 648, 621, 600, 572, 547, 533, 497, 480, 456;

**Elementel Analiz:**  $C_{15}H_{12}Br_4O_2$  (543.87), Hesaplanan: C, 33.13; H, 2.22  
Bulunan : C, 31.82; H, 2.18

### 3.2.7.2. Hekzabromür'ün 53 Gümüşperkloratlı Ortamda $CH_3OH$ ile Reaksiyonu



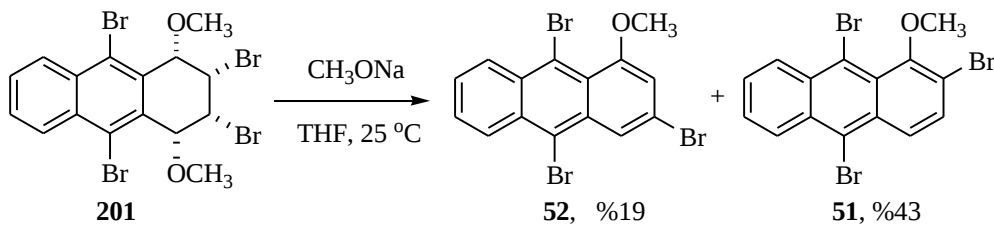
Şema 3.10. Hekzabromür'ün 53 2 ekivalent  $AgClO_4$  ile metanolizi

Manyetik olarak karıştırılan ve ışıktan muhafaza edilen hekzabromür'ün 53 (0.6 g, 0.915 mmol) kuru metanoldeki (60 mL) çözeltisine oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında  $AgClO_4$  (0.475 g, 2.287 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı iki gün manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile kontrol edildi. İki günün sonunda başlangıç maddesinin tamamen tükendiği görüldü. Çöken  $AgBr$  süzgeç kâğıdından süzülerek ayrıldı. Çözeltinin üzerine metilenklorür (50 mL) ilave edildikten sonra su ile yıkandı (4x50 mL) ve  $Na_2SO_4$  üzerinden kurutuldu. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürünün (374 mg)  $^1H$ -NMR analizi 51:30 oranında iki ana ürünü gösterdi. Oluşan iki ürün kolon kromatografisi ( $SiO_2$ , 20 g) ile saflaştırıldı. Yürütücü olarak hekzan (345 mL) kullanıldı.

Birinci fraksiyonda saf olarak izole edilen bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR incelemesinde yapısının *cis,cis,trans*-2,3,9,10-tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen (**202**) (224 mg, %44) olduğu belirlendi. İkinci fraksiyonun yapısı ise *cis,cis,cis*-2,3,9,10-tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen (**201**) (144 mg, %29) olarak belirlendi. Toplam izole verim %73.

### 3.2.8. Dimetoksitlerin Aromatikleştirilmesi

### 3.2.8.1. *cis,cis,cis*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (201) CH<sub>3</sub>ONa ile Reaksiyonu



Şema 3.11. Dimetoksiantrasen'in **201** CH<sub>3</sub>ONa ile reaksiyonu

Buz banyosundaki dimetoksiantrasen'in **201** (0.150 g, 0.27 mmol) taze olarak destillenmiş THF (20 mL)'deki çözeltisine yine THF'deki (15 mL) sodyum metoksit (0.044 g, 0.806 mmol) çözeltisi basınç dengeli damlatma hunisi ile argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine izin verildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında gece boyu manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyonun tamamlandığı tespit edildi (İTK). Karışıma eter (40 mL) ilave edildi ve su (3x50 mL) ile yıkandı. Organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ham ürünün (0.105 g, %90 toplam verim) <sup>1</sup>H-NMR ve İTK incelemeleri iki ürünün oluştuğunu gösterdi. Karışımın <sup>1</sup>H-NMR incelemesi 1-metoksi-3,9,10-tribromantrasen (**52**) ve 1-metoksi-2,9,10-tribromantrasen (**51**) bileşiklerinin sırasıyla 36:64 oranında oluştuğunu gösterdi. Kolon kromatografisi ile iki ürün birbirinden ayrıldı. Kolon dolgu maddesi olarak SiO<sub>2</sub> (40 g) ve yürütücü olarak ise hekzan kullanıldı.

İlk fraksiyonun,  $^1\text{H-NMR}$  incelemesi yapısının 1-metoksi-3,9,10-tribromantrasen (**52**) (22 mg, %19) olduğunu gösterdi. İkinci fraksiyonun yapısı ise 1-metoksi-2,9,10-tribromantrasen (**51**) (51 mg, %43, sarı iğne kristaller) olarak belirlendi (%62 toplam izole verim).

**1-Metoksi-3,9,10-tribromantrasen (52):** Sarı iğne kristaller, 0.022 g (%19 izole verim), e.n.: 159-160 °C,  $R_f$ : 0.46 (hekzan).

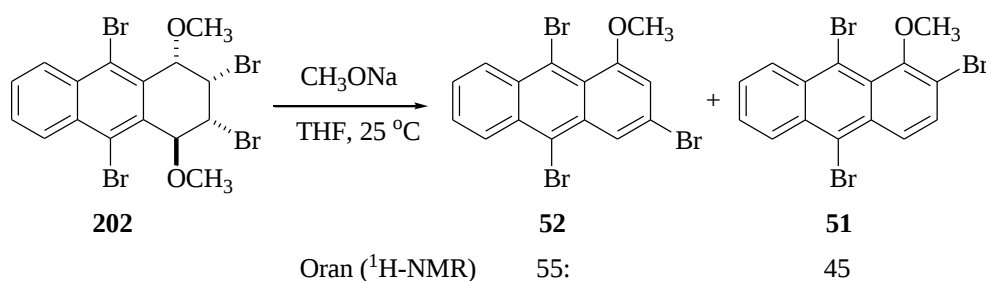
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.80 (m, 1H,  $\text{H}_5$ ), 8.39 (m, 1H,  $\text{H}_8$ ), 8.30 (d,  $J_{24} = 1.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.50 (m, 2H,  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_7$ ), 6.83 (d,  $J_{24} = 1.7$  Hz, 1H ve  $\text{H}_2$ ), 3.93 (s, 3H, OMe);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  156.7, 133.1, 132.2, 131.6, 129.4, 128.4, 128.2, 127.6, 123.1, 122.9, 122.4, 121.5, 119.4, 109.5, 55.9 (OMe);

**MS** (GS-MS)  $m/z$ : 443 ( $\text{M}^+ - 2\text{H}$ ), 430 ( $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ), 400, 364 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ ), 350, 322, 283 ( $\text{M}^+ - 2\text{Br}$ ), 255, 240, 222, 204 ( $\text{M}^+ - 3\text{Br}$ ), 189, 173 ( $\text{M}^+ - \text{OCH}_3 - \text{Br}$ ), 160, 148, 134, 127, 121, 86, 80, 73, 67, 61, 27, 17;

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2956, 2925, 2854, 1618, 1596, 1540, 1523, 1457, 1427, 1373, 1349, 1303, 1267, 1247, 1093, 983, 923, 885, 833, 815, 811, 744, 549, 437, 410.

### 3.2.8.2 *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (**202**) $\text{CH}_3\text{ONa}$ ile Reaksiyonu

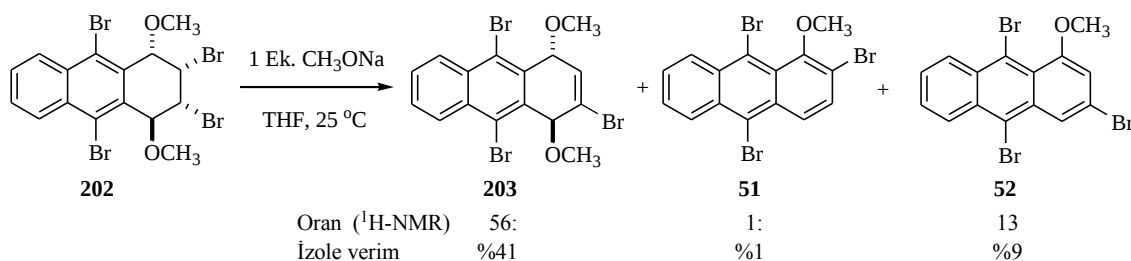


Şema 3.12. Dimetoksiantrasen'in **202**  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonu

Musluklu bir reaksiyon balonunda, azot atmosferi altında dimetoksiantrasen **202** (0.3 g, 0.54 mmol) taze olarak destillenmiş THF’de (30 mL) bir reaksiyon balonunda (100 mL) çözüldü. Dıştan buz banyosu ile soğutulan çözeltiye argon atmosferi altında THF’deki (20 mL) sodyum metoksit (0.073 g, 1.34 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında gece boyu manyetik olarak karışmaya bırakıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyonun tamamlandığı belirlendi (İTK). Karışıma eter (50 mL) ilave edildi ve su (3x50 mL) ile yıkandı. Birleştirilen organik fazlar sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ham ürünün (0.217 g)  $^1\text{H-NMR}$  incelemesi karışımın sırasıyla 55:45 oranında 1-metoksi-3-brom **52** ve 1-metoksi-2-brom **51** bileşiklerinden ibaret olduğunu gösterdi.

### 3.2.8.3. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen’in (**202**) 1 Ek. $\text{CH}_3\text{ONa}$ ile Reaksiyonu

Eliminasyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla dimetoksiantrasen **202**, 1 ekivalent  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile muamele edildi.



Şema 3.13. Dimetoksiantrasen’in **202** 1 ekivalent  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonu

Kuru ve taze destillenmiş THF (40 mL) içerisindeki buz banyosu ile dıştan soğutulan dimetoksit **202** (0.2 g, 0.36 mmol) çözeltisine argon atmosferi altında sodyum metoksit (0.0213 g, 0.394 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı gece boyu oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına dietileter (30 mL) eklendi ve su ile (3x30 mL) yıkandı. Reaksiyon karışımı  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutuldu ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürünün (0.132 g)  $^1\text{H-NMR}$  incelemesi başlangıç maddesi dimetoksiantrasen’in **202** yanı sıra üç ürünün oluştuğunu gösterdi.

<sup>1</sup>H-NMR incelemesinde karışımdaki bileşiklerin oranları **202**, **203**, **51** ve **52** bileşikleri için sırasıyla 30:56:1:13 olarak belirlendi. Ürünler ince tabaka kromatografisi metodu (SiO<sub>2</sub>, hekzan) ile birbirinden ayrılarak saf olarak elde edildi (İzole verimleri: **203**, **51**, **52** bileşikleri sırasıyla %41: %1: %9).

**2,9,10-Tribromo-1,4-dimetoksi-1,4-dihidroantrasen (203):** Beyaz iğne kristaller, 50 mg (%41), e.n.: 135-136 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.48 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub>), 7.70 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>), 6.86 (d, *J*<sub>34</sub>= 4 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 5.82 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 5.44 (dd, *J*<sub>34</sub>= 4 Hz, *J*<sub>14</sub>= 2 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 3.23 (s, 3H, OMe), 2.88 (s, 3H, OMe);

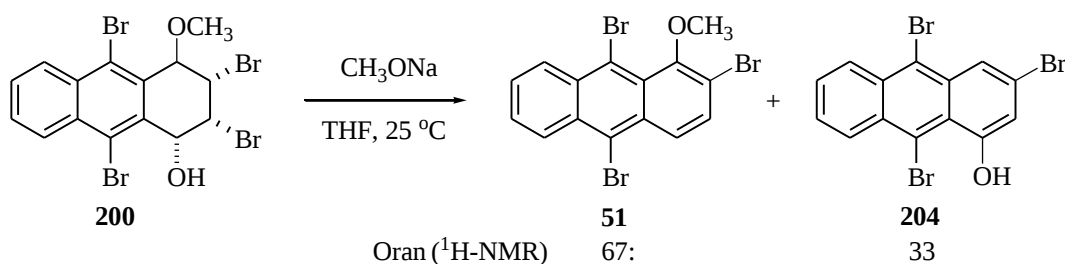
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 133.2, 133.1, 132.8, 132.5, 131.6, 129.0, 128.4, 128.2, 128.1, 126.2, 125.8, 124.3, 76.0, 74.4, 53.9, 50.9;

**MS** (APCI) *m/z*: 468.0 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>+Na-H), 444.9 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>-H), 422.1 (M<sup>+</sup>-Br+Na), 395.0 (M<sup>+</sup>-Br), 366.1 (M<sup>+</sup>-2Br+2Na+3H), 329 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>-2Br+2Na-2H), 227.1;

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3056, 2989, 2931, 2823, 1670, 1563, 1479, 1457, 1438, 1344, 1305, 1267, 1251, 1170, 1037, 946, 921, 900, 852, 755, 701, 651, 644, 624, 597, 572, 553, 514, 453, 426;

**Elementel Analiz:** C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (476.99):  
Hesaplanan : C, 40.29; H, 2.75  
Bulunan : C, 40.37; H, 2.82

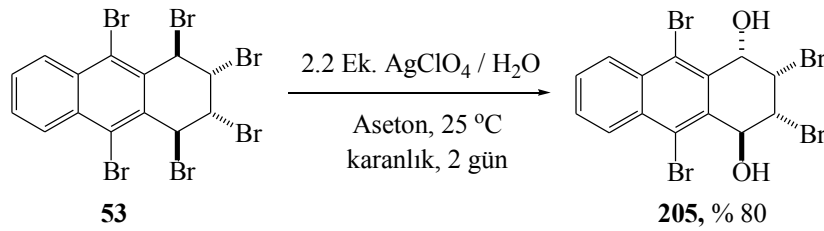
#### 3.2.8.4. 2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol'ün (200) CH<sub>3</sub>ONa ile Reaksiyonu



Şema 3.14. 2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol'ün (200) CH<sub>3</sub>ONa ile reaksiyonu

Monometoksit'in **200** (0.091 g, 0.15 mmol) kuru ve taze destillenmiş THF'deki (20 mL) çözeltisine sodyum metoksit'in (0.0203 g, 0.375 mmol) THF'deki (20 mL) çözeltisi dıştan buz banyosuyla soğutulurken argon atmosferi altında bir damlatma hunisiyle eklendi. Reaksiyon karışımı gece boyu oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyonun tamamlandığı (İTK) belirlendi ve reaksiyon karışımına dietileter (40 mL) eklendi ve su ile (3x40 mL) yıkandı. Organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Yapılan İTK ve <sup>1</sup>H-NMR incelemeleri ham ürünün iki üründen ibaret bir karışım olduğunu gösterdi. Ham ürünün (44 mg) <sup>1</sup>H-NMR'ı 2,9,10-tribromo-1-metoksiantrasen (**51**) ve 3,9,10-tribromantrasen-1-ol (**204**) bileşiklerinin sırasıyla 67:33 oranında oluştuklarını gösterdi.

### 3.2.9. Hekzabromür'ün 53 AgClO<sub>4</sub> Destekli Hidrolizi



Şema 3.15. Hekzabromür'ün **53** AgClO<sub>4</sub> destekli hidrolizi

Bir reaksiyon balonuna (100 mL) hekzabromantrasen **53** (1 g, 1.52 mmol) alınarak saf asetonda (100 mL) çözüldü. Üzerine AgClO<sub>4</sub>'ün (0.696 g, 3.35 mmol) asetondaki çözeltisi (6 mL aseton+7 mL su) damlatma hunisi ile damla damla 30 dakikada ilave edildi (karanlık ve 0 °C). Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine izin verildi ve oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile kontrol edildi. İki günün sonunda başlangıç maddesinin tamamen tükendiği tek bir ürünün oluştuğu görüldü. Reaksiyon balonunun dibinde oluşan gri çökelek (AgBr), süzgeç kâğıdından süzülerek uzaklaştırıldı. Ham ürünün üzerine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) eklendi ve su ile (3x30 mL) ekstrakte edildi. Organik kısım Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve beyaz renkte katı ham ürün elde edildi (0.698 g). Ham ürünün karistallendirilmesiyle (metanol, 15 mL) *cis,cis,trans*-2,3,9,10-tetrabromo-1,2,3,4-tetrahydroantrasen-1,4-diol (**205**) saf olarak elde edildi (0.641 g, %80).

**cis,cis,trans-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahydroantrasen-1,4-diol (205):** Beyaz iğne kristaller, 0.641 g (%80), e.n.: 178-180 °C, R<sub>f</sub>: 0.21 (1:9 etilasetat/hekzan).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.49 (m, 1H, H<sub>5</sub> veya H<sub>8</sub>), 8.41 (m, 1H, H<sub>5</sub> veya H<sub>8</sub>), 7.71 (m, 2H, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>), 5.90 (m, 1H, H<sub>1</sub>), 5.44 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 5.26 (m, 1H, H<sub>3</sub>), 4.79 (m, 1H, H<sub>2</sub>), 3.10 (d, *J*<sub>4-OH</sub> = 8.4 Hz, 1H, -OH), 2.90 (d, *J*<sub>1-OH</sub> = 4Hz, 1H, -OH);

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 133.6, 133.4, 133.1, 131.6, 129.3, 129.2, 128.8, 128.5, 128.0, 127.3, 74.6, 69.9, 53.2, 48.9;

**MS** (GC-MS/EI) m/z: 413 (M<sup>+</sup>-2OH-Br-2H), 334 (M<sup>+</sup>-2OH-2Br-H), 255 (M<sup>+</sup>-2OH-3Br), 206, 173 (M<sup>+</sup>-2OH-4Br-2H), 166, 148, 134, 127, 121, 109, 97, 87, 73, 61, 49, 38, 30, 27, 17;

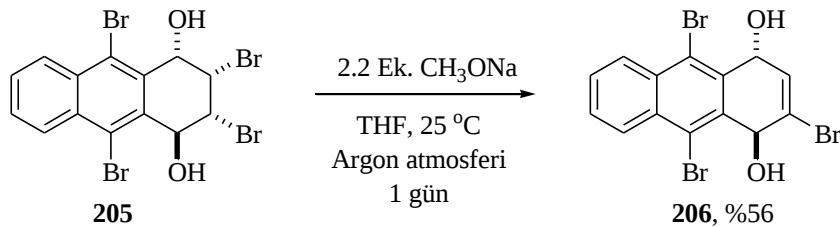
**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3509, 3405, 3068, 2983, 2931, 2904, 2825, 1716, 1617, 1567, 1479, 1444, 1407, 1334, 1247, 1180, 1157, 1135, 1097, 1039, 981, 929, 896, 877, 811, 786, 759, 690, 647, 636, 619, 601, 570, 538, 474, 441;

**Elementel Analiz:** C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (530),

Hesaplanan: C, 31.74; H, 1.90

Bulunan : C, 32.45; H, 2.01

### 3.2.10. *cis,cis,trans-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahydroantrasen-1,4-diol*'ün (205) CH<sub>3</sub>ONa ile Reaksiyonu



Şema 3.16. Dihidroksit'in **205** CH<sub>3</sub>ONa ile reaksiyonu

Buz banyosu ile dıştan soğutulan dihidroksit'in **205** (475 mg, 0.896 mmol) argon atmosferi altında ve kuru THF'deki (20 mL) çözeltisine CH<sub>3</sub>ONa'nın (106.7 mg, 1.9 mmol) kuru THF'deki (15 mL) çözeltisi basınç dengeli damlatma hunisi ile 15 dakikada eklendi. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında, oda sıcaklığında bir gün süreyle manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda başlangıç maddesinin tükendiği tespit edildi (İTK). Reaksiyon karışımına eter (20 mL) ilave edilerek süzgeç kâğıdından süzüldü ve su (3x20 mL) ile yıkandı. Organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. İTK incelemesinde safsızlıkların gözlenmesi üzerine ham ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'de (20 mL) çözülerek aluminyum oksit (nötral, 15 g) kolonundan CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kullanılarak süzüldü. Süzülen ham ürün (281 mg) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hekzan (20:5 mL) karışımında buzdolabında kristallendirildi (224 mg, %56, gri katı). <sup>1</sup>H-NMR incelemesi sonunda saf olarak elde edilen ürünün 2,9,10-tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol (**206**) olduğu görüldü.

**2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol (206):** Gri renkte katı madde, 224 mg (%56), e.n.: 141-142 °C (diklormetan-hekzan), R<sub>f</sub>: 0.1 (1:9 etilasetat/hekzan).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.42 (m, 2H, H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub>), 7.72 (m, 2H, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>), 6.69 (d, J<sub>34</sub>= 4.4 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 5.80 (d, J<sub>1-OH</sub>= 6 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 5.74 (dd, 1H, H<sub>4</sub>), 3.28 (d, J<sub>1-OH</sub>= 6 Hz, 1H, -OH), 3.22 (1H, d, J<sub>4-OH</sub>= 6 Hz, -OH);

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 134.3, 132.9, 132.6, 131.3, 129.1, 129.1, 128.6, 128.1, 127.8, 125.8, 125.7, 125.5, 72.3, 70.2;

**MS** (GC-MS/EI) m/z: 413 (M<sup>+</sup>-2OH), 334 (M<sup>+</sup>-2OH-Br), 253 (M<sup>+</sup>-2OH-2Br), 206, 173 (M<sup>+</sup>-2OH-3Br), 166, 148, 134, 127, 121, 109, 97, 86, 73, 61, 49, 38, 30, 28, 17;

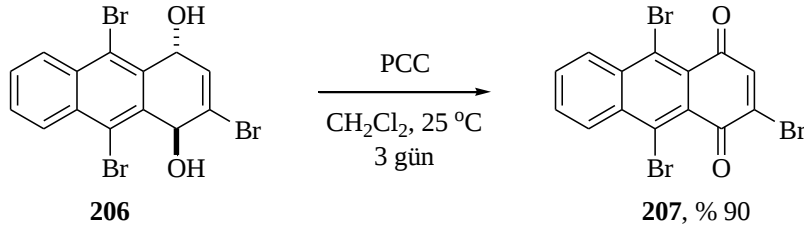
**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3540, 3338, 3064, 2952, 2873, 2840, 1673, 1567, 1479, 1403, 1344, 1311, 1247, 1166, 1118, 1051, 975, 900, 856, 835, 752, 700, 647, 545, 455;

**Elementel Analiz:** C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (448.93),

Hesaplanan: C, 37.46; H, 2.02

Bulunan : C, 37.57; H, 2.28

**3.2.11. 2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün (206) PCC ile Yükseltgenmesi**



**Şema 3.17. 2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün (206) PCC ile reaksiyonu**

PCC'nin (100 mg, 0.36 mmol) metilen klorür (20 mL) içerisindeki tuz-buz banyosundaki çözeltisine 2,9,10-tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün (**206**) (74 mg, 0.168 mmol) metilen klorürdeki (10 mL) çözeltisi damlatma hunisiyle 5 dakikada eklendi. Daha sonra reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine izin verildi ve üç gün süreyle manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyonun takibi İTK ile yapıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon durduruldu ve reaksiyon karışımı küçük SiO<sub>2</sub> (10 g) kolonundan CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) ile süzülerek saflaştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı ve ham ürün metilen klorür-hekzan (2:1 mL) karışımında çözülerek oda sıcaklığında kristallendirildi. Kırmızı iğne kristaller elde edildi. <sup>1</sup>H-NMR incelemesi neticesinde yapının 2,9,10-tribromoantrasen-1,4-dion (**207**) (66 mg) yapısı ile uyum sağladığı görüldü.

**2,9,10-Tribromoantrasen-1,4-dion (207):** Kırmızı iğne kristaller, 66 mg (%90), e.n.: 251.5-252.5 °C, R<sub>f</sub>: 0.17 (1:9 etilasetat/hekzan).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.81 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 8.74 (m, 1H, H<sub>8</sub>), 8.48 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 7.84 (m, 2H, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 177.0, 174.3, 146.1, 134.7, 134.1, 132.5, 131.8, 131.6, 131.2, 130.3, 130.0, 129.7, 128.1, 124.3;

**MS** (APCI) m/z: 489.1 (M<sup>+</sup>+Na+NH<sub>4</sub>+3H), 467.9 (M<sup>+</sup>+Na), 446.0 (M<sup>+</sup>+H), 421.1, 409.0 (M<sup>+</sup>-Br+NH<sub>4</sub>+Na+3H), 386.1 (M<sup>+</sup>-Br+NH<sub>4</sub>+3H), 355.0, 329.0, 310.2 (M<sup>+</sup>-2Br+Na+2H), 271.0, 254.0, 227.1 (M<sup>+</sup>-3Br+Na+H), 149.1;

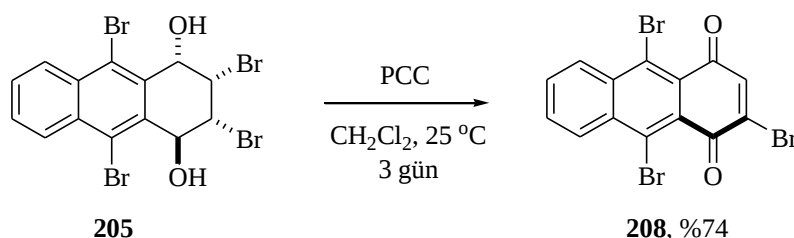
**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 2921, 2850, 1679, 1600, 1536, 1475, 1440, 1380, 1369, 1346, 1319, 1294, 1251, 1230, 1222, 1189, 1162, 1020, 1004, 919, 875, 862, 757, 701, 669, 601, 566, 549, 420;

**Elementel Analiz:**  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_2$  (444.9),

Hesaplanan: C, 37.79; H, 1.13

Bulunan : C, 37.79; H, 1.31

### 3.2.12. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün (205) PCC ile Yükseltgenmesi



Şema 3.18. Dihidroksit'in **205** PCC ile reaksiyonu

*cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün (**205**) (100 mg, 0.1 mmol) metilen klorürdeki (12 mL) çözeltisi, PCC'nin (50 mg, 2.32 mmol) metilen klorür'deki (10 mL) tuz-buz banyosundaki çözeltisine basınç dengeli damlatma hunisiyle 5 dakikada eklendi. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine izin verildi ve üç gün süreyle manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyonun takibi İTK ile yapıldı. Bu sürenin sonunda başlangıç maddesinin tükendiği ve tek bir ürünün oluştuğu görüldü (İTK). Reaksiyon karışımı kısa  $\text{SiO}_2$  (10 g) kolonundan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (120 mL) ile süzülerek saflaştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı ve oluşan madde saf olarak elde edildi (62 mg). Yapılan analizler ( $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, elementel analiz, IR ve Kütle) neticesinde bileşiğin yapısının **208** yapısında olduğunu düşündürmektedir.

**2,9,10-Tribromantrasen-1,4-dion (208):** Sarı yaprak kristaller, 62 mg (%74), e.n.: 172-173 °C (diklormetan-hekzan),  $R_f$ : 0.4 (1:9 etilasetat/hekzan).

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.80 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H,  $\text{H}_5$  ve  $\text{H}_8$ ), 7.87 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H,  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_7$ ), 7.56 (s, 1H,  $\text{H}_3$ );

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  180.7, 177.4, 141.0, 139.1, 135.2, 135.0, 131.6, 131.0, 130.8, 128.0, 127.9, 127.5, 126.7;

**MS** (APCI)  $m/z$ : 489.0 ( $\text{M}^+ + \text{Na} + \text{NH}_4 + 3\text{H}$ ), 467.9 ( $\text{M}^+ + \text{Na}$ ), 445.0 ( $\text{M}^+$ ), 421.1, 395.0, 366.1, 355.0, 346.1, 329.0, 306.0, 297.0, 283.0, 255.1, 240.1, 228.1 ( $\text{M}^+ - 3\text{Br} + \text{Na} + 2\text{H}$ ), 212.1, 205.1, 156.9, 149.1, 136.0;

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3442, 3060, 2921, 2846, 1673, 1654, 1621, 1604, 1471, 1375, 1319, 1247, 1234, 1164, 1149, 1124, 1020, 914, 889, 838, 755, 701, 566, 514, 466, 431, 410, 401;

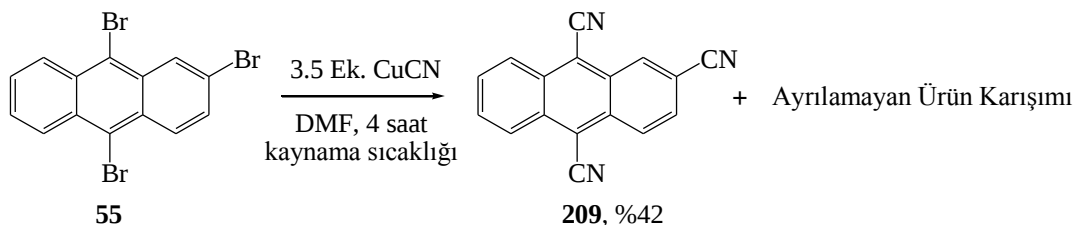
**Elementel Analiz:**  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_2$  (444.9),

Hesaplanan: C, 37.79; H, 1.13

Bulunan : C, 37.73; H, 1.29

### 3.2.13. Bromoantrasenlerin Siyanür Türevlerine Dönüştürülmesi

#### 3.2.13.1. 2,9,10-Tribromantrasen'in (55) 3.5 Ekvivalent CuCN ile Reaksiyonu



Şema 3.19. Tribromantrasen'in 55 3.5 ekvivalent CuCN ile reaksiyonu

Taze destillenmiş DMF (70 mL) içerisinde çözölen 2,3,10-tribromoantrasen (55) (1 g, 2.4 mmol) üzerine CuCN (0.745 g, 8.31 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında kaynama sıcaklığında 4 saat manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda başlangıç maddesinin tükendiği (İTK) belirlendi ve reaksiyon durduruldu. Sıcak reaksiyon karışımı demir (II) klorür (10 g) içeren HCl (2.5 mL HCl/10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltisine aktarıldı. Karışımın 60-70  $^{\circ}\text{C}$ 'ye soğumasına izin verildi ve bu sıcaklıkta 20 dakika süreyle manyetik olarak karıştırıldı.

Reaksiyon karışımı toluenle (7x100 mL) ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi. Organik faz %50'lik HCl (100 mL) ve müteakiben %10'luk NaOH (100 mL) çözeltileriyle yıkandı. Son olarak su (150 mL) ile yıkanan organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Bir spatül dolusu aktif kömür eklendi. Bir süre renkli safsızlıkların uzaklaşması için beklendi. Daha sonra süzgeç kâğıdından süzülerek sıvı kısım ayrıldı ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürünün (561 mg) İTK incelemesi ve <sup>1</sup>H-NMR incelemesi ürün karışımı gösterdi. Kolon kromatografisi ve kristallendirme işlemleri neticesinde trisiyanür **209** ürünü saf olarak elde edildi (254 mg, %42). Karışımdaki diğer ürünleri saflaştırma çabaları sonuç vermedi.

**2,9,10-Trisiyanoantrasen (209):** Sarı iğne kristaller, 254 mg (%42), e.n.: 256-257 °C, R<sub>f</sub>: 0.23 (toluen).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.95 (d, *J*<sub>13</sub> = 0.4 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8.65 (d, *J*<sub>34</sub> = 9.4 Hz, H<sub>4</sub>, 1H), 8.59 (dd, 2H, H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub>), 7.96 (3H, H<sub>3</sub>, H<sub>7</sub> ve H<sub>6</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 133.6, 132.9 132.6, 132.1, 131.5, 131.1 130.4, 129.2, 127.8, 126.5, 126.4, 117.4, 115.0, 114.9, 113.7, 112.8, 112.3;

**MS** (APCI) *m/z*: 253 (M<sup>+</sup>), 268 (M<sup>+</sup>+Na+NH<sub>4</sub>-CN), 243 (M<sup>+</sup>-H+Na+NH<sub>4</sub>-2CN), 215;

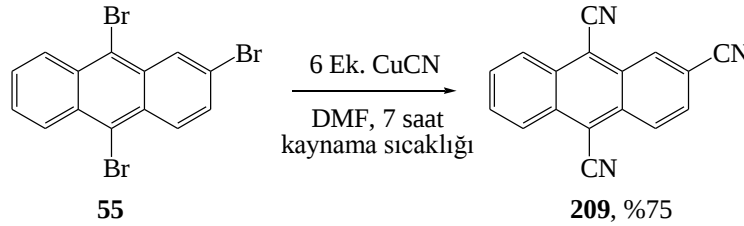
**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3063, 2926, 2218, 1623, 1542, 1512, 1449, 1433, 1382, 1355, 1284, 1267, 1177, 977, 911, 824, 760, 660, 620, 562, 504, 489, 451, 429.

**Elementel Analiz:** C<sub>17</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (253.26), Hesaplanan: C, 80.62; H, 2.79; N, 16.59

Bulunan : C, 79.05; H, 2.84; N, 15.99

### 3.2.13.2. 2,9,10-Tribromantrasen'in (55) 6 Ekivalent CuCN ile Reaksiyonu

Trisiyanoantrasen'in **209** tek ürün halinde eldesini sağlamak için tribromantrasen **55** 6 ekivalent CuCN ile muamele edildi ve reaksiyon süresi uzatıldı (7 saat).



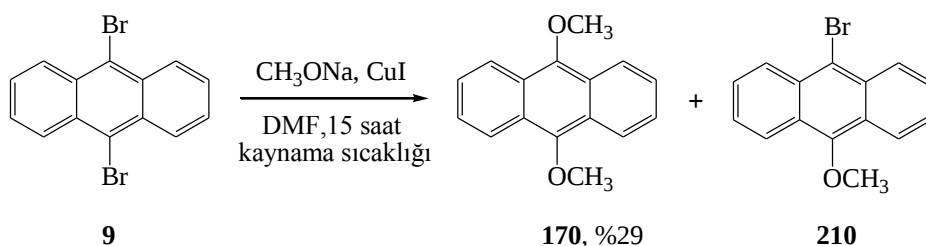
Şema 3.20. Tribromür'ün **55** 6 ekivalent CuCN ile reaksiyonu

2,9,10-Tribromantrasen (**55**) (1 g, 2.41 mmol) taze destillenmiş DMF (80 mL) içerisinde çözüldü ve üzerine CuCN ilave edildi (1.3 g, 14.5 mmol). Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında kaynama sıcaklığında 7 saat boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda başlangıç maddesinin tükendiği belirlendi (İTK) ve kahverengi sıcak karışım demir (II) klorür (6 g) içeren HCl (2.5 mL HCl/15 mL H<sub>2</sub>O) çözeltisine aktarıldı (kalıntılar sıcak DMF ile uygun şekilde transfer edildi). Karışım 60-70 °C'de 20 dakika süreyle tutularak kompleksin parçalanması sağlandı. Sıcak sulu faz sıcak tolüenle (4x80 mL) ekstrakte edildi ve birleştirilen ekstraktlar sırasıyla HCl çözeltisi (100 mL, 1:1), sodyum hidroksit çözeltisi (100 mL, %10) ve su ile yıkandı. Organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu.

Elde edilen ham ürün küçük SiO<sub>2</sub> (20 g) kolonundan süzüldü. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra oluşan çökeleğin tolüenle (44 mL) buzdolabında kristallendirilmesi sonucunda 2,9,10-trisiyanoantrasen (**209**) saf olarak elde edildi (sarı iğne kristaller, 0.456 g, %75).

### 3.2.14. Bromoantrasenlerin Metoksit Türevlerine Dönüştürülmesi Çalışmaları

#### 3.2.14.1. 9,10-Dimetoksiantrasen'in (170) Sentezi



Şema 3.21. 9,10-Dibromantrasen'in (9) CH<sub>3</sub>ONa ile reaksiyonu

Dekalin içerisinde küçük parçacıklar haline getirilen sodyum (2 g, 86.9 mmol) argon atmosferi altında kuru metanole (30 mL) eklendi. Sıcaklığın aşırı yükselmemesi için reaksiyon balonu bir tuz-buz banyosu ile dışarıdan soğutuldu. Sodyumun çözünmesi tamamlandığında çözeltiye CuI (0.28 g, 1.49 mmol) ve DMF'de (40 mL) çözülen dibromantrasen **9** (0.5 g, 1.49 mmol) ilave edildi. Karışımın sıcaklığı yükseltilerek geri soğutucu altında kaynatılması (100 °C) sağlandı. 15 Saatlik bir sürenin sonunda başlangıç maddesinin tükendiği belirlenerek (İTK) reaksiyon durduruldu ve metanol döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. İTK incelemeleri ürün karışımını gösterdi. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında kısa aluminyum oksit kolonundan (30 g) süzülde ve çözücünün bir kısmı vakum altında uzaklaştırıldı. Çözücünün tamamı uzaklaşmadan vakum uzaklaştırıldı ve balonun içerisine argon doldurularak buzdolabında bir gün süreyle kristallendirildi. Elde edilen saf kristallerin yapılan NMR incelemeleri yapının 9,10-dimetoksiantrasen (**170**) olduğunu gösterdi (102 mg, %29).

Kristal üstünün tekrar kristallendirme çabaları sonuç vermedi. Kristal üstünün yapılan <sup>1</sup>H-NMR analizinde ise dimetoksiantrasen'in **170** yanı sıra 9-bromo-10-monometoksiantrasen'in (**210**) ağırlıklı olarak oluştuğu tespit edildi.

**9,10-Dimetoksiantrasen (170):** Krem rengi çubuk kristaller, 102 mg (%29), e.n.: 201-202 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.31 (m, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub>), 7.51 (m, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>), 4.14 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 148.2, 125.3, 124.9, 122.6, 63.2;

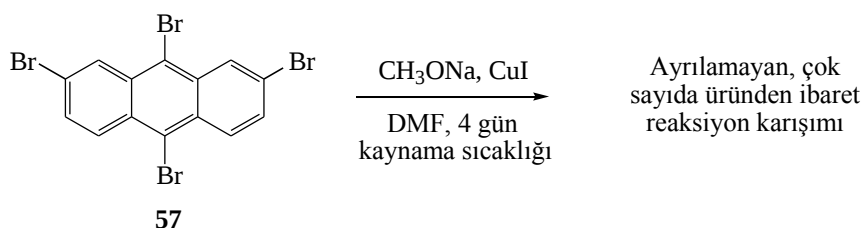
**MS** (GC-MS/EI) m/z: 237 (M<sup>+</sup>-H), 222 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 206 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>), 193 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 179 (M<sup>+</sup>-2OCH<sub>3</sub>+2H), 164, 151, 140, 136, 125, 118, 110, 103, 97, 90, 86, 82, 75, 62, 52, 49, 43, 38, 30, 27, 17;

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3056, 3010, 2965, 2942, 2840, 1614, 1454, 1361, 1268, 1160, 1068, 968, 860, 786, 759, 682, 607, 576, 424;

**Elementel Analiz:** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (238.28), Hesaplanan: C, 80.65; H, 5.92

Bulunan : C, 76.95; H, 5.62

### 3.2.14.2. 2,7,9,10-Tetrametoksiantrasen'in (60) Eldesi Çabaları

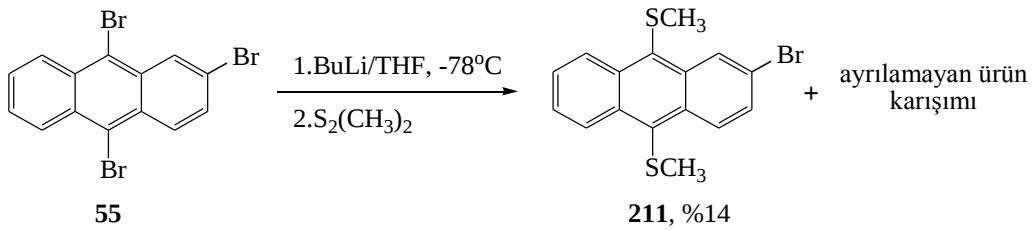


Şema 3.22. 2,7,9,10-Tetrabromantrasen'in **57** CH<sub>3</sub>ONa ile reaksiyonu

Dekalin içerisinde küçük parçacıklar haline getirilen sodyum (1.6 g, 6.95 mmol) argon atmosferi altında kuru metanole (25 mL) eklendi. Sıcaklığın aşırı yükselmemesi için reaksiyon balonu bir tuz-buz banyosu ile dışarıdan soğutuldu. Sodyumun çözünmesi tamamlandığında CuI (0.142 g, 0.75 mmol) ve DMF'deki (45 mL) tetrabromür **57** (0.185 g, 0.375 mmol) çözeltisi hazırlanan sodyum metoksit çözeltisine ilave edildi. Karışımın sıcaklığı yükseltilerek geri soğutucu altında kaynatılması (100 °C) sağlandı. 4. Günün sonunda, yapılan İTK incelemesinde başlangıç maddesinin tükendiği tespit

edildi ve reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon tamamlandığında karışım eter (3x50 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Organik fazlar su ile tekrar yıkandıktan sonra Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Çok sayıda ürünün ibaret katı ham ürün elde edildi (İTK). Kahverengi renkteki ham ürün (82 mg) metilen klorürde (2 mL) çözülerek küçük silikajel kolondan (4 g) süzüldü. Süzüntü 3 fraksiyonda toplandı. 2. ve 3. fraksiyonlarda tetrametoksiantrasen'in **60** varlığı tespit edildi fakat oluşan ürünlerin R<sub>f</sub> değerlerinin birbirine çok yakın olması sebebiyle bileşik saf olarak izole edilemedi.

### 3.2.15. 2,9,10-Tribromür'ün (55) Metiltiyo Türevlerinin Eldesi



Şema 3.23. Tribromantrasen'in **55** *n*-BuLi ile metal-halojen değişimi ve müteakip S<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ile reaksiyonu

2,9,10-Tribromantrasen (**55**) (0.5 g, 1.21 mmol) argon atmosferi altında kuru THF'de (Na üzerinden destillenmiş) (60 mL) çözüldü ve reaksiyon balonu kuru buz-aseton karışımı ile -78 °C'ye soğutuldu. Soğutulmuş ve manyetik olarak karıştırılan reaksiyon karışımına, *n*-BuLi (1.59 M, %15'lik hekzan çözeltisinde) çözeltisi (8.43 mmol, 5.29 mL; 7 Ek.) şırınga ile 10 dakikada ilave edildi. İlave işlemi ile birlikte çözeltinin rengi kahverengi-kırmızı bir renk aldı. Reaksiyon karışımı 50 dakika boyunca kuru buz sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda S<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.75 mL, 8.43 mmol, 7 Ek.) şırınga ile eklendi ve kuru buz takviyesi yapılarak gece boyu reaksiyon karışımı manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon karışımına su ilave edildi (50 mL) ve dietileter ile (4x40 mL) ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar su ile yıkandı, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürünün (416 mg) İTK incelemesi beş üründen ibaret bir karışımı gösterdi. Ham ürün kolon kromatografisi ile bileşenlerine ayrılmaya çalışıldı. Kolon dolgu

maddesi olarak SiO<sub>2</sub> (70 g) ve yürütücü olarak toluen-hekzan karışımları (%10 ve %50) kullanıldı. 47 fraksiyon toplandı. 4-8. Fraksiyonlarda 2-bromo-9,10-bis(metiltiyo)antrasen (**211**) ürünü saf olarak izole edildi (sarı çubuk kristaller, 59 mg, %14). Diğer birleştirilen fraksiyonların (12-13 ve 20-28) ise İTK incelemeleri tek spot gösterirken NMR incelemeleri ise bu fraksiyonların karışımlardan ibaret olduğunu gösterdi.

**2-Bromo-9,10-bis(metiltiyo)antrasen (211):** Sarı çubuk kristaller, 59 mg (%14), e.n.: 159-160 °C, R<sub>f</sub>: 0.69 (toluen).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.26 (d, *J*<sub>13</sub>= 1.79 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 9.03 (m, 2H, H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub>), 8.94 (d, *J*<sub>34</sub>= 9.4 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.68 (m, 3H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 135.0, 134.6, 134.6, 134.2, 133.0, 132.5, 130.1, 129.7, 129.5, 127.8, 127.8, 127.3, 127.0, 121.8, 20.4, 20.3;

**MS** (APCI) *m/z*: 366.1 (M<sup>+</sup>+NH<sub>4</sub>-H), 386.1 (M<sup>+</sup>+2NH<sub>4</sub>);

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3068, 2975, 2913, 1596, 1506, 1434, 1415, 1292, 1145, 1062, 1016, 968, 950, 933, 879, 809, 752, 723, 700, 624, 593, 509, 404;

**Elementel Analiz:** C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>BrS<sub>2</sub> (349.31), Hesaplanan: C, 55.01; H, 3.75; S, 18.36  
Bulunan : C, 45.68; H, 3.51; S, 14.32

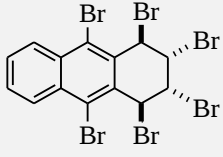
## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Bromoantrasenlerin Sentesi

#### 4.1.1. *trans,cis,trans*-1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (53) Tek Ürün Halinde Etkin ve Seçici Sentezi

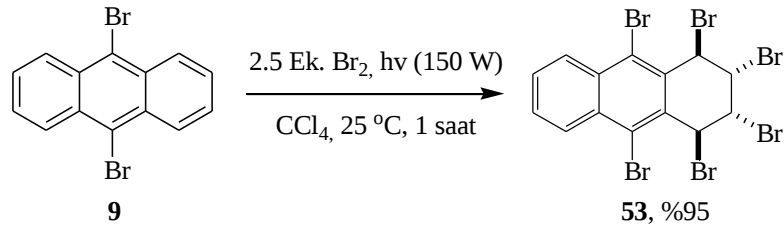
Grubumuzda daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda (Çakmak ve ark., 2008) hegzabromür'ün 53 eldesi gerçekleştirilmiştir (Tablo 4.1). Bu reaksiyonlarda tam dönüşüm sağlanamamakta ve kararlı hegzabromantrasen'in 53 saflaştırılmasında SiO<sub>2</sub> kolonundan süzme ve müteakip fraksiyonlu kristallendirme işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Bu işlemlerin oldukça zaman alıcı olmasının yanı sıra karışımı oluşturan maddelerin kararsızlıkları saflaştırma işlemlerinde problem teşkil etmektedir.

Tablo 4. 1. 9,10-Dibromantrasen'in (9) Br<sub>2</sub> ile reaksiyonları ile hegzabromür 53 oluşumu

|                                                   |              |        |         | <br>53 |                            |
|---------------------------------------------------|--------------|--------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Reaksiyon Şartları                                | Brom Miktarı | Zaman  | Dönüşüm | İzole Verim                                                                                 | Oran ( <sup>1</sup> H-NMR) |
| CHCl <sub>3</sub> , hv, 0°C                       | 2.5 Ek.      | 4 saat | %99     | %73                                                                                         | 80                         |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , hv, 0°C         | 2.5 Ek.      | 2 saat | %98     | %85                                                                                         | 88                         |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25°C, gün ışığı | 4 Ek.        | 5 gün  | %99     | %86                                                                                         | 91                         |
| Benzen/SiO <sub>2</sub> , 25°C, gün ışığı         | 2.5 Ek.      | 4 gün  | %90     | %74                                                                                         | 80                         |

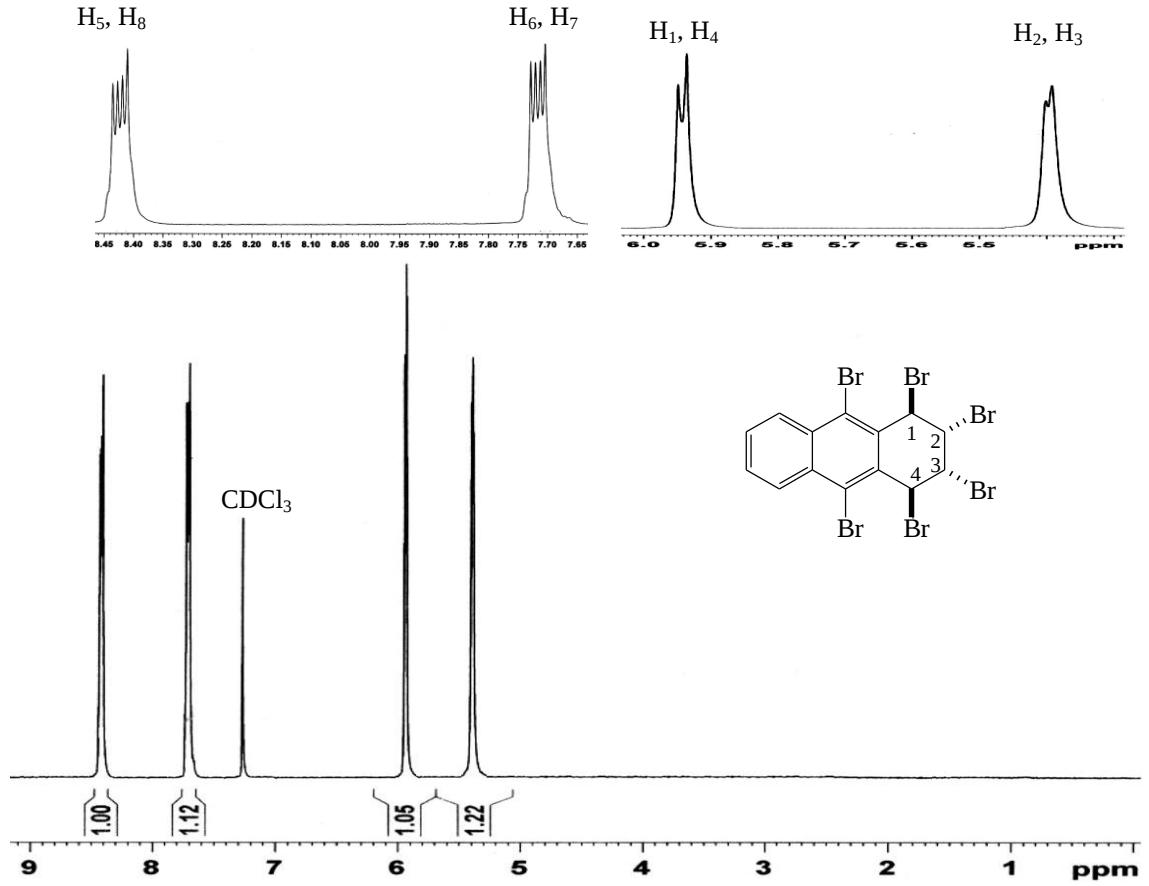
Bu tez çalışmamızda ise geliştirdiğimiz yeni işlem sayesinde, simetrik hegzabromür'ün 53 sentezi oldukça basit hale getirilmiş, tek ürün halinde ve yüksek verimle eldesi sağlanmıştır. 9,10-Dibromantrasen (9) CCl<sub>4</sub> içerisinde minimum çözücü miktarı (20 mL, 1mol dibromantrasen 9:69.5 mol çözücü) harici ışınlandırma ve kısa reaksiyon

süresinde tek ürün halinde yüksek verimle (%95) elde edilmiştir. Reaksiyon esnasında, oluşan ürün balon dibinde saf olarak toplanmakta tekrar kristallendirmeye gerek kalmamaktadır. Bu deneyde, hem 9,10-dibromantrasen'in (9) çözülmesi hem de reaksiyonun etkili yürümesi için  $\text{CCl}_4$ 'ün iyi bir çözücü olduğu görülmüştür. Bromlama işlemi  $\text{CCl}_4$  içinde diğer çözücülere göre oldukça etkin yürümektedir. Bu metodun sağladığı diğer bir avantaj ise kullanılan brom miktarının yaklaşık yarıya düşmüş olmasıdır. Çözücünün tekrar kullanılabilir oluşu ve kristallenme için çözücü gerektirmeyişi de ilave avantaj sağlamaktadır.

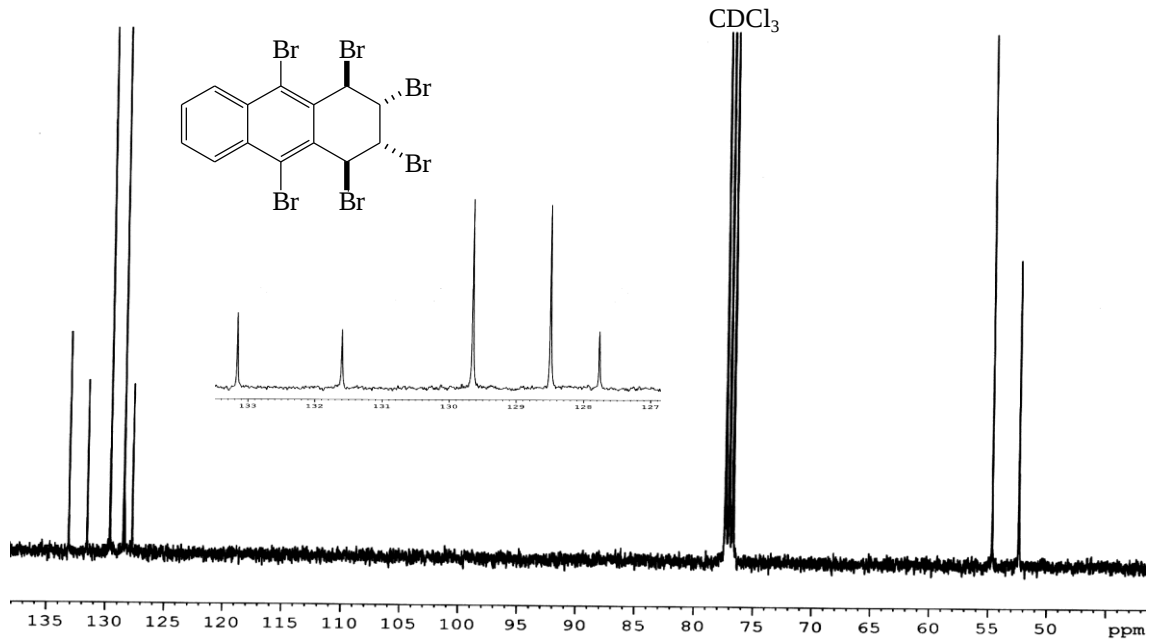


Şema 4.1. Hekzabromantrasen 53 sentezi

Hekzabromür'ün 53  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu beklendiği gibi iki adet AA'BB' sisteminden ibarettir (Şekil 4.1). Aromatik protonlara ait AA'BB' sisteminde brom atomlarının  $\gamma$ -gauch etkisinden dolayı  $\text{H}_5$  ve  $\text{H}_8$  protonlarından oluşan sistemin A kısmı aşağı alanda  $\delta$  8.41'de rezonans olurken sistemin  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_7$  protonlarından oluşan B kısmı ise  $\delta$  7.73'de rezonans olmaktadır. Alifatik kısımda ise sistemin A kanadını  $\delta$  5.94'de  $\text{H}_1$  ve  $\text{H}_4$  protonları, B kanadını ise  $\delta$  5.37'de  $\text{H}_2$  ve  $\text{H}_3$  protonları oluşturmaktadır. Ayrıca bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR'ında (Şekil 4.2) 7 pik bulunması simetrik yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4. 1. *trans,cis,trans*-1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (53)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



Şekil 4. 2. *trans,cis,trans*-1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (53)  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

#### 4.1.2. Hekzabromantrasenlerin Denge Durumunun İncelenmesi ve Mekanizma Aydınlatılması Çalışmaları

##### trans,trans,cis-1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (45)

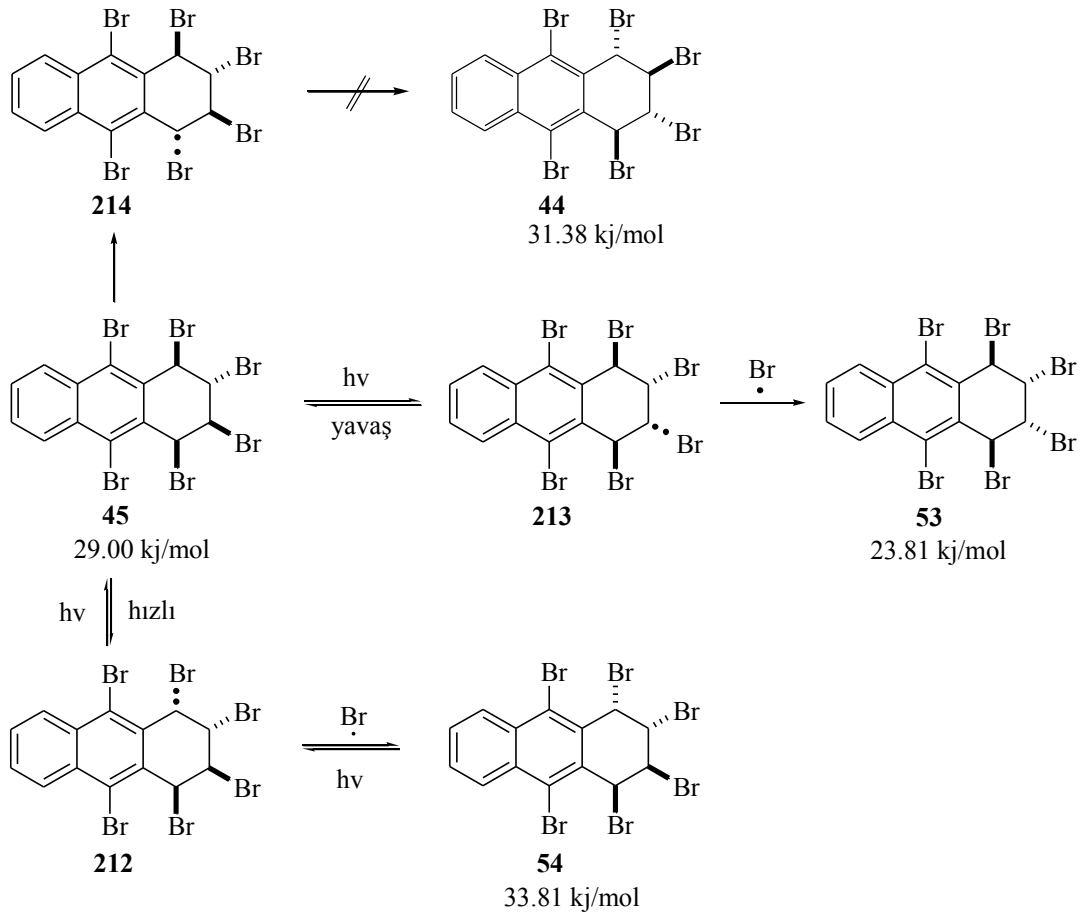
##### Konfigürasyon İzomerleşmesi

Hekzabromür **45** çözücü içerisinde ( $\text{CDCl}_3$ ) oda sıcaklığında gün ışığına maruz bırakıldığında diğer hekzabromürler **53** ve **54** ile denge oluşturmaktadır (Tablo 4.2). Hekzabromür'ün **45** projektör lambasıyla (150 W) direkt ışınlanması durumunda ise denge 15 dakika gibi kısa bir sürede kurulmaktadır. Tüm dönüşümleri Şema 4.2'de olduğu gibi özetleyebiliriz. Konfigürasyon izomerleşmesi, karanlık ortamda durmaktadır. Bu durum izomerleşme mekanizmasının radikalik olduğunu işaret etmektedir. Görünür ışık  $\text{C}_1$  ve  $\text{C}_3$  karbonlarında benzilik radikal oluşturmaktadır. Radikal **212** ve **213** ise hekzabromür **53** ve **54**'ü oluşturmaktadır (Şema 4.2).

Tablo 4. 2. Hekzabromür'ün **45** ışınlanması

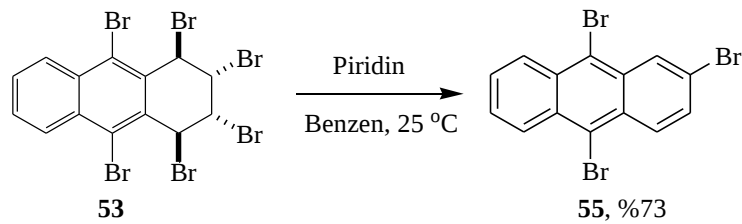
|   | Şartlar                      | Oran ( $^1\text{H-NMR}$ ); |    |    |    |
|---|------------------------------|----------------------------|----|----|----|
|   |                              | 45                         | 54 | 53 | 9  |
| 1 | gün ışığı, 1 gün             | 51                         | 41 | 5  | 3  |
| 2 | gün ışığı, 3 gün             | 43                         | 42 | 6  | 9  |
| 3 | gün ışığı, 22 gün            | 43                         | 41 | 7  | 9  |
| 4 | projektör lambası, 15 dakika | 41                         | 41 | 9  | 9  |
| 5 | projektör lambası, 1 saat    | 33                         | 32 | 25 | 10 |

Hekzabromür'ün **45** konfigürasyon izomerleşmesi, **53** ve **54**'ü verebilir. Hekzabromür **45**, **53** ve **54**'ün nispi kararlılıklarını değerlendirmek için **45**, **53** ve **54**'ün moleküler mekanik MM2 nispi sterik enerjileri hesaplandı. Bu hesaplamalar hekzabromür'ün **53** diğer üç stereoizomerden daha kararlı olduğunu gösterdi. Kinetik olarak kararlı ürün (hekzabromür **54**) ana ürün olarak oluşmaktadır. Termodinamik kararlı ürün hekzabromür **53** yerine hekzabromür'ün **54** ana ürün olarak oluşmasını, hekzabromür'ün **53** daha kararlı benzilik radikal ara ürün üzerinden oluşmasına atfedebiliriz (Şema 4.2).



Şema 4.2. Hekzabromür'ün 45 konfigürasyon izomerleşmesi için önerilen mekanizma

#### 4.1.3. 2,9,10-Tribromantrasen'in (55) Sentezi

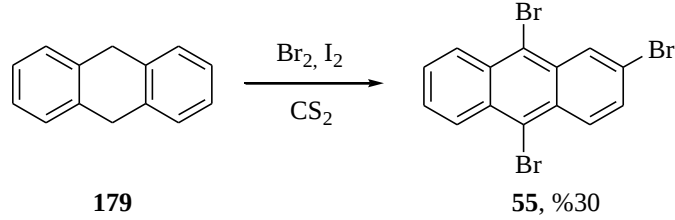


Şema 4.3. Hekzabromür'ün 53 piridin ile muamelesi sonucu tribromür 55 sentezi

Daha önce grubumuz tarafından gerçekleştirilen tribromür 55 sentezinde, piridin hem reaktif hem de çözücü olarak kullanılmıştır (Aydoğan, 2006). Piridin'in aşırısı kullanılmakta ve HCl ile ekstraksiyonu gerekmektedir. Yine müteakip kurutma işlemi ve ortamda az miktarda da olsa kalan HBr kirliliği meydana gelmektedir. Bunu

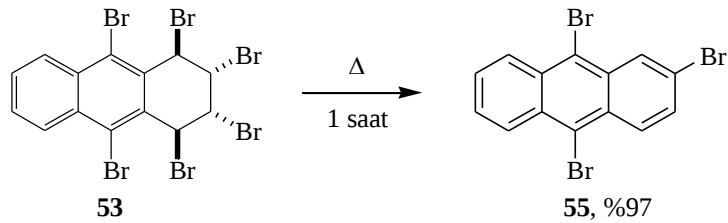
uzaklaştırabilmek için küçük bir SiO<sub>2</sub> kolonu ile süzme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Tüm bu işlemler hayli zaman alıcı ve hayli çözücü gerektiren işlemlerdir. Geliştirdiğimiz yeni modifiye işlemde reaksiyon çözücüsü olarak benzen kullanıldı ve piridinin aşırısından kaçınıldı. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından muhteva aktif kömür ile muamele edilerek HBr kirliliği kolayca uzaklaştırıldı. Piridin, vakum altında kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Tüm bunlar reaksiyon işlemi oldukça kısaltmakta ve basitleştirmektedir.

Literatürde, 2,9,10-tribromantrasen'in (55) sentezi için dihidroantrasen **179** başlangıç bileşiği olarak kullanılmıştır (Sampey ve ark., 1950). 2,9,10-Tribromantrasen (55) %30 verimle elde edilmiştir (Şema 4.4).



Şema 4.4. Sampey ve arkadaşlarının (1950) 2,9,10-tribromantrasen (55) eldesi

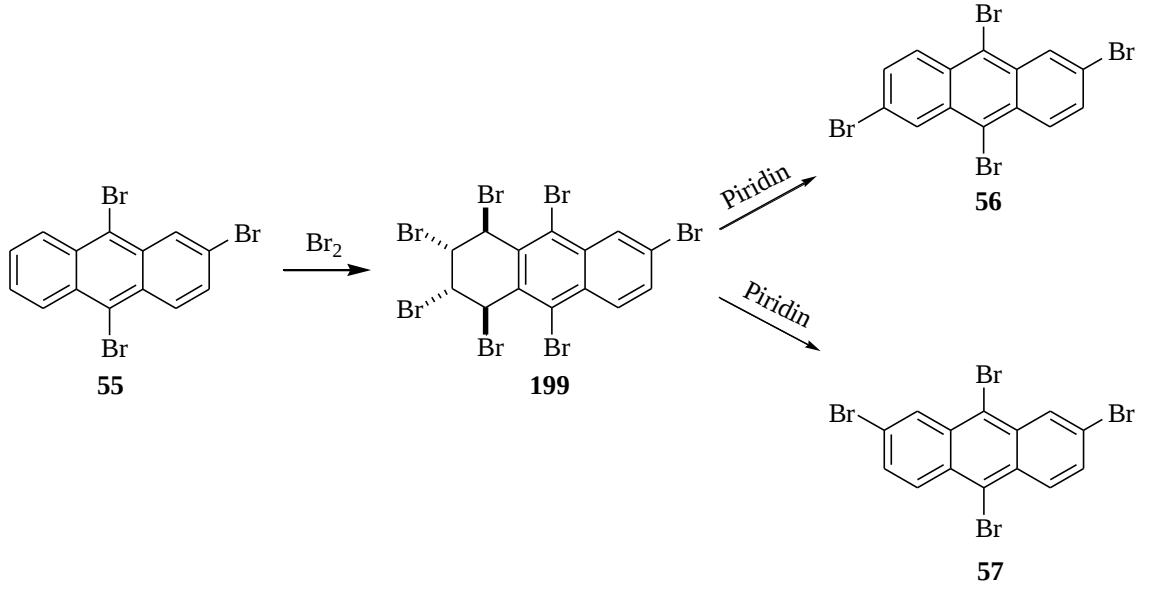
#### Hekzabromantrasen'in 53 Kuru Kuruya Isıtılması İle



Şema 4.5. Hekzabromür'ün 53 kuru kuruya ısıtılması ile tribromür 55 sentezi

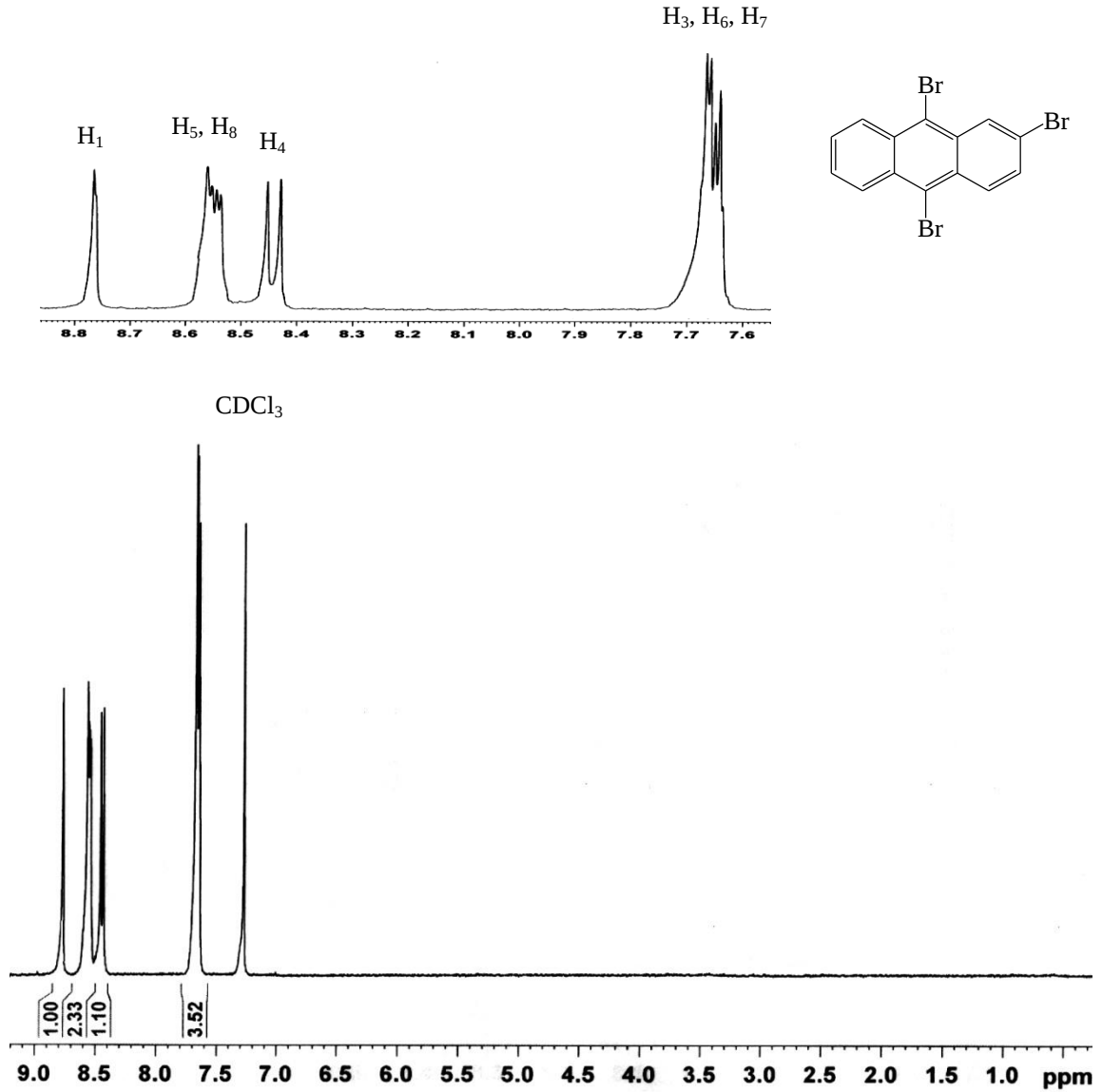
Bu yöntemde hekzabromür **53** çözücü kullanılmadan bir deney tüpü içerisine koyularak plastol maddesi ile doldurulmuş erime noktası tayini aparatı (Thile aparatı) içerisinde bek aleviyle hekzabromür'ün **53** erime noktasında 1 saat süreyle ısıtıldı. Bu sıcaklıkta Br<sub>2</sub> ve HBr çıkışı (mavi turnusol kâğıdı) gözlemlendi. Reaksiyon neticesinde tribromantrasen **55** tam bir dönüşümle %97 izole verimle saf olarak elde edildi. Bu yeni yaklaşımla birlikte tribromantrasen sentezi için yeni ve etkili bir yöntem geliştirilmiştir.

Hekzabromür'ün **53** piridinle tek ürün halinde tribromürü vermesi antrasende yan halkaların her birine seçici olarak birer brom atomu takılabileceğini göstermektedir. Bu durumda, tribromür'ün **55** ışık ortamında bromlanması ile hekzabromür'de **53** olduğu gibi aynı brom konfigürasyonuna sahip stereoizomeri vermesi beklenir. Oluşan heptabromürün ise piridinle reaksiyonu tetrabromür'ü (**56** ve **57**) oluşturacaktır (Şema 4.6).



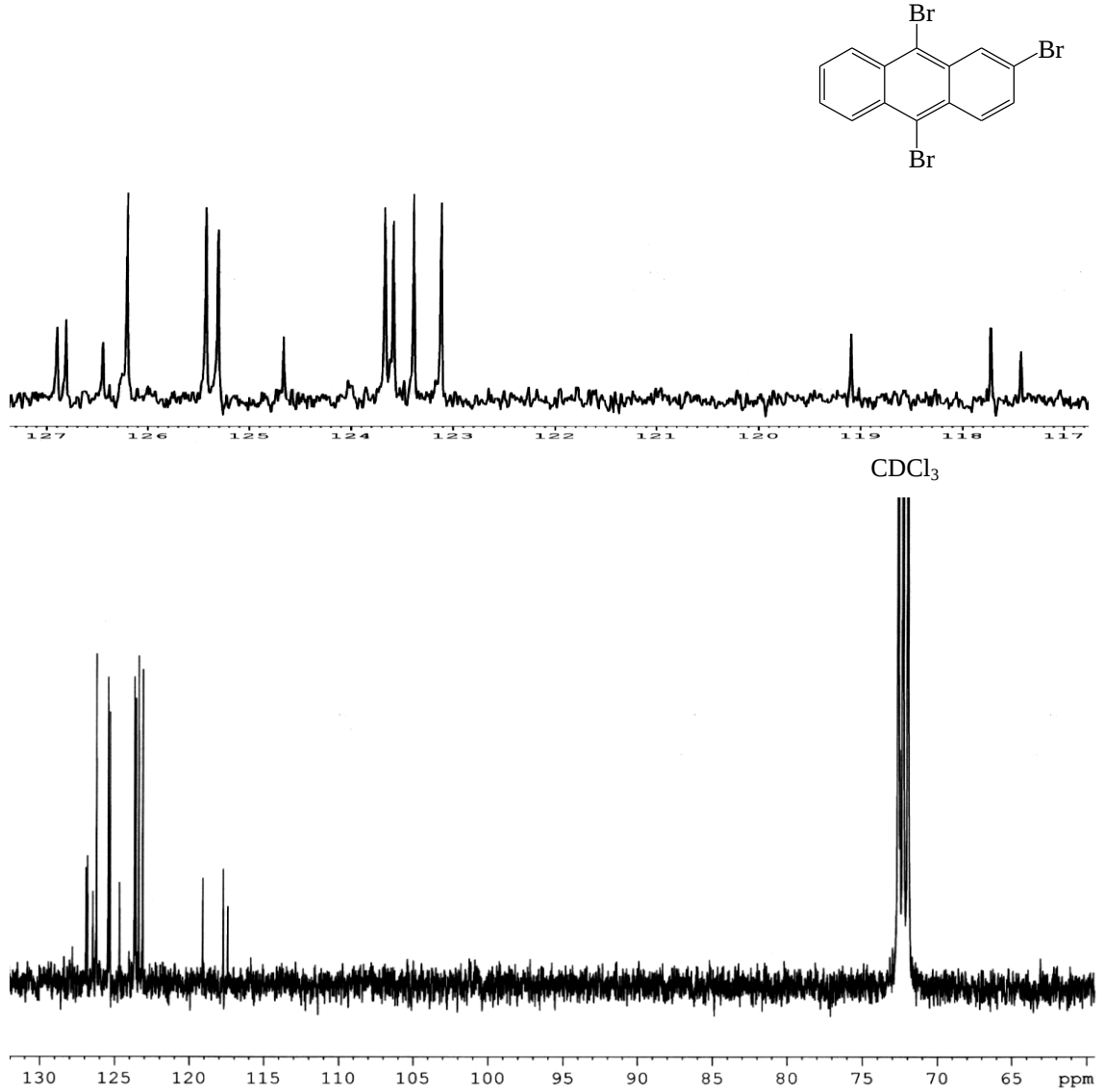
Şema 4.6. Heptabromür'ün **199** piridin ile reaksiyonu sonucu oluşabilecek ürünler

Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Şekil 4.3) dört sinyal grubundan oluşmaktadır.  $\text{H}_1$  protonunun sinyali iki brom atomunun etkisiyle aşağı alanda ( $\delta$  8.77) uzun mesafe etkileşimleri sebebiyle geniş bir bant şeklinde rezonans olmuştur.  $\text{H}_4$  protonu beklendiği gibi  $\delta$  8.44' de komşu  $\text{H}_3$  protonu ile visinal etkileşmesi neticesinde bir dublet vermiştir ( $J_{34} = 9.2$  Hz).  $\delta$  7.64'de gözlenen sinyal grubunun ise  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_7$ 'ye ait olduğu görülmektedir.  $\text{H}_5$  ve  $\text{H}_8$  protonları 9 ve 10 pozisyonlarındaki brom atomlarının  $\gamma$ -gauch etkileşmesi nedeniyle daha aşağı alanda ( $\delta$  8.55) rezonans olmuşlardır ve muhtemelen dubletin dubleti olan sinyaller çakışık vaziyette olduğundan multipler görünümündedir.



Şekil 4. 3. 2,9,10-Tribromantracene'in (55)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

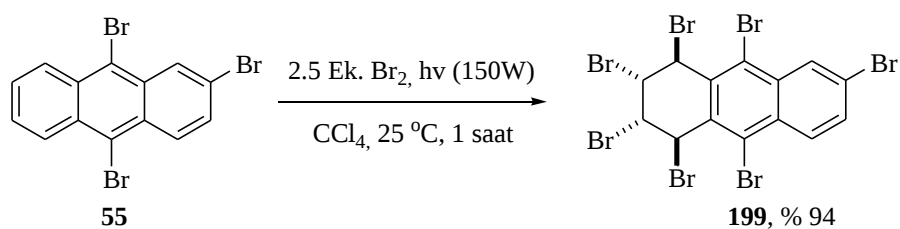
$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Şekil 4.4), 7'si kuvaterner olmak üzere toplam 14 sinyal bulunmaktadır. Brom atomları hacimli yapısıyla bağ elektronlarını ittiğinden bağlı olduğu karbon atomlarının daha yukarı alanda rezonans olmasını sağlarlar. Dolayısıyla diğerlerine göre daha yukarı alanda gözlenen üçlü grubun ( $\delta$  119.1, 117.7 ve 117.4) brom atomlarının bağlı oldu karbon atomlarının rezonans sinyalleri olduğunu söylebiliriz.



Şekil 4. 4. 2,9,10-Tribromantracene'in (55)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

#### 4.1.4. *trans,cis,trans*-1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1-2-3-4-tetrahydroantracene'in (199) Sentezi

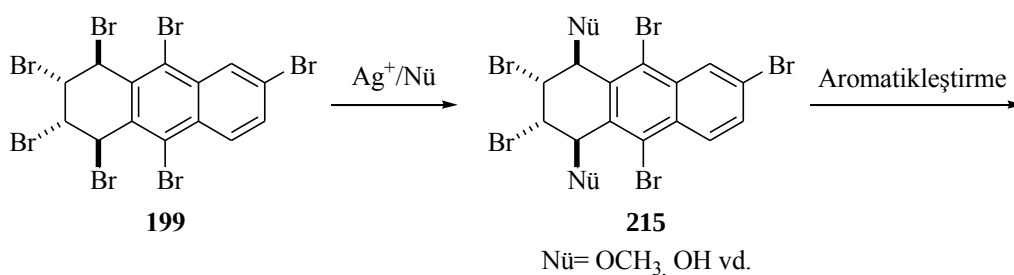
*trans,cis,trans*-Heptabromür **199** ürününün eldesi için hekzabromür **53** eldesinde kullanılan yöntem denendi. Tribromür'ün **55** minimum miktardaki  $\text{CCl}_4$  (12 mL, 1 mol tribromür **55**:103 mol çözücü) içerisinde moleküler brom ile harici ışınlandırma altında gerçekleştirilen reaksiyonu toplam 1 saatlik bir sürede tamamlandı. Heptabromür **199** tek ürün halinde yüksek verimle (%94) elde edildi.



Şema 4.7. Heptabromür **199** sentezi

Heptabromür'ün **199** eldesiyle antrasenin her üç halkasının da işlevsel hale gelmesi sağlanmıştır. Yaptığımız literatür araştırmalarına göre heptabromür **199** bileşiğinin sentezlenen bileşikler içerisinde antrasen üzerinde en fazla brom atomunun bağlı olduğu bileşik olduğu anlaşılmaktadır.

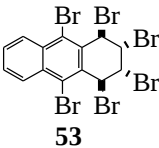
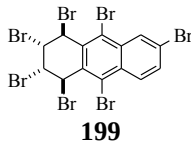
Heptabromür'ün **199** değişik bazlarla muamelesi sonucu farklı bromoantrasen türevleri (tetra veya pentabromürler) elde edilebilir. Ayrıca benzilik konumların yüksek reaktivitesi nedeniyle pek çok nükleofille gümüş destekli yer değiştirme reaksiyonları ve ileri dönüşümleri gerçekleştirilebilir. Bu şekilde antrasenin pek çok yeni türevi sentezlenebilir (Şema 4.8).



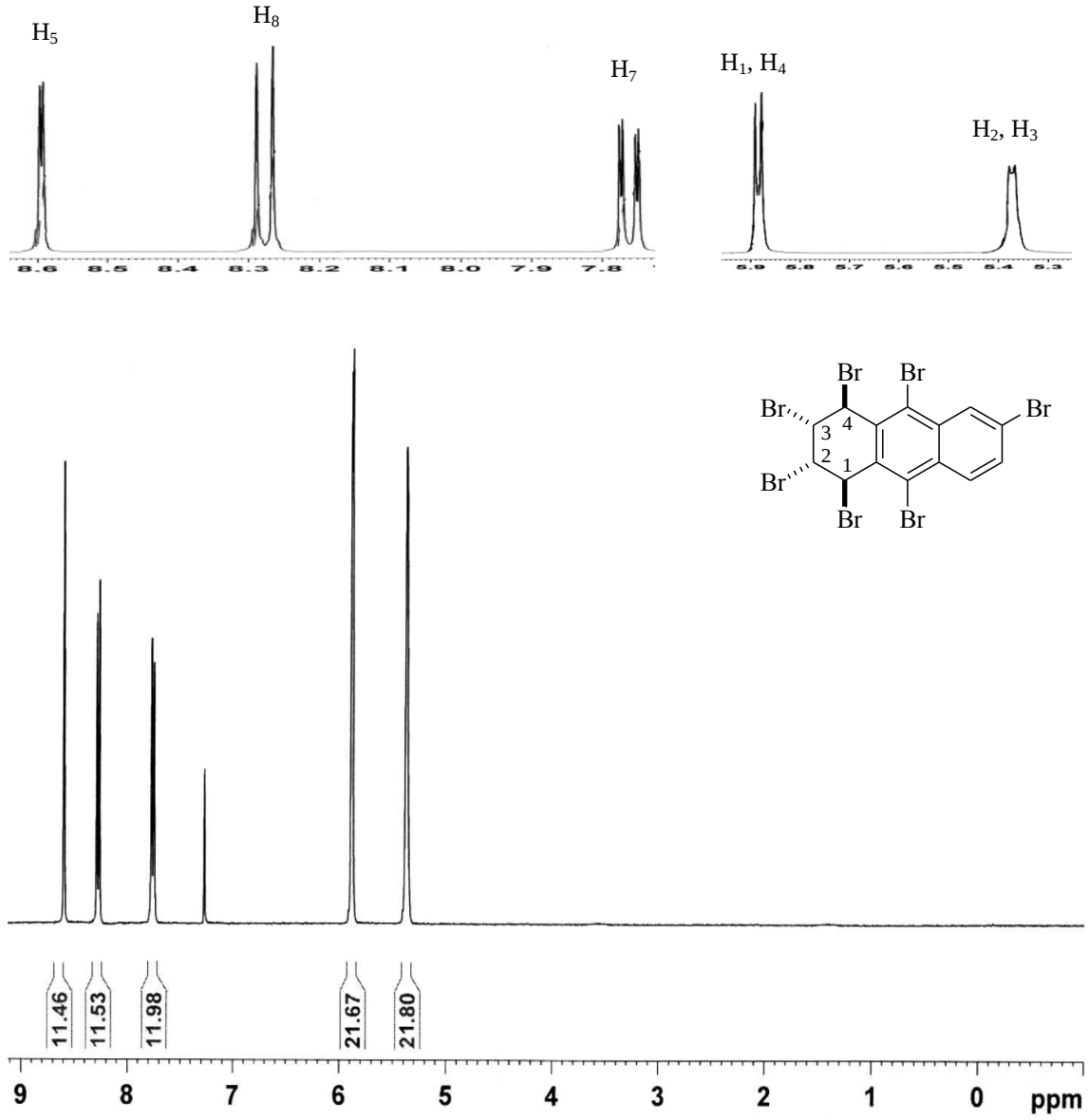
Şema 4.8.

İzole edilen heptabromür'ün **199** alkil kısmının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu hekzabromür'ün **53**  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ile hayli benzerlik göstermektedir (Tablo 4.3). Bu yüzden bu bileşiğin hekzabromür **53** ile aynı stereokimyaya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Aynı reaksiyon şartlarında, gerek tribromür'den **55** heptabromür **199** oluşumu ve gerekse 9,10-dibromür'den **9** hekzabromür **53** eldesinde aynı stereokimyaya sahip ürünler oluşması ürünün stereokimyası konusundaki düşüncelerimizi desteklemektedir.

Tablo 4. 3. Hekzabromür **53** ve heptabromür'ün **199** kimyasal kayma değerleri

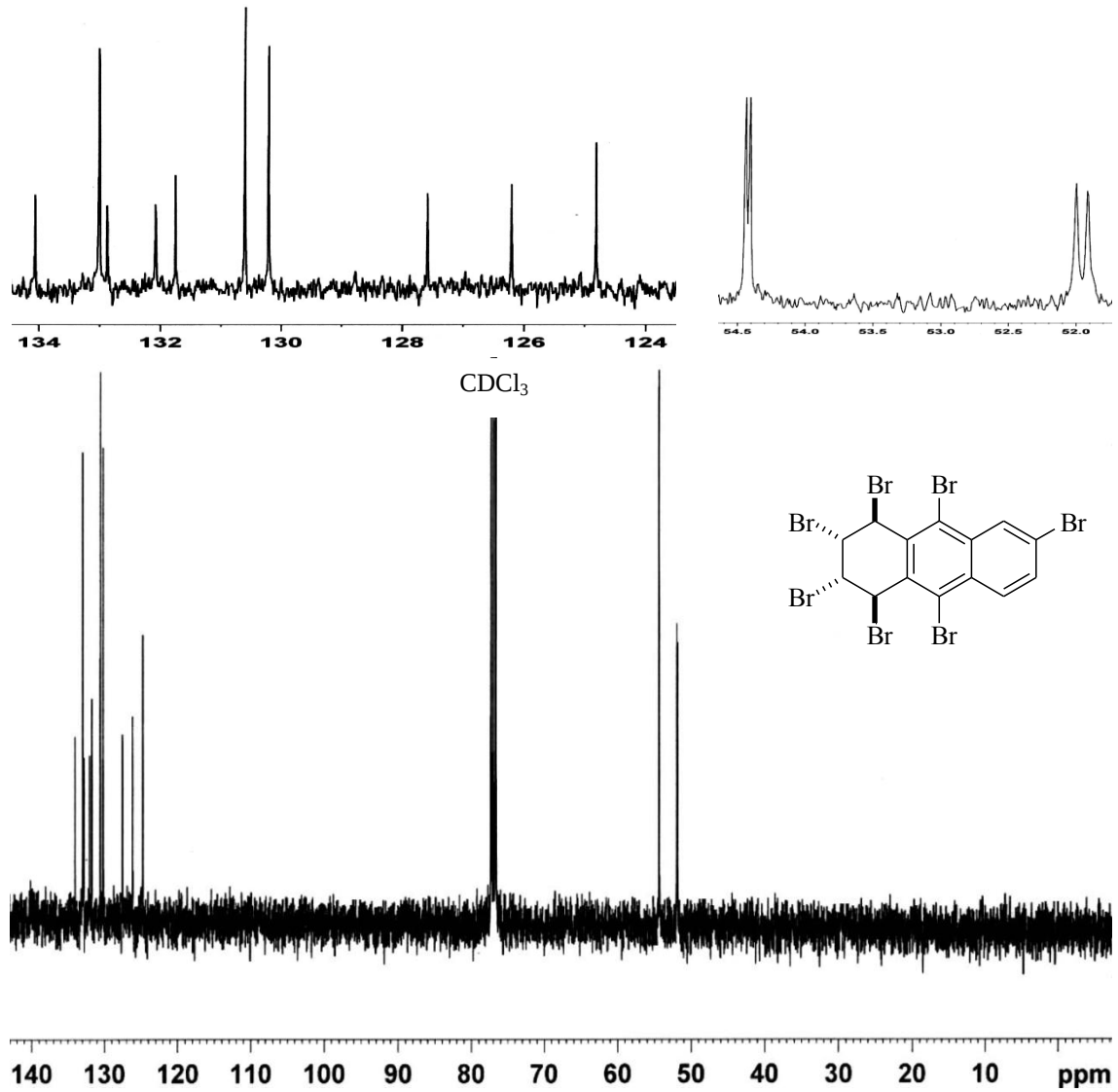
| Molekül                                                                                          | <sup>1</sup> H-NMR<br>(ppm)         |                                     |                                                                                                                                                                                  | <sup>13</sup> C-NMR<br>(ppm)                                                           |                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
|                                                                                                  | H <sub>1</sub> ve H <sub>4</sub>    | H <sub>2</sub> ve H <sub>3</sub>    | Aromatik protonlar                                                                                                                                                               | Aromatik karbon atomları                                                               | Alifatik karbon atomları     |
| <br><b>53</b>   | 5.94<br>(AA'BB' Sisteminin A kısmı) | 5.37<br>(AA'BB' sisteminin B kısmı) | 8.41<br>(AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H, H <sub>5</sub> ve H <sub>8</sub> )<br><br>7.73<br>(AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H, H <sub>6</sub> ve H <sub>7</sub> )                     | 133.1<br>131.6<br>129.6<br>128.5<br>127.7                                              | 54.6<br>52.4                 |
| <br><b>199</b> | 5.88<br>(AA'BB' sisteminin A kısmı) | 5.37<br>(AA'BB' sisteminin B kısmı) | 8.61 (d, $J_{57} = 2$ Hz, 1H, H <sub>5</sub> )<br><br>8.27 (d, $J_{78} = 9.2$ Hz, 1H, H <sub>8</sub> )<br><br>7.76 (dd, $J_{57} = 2$ Hz, $J_{78} = 9.2$ Hz, 1H, H <sub>7</sub> ) | 134.1<br>133.0<br>132.9<br>132.1<br>131.8<br>130.6<br>130.2<br>127.6<br>126.2<br>124.8 | 54.4<br>54.4<br>52.0<br>51.9 |

Heptabromür'de **199** simetri düzlemi bulunmadığı halde <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Şekil 4.5) H<sub>1</sub>-H<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> protonları eşdeğer görünmektedir. Bu da halka ile aynı düzlemde olan brom atomunun uzak konumu (arada bir benzen halkası) vesilesi ile doymuş karbon atomlarının bulunduğu halka üzerinde etkili olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.5. *trans,cis,trans*-1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1,2,3,4-hekzahidroantracen'in (199)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

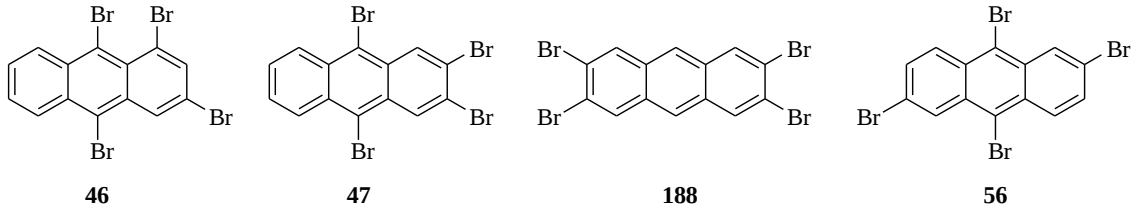
Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (Şekil 4.6), 7 tanesi kuvaterner olmak üzere toplam 10 adet aromatik sinyal ve 4 alifatik karbon sinyali ile yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.6. *trans,cis,trans*-1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1,2,3,4-tetrahydroantrasen'in (199)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

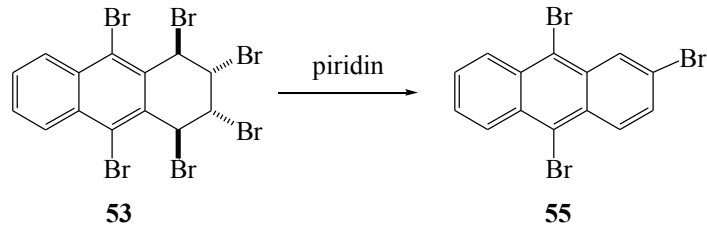
#### 4.1.5. 2,7,9,10-Tetrabromantrasen'in (57) Sentezi

Literatürde sınırlı sayıda tetrabromantrasene rastlanmaktadır (Şema 4.9). Hayli öneme sahip bu bileşiklerin sentezi pek çok basamağı içeren oldukça zahmetli prosedürler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Örneğin bu tetrabromürlerden 2,3,6,7-tetrabromantrasen (188) bileşiği Schafer ve arkadaşları (2008) tarafından dört basamakta sentezlenmiştir.



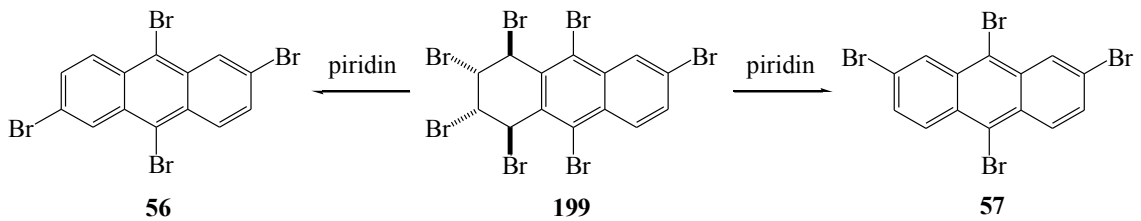
Şema 4.9. Literatürde rapor edilen tetrabromantrasenler

Heptabromür **199**, *t*-BuOK ve DBU gibi bazlarla aromatlştırıldığında pentabromür oluşumu beklenir. Önceki çalışmalarımızda gösterildiği gibi hekzabromür **53** çeşitli bazlarla (DBU ve *t*-BuOK) muamele edilmiş ancak tek ürün yerine ürün karışımı elde edilmiştir. Halbuki hekzabromür'ün **53** piridinle reaksiyonu seçici olarak tribromoantrasen'i **55** oluşturmaktadır (Şema 4.10).



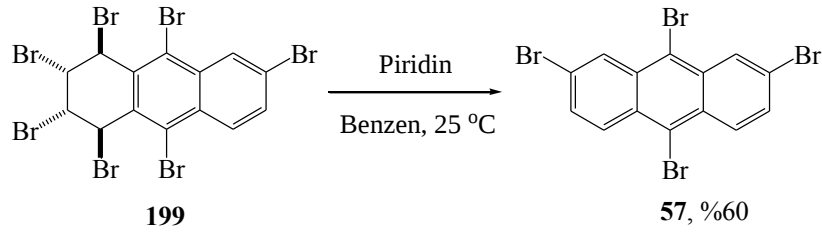
Şema 4.10. Hekzabromür'ün **53** piridin ile reaksiyonu

Aynı stereokimyaya sahip olan heptabromür'ün **199** tetrabrom **56** veya **57**'yi oluşturmaları beklenir (Şema 4.11).

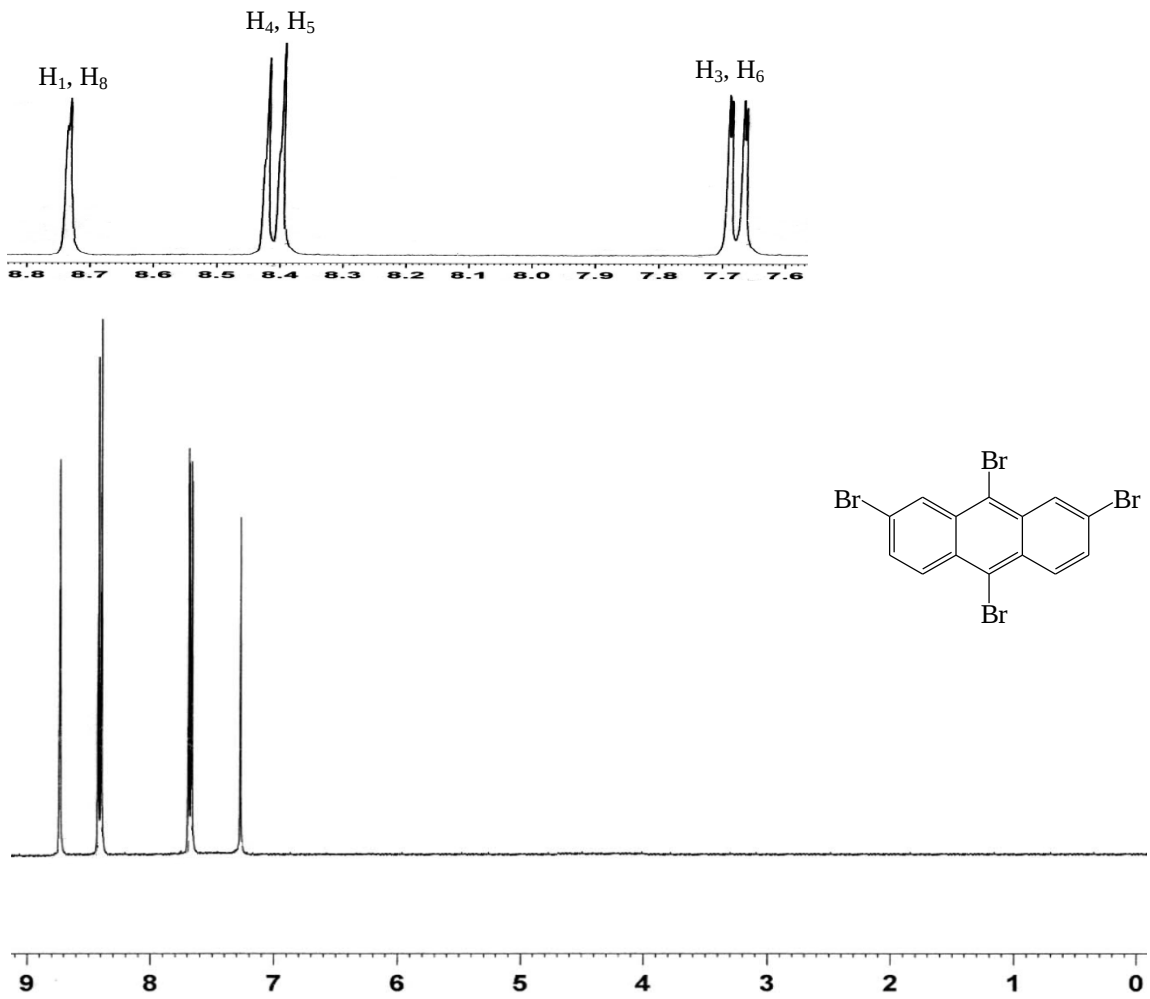


Şema 4.11. Heptabromür'ün **199** piridinle reaksiyonu sonucu oluşması beklenen tetrabromür bileşikler

Bu amaçla heptabromür **199** doğrudan benzen içerisinde çözüldü ve üzerine piridin eklendi. Karışım bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Ekstraksiyon işleminden sonra ürün toluende kristallendirildi. Beklenildiği gibi tetrabromür **57**, tek ürün halinde %60 verimle elde edildi (Şema 4.12).



Şema 4.12. Tetrabromür 57 sentezi

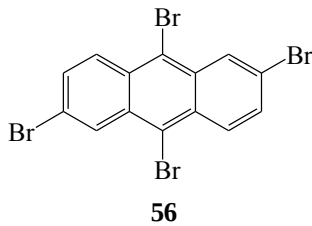


Şekil 4. 7. 2,7,9,10-Tetrabromantrasen'in (57)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

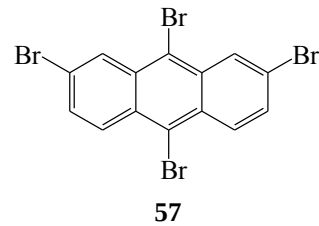
Tetrabromür'ün 57 yapısının belirlenmesinde tribromür'ün 55 sinyal sistemleri yardımcı olmaktadır. Tetrabromantrasen'in 57  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisinde yapıdaki simetri nedeniyle  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu beklendiği gibi bir AB sistemi ve uzak mesafe etkileşimleri nedeniyle geniş bir singlet sinyalinde oluşmaktadır.  $\text{H}_1$  ve  $\text{H}_8$

protonlarının sinyali  $\delta$  8.75'de uzun mesafe etkileşimleri ile küçük etkileşme sabitlerinden dolayı geniş singlet görünümündedir. AB sisteminin A kısmını oluşturan H<sub>4</sub>-H<sub>5</sub> protonları brom atomlarının etkisiyle aşağı alanda  $\delta$  8.42'de rezonans olurken AB sisteminin B kısmını oluşturan H<sub>3</sub> ve H<sub>6</sub> protonları meta etkileşmesi sebebiyle dubletin dubleti olarak  $\delta$  7.68'de rezonans olmaktadır.

Tetrabromürlerin (**56** ve **57**) <sup>13</sup>C-NMR spektrumları farklılık gösterecektir (Şema 4.13). Simetri nedeniyle 2,6,9,10-tetrabromür'ün **56** spektrumunda 7 rezonans sinyali bulunmalıdır. 2,7,9,10-Tetrabromür'ün **57** spektrumunda ise sinyal adedi 8 olacaktır. Bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu beklendiği gibi 8 rezonans sinyalinden ibarettir. Erime noktalarındaki farklılığın yanı sıra <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında gözlenen bu durum bu iki bileşiğin farklı olduğunu, dolayısıyla da sentezlemiş olduğumuz bileşiğin yapısının 2,7,9,10-tetrabromantrasen (**57**) olduğunu desteklemektedir.



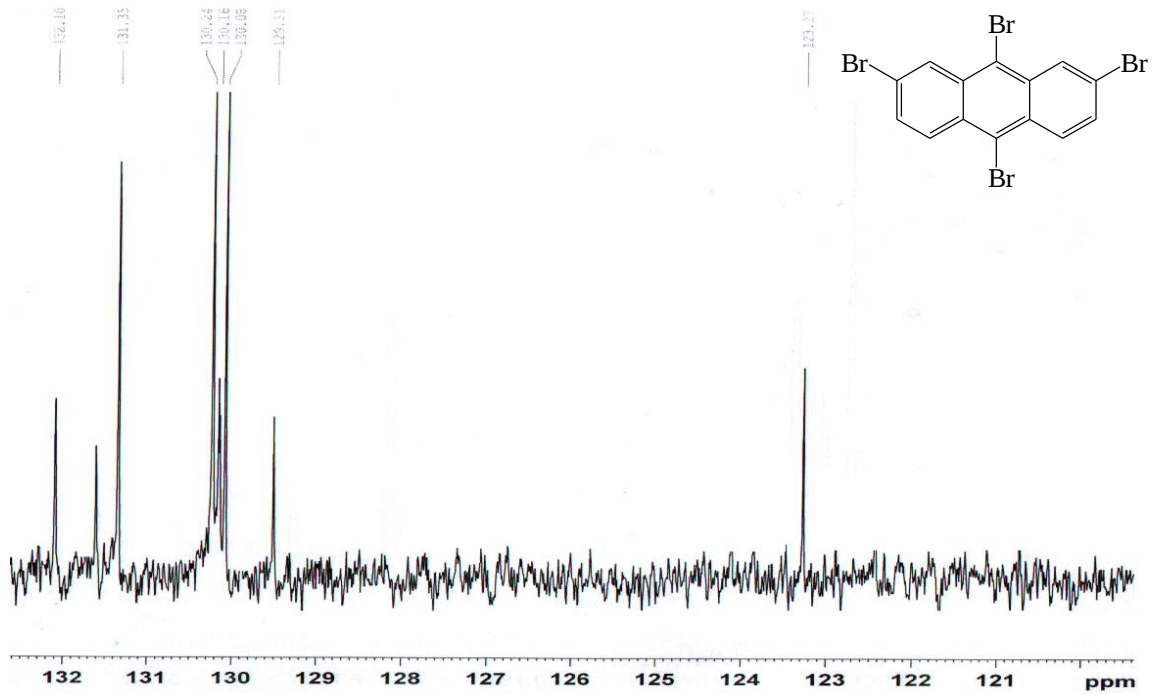
e.n.: 293-296 °C  
<sup>13</sup>C-NMR'da 7 sinyal beklenir  
 (4 adet kuvaterner, 3 adet tersiyer)



e.n.: 224-227 °C  
<sup>13</sup>C-NMR'da 8 sinyal gözlemlendi  
 (5 adet kuvaterner, 3 adet tersiyer)

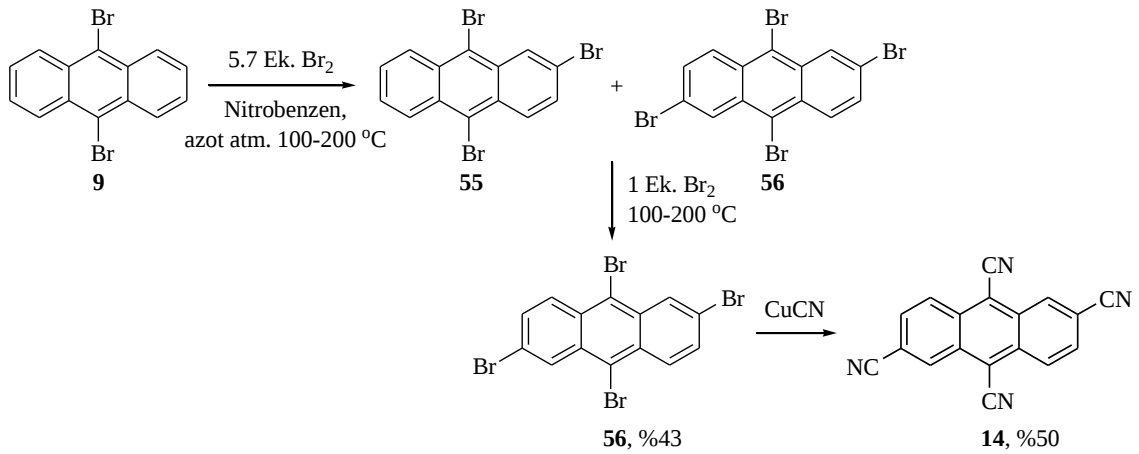
Şema 4.13

Bu reaksiyonda tetrabromür olarak **56** ve **57** bileşiklerinden her ikisinin de meydana gelmesi ve bir izomer karışımı oluşturmaları beklenir. Erime noktası (224-227 °C), R<sub>f</sub>'si (0.73/hekzan) ve <sup>1</sup>H-NMR incelemesi bu reaksiyonda tek ürün oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. 2,7,9,10-Tetrabromantracen'in (57)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Tetrabromür **56**, 2,6,9,10-tetrasiyaniür'ün **14** başlangıç bileşiği olarak kullanılmıştır (Şema 4.14).



Şema 4.14. Tetrabromür **56** sentezi ve tetrabromür'den **56** tetrasiyaniür'ün **14** eldesi

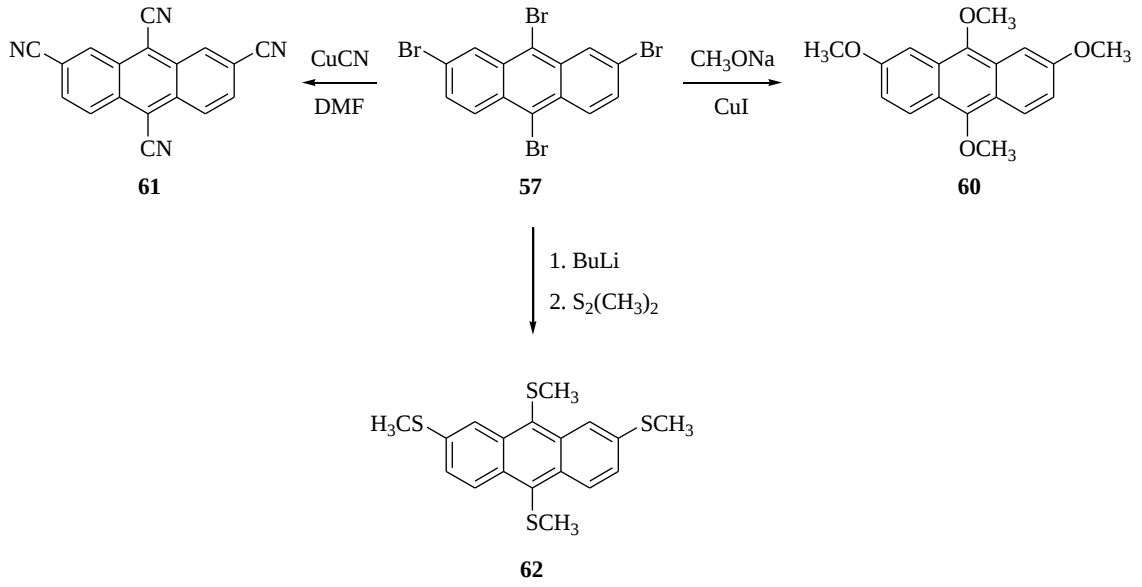
Mattes ve Farid (1982), bir sensitizer olan tetrasiyaniür'ü **14** elde etmek için tetrabromür **56** bileşiğini aşağıda ayrıntısı gösterilen deneysel işleme göre sentezlemişlerdir. Bu işlemde Grandmougin'in (1921) metodunu kullanmışlardır. Tetrabromantracene **56** literatürde bir dizi işlemle, 9,10-dibromantracene'den (**9**) elde edilmektedir. İşlemlerde

oldukça ağır şartlar kullanılmaktadır. Seçici ürünler yerine karışımlar elde edilmektedir. İlgili kaynakta (Grandmougin, 1921) tetrabromür **56** ile ilgili spektroskopik veriler yer almamaktadır. Ancak erime noktası verilmektedir. Bizim elde ettiğimiz ürünle (**57**) bu ürünün (**56**) aynı yapıda olmadığı erime noktalarından anlaşılmaktadır.

2,6,9,10-Tetrabromantrasen'in (**56**) reaksiyon işlemi aşağıda anlatıldığı şekildedir: "Nitrobenzen (70 mL) içerisindeki brom çözeltisi (115 g, 1.72 mol) 9,10-dibromantrasen'in (**9**) (101 g, 0.3 mol) nitrobenzendeki (700 mL) sıcak (100 °C) çözeltisine azot atmosferi altında damla damla eklendi. İlave işleminden sonra karışım üç saat boyunca 130 °C'de, 150 °C'de; 10 dakika da 200 °C'de karıştırıldı ve gece boyu soğumasına izin verildi. Katı ürün süzülerek toplandı ve birkaç defa kaynayan diklormetanla çözülerek 2,9,10-tribromoantrasen (**55**) (çöken karışımın %5-10) ve 2,6,9,10-tetrabromantrasen (**56**) (gaz kromatografisi analiziyle belirlenen) karışımı elde edildi. Bu karışım ikinci bir defa bromla (1 Ek., bir saat boyunca 150 °C'de, bir saat 170 °C'de 10 dakika da 200 °C'de) muamele edildi. Katı ürün birkaç defa kaynayan metilenklorürle çözüldü 66 g (0.13 mol, %43) (gaz kromatografisiyle %100) 2,6,9,10-tetrabromantrasen (**56**) elde edildi (e.n.: 293-296 °C)" (Grandmougin, 1921).

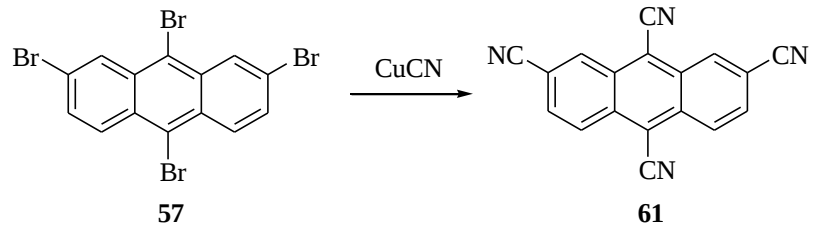
Heptabromür'ün **199** piridinle eliminasyonu iki yapı izomeri oluşturması beklenir (Şema 4.11). Bu reaksiyondaki seçicilik oldukça ilginç olup nedeni üzerine henüz bir fikir oluşmamıştır. 2 Konumundaki brom atomunun seçicilik üzerine bir rolü olabilir. Bu konunun aydınlatılması ayrı bir çalışmayı gerektirmektedir.

Bu molekülün seçici sentezinin başarılması ile antrasenin yüksek seviyede işlevselliği sağlanmaktadır. Her üç halka da işlevsel hale gelmektedir. Moleküldeki yüksek simetri ile elektroaktif antrasen türevleri, ilgili antrasen türevi organik malzemelerin eldesi için imkân sağlayacak başlangıç maddesi konumundadır. Örneğin 2,6,9,10-tetrasiyaniür **14** bir sensitizer olup tetrabromür'den **56** sentezlenmiştir. Tetrabromür **57** donör yapılar olan simetrik sülfür ve metoksiantrasenler (Şema 4.15) ile akseptör bir yapı olan siyanoantrasen için başlangıç materyali konumundadır.



Şema 4.15. Tetrabromür'ün **57** gerçekleştirilmesi planlanan ileri dönüşüm reaksiyonları

Tetrabromür'den **56** tetrasiyanür'e **61** dönüşüm reaksiyonu çalışmaları büyük ölçüde tamamlanmış olup, bu ürünün deney şartlarının optimizasyonuna yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bu ürünün eldesine yönelik sonuçlar patent başvurusunda kullanılacağından, tez kapsamının dışında bırakılmıştır.



Şema 4.16. Tetrasiyanür **61** sentezi

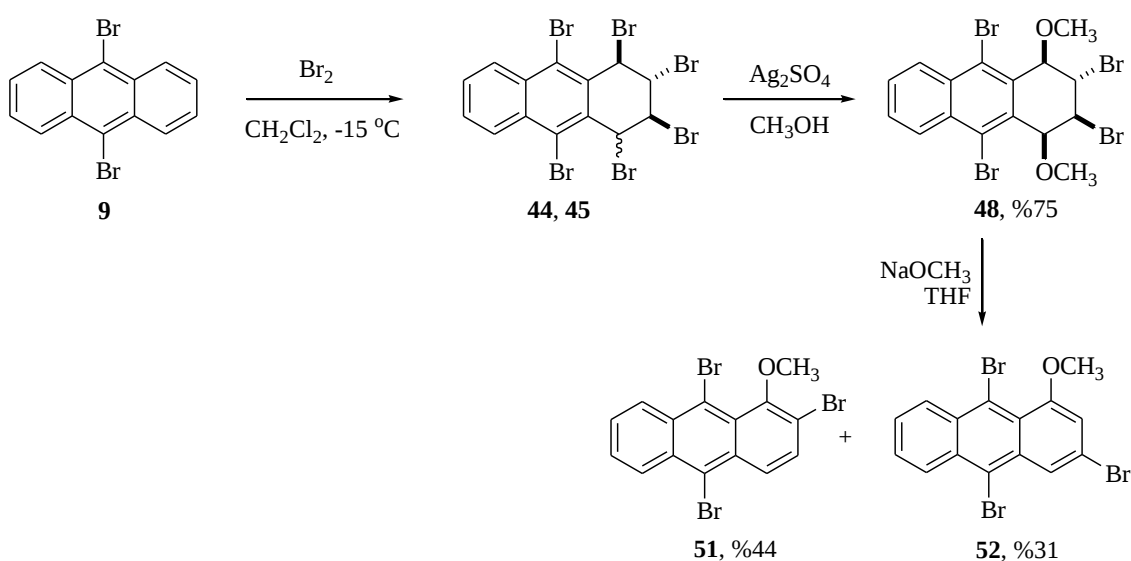
## 4.2. Hekzabromoantrasen'in 53 Gümüş Destekli Yer Değiştirme Reaksiyonları ve İleri Dönüşümleri

### 4.2.1. Metoksiantrasen Türevleri

Önceki çalışmalarımız benzilik bromürlerin yüksek reaktiviteye sahip olduklarını ve kolaylıkla yer değiştirme reaksiyonları verdiklerinin göstermektedir. Gümüş desteğiyle brom atomunun çıkması sonucu oluşan benzilik karbokatyon ortamdaki nükleofilin saldırısına uğrar. Bu şekilde gerçekleştirilen S<sub>N</sub>1 reaksiyonu ile bileşiğe pek çok nükleofil takılabilir.

Hekzabromür'ün **53** metanol ortamında gümüş-destekli yer değiştirme reaksiyonu benzilik konumda metoksitleri oluşturabilir. Oluşan ürünlerin bazla muamelesi sonucu antrasen halkası çok fonksiyonlu hale gelecektir.

Grubumuzda yapılan çalışmalarda 9,10-dibromantrasen'in (**9**) brominasyonu ile elde edilen seçici hekzabromürler **44** ve **45**'in eldesi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, hekzabromürlerin diğer yollarla hazırlanması zor olan metoksiantrasen türevlerinin eldesinde gümüş-destekli yer değiştirme reaksiyonları için iyi birer başlangıç maddesi olduklarını ortaya koymuştur (Şema 4.17) (Çakmak, 2006).



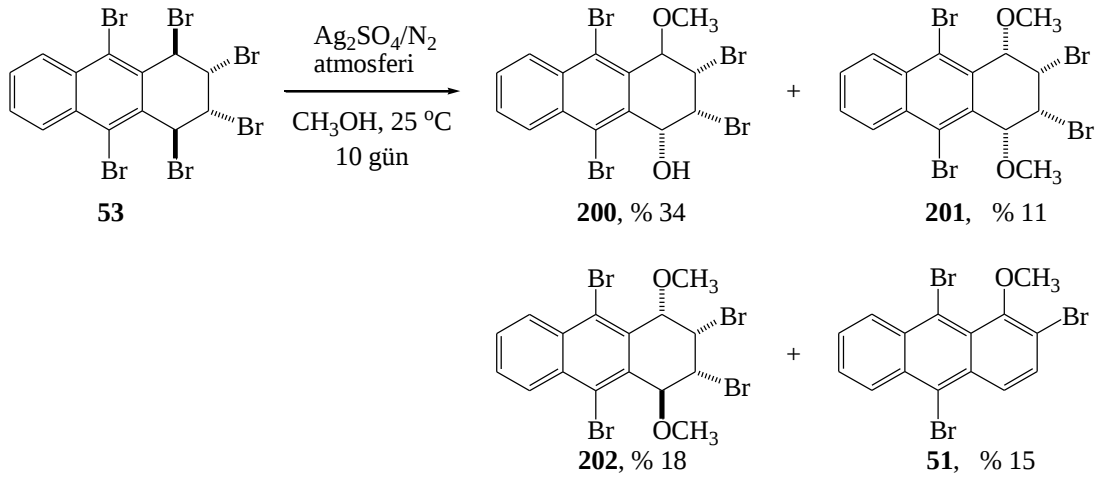
Şema 4. 17. Grubumuzda gerçekleştirilen metoksiantrasen türevlerinin eldesi

Hekzabromür'ün **53** metanoliz reaksiyonu için gümüş tuzu olarak  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{AgClO}_4$  kullanıldı.

### 2 Ekvivalent Gümüşsülfat ile Reaksiyon

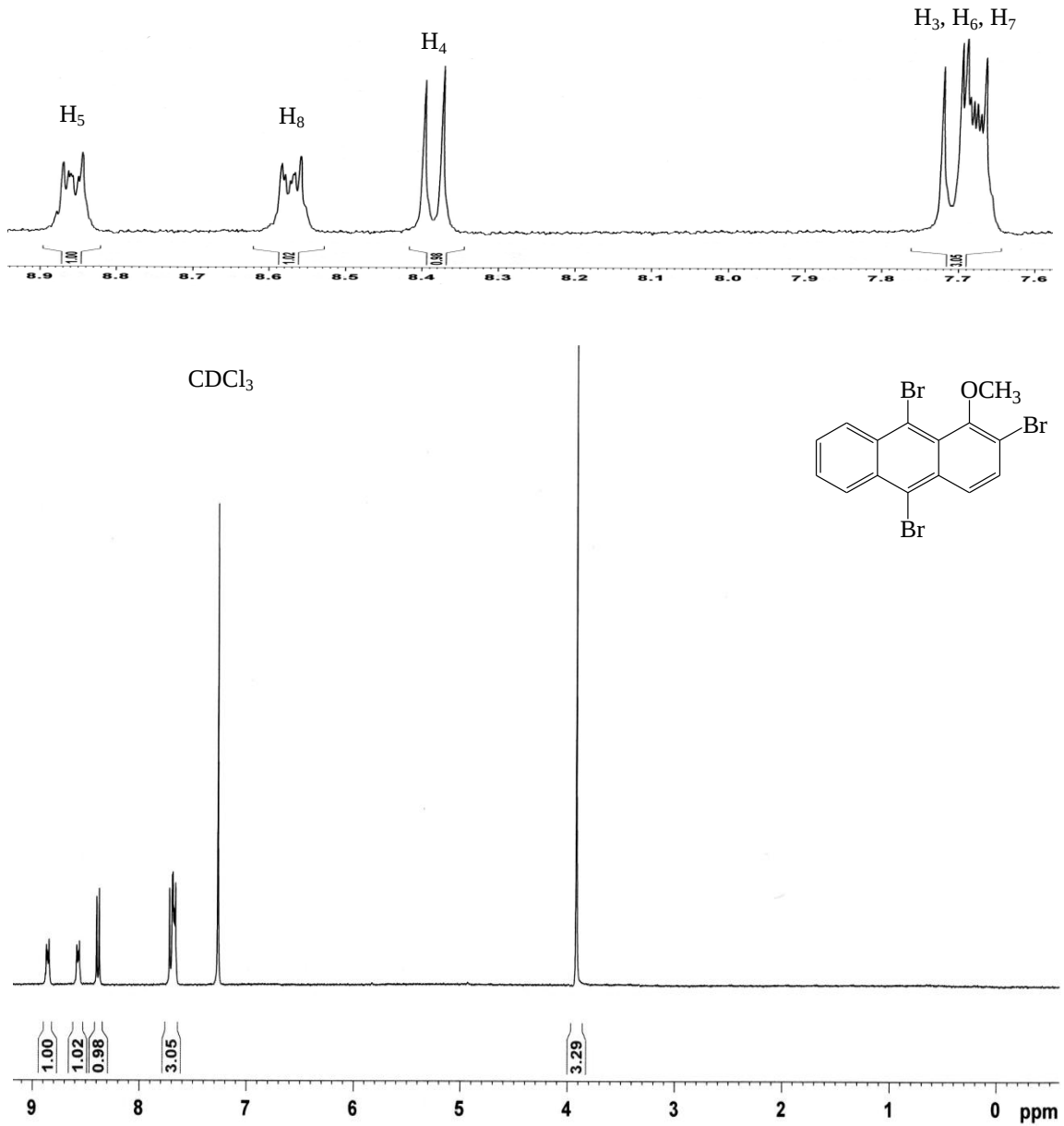
Bilindiği gibi  $\text{Ag}^+$  iyonu bromla  $\text{AgBr}$  katı bileşiğini oluşturur. Gümüşün bu özelliği  $\text{S}_{\text{N}}1$  yer değiştirme reaksiyonlarının oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Benzilik karbokasyonlar kararlı olduğundan brom atomu ile yer değişimi bu konumlarda gerçekleşecektir.

Hekzabromür **53** azot atmosferi altında ve oda sıcaklığında metanol içerisinde  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ile 2 gün süreyle muamele edildi. Reaksiyon neticesinde **200**, **201** ve **202** ürünleri sırasıyla 54:14:32 oranlarında oluştu. Ham ürünün kristallendirmesi sonucu ana ürün **200**, saf olarak elde edildi (%44 verim). Reaksiyon aynı şartlarda tekrarlandı. Reaksiyon devam ederken 1. günün sonunda yapılan  $^1\text{H}$ -NMR incelemesi **200**, **201** ve **202** ürünlerinin 58:18:24 oranlarda oluştuğunu gösterdi. Reaksiyon 10. gün sonunda durduruldu. Bu sürenin sonunda dört üründen oluşan bir karışımı verdi.  $\text{SiO}_2$  kolon kromatografisi ile ayrılan ürünlerin **200**, **201**, **202** ve **51** olduğu yapılan analizler neticesinde belirlendi (Şema 4.18).



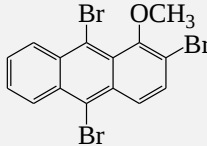
Şema 4.18. Hekzabromür'ün **53** gümüşsülfat ile metanolizi

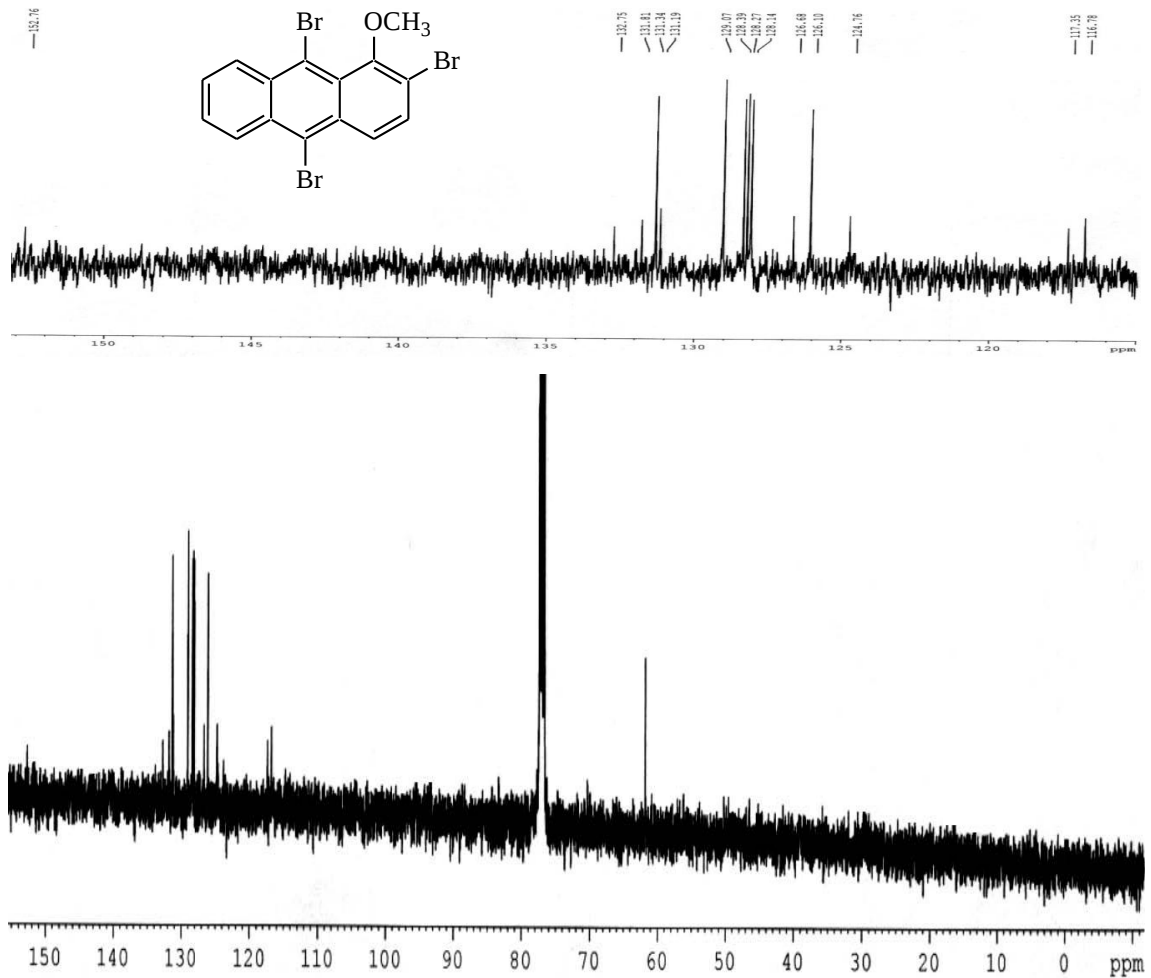
Kolon kromatografisi ve kristallendirme işlemleri sonucunda saf olarak elde edilen birinci fraksiyonun  $^1\text{H}$ -NMR incelemesi yapının tamamen aromatik olduğunu gösterdi.  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10) bileşiğin yapısının 2,9,10-tribromo-1-metoksiantrasen (**51**) olduğu belirlendi. Bileşiğin NMR değerleri literatür değerleriyle uyum içerisindedir (Çakmak ve ark., 2006) (Tablo 4.4).



Şekil 4. 9. 2,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen'in (**51**)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

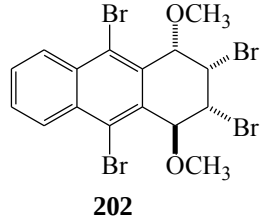
Tablo 4. 4. 2,9,10-tribromo-1-metoksiantrasen'in (51) NMR değerleri

|                           | <br>51                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                           | Literatür Değerleri<br>Çakmak ve ark., 2006                                                                                                                                                                                                              | Bulunan Değerler                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <sup>1</sup> H-NMR (ppm)  | 8.76 (m, 1H, H <sub>5</sub> )<br>8.46 (m, 1H, H <sub>8</sub> )<br>8.27 (d, J <sub>43</sub> 9.5 Hz, 1H, H <sub>4</sub> )<br>7.60 (d, J <sub>34</sub> 9.5 Hz, 1H, H <sub>3</sub> )<br>7.57 (m, 2H, H <sub>6</sub> ve H <sub>7</sub> )<br>3.84 (s, 3H, OMe) | 8.86 (m, 1H, H <sub>5</sub> )<br>8.57 (m, 1H, H <sub>8</sub> )<br>8.38 (AB sisteminin A kısmı, J <sub>43</sub> = 9.6 Hz, 1H, H <sub>4</sub> )<br>7.71 (AB sisteminin B kısmı, J <sub>34</sub> = 9.6 Hz, 1H, H <sub>3</sub> )<br>7.68 (m, 2H, H <sub>6</sub> ve H <sub>7</sub> )<br>3.91 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) |
| <sup>13</sup> C-NMR (ppm) | 153.2, 133.1, 132.2, 131.7<br>131.6, 129.4, 128.8, 128.6<br>128.5, 127.1, 126.4, 125.1<br>117.7, 117.1, 62.2 (OCH <sub>3</sub> )                                                                                                                         | 152.8, 132.8, 131.8, 131.3<br>131.2, 129.1, 128.4, 128.3<br>128.1, 126.7, 126.1, 124.8<br>117.4, 116.8, 61.8 (OCH <sub>3</sub> )                                                                                                                                                                                   |

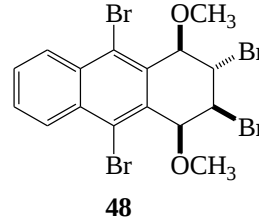
Şekil 4. 10. 2,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen'in (51) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Dimetoksit **202** bileşiğinin NMR değerlerine bakıldığında asimetrik yapıda olduğu anlaşılmaktadır.  $\delta$  8.45'de Bromların etkisiyle aşağı alana kayan  $H_5$  ve  $H_8$  protonlarının multiplet sinyali görülürken  $H_6$  ve  $H_7$  protonları daha yukarı alanda 7.66 ppm'de bir multiplet olarak rezonans olmuşlardır.  $H_4$  protonu  $H_3$  protonu ile etkileşerek dublete yarılmış ( $J_{12} = 2.4$  Hz) ve hacimli brom atomunun etkisiyle aşağı alanda 5.38 ppm'de rezonans olmuştur.

**48** Molekülüne baktığımızda *cis*  $J_{34}$  (2.3 Hz) ile *trans*  $J_{12}$  (1.8 Hz) oldukça küçük değerdedir (Şema 4.19). **202** Molekülünde de  $J_{12} = 2.4$  Hz değerindedir. Belirlenemeyen  $J_{34}$ 'ün de oldukça küçük değerde olduğu multiplet (geniş singlet) görünümünden anlaşılmaktadır. Bu durumda  $\delta$  5.12'de görülen multiplet sinyal  $H_2$  ve  $H_4$  protonlarının sinyallerinin üst üste çakışması ile oluşmuştur.  $H_3$  protonunun sinyali ise sadece  $H_2$  protonu ile zayıf etkileşme sonucunda geniş bir singlet olarak  $\delta$  4.83'de görülmektedir.



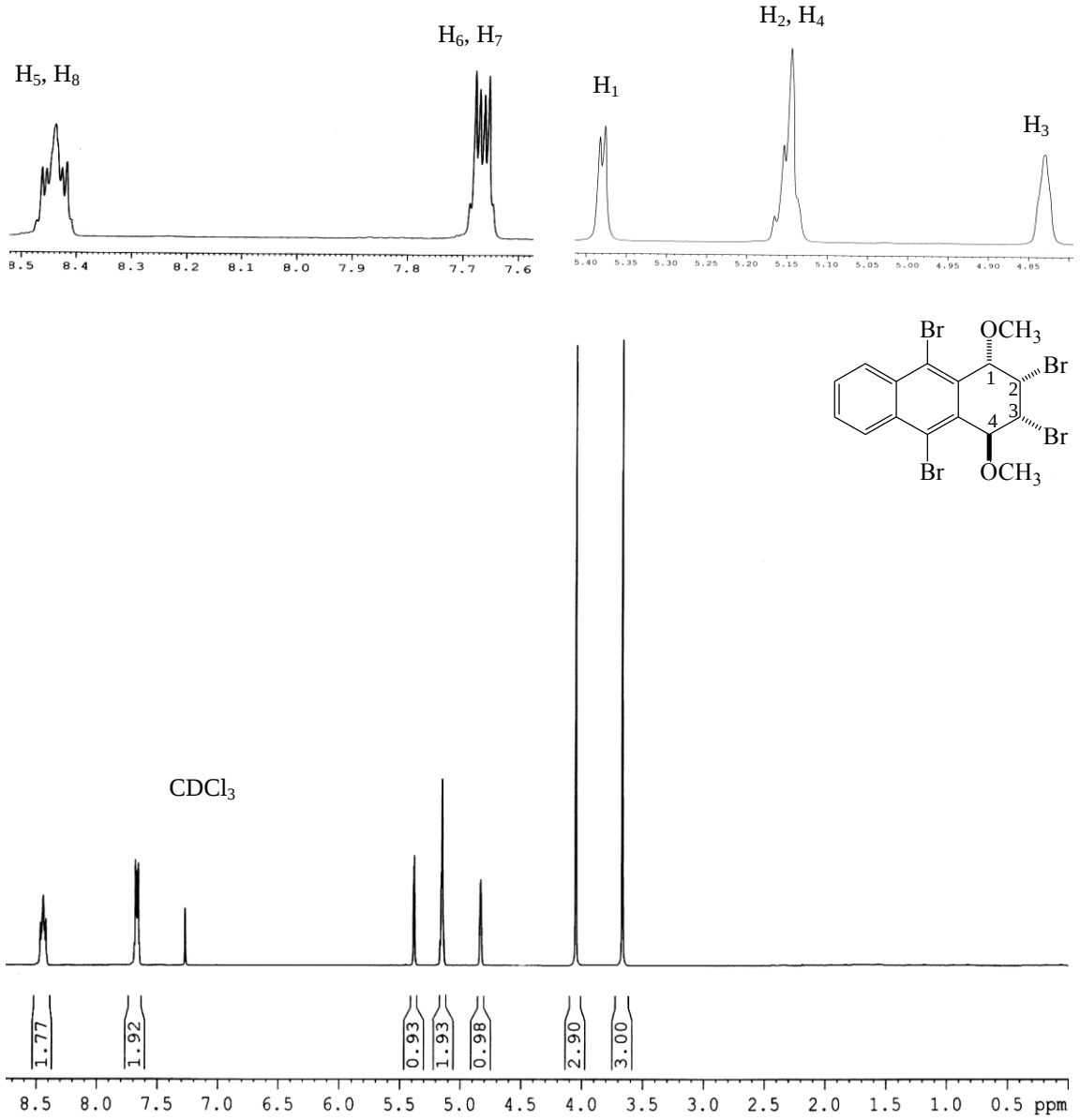
$$J_{12} = 2.4 \text{ Hz}$$



$$\begin{aligned} J_{34} &= 2.3 \text{ Hz} \\ J_{23} &= 10.7 \text{ Hz} \\ J_{12} &= 1.8 \text{ Hz} \end{aligned}$$

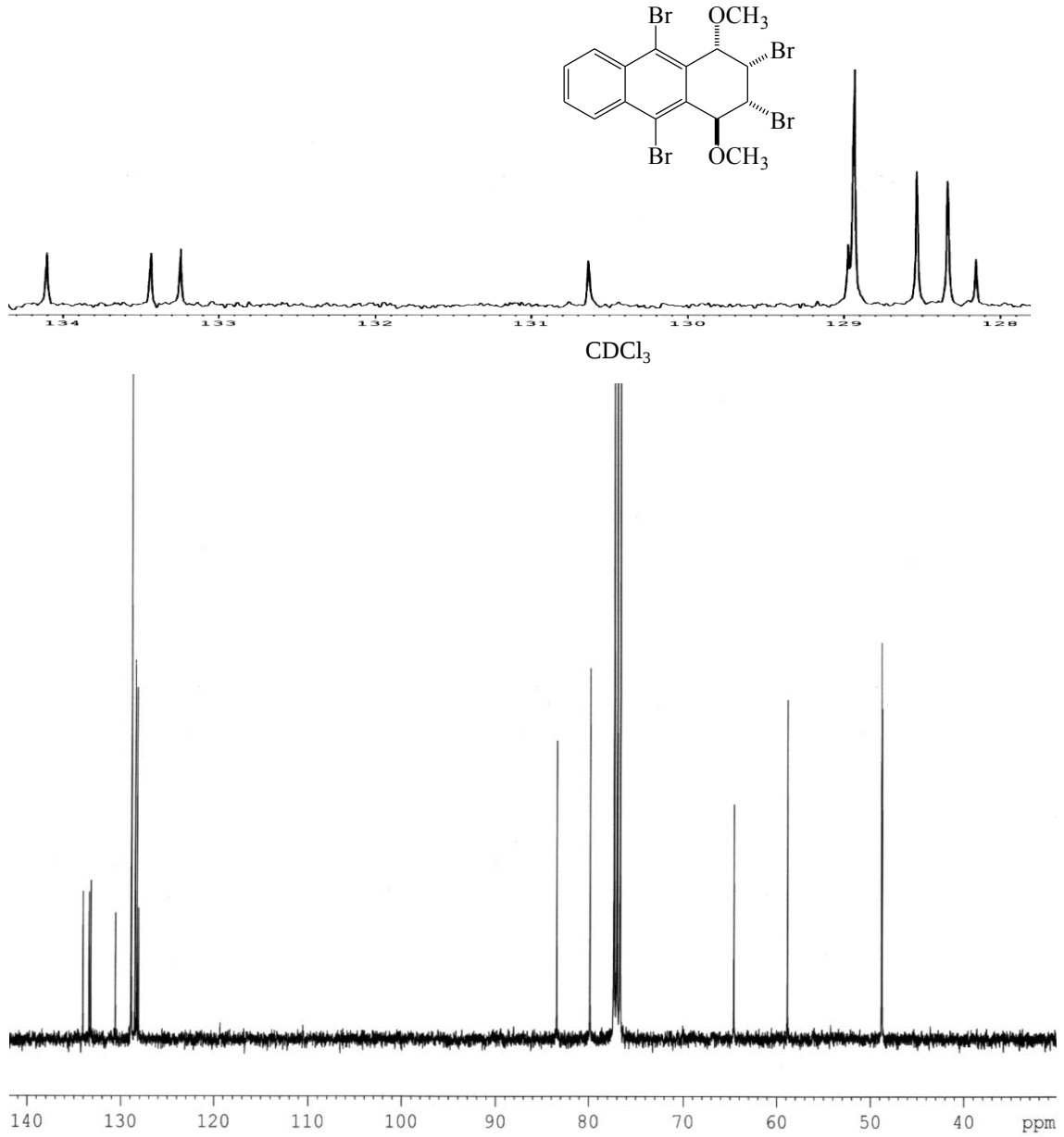
Şema 4.19. **202** ve **48** Bileşiklerine ait etkileşme sabiti değerleri

Metoksit protonları yine asimetrik yapının gereği olarak farklı bölgelerde rezonans olmuştur. Bu sinyallerden aşağı alanda bulunan ve  $\delta$  4.05'de görülen sinyal  $C_4$  karbonuna bağlı olan metoksit grubu protonlarına aittir. Bu protonlar komşu brom atomlarına daha yakın olmaları sebebiyle daha aşağı alanda rezonans olmuşlardır.



Şekil 4. 11. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (**202**)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

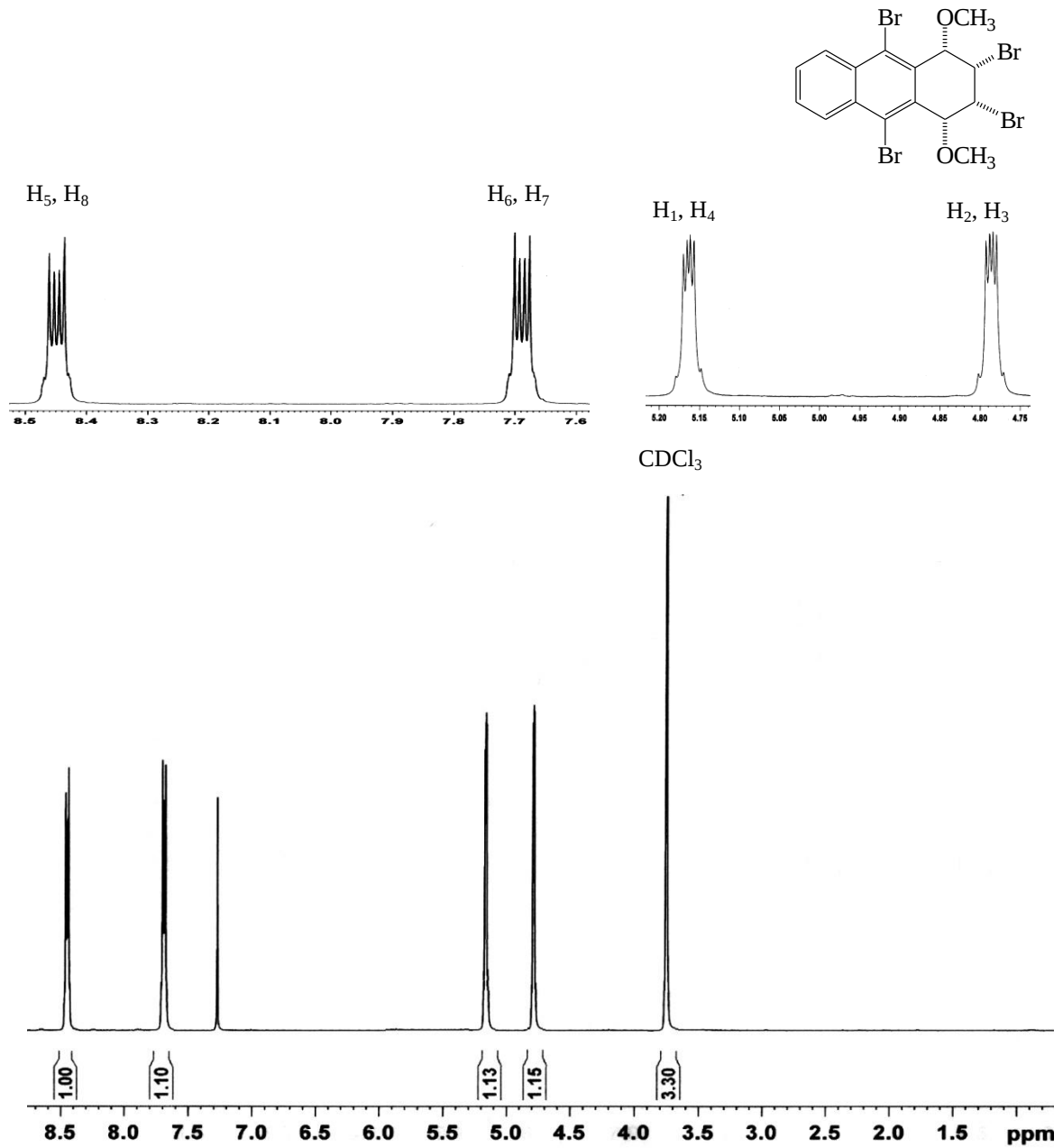
$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda ise aromatik bölgede 9 ve alifatik bölgede 6 olmak üzere toplam 15 sinyal görülmektedir (Şekil 4.12). Aromatik bölgedeki karbon atomlarından iki tanesine ait olan sinyaller üst üste çakışmıştır. Bu karbonlar muhtemelen asimetrik bölgeye en uzak konumda bulunmaları ve hacimli gruplardan da uzak konumda bulunan  $\text{C}_6$  ve  $\text{C}_7$  karbonlarıdır.



Şekil 4. 12. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahydroantrasen'in (202) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Metoksit gruplarının bağlı olduğu karbonlar beklendiği gibi daha aşağı alanda  $\delta$  83.5 ve  $\delta$  79.9'de görülmektedir. Br atomlarının bağlı bulunduğu alifatik karbon atomları ise  $\delta$  64.6 ve  $\delta$  58.9'de rezonans olmuşlardır. Metoksit gruplarının karbon atomlarına ait sinyaller ise  $\delta$  48.8 ve  $\delta$  48.8'de görülmektedir.

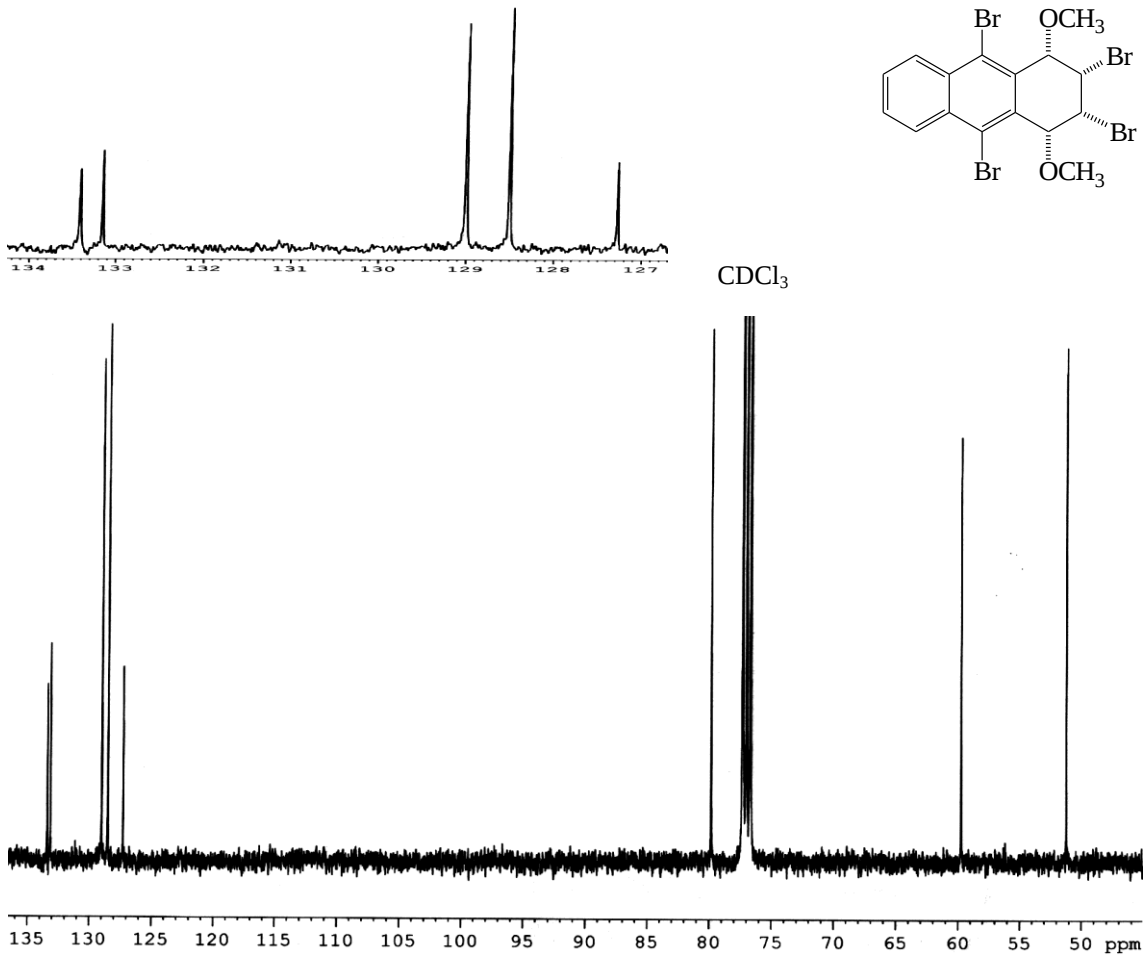
Hekzabromantrasen'in **53** metanol ortamında gümüş destekli solvolizi ile elde edilen diğer bir ürün ise simetrik dimetoksit **201** bileşiğidir. Bu bileşiğe ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu tam bir simetri göstermektedir. Spektrumun aromatik bölgesinde görülen pikler AA'BB' sistemine aittir.  $\delta$  8.5'de görülen AA'BB' sisteminin AA' kısmı  $\text{H}_5$  ve  $\text{H}_8$  protonlarına aittir. AA'BB' sisteminin BB' kısmını oluşturan  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_7$  protonları ise  $\delta$  7.7'de rezonans olmuştur (Şekil 4.13).



Şekil 4. 13. *cis,cis,cis*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahydroantrasen'in (**201**)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

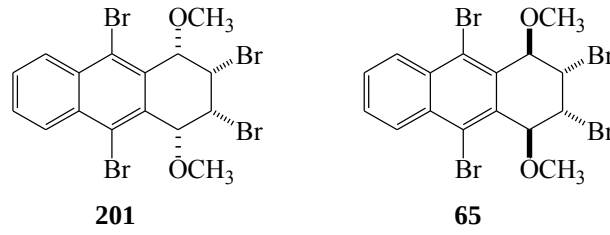
Bileşiğe ait alifatik protonlar da ikinci bir AA'BB' sistemi oluşturmuşlardır. Metoksi gruplarına komşu olan H<sub>1</sub> ve H<sub>4</sub> protonları komşu Br atomlarının etkisiyle aşağı alanda  $\delta$  5.2'de AA'BB' sisteminin AA' kısmını oluşturmuşlardır. H<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub> protonların sinyalleri ise sistemin BB' kısmını oluşturmuşlardır ve bu sinyal sistemi  $\delta$  4.8'de görülmektedir. Metoksit protonları beklendiği gibi simetrisinin gereği olarak üst üste çakışmış ve  $\delta$  3.8'de singlet olarak rezonans olmuşlardır.

Bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu yapı ile uyum göstermektedir. Spektrumda metoksit karbonlarına ait sinyallerle birlikte toplam 8 adet sinyal görülmektedir. Metoksit gruplarına komşu alifatik karbon atomları  $\delta$  79.9'da rezonans olurken brom atomlarına komşu olan alifatik karbonlar  $\delta$  59.8'de rezonans olmuştur. Metoksit karbonlarına ait sinyaller ise beklendiği gibi  $\delta$  51.2'de görülmektedir (Şekil 4.14).

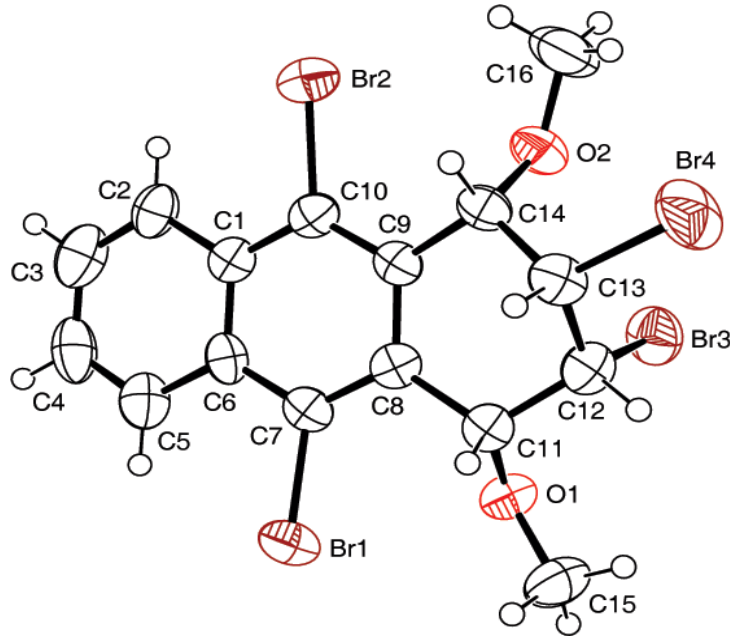


Şekil 4. 14. *cis,cis,cis*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (201) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

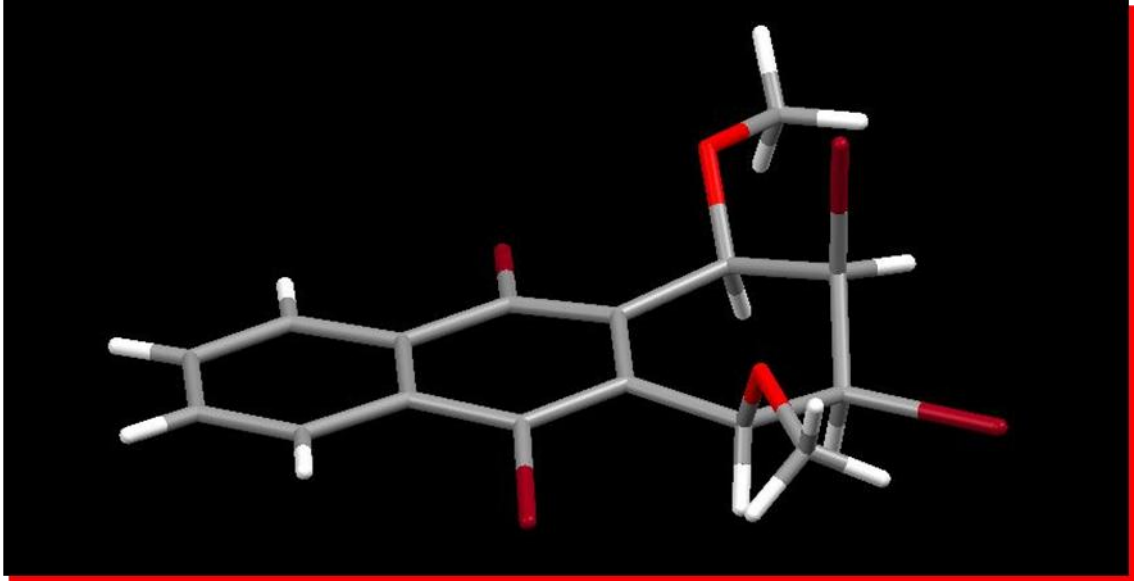
Bu reaksiyon neticesinde substratın yapısına bağlı olarak toplam iki simetrik dimetoksiantrasen bileşiği oluşabilir; *cis,cis,cis*- veya *trans,cis,trans*- (Şema 4.20). Her iki bileşiğin de NMR spektrumları benzerlik göstereceğinden bileşiğin kesin yapısının belirlenmesi için X-ray analizi gerçekleştirilmiştir. Ürünün yapılan X-ray yapı analizi *cis,cis,cis*-dimetoksiantrasen **201** yapısını gösterdi (Şekil 4.15 ve Şekil 4.16).



Şema 4.20. Hekzabromür'ün **53** metanolizi ile oluşması muhtemel simetrik dimetoksitetrahydroantrasenler

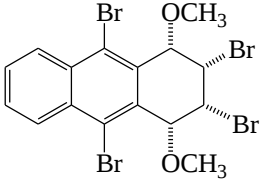
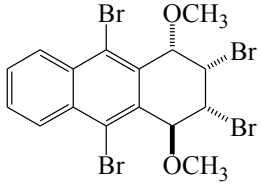


Şekil 4. 15. Dimetoksiantrasen'in **201** X-ray ortep diyagramı



Şekil 4. 16. Dimetoksiantrasen'in **201** X-ray analizi ile elde edilen üç boyutlu yapısı

Tablo 4. 5. Dimetoksiantrasenlerin NMR değerleri

| Molekül                                                                                                                  | <sup>13</sup> C-NMR<br>(ppm)                                                                                                                              | <sup>1</sup> H-NMR<br>(ppm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p><b>201</b><br/>36.2388 kJ/mol</p> | 133.4<br>133.1<br>129.0<br>128.5<br>127.2<br>79.8<br>59.7<br>51.2 (OCH <sub>3</sub> )                                                                     | 8.45 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, H <sub>5</sub> ve H <sub>8</sub> )<br>7.69 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, H <sub>6</sub> ve H <sub>7</sub> )<br>5.16 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, H <sub>1</sub> ve H <sub>4</sub> )<br>4.78 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, H <sub>2</sub> ve H <sub>3</sub> )<br>3.75 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ) |
|  <p><b>202</b><br/>36.9703 kJ/mol</p> | 134.1, 133.4<br>133.3, 130.6<br>128.9, 128.9<br>128.5, 128.3<br>128.2, 83.5<br>79.9, 64.6<br>58.9<br>48.8 (OCH <sub>3</sub> )<br>48.7 (OCH <sub>3</sub> ) | 8.45 (m, 2H, H <sub>5</sub> ve H <sub>8</sub> )<br>7.66 (m, 2H, H <sub>6</sub> ve H <sub>7</sub> )<br>5.38 (d, J <sub>12</sub> = 2.4 Hz, 1H, H <sub>1</sub> )<br>5.15 (m, 2H, H <sub>4</sub> ve H <sub>2</sub> )<br>4.83 (m, 1H, H <sub>3</sub> )<br>4.05 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )<br>3.66 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )                             |

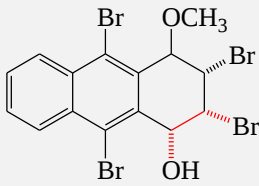
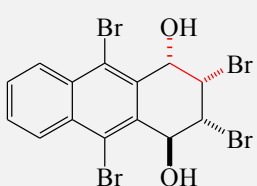
Reaksiyonda elde edilen son ürün 2,3,9,10-tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol (**200**) bileşiğidir. Reaksiyon kuru ortamda gerçekleştirilmesine rağmen -OH grubu ile yer değiştirmenin meydana gelmiş olmasına henüz açıklık getirilememiştir. Gümüş sülfat ile yapılan reaksiyonda **200** bileşiği elde edilmesine rağmen gümüş perklorat ile yapılan reaksiyonlarda bu ürüne rastlanmamıştır. Bu durumda gümüş sülfat tuzunun kristal suyunun bulunduğu ve bu su molekülünün nükleofil olarak karbokatyona saldırdığı düşünülebilir. Fakat yapılan katalog araştırmalarında gümüş sülfat tuzunun kristal sulu formuna rastlanmamıştır.

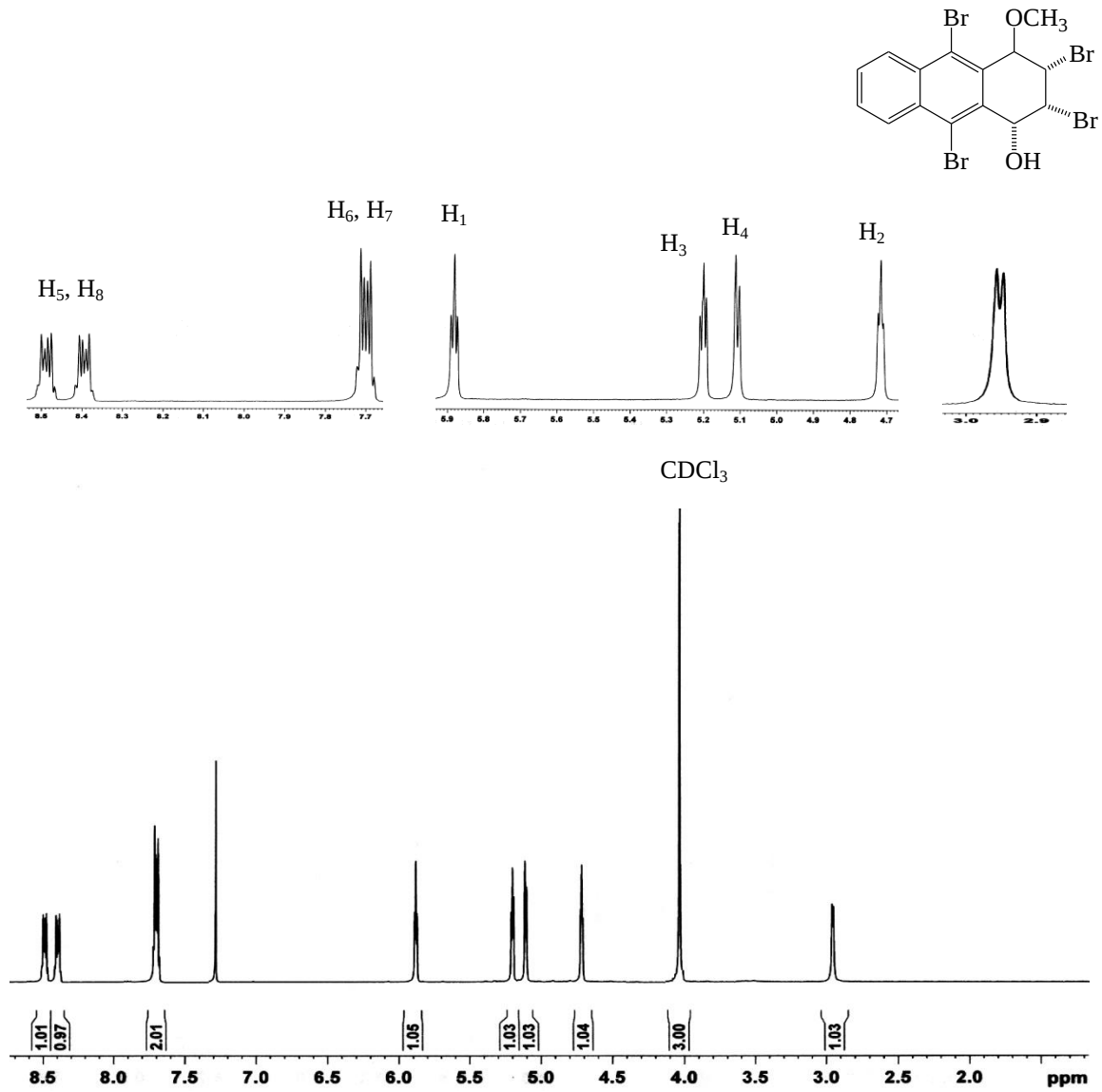
Gümüş sülfat tuzu brom atomunu çıkardığında bir karbokatyonun yanı sıra AgBr katısı oluşur ve sülfat iyonu çözeltiye geçer. Sülfat iyonu metanol nükleofilinin saldırısının ardından oluşan ara üründen bir proton kopararak  $\text{HSO}_4^-$  iyonuna dönüşebilir. Oluşan hidrojen sülfat iyonu nükleofilik saldırı yapabilir. Bu durumda oluşan bileşikten  $\text{HSO}_3^-$  grubunun ayrılması sonucu oluşan alkoksit iyonu ortamdan bir proton alarak ürün oluşumu tamamlanabilir.

Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda asimetri nedeniyle  $\text{H}_5$  ve  $\text{H}_8$  protonlarına ait sinyaller farklı bölgelerde rezonans olmuşlardır.  $\delta$  8.48'de görülen multipler  $\text{H}_5$  protonuna,  $\delta$  8.40'de görülen multipler ise  $\text{H}_8$  protonuna aittir.  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_7$  protonlarının sinyalleri  $\delta$  7.70'de multipler şeklinde görülmektedir. Alifatik  $\text{H}_1$  protonu OH grubunun indüktif etkisi ve hacimli brom atomlarının etkisiyle aşağı alanda  $\delta$  5.88'de, komşu  $\text{H}_1$  protonu ve OH protonu ile etkileşerek dubletin dubleti olarak rezonans olmuştur.  $\text{H}_4$  ve  $\text{H}_2$  protonu ile etkileşen  $\text{H}_3$  protonunun sinyali  $\delta$  5.20'de dubletin dubleti olarak görülmektedir.  $\delta$  4.71'de görülen sinyal dubletin dubletine yarılarak triplet görünümü alan  $\text{H}_2$  protonuna aittir.  $\text{H}_4$  protonu ise komşu  $\text{H}_3$  protonu etkileşerek  $\delta$  5.10'da dublet olarak rezonans olmuştur. Metoksi grubunun sinyali beklendiği gibi  $\delta$  4.04'de singlet olarak görülürken hidroksi grubuna ait sinyal  $\delta$  2.95'de  $\text{H}_1$  protonu ile etkileşmesi neticesinde dublet olarak görülmektedir.

Bileşiğin konfigürasyonunun belirlenmesi eldeki verilerden mümkün olmamaktadır. Ancak bileşiğe ait veriler dihidroksit **205** bileşiği ile birlikte incelendiğinde etkileşme sabiti değerlerinden -OH grubu ile brom atomunun birbirlerine göre cis konumda olduğu söylenebilir (Tablo 4.6).

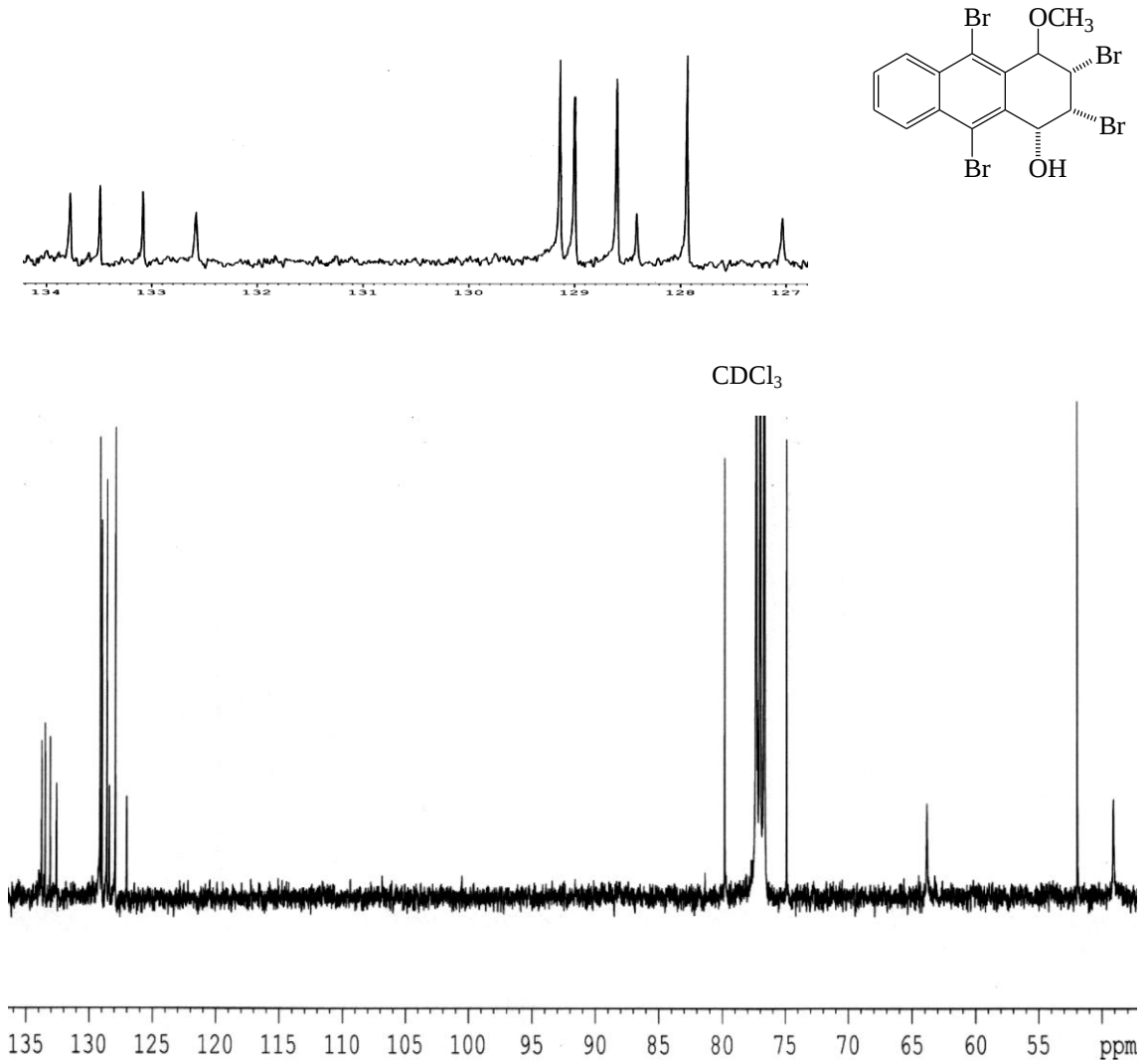
Tablo 4.6. **200** ve **205** Bileşiklerinin NMR değerleri

| Molekül                   | <br><b>200</b>                                                                                                                                                                                                  | <br><b>205</b>                                                                                                                                                                                                                                        |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <sup>1</sup> H-NMR (ppm)  | 8.48 (m, 1H, H <sub>5</sub> )<br>8.40 (m, 1H, H <sub>8</sub> )<br>7.70 (m, 2H, H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> )<br>5.88 (dd, 1H, H <sub>1</sub> )<br>5.20 (dd, 1H, H <sub>3</sub> )<br>5.10 (d, 1H, H <sub>4</sub> )<br>4.71 (dd, 1H, H <sub>2</sub> )<br>4.04 (s, 3H, OMe)<br>2.95 (d, 1H, OH) | 8.49 (m, 1H, H <sub>5</sub> veya H <sub>8</sub> )<br>8.41 (m, 1H, H <sub>5</sub> veya H <sub>8</sub> )<br>7.71 (m, 2H, H <sub>6</sub> ve H <sub>7</sub> )<br>5.90 (m, 1H, H <sub>1</sub> )<br>5.44 (m, 1H, H <sub>4</sub> )<br>5.26 (m, 1H, H <sub>3</sub> )<br>4.79 (m, 1H, H <sub>2</sub> )<br>3.10 (d, 1H, -OH)<br>2.90 (d, 1H, -OH) |
| <sup>13</sup> C-NMR (ppm) | 133.8, 133.5<br>133.1, 132.6<br>129.1, 129.0<br>128.6, 128.4<br>127.9, 127.0<br>79.8, 74.9<br>63.9, 51.9 (OMe)<br>49.1                                                                                                                                                                           | 133.6, 133.4<br>133.1, 131.6<br>129.3, 129.2<br>128.8, 128.5<br>128.0, 127.3<br>74.6, 69.9<br>53.2, 48.9                                                                                                                                                                                                                                |
| Etkileşme Sabiti (Hz)     | J <sub>1-OH</sub> = 4<br>J <sub>43</sub> = 4                                                                                                                                                                                                                                                     | J <sub>1-OH</sub> = 4<br>J <sub>4-OH</sub> = 8.4                                                                                                                                                                                                                                                                                        |



Şekil 4. 17. 2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol'ün (200) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu da (Şekil 4.18) yapı ile uyum içerisindedir. Toplam 15 sinyal bulunmaktadır. Aromatik karbon atomu sinyallerinden dördünün kvaterner olması yapıyı desteklemektedir. C<sub>1</sub> karbon atomunun sinyali δ 79.8'de görülürken C<sub>4</sub> karbonuna ait sinyal ise δ 74.9'de görülmektedir. Metoksit karbonunun sinyali δ 51.9'da rezonans olmaktadır. Br atomlarının bağlı olduğu C<sub>2</sub> ve C<sub>3</sub> karbonlarının sinyalleri ise δ 63.9 ve δ 49.1'de görülmektedir. İlave olarak bileşiğin IR spektrumunda OH grubu sinyalinin bulunması da yine yapıyı desteklemektedir.

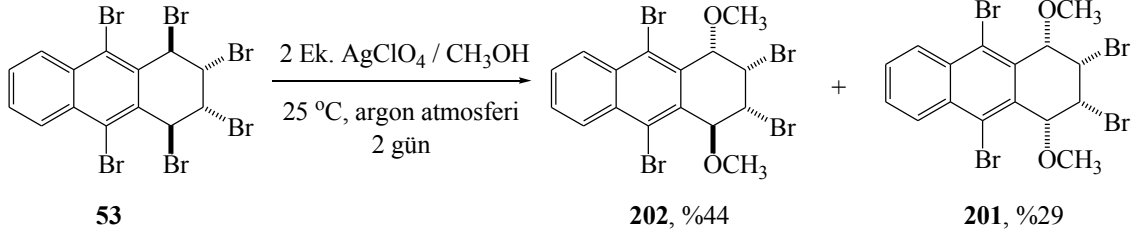


Şekil 4. 18. 2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantracen-1-ol'ün (200)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

### 2 Ekvivalent Gümüşperklorat ile Reaksiyon

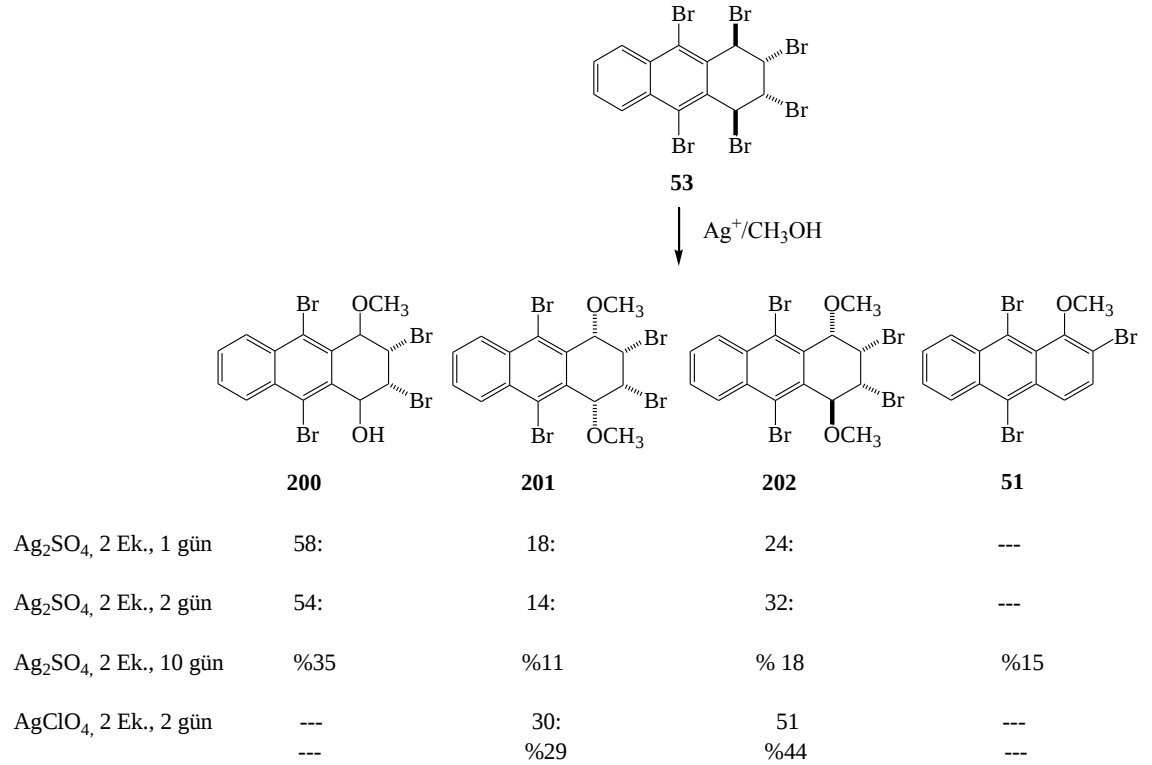
Hekzabromoantracen'in 53 metanolle gümüş sülfat destekli gerçekleştirilen reaksiyonunda dört üründen ibaret bir ürün karışımı oluşmaktadır. Önceki çalışmalarımız  $\text{AgClO}_4$  ile yapılan deneylerde seçiciliğin arttığını göstermektedir. Gümüş perklorat ile yapılan reaksiyonda seçilik artmaktadır.

Gümüş perkloratta  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{ClO}_4^-$  iyonları arasındaki bağ tamamen iyonik karakterdeyken gümüş sülfatta  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları arasındaki bağ kovalent karakterdedir. Bu nedenle gümüş perklorat tuzu metanolde tamamen iyonlaşır ve daha etkindir.



Şema 4.21. Hekzabromür'ün **53** gümüş perklorat ile metanolizi

Gümüş sülfat ve gümüş perklorat kullanılarak yapılan metanoliz reaksiyonları Şema 4.22'de özetlenmiştir.



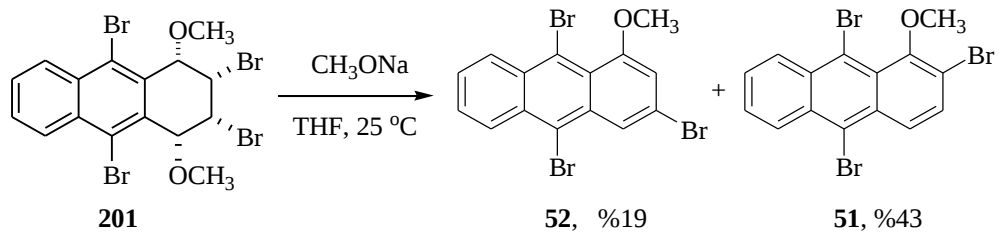
\*Ürün oranları  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi ile belirlendi.

Şema 4.22. Hekzabromür'ün **53** gümüş destekli metanoliz reaksiyonları

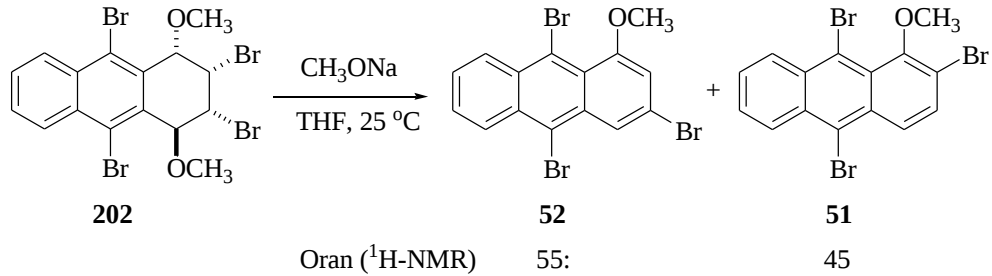
#### 4.2.2 Metoksiantrasenlerin Ayrılma Reaksiyonları

##### Dimetoksit **201** ve **202** Bileşiklerinin $\text{CH}_3\text{ONa}$ ile Reaksiyonu

**201** ve **202** Ürünlerinin  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile ayırma reaksiyonları incelendi. Her bir ürün  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile ayrı ayrı muamele edildi. Her iki reaksiyon da aynı ürünleri (**51** ve **52**) farklı oranlarda oluşturdu (Şema 4.23 ve Şema 4.24). Ürünler kolon kromatografisi ile kolayca ve yüksek verimlerle izole edildi.

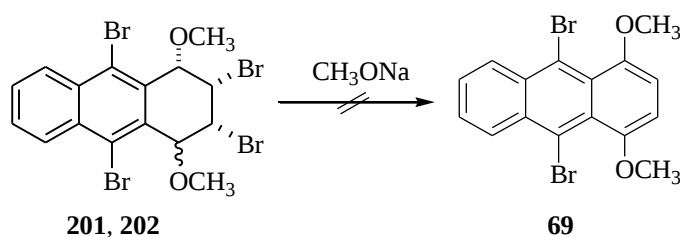


Şema 4.23. Dimetoksit'in **201**  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonu



Şema 4.24. Dimetoksit'in **202**  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonu

Daha önce grubumuzda yapılan çalışmalarda elde edilen dimetoksi **48** ürünü ile **201** ve **202** aynı ürünleri oluşturmaktadır. Bu ürünlerin oluşmasında stereokimya farkı etkili olmamaktadır. Bu durum aromatlama reaksiyonlarında  $\text{CH}_3\text{ONa}$ 'in çok kullanışlı bir baz olduğu görülmektedir.



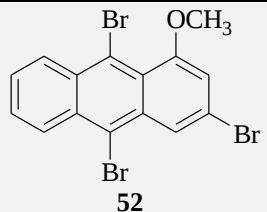
Şema 4.25

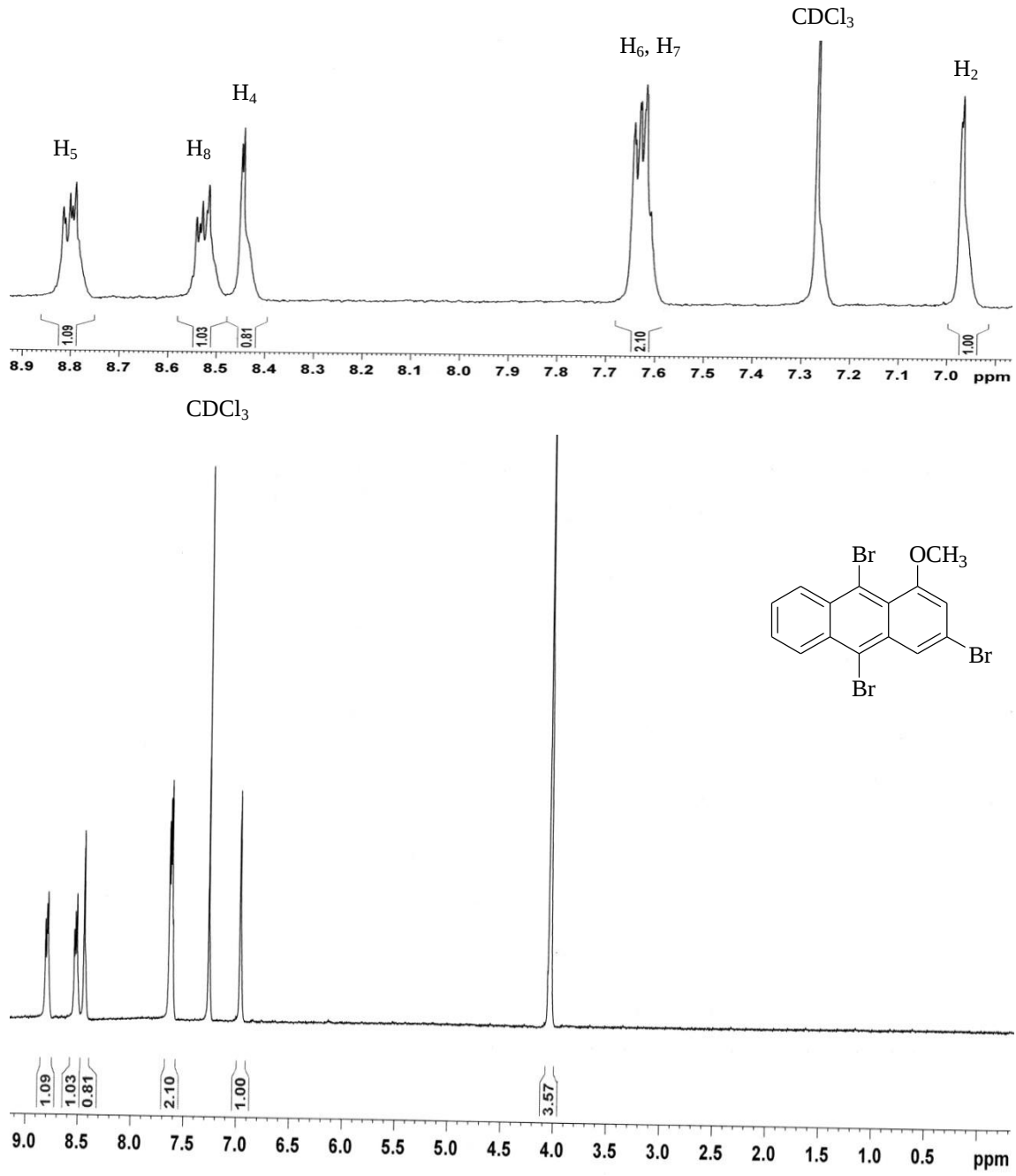
Bu reaksiyonlarda 1,4-dimetoksi **69** bileşiğinin oluşması beklenir. Bu bileşiğin oluşmamasının 9 ve 10 pozisyonlarında oluşacak  $\gamma$ -gauch sterik sıkışmasından dolayı enerji yükselmesinden kaynaklandığı düşünülebilir.

**51** Ürününün  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları Kesim 4.2.1’de (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10) tartışıldığından buraya alınmamıştır.

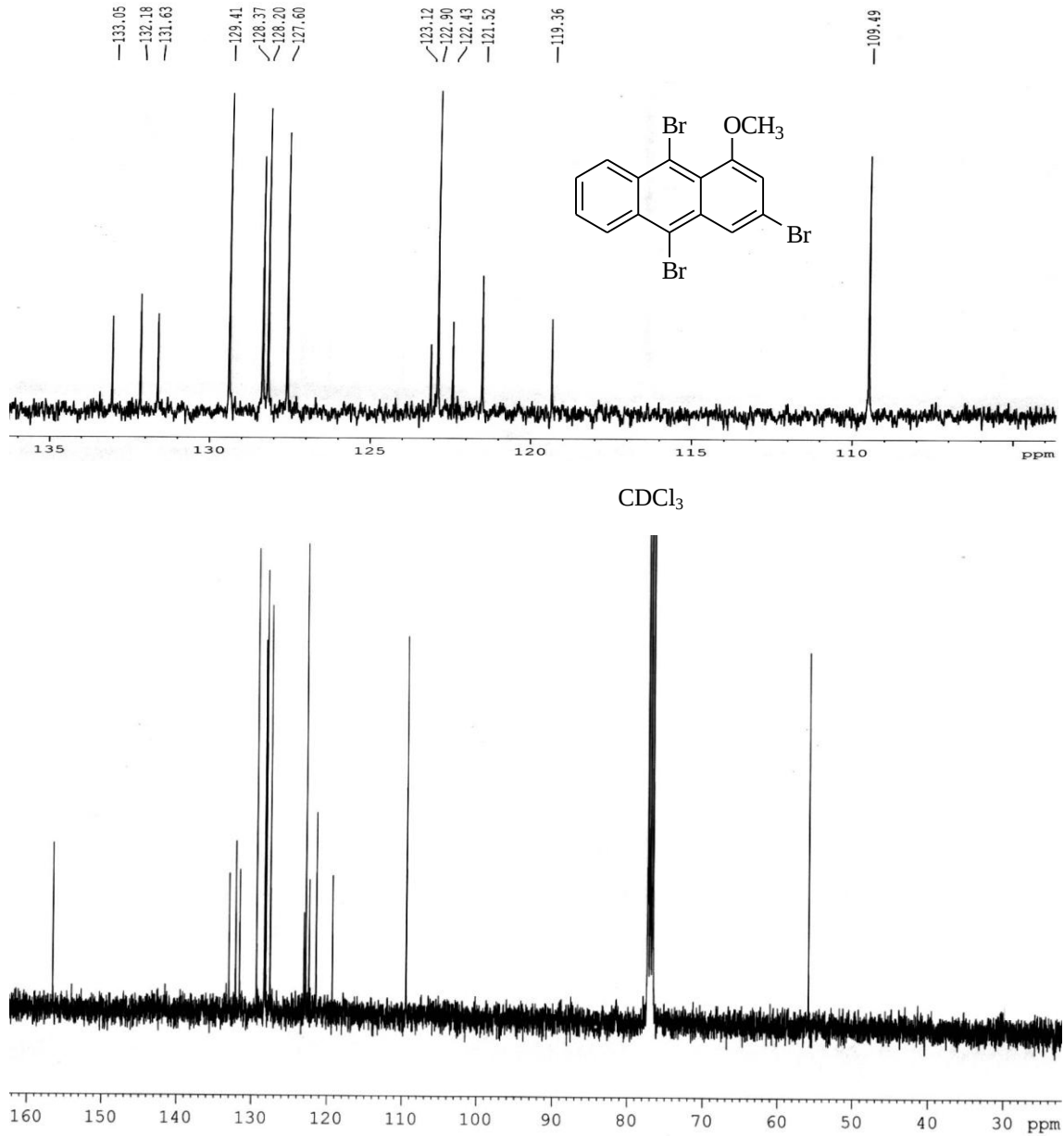
1-Metoksi-3,9,10-tribromantrasen (**52**) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Şekil 4.19) literatür değerleri ile uyum sağlamaktadır.

Tablo 4. 7. **52** Bileşiğinin NMR değerleri

| <br><b>52</b> | $^1\text{H-NMR}$ (ppm)                                                                                                                                                                                                                         | $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm)                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Literatür Değerleri</b><br>Çakmak ve ark., 2006                                               | 8.66 (m, 1H, H <sub>5</sub> )<br>8.39 (m, 1H, H <sub>8</sub> )<br>8.30 (d, $J_{24} = 1.7$ Hz, 1H, H <sub>4</sub> )<br>7.50 (m, 2H, H <sub>6</sub> ve H <sub>7</sub> )<br>6.83 (d, $J_{24} = 1.7$ Hz, 1H, H <sub>2</sub> )<br>3.93 (s, 3H, OMe) | 156.9, 133.4<br>132.5, 131.9<br>129.8, 128.7<br>128.5, 127.9<br>123.4, 109.9<br>122.8, 123.3<br>121.9, 119.7<br>56.2 (OMe) |
| <b>Bulunan Değerler</b>                                                                          | 8.80 (m, 1H, H <sub>5</sub> )<br>8.39 (m, 1H, H <sub>8</sub> )<br>8.30 (d, $J_{24} = 1.7$ Hz, 1H, H <sub>4</sub> )<br>7.50 (m, 2H, H <sub>6</sub> ve H <sub>7</sub> )<br>6.83 (d, $J_{24} = 1.7$ Hz, 1H, H <sub>2</sub> )<br>3.93 (s, 3H, OMe) | 156.7, 133.1<br>132.2, 131.6<br>129.4, 128.4<br>128.2, 127.6<br>123.1, 122.9<br>122.4, 121.5<br>119.4, 109.5<br>55.9 (OMe) |

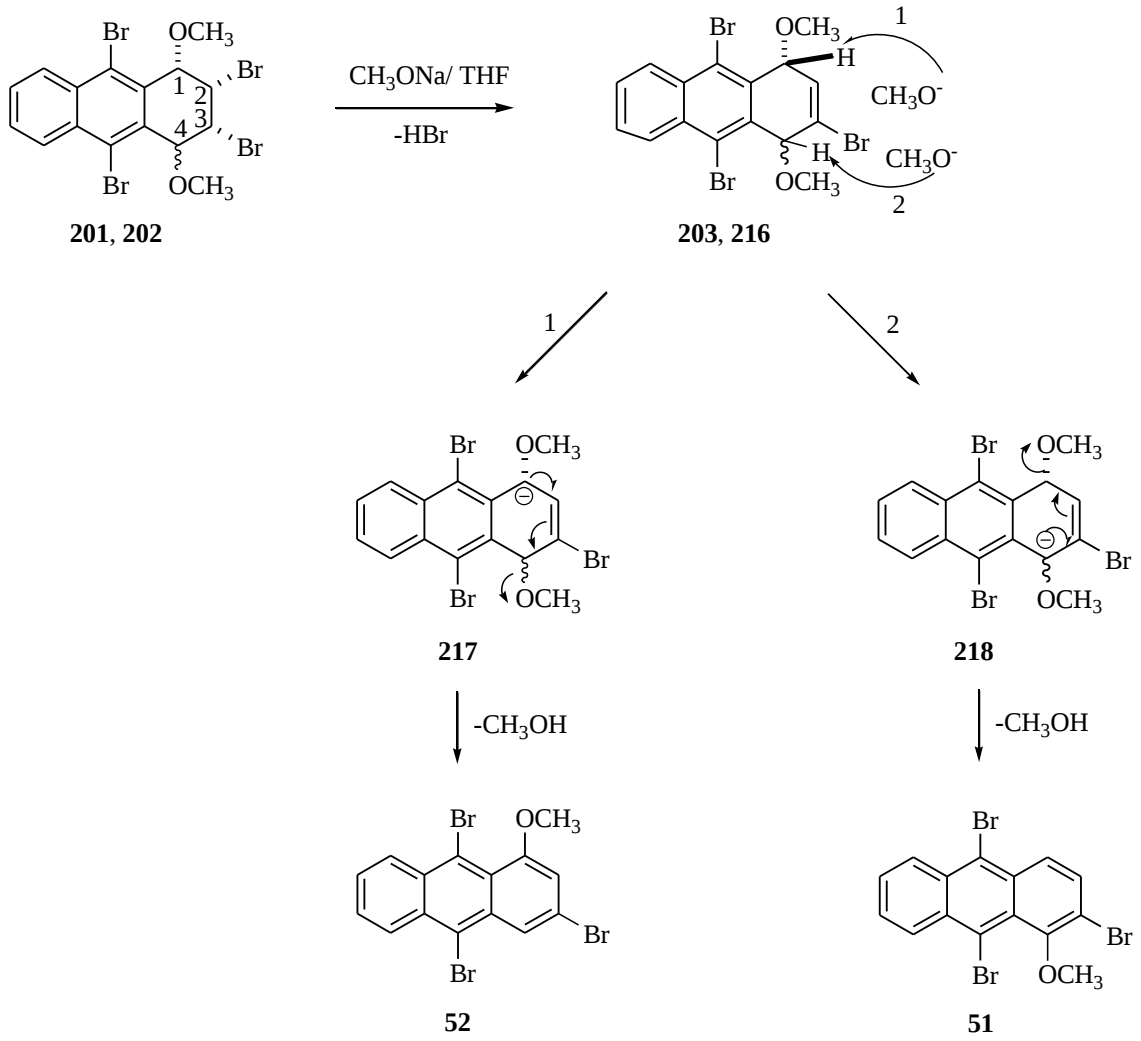


Şekil 4. 19. 3,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen'in (52)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



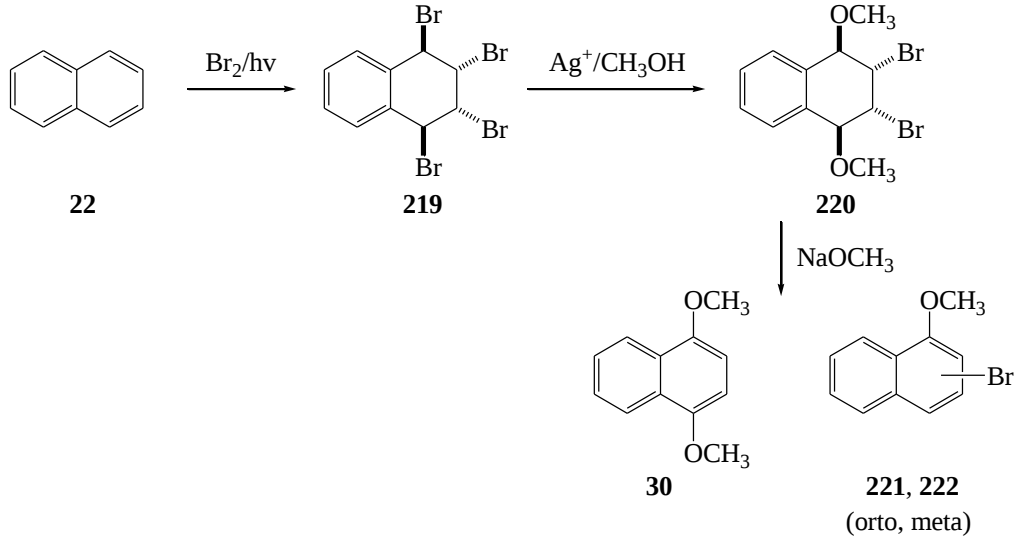
Şekil 4. 20. 3,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen'in (52) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Ürünlerin oluşumu ile ilgili teklif ettiğimiz mekanizmaların ayrıntısı Şema 4.26'da görülmektedir. Baz muhtemelen ilk önce sterik sıkışmadan dolayı H<sub>1</sub> ve H<sub>4</sub> protonuna saldırılamamaktadır. Bu durumda H<sub>3</sub>'e saldırarak **203** ve **217**'i oluşturması beklenir. Daha sonra E1 konjuge baz eliminasyonu ile **51** ve **52** ürünlerini oluşturmaktadır.



Şema 4.26. Dimetoksiantrasenlerin (**201** ve **202**)  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonları için önerilen mekanizma

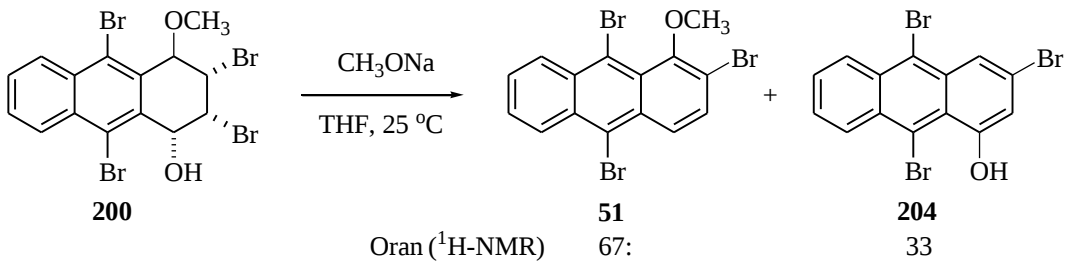
Bu mekanizmaya yönlendirmede 9 ve 10 konumlarındaki brom atomlarının etkisi önemli olabilir. Mekanizmanın başka türlü yürüyüp yürümediğini anlamak için 9,10-konumlarında bromların bulunmadığı sistemler kullanılabilir. Bu mekanizmanın aydınlatılması amacıyla ileride grubumuz tarafından böyle bir çalışma düşünülmektedir (Şema 4.27).



Şema 4.27. Mekanizma üzerine 9,10-konumlarındaki brom atomlarının etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilmesi planlanan çalışma

#### 4-Metoksiantrasen-1-ol 200 Bileşiğinin $\text{CH}_3\text{ONa}$ ile Reaksiyonu

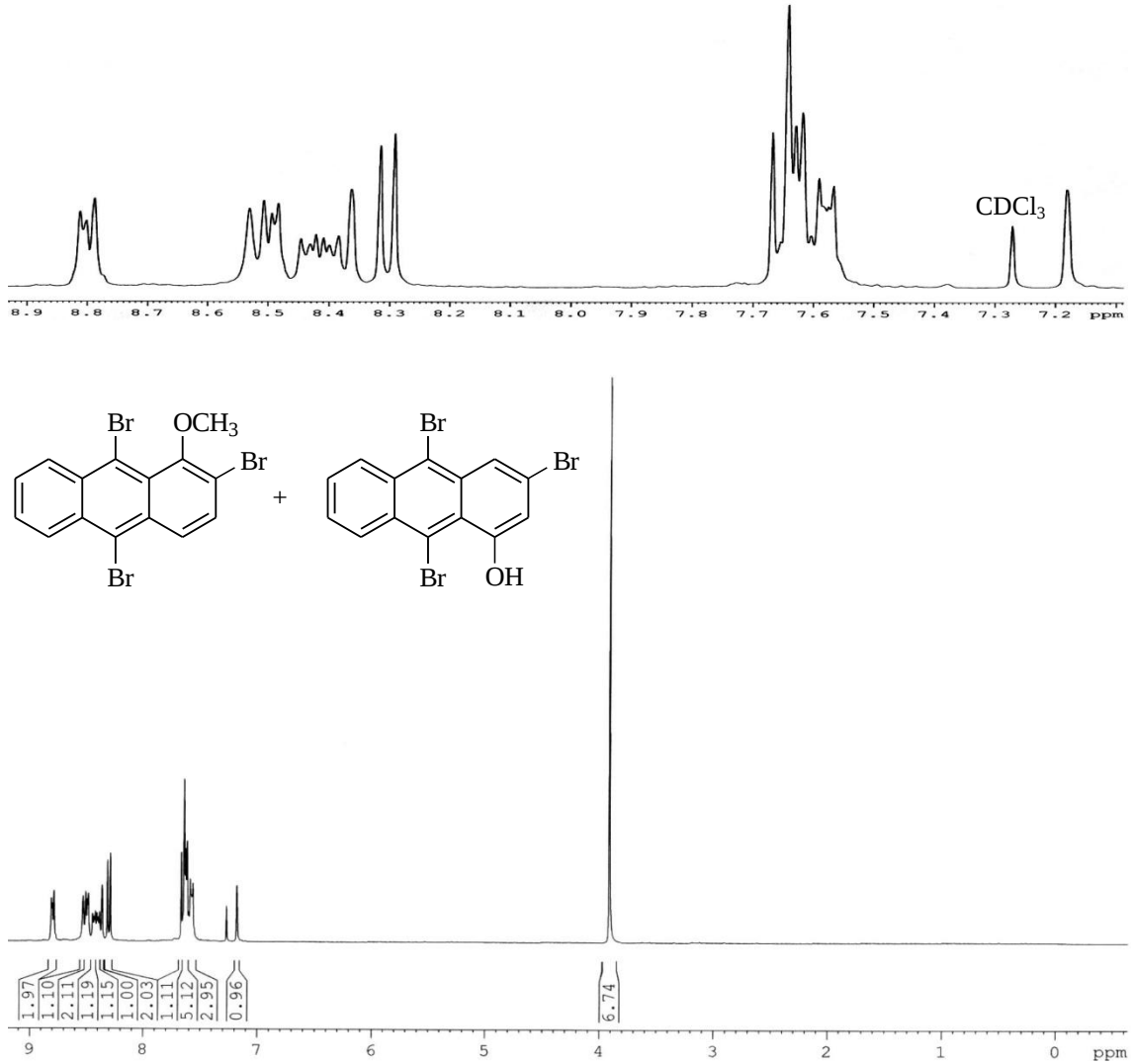
4-Metoksiantrasen-1-ol 200 bileşiği aromatlştırılması sonrasında 51 ve 204 bileşikleri 67:33 oranında oluştu. Ürünlerden birisi 1-metoksi-2-bromür 51 ürünüdür. İkinci ürünün yapısının ise HBr ve  $\text{CH}_3\text{OH}$  eliminasyonu ile oluşan 3,9,10-tribromantrasen-1-ol (204) olduğu elde edilen ham ürünün  $^1\text{H-NMR}$  incelemelerinden tespit edildi (Şema 4.28).



Şema 4.28. 202 Bileşinin  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonu

Karışıma ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.21) bakıldığında 204 bileşiğinin üç singlet ve üç multiptetten oluşan sinyalleri yapı ile uyum içerisindedir. Üç adet singlet sinyalden  $\delta$  7.18'de görülen sinyal aromatik halkaya bağlı bulunan OH grubuna aittir.

Bu sinyal aromatik halka akımı sebebiyle aşağı alanda rezonans olmuştur. Diğer iki singlet sinyal ise OH ve brom gruplarının birbirlerine meta pozisyonda olduğunu göstermektedir. Bu iki singlet sinyalden aşağı alanda ( $\delta$  8.54) olan 10 konumundaki brom atomuna komşu olan H<sub>4</sub> protonuna aittir.  $\delta$  8.37’de görülen singlet ise H<sub>2</sub> protonuna aittir.  $\delta$  8.40’ da görülen multipler sinyal mezomerik olarak elektron verici OH grubuna daha yakın olması sebebiyle yukarı alana kayan H<sub>8</sub> protonuna aittir. H<sub>5</sub> protonuna ait multipler sinyal ise  $\delta$  8.44’de görülmektedir. H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub> protonlarına ait multipler sinyal ise  $\delta$  7.58’de görülmektedir.



Şekil 4. 21. 2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol'ün (**200**) CH<sub>3</sub>ONa ile reaksiyonundan elde edilen ham ürünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

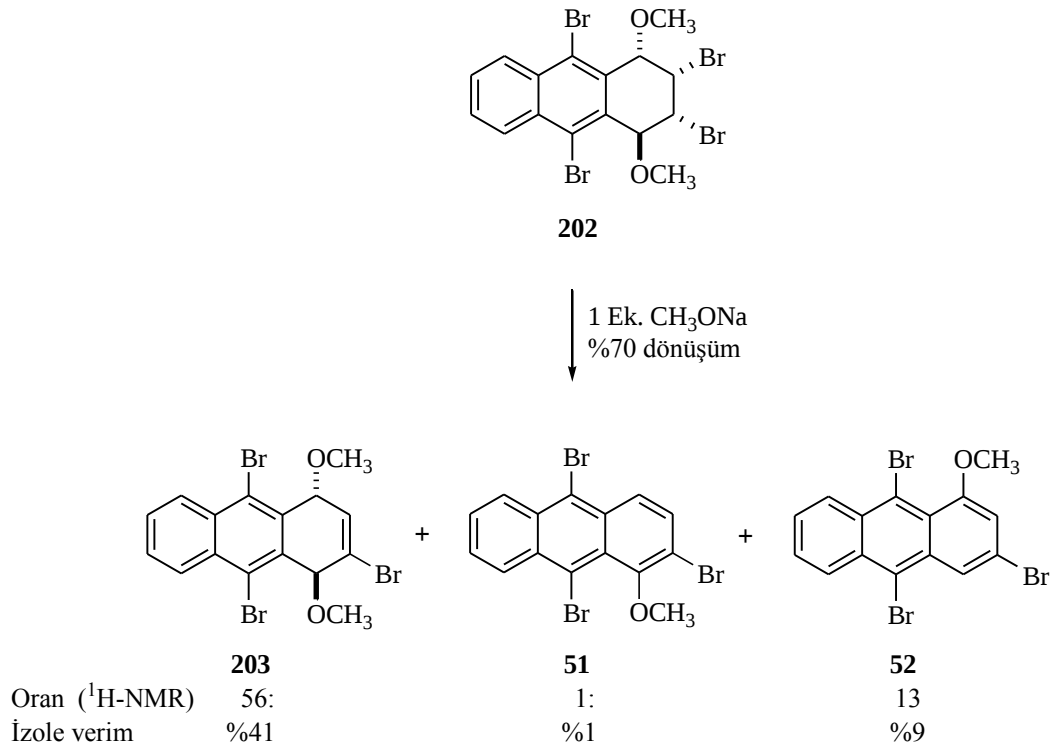
Özet olarak, 9,10-dibromantrasen'den (**9**) tek ürün halinde elde edilen hekzabromür **53** gümüş perkloratla seçici olarak dimetoksiantrasenleri (**201** ve **202**) oluşturmaktadır. Dimetoksitlerin (**201** ve **202**) sodyum metoksitle aromatlştırılması ise yine sentetik olarak değerli iki ürünün (**51** ve **52**) oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Reaksiyon sonucunda iki ürün karışım halinde oluşsa da ana ürünler kolayca kristallenebilmekte ve farklı  $R_f$  değerlerinden yararlanarak etkin bir şekilde ayırma mümkün olmaktadır. Hekzabromürün gümüş sülfatlı ortamda metanolle yer değiştirme reaksiyonu ana ürün olarak (kristallenme ile ayrılabilen) monometoksit'i **200** vermektedir. Monometoksitin aromatlştırılması iki ürünü (**51** ve **204**) oluşturmaktadır.

#### *cis,cis,trans-Dimetoksiantrasen'in (202) 1 Ekvivalent $CH_3ONa$ ile Reaksiyonu*

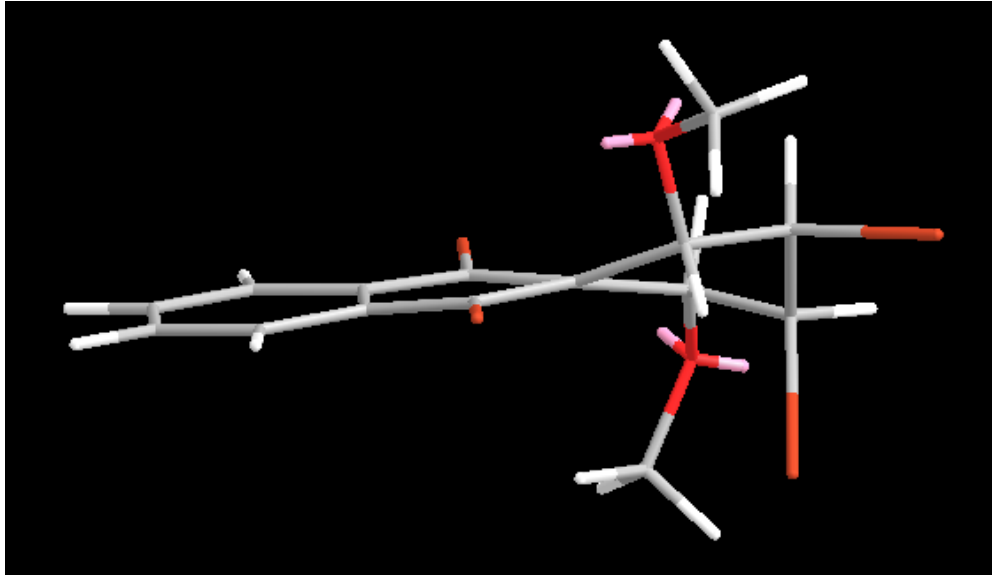
Dimetoksiantrasenlerin baz ile muamele reaksiyonları için önerilen mekanizmayı (Şema 4.26) doğrulamak maksadıyla *cis,cis,trans*-dimetoksit **202** bileşiği 1 ekivalent  $CH_3ONa$  ile muamele edildi. Reaksiyon neticesinde çıkış maddesinin tükenmediği ve üç adet ürünün oluştuğu gözlemlendi. İnce tabaka kromatografisi ile ürünler birbirinden başarılı bir şekilde ayrıldı.

Yapılan  $^1H$  NMR incelemeleri neticesinde daha önce 2 ekivalent bazla muamele sonucu elde edilen iki ürünün (**51** ve **52**) yanı sıra 2,9,10-tribromo-1,4-dimetoksi-1,4-dihidroantrasen (**203**) bileşiğinin ana ürün (%41 verim) olarak oluştuğu tespit edildi (Şema 4.29). Dönüşümün %70 olarak gerçekleştiği reaksiyonda ürün oranları  $^1H$ -NMR incelemesiyle **202**, **203**, **51** ve **52** bileşikler için sırasıyla 30:56:1:13 olarak belirlendi.

Reaksiyonda ana ürün olarak oluşan dimetoksi **203** primer üründür. Yapıdan 1 mol HBr ayrılması ile oluşmaktadır. Hâlbuki **51** ve **52**, **202**'nin 2 mol  $CH_3ONa$  ile muamelesinden oluşan ve yapılardan 1 mol HBr ve 1 mol  $CH_3OH$  ayrılması ile oluşan nihâi ürünlerdir. Bu reaksiyon, ürünlerin **203** bileşiği üzerinden oluştuğunu göstermektedir. Ancak reaksiyonlar yarışmalı olduğundan **202** bileşiğinden **203** bileşiğine, **203** bileşiğinden ise **51** ve **52**'ye dönüşüm aynı anda yürümektedir (Şema 4.30). **203** Bileşiği tek ürün halinde elde edilememektedir.

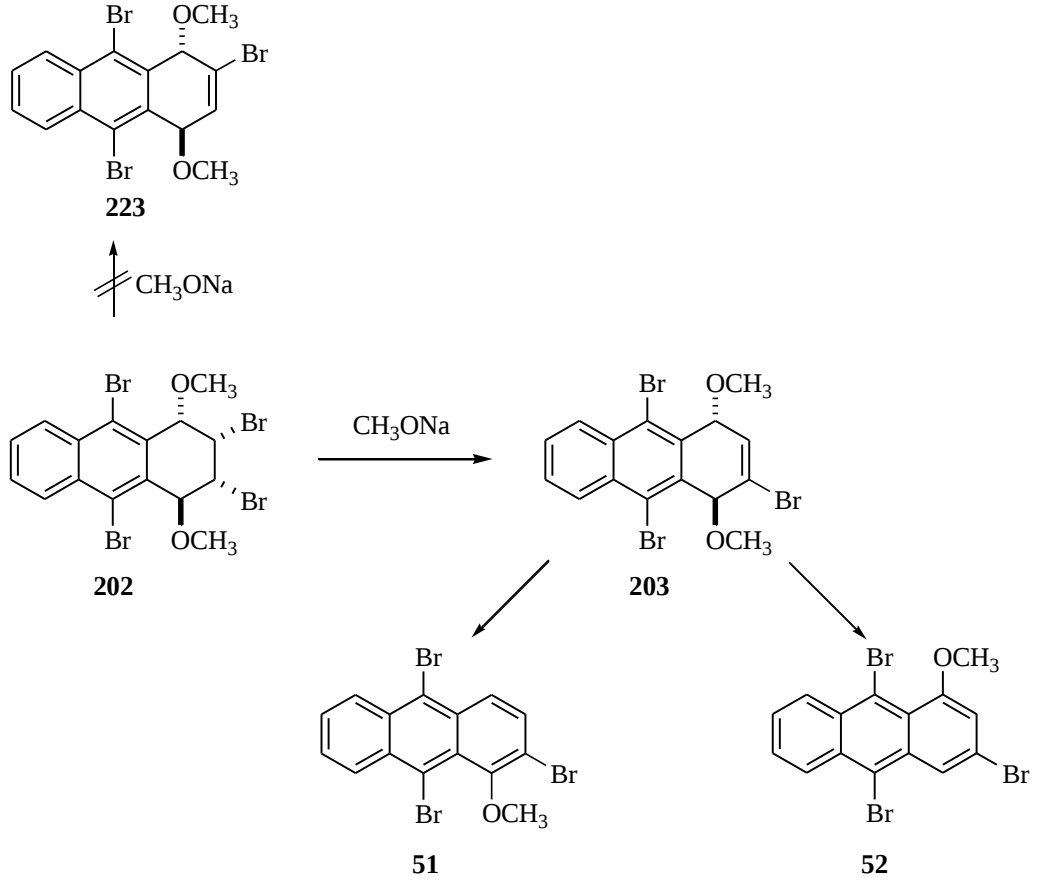


Şema 4.29. Dimetoksit'in **202** 1 ekivalent CH<sub>3</sub>ONa ile reaksiyonu



Şekil 4. 22. **202** Bileşiğinin MM2 Moleküler Mekanik programı ile elde edilen üç boyutlu yapısı

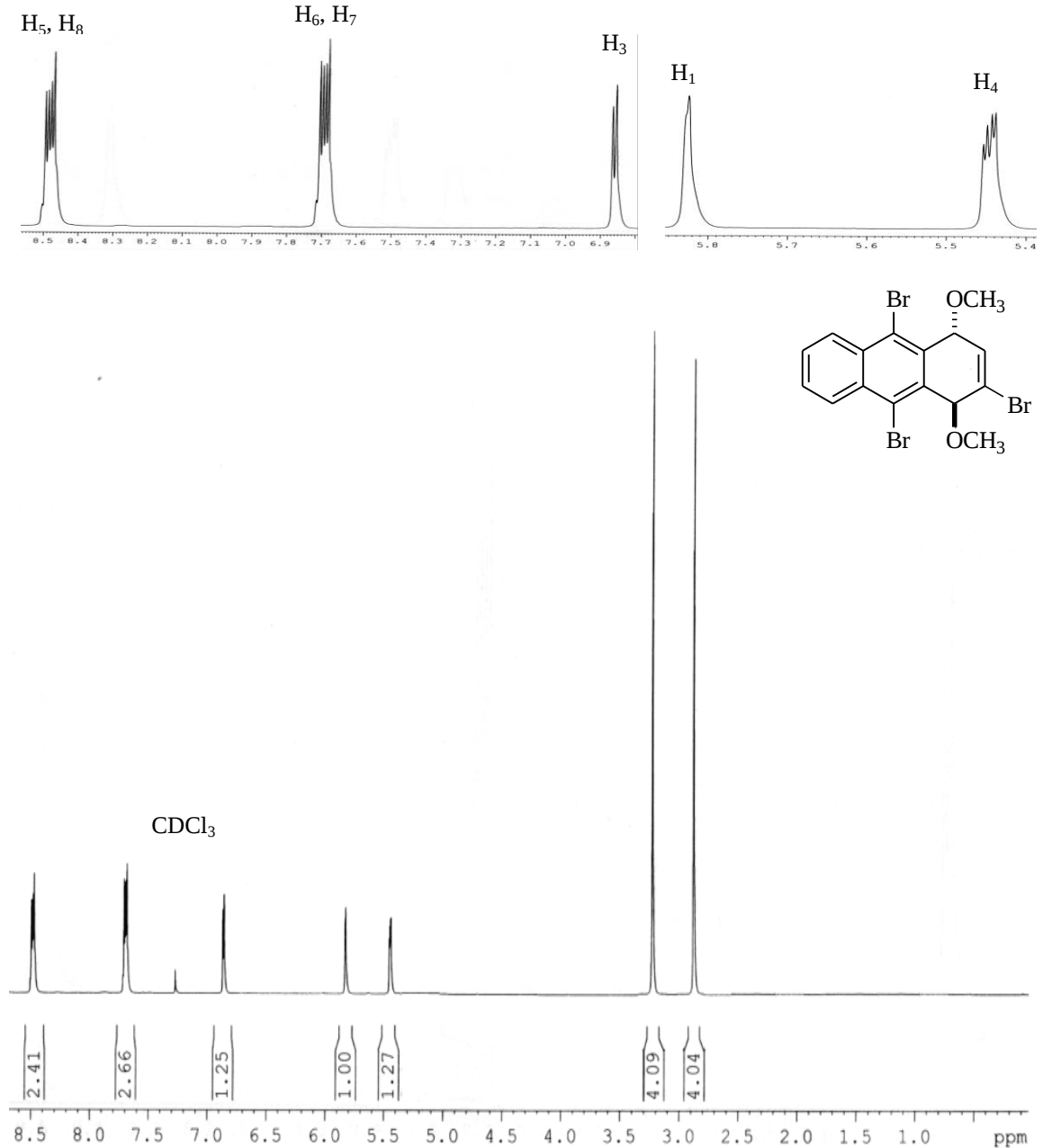
Reaksiyon neticesinde bir mol HBr ayrılması ile iki ürünün (**203** veya **224**) oluşması mümkündür (Şema 4.30). Metoksialken bileşiğinin oluşması için bazın H<sub>2</sub> veya H<sub>3</sub> protonundan birine saldırması gerekir. Bileşiğin MM2 moleküler mekanik programı ile elde edilen kararlı konformasyonuna bakıldığında E2 mekanizmasının gerçekleşebilmesi için baz aksiyal pozisyonundaki H<sub>3</sub> protonuna saldıracaktır (çıkan gruplar diaksiyal). Bu saldırı neticesinde **203** bileşiği meydana gelir.



Şema 4.30

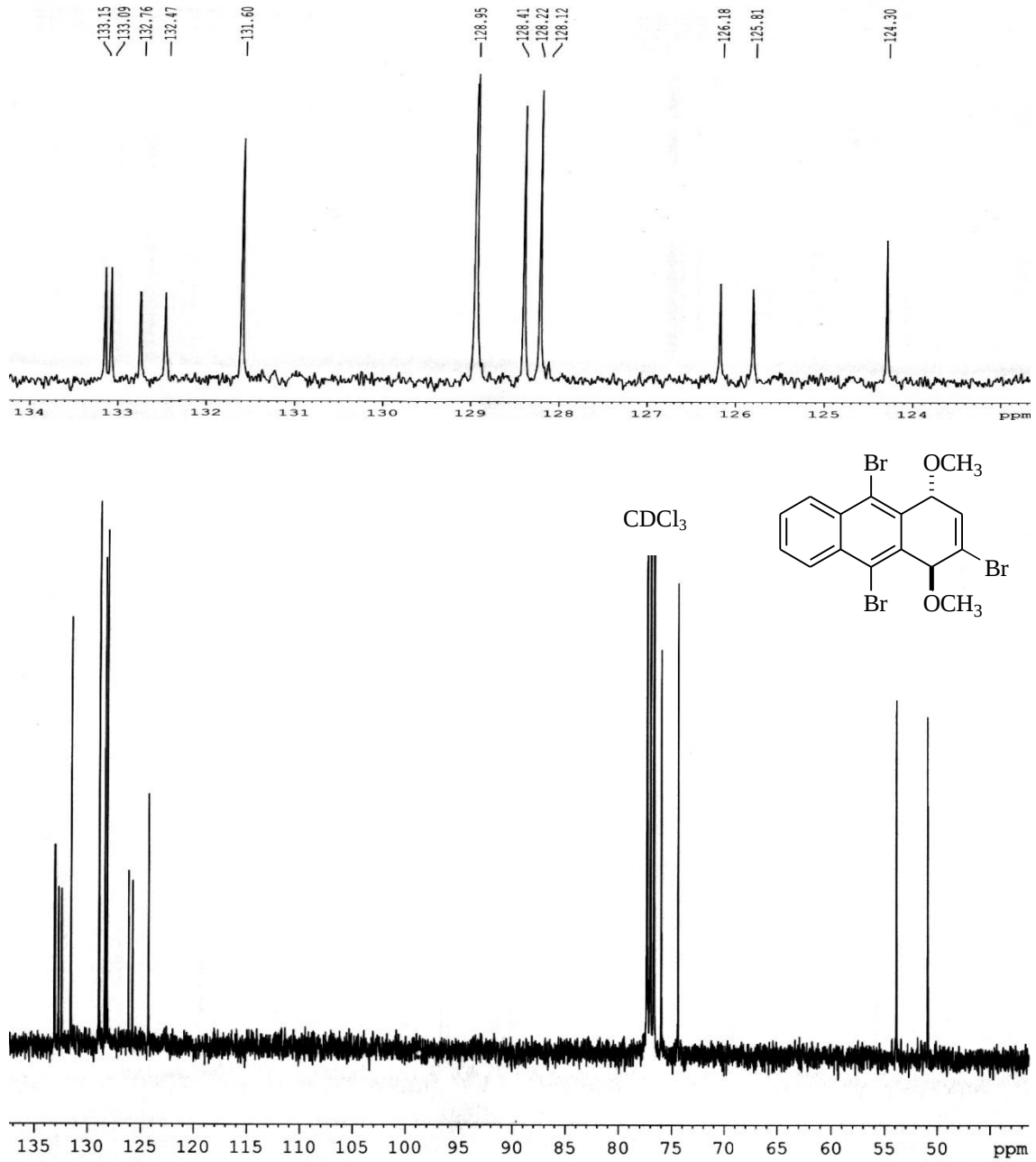
**51** ve **52** Ürünlerinin yapıları daha önce aydınlatıldığından (Kesim 4.2.1 ve Kesim 4.2.2) burada yer verilmemiştir. Elde edilen ana ürünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (Şekil 4.23) yapıyla uyum sağlamaktadır. Çift bağ protonu δ 6.86'da dublet ( $J_{34} = 4$  Hz) olarak rezonans olmuştur. Bileşiğin aromatik protonları asimetrik halkadan etkilenmediğinden AA'BB' sistemi vermektedir (δ 8.48 ve δ 7.70).

H<sub>1</sub> Protonunun sinyali muhtemelen çift bağ protonu ile çok küçük uzun mesafe etkileşimi sonucu geniş singlet şeklinde gözlenmektedir ( $\delta$  5.82).  $\delta$  5.44'de görülen dubletin dubleti ( $J_{34} = 4$  Hz,  $J_{14} = 2$  Hz) ise H<sub>4</sub> protonuna aittir. Asimetrik yapının gereği olarak metoksit grupları farklı bölgelerde rezonans olmuştur.  $\delta$  3.23 ve  $\delta$  2.88'de görülen sinyaller bu metoksit protonlarına aittir.



Şekil 4. 23. 2,9,10-Tribromo-1,4-dimetoksi-1,4-dihidroantrasen'in (203) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu toplam 16 sinyalden oluşmaktadır. Aromatik ve çift bağ karbon atomlarının rezonans değerleri  $\delta$  133.2, 133.1, 132.8, 132.5, 131.6, 128.9, 128.4, 128.2, 128.1, 126.2, 125.8 ve 124.3'tür. Metoksit gruplarının bağlı olduğu karbon atomları ( $\delta$  76.0 ve  $\delta$  74.4) ve metoksit karbonları ise ( $\delta$  53.9 ve  $\delta$  50.9) beklenen bölgelerde rezonans olmuşlardır (Şekil 4.24).

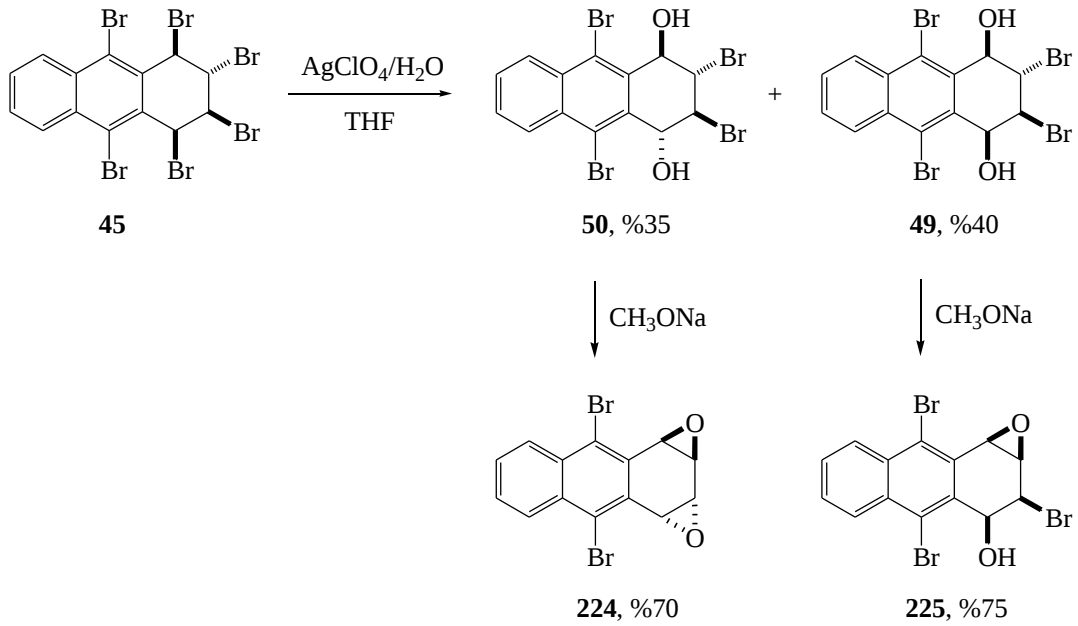


Şekil 4. 24. 2,9,10-Tribromo-1,4-dimetoksi-1,4-dihidroantrasen'in (203)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

### 4.3. Hidroksiantrasen Türevleri

#### 4.3.1. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün (205) Sentezi

Benzilik bromürlerin yüksek reaktivitesine dayanarak geliştirdiğimiz dönüşümlerden birisi de aromatik sistemlerde benzilik bromürlerin hidroliz reaksiyonlarıdır. Aromatik sistemlerde brom katılma ürünleri visinal konumda bromürler oluşturduğundan benzilik bromürlerin hidrolizi ile halohidrinler oluşmaktadır. *trans*-Halohidrinler ise epoksitlere dönüştürülebilmektedir. Grupta naftalin (22), indan (21) ve antrasen (1) üzerine yapılan çalışmalarda benzilik bromürler, gümüş destekli nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları sonucu ilgili türevlere dönüştürülmüştür. Antrasen türevlerinin sentezinde, çıkış maddesi olan hekzabromür'ün 45 kararsız bir yapıya sahip olması problem teşkil ederken, tam bir seçicilik de sağlanamamıştır (Şema 4.31).

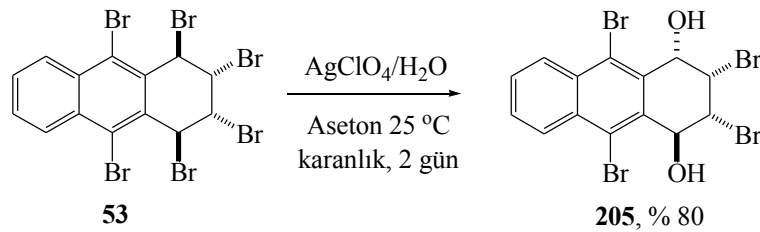


Şema 4.31. Hekzabromür'ün 45 gümüş destekli hidrolizi ve epoksiantrasenlerin eldesi

Antrasenin polar katılması hekzabromür **45** ürününü oluşturmaktadır. Bu ürünün  $\text{AgClO}_4$  ile hidrolizi **49** ve **50**'yi oluşturmaktadır. Bu ürünler  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile ayrı ayrı reaksiyona tabi tutulmuş, **50** ürünü diepoksit **224** oluştururken **49** ürünü monoepoksitte **225** kalmıştır. Görüldüğü gibi ürünlerde hidroksit ve brom gruplarının konfigürasyonu ürün oluşumunda ve reaksiyonun yönünde önemli bir etken olmaktadır.

Daha önce bahsettiğimiz gibi *trans,cis,trans*-konfigürasyonuna sahip olan hekzabromür **53**, daha kolay bir işlemle tek ürün halinde elde edilmektedir. Diğer hekzabromürler oda sıcaklığında ve gün ışığında hemen bozunurken simetrik hekzabromür **53** bu şartlarda bozunmadan kalabildiğinden sentetik işlemler ve ileri dönüşümler için daha kullanışlıdır. Ayrıca hekzabromür **53**, farklı bir konfigürasyona sahiptir. Dolayısıyla hidroliz reaksiyonu farklı dihidroksit ürünlerini ve dihidroksitlerin  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonu ise yine farklı ayrılma ürünlerini oluşturmaları beklenir.

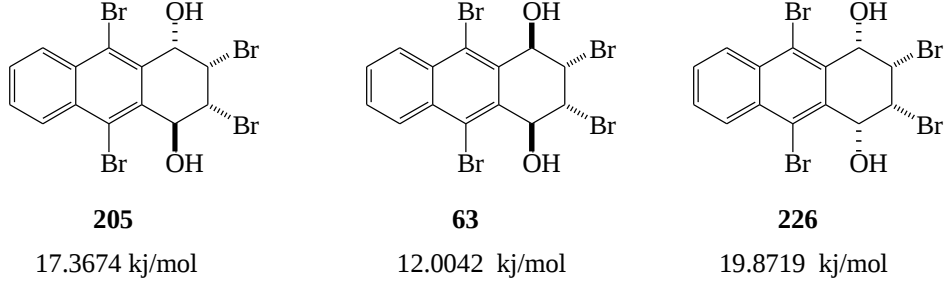
Hekzabromür'ün **53** asetonadaki hidroliz reaksiyonu  $\text{AgClO}_4$  reaktifi ile yapıldı. Karışım oda sıcaklığında ve karanlıkta iki gün boyunca karıştırıldı. Dihidroksit **205** bileşiği %80'lik bir verimle tek ürün olarak elde edildi (Şema 4.32).



Şema 4.32. Dihidroksiantrasen'in **205** sentezi

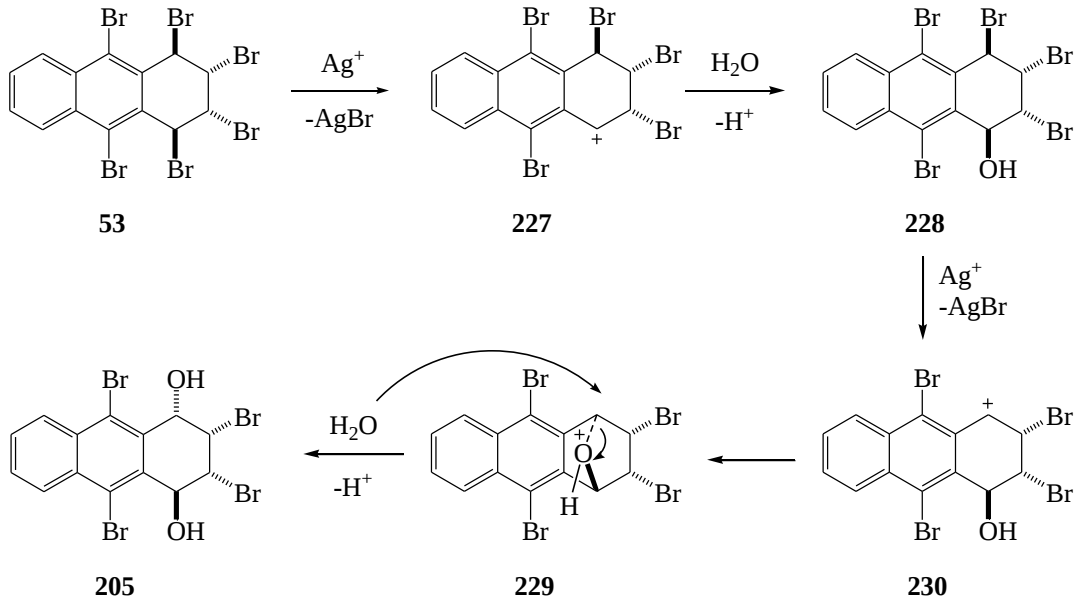
Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.25) asimetri nedeniyle tüm alifatik protonlar ve OH protonları farklı kimyasal kayma değerlerine sahiptir.

Şema 4.33'de gösterildiği gibi hekzabromür'ün **53** hidrolizi sonucu üç dihidroksi stereoisomeri (**205**, **63** ve **226**) oluşabilir. Hâlbuki reaksiyonun sonucunda tek ürün elde edilmiştir.



Şema 4.33. Hekzabromür'ün **53** gümüş destekli hidrolizi ile oluşması muhtemel dihidroksiantrasenler

Moleküler mekanik MM2 hesaplamalarına göre bu reaksiyonda daha düşük enerjili olması sebebiyle **63** bileşiğinin oluşması beklenir. Fakat seçici olarak **205** bileşiği oluşmuştur. Tam seçicilik için Şema 4.34'de gösterilen mekanizma önerilebilir. Şema 4.33'de görüldüğü gibi moleküle birinci OH grubunun bağlanmasından sonra meydana gelecek karbokatyona OH grubunun saldırması neticesinde köprülü bir ara ürün oluşabilir. Bu durumda molekülün üst kısmı kalabalık bir hal alacağından ikinci H<sub>2</sub>O molekülünün bu yöndeki saldırısı sterik olarak engellenmiş olacaktır ve sonuçta **205** ürünü oluşacaktır. Hekzabromür'ün **53** metanoliz reaksiyonunda hem simetrik hem de asimetrik dimetoksiantrasenler elde edilmiştir (Kesim 4.2.1). Hidroliz reaksiyonunda ise tam bir seçicilikle tek ürün olarak asimetrik dihidroksit **205** elde edilmiştir. Bu şekilde metanoliz reaksiyonunda tam bir seçiciliğin sağlanamaması önerilen mekanizmayı destekler niteliktedir. Çünkü metoksit grupları ile bu şekilde bir köprülü ara ürün oluşamaz.

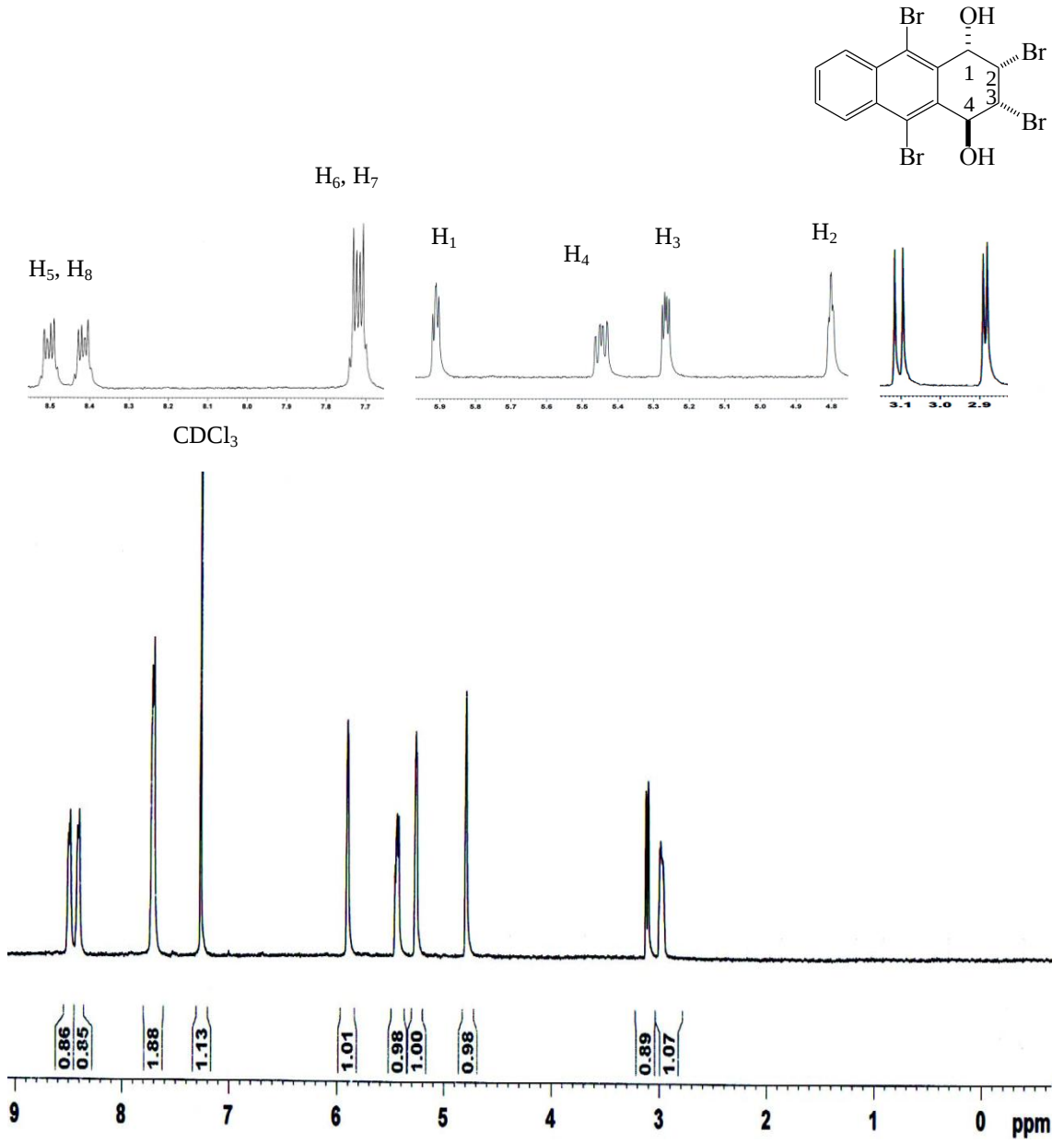


Şema 4.34. Dihidroksiantrasen'in **205** oluşumu için önerilen mekanizma

Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 4.25)  $\text{H}_5$  ve  $\text{H}_8$  protonları ayrı ayrı rezonans olurken ( $\delta$  8.49 ve  $\delta$  8.41) sinyalleri asimetri nedeniyle farklı kimyasal kayma değerlerine sahiptir.  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_7$  protonları çakışık ( $\delta$  7.71) multiplettir. Bu sistemlerde benzilik protonlar ( $\text{H}_1$  ve  $\text{H}_4$ ) diğerlerine ( $\text{H}_2$  ve  $\text{H}_3$ ) göre daha aşağı alanda rezonans olmaktadır ( $\delta$  5.90 ve  $\delta$  5.44). Bu protonların ( $\text{H}_1$  ve  $\text{H}_4$ ) sadece komşu protonlarla etkileşmeyip hidroksi protonları ile de etkileşmesi bunların  $\text{H}_1$  ve  $\text{H}_4$ 'e ait sinyaller olduğu konusunda şüphe bırakmamaktadır.

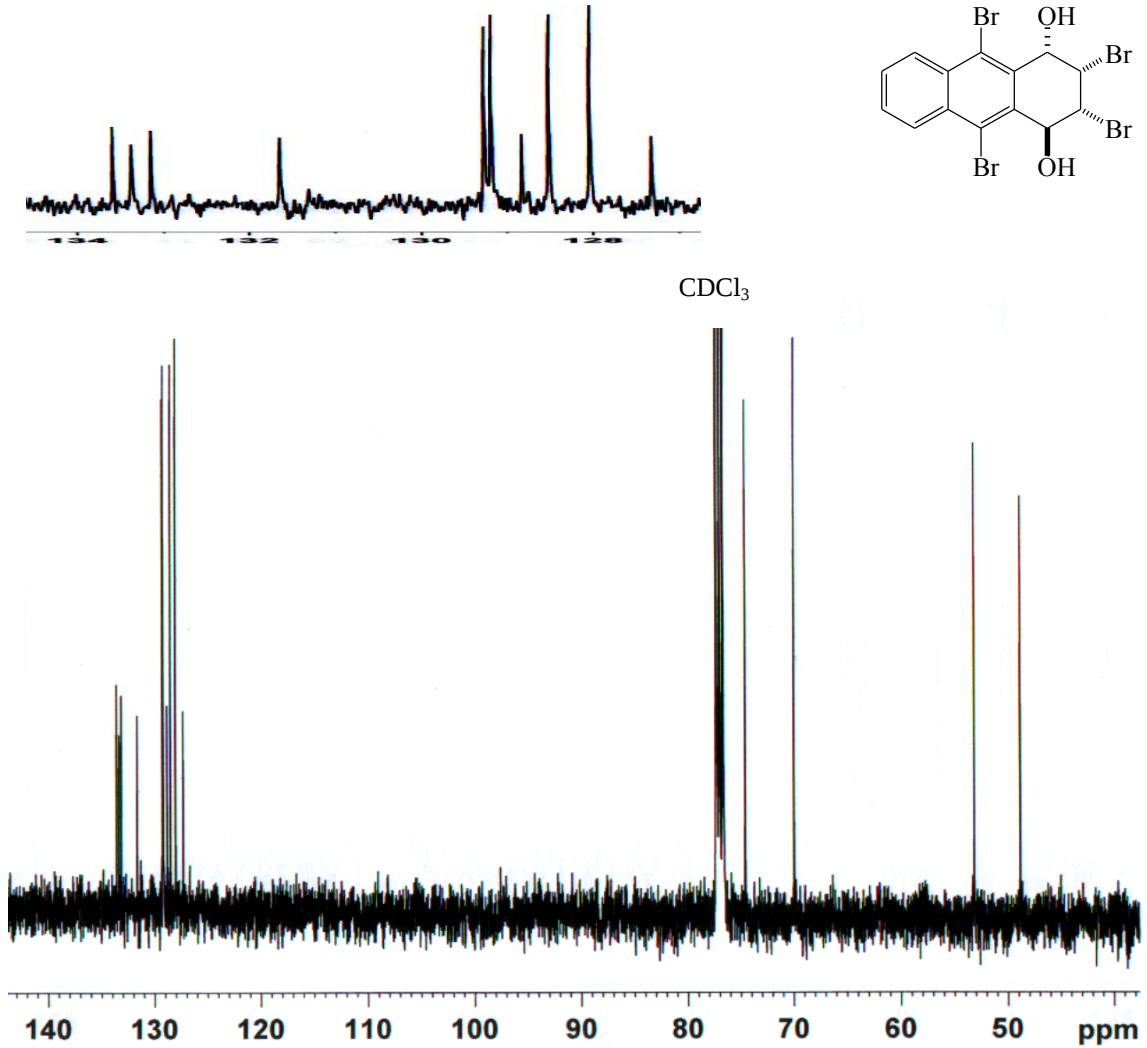
$\text{H}_4$  Protonu,  $\text{H}_3$  protonu ile *trans* konumda olduğundan (dihedral açı  $\theta_{\text{H}_3\text{H}_4} = -156.7$ )  $J_{34}$  daha büyük bir değere sahip olacaktır ( $J_{34} \approx 4.8$  Hz). Dolayısıyla  $\delta$  5.44'deki dubletin dubletinin  $\text{H}_4$ 'e ait olduğunu ve  $\delta$  3.10'daki dubletin ise  $\text{C}_4\text{-OH}$  protonuna ait olduğunu söyleyebiliriz. Hesaplanan dihedral açı değeri ( $\theta_{\text{OH-H}_4} = -31.3$ ) ile  $J_{4\text{-OH}}$ 'ın ( $J_{4\text{-OH}} = 8.4$  Hz) daha büyük değeri de uyum içindedir.  $\delta$  5.90'da görülen sinyal ise  $\text{H}_1$  protonuna aittir. Bu sinyal dubletin dubleti şeklinde olmasına rağmen etkileşme sabitlerinin yaklaşık aynı değerde olması sebebiyle triplet görünümü almıştır.  $J_{1\text{-OH}}$  etkileşme sabitinin ( $J_{1\text{-OH}} = 4$  Hz) küçük değerde olması hesaplanan dihedral açı değeri ( $\theta_{\text{OH-H}_1} = 97.4$ ) ile uyum sağlamaktadır.

Spektrumda  $\delta$  2.90'da görülen dubletin  $C_1$ -OH protonuna ait olduğu söylenebilir.  $H_1$  ve  $H_2$  aksiyal-ekvatoryal ilişkisi içinde olan  $H_1$  ve  $H_2$  daha küçük bir dihedral açısına ( $\theta_{H_1H_2} = -53.3$ ) sahip olup daha küçük bir etkileşme değeri ortaya koymaktadır ( $J_{12} \cong 2.8$  Hz).  $H_2$  ve  $H_3$  protonlarına ait etkileşme sabiti ise yine hesaplanan dihedral açı değerlerine bakıldığında ( $\theta_{H_2H_3} = -63.8$ ) diğer etkileşme sabitleri ile kıyaslandığında en küçük değere sahip olacaktır ( $J_{23} < 2.8$  Hz). Sonuçta  $H_2$  protonuna ait sinyalin  $\delta$  4.79 ve  $H_3$  protonuna ait sinyalin ise  $\delta$  5.26'da olduğu sonucuna varılabilir.



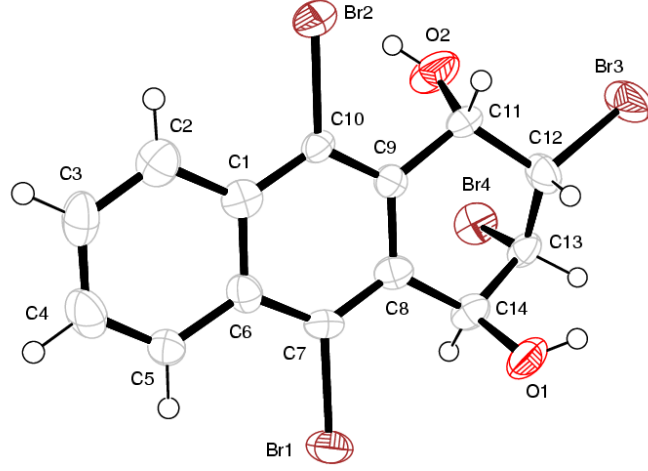
Şekil 4. 25. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün (205)  $^1H$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $CDCl_3$ )

Yapıyı destekleyen ve 14 sinyalden ibaret olan bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 4.26'da görülmektedir. Eterik karbon atomları  $\delta$  74.6 ve  $\delta$  69.9'de, brom atomlarına komşu alifatik karbonlar ise  $\delta$  53.2 ve  $\delta$  48.9 ppm'de rezonans olmuştur.

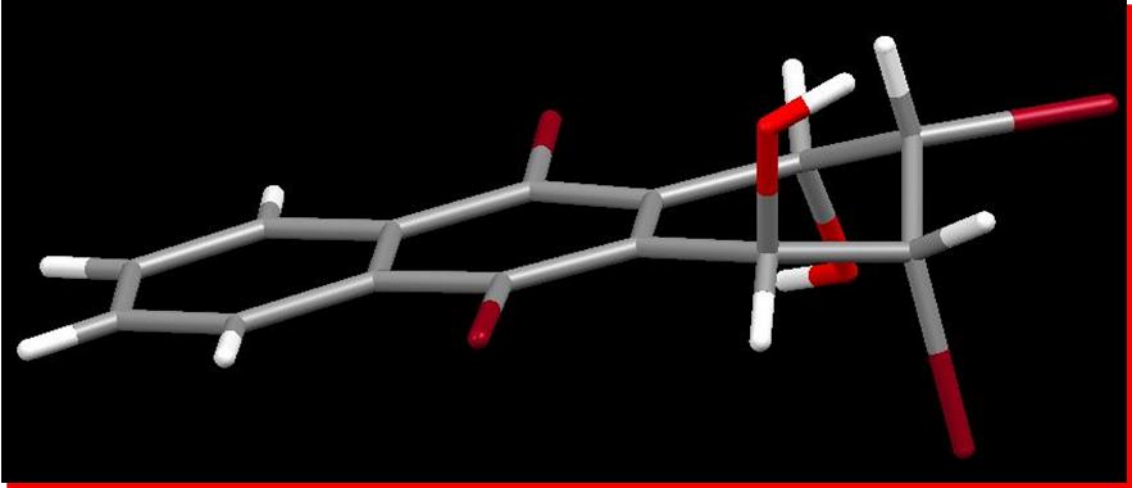


Şekil 4. 26. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahydroantrasen-1,4-diol'ün (**205**)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

NMR ile elde edilen veriler bileşiğin asimetric olduğunu göstermesine rağmen simetrik diol bileşiğinde meydana gelecek molekül içi bir H-bağının simetrinin bozulmasına sebep olabileceği düşünüldü. Bu nedenle öngörülerimizde yanılabilirliğimizden bileşiğin tek kristal röntgen analizi (X-ray) yapıldı. Tahminlerimizin doğru olduğu ve yapının *cis,cis,trans*-2,3,9,10-tetrabromo-1,2,3,4-tetrahydroantrasen-1,4-diol (**205**) olduğu görüldü.



Şekil 4. 27. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün (205) X-ray ortep diyagramı



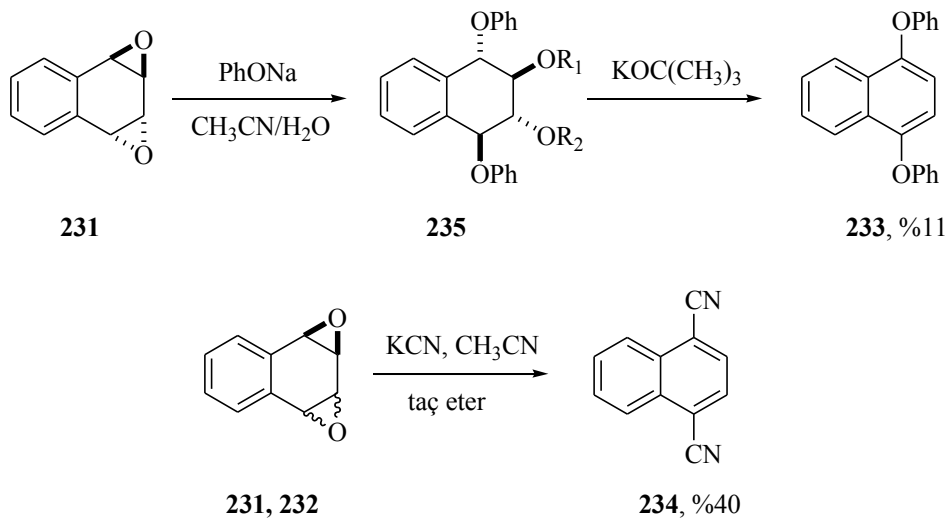
Şekil 4. 28. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün (205) X-ray analizi ile elde edilen üç boyutlu yapısı

Hidroksiantrasenlerin sentezi ve ileri dönüşüm reaksiyonlarının incelenmesi sadece sentetik açıdan değil aynı zamanda mekanistik açıdan da büyük önem taşımaktadır. Canlı vücuduna giren aromatik bileşikler metabolik süreçte, ilk önce ara formlar olarak hidroksi ve epoksi türevleri oluşturmakta, bunlar ise mutasyona yol açmaktadır. Tetrahidrodiol ve epoksitlerin biyolojik aktiviteleri ile ilgili birçok çalışma yapılmasına rağmen reaksiyon mekanizmaları ve kimyasal reaktiviteleri hakkında hâlâ az şey bilinmektedir (Wislocki ve Lu, 1988). Hidroksitetrahidroantrasenler ve ileri dönüşümleri ile elde edilecek bileşikler mekanistik ayrıntıların incelenmesinde uygun yapılar olduklarından bu alandaki çalışmalarda kullanılabilirler.

#### 4.3.2. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün (205) CH<sub>3</sub>ONa ile Reaksiyonu

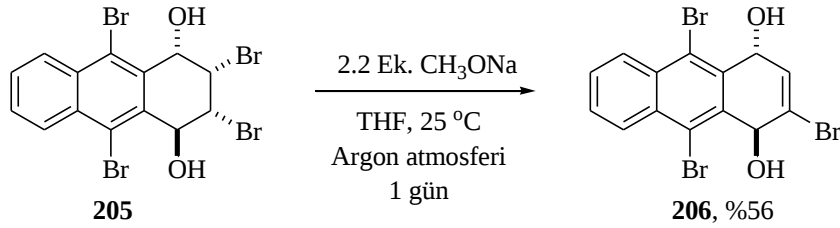
*trans*-Halohidrinlerin bazla muamelesi epoksitleri oluşturur. Grup içinde daha önce yapılan çalışmalarda epoksiantrasenler elde edilmiştir (Şema 4.31) (Çakmak, 2006).

Antrasendiepoksitler birçok bileşiğin sentezi için başlangıç bileşiği konumunda olup, diğer yollarla sentezlenmesi mümkün olmayan antrasen türevlerinin sentezi bu epoksitlerin değişik nükleofillerle muamelesiyle gerçekleştirilebilir. Örneğin Tsang ve çalışma arkadaşları (1982), naftalinepoksitler ile yapmış oldukları çalışmalarında *anti*-ve *syn*-1,2:3,4-naftalin dioksitleri (**231** ve **232**) başlangıç maddesi olarak kullanarak pek çok naftalin türevinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şema 4.35). Tsang ve arkadaşları bu çalışmada kullandıkları diepoksitlerin 1,4-difenoksinaftalin (**233**) ve 1,4-disiyanonaftalin (**234**) gibi eldesi zor 1,4-disüstitüe naftalinlerin eldesi için mükemmel başlangıç maddeleri olduklarını göstermişlerdir (Tsang, et.al., 1982).



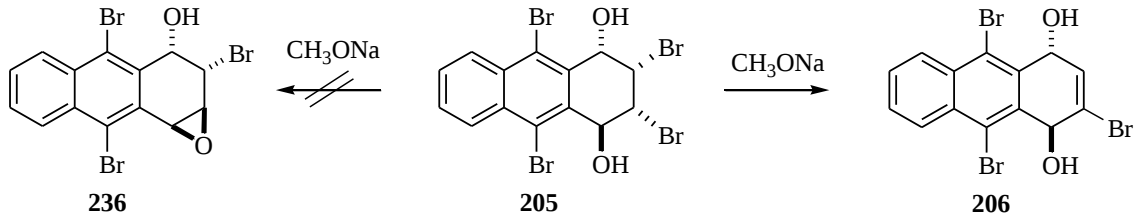
Şema 4.35. Tsang ve çalışma arkadaşlarının (1982) naftalin epoksitleri kullanarak gerçekleştirdikleri difenoksinaftalin **233** ve disiyanonaftalin **234** sentezleri

Dihidroksit'in **205** bazla muamelesi neticesinde monoepoksit **236** veya bromo-hidroksi alken **206** de oluşabilir. Dihidroksit **205** argon atmosferi altında ve kuru THF çözeltisi içinde  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyona tabi tutuldu. Gerekli saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra 2,9,10-tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol (**206**) tek ürün halinde %56 verimle elde edildi (Şema 4.36).



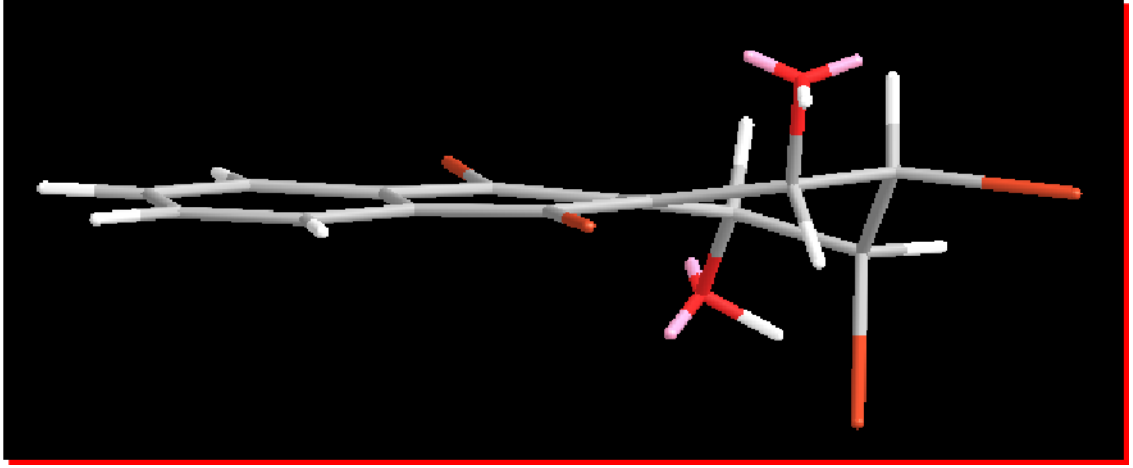
Şema 4.36. 2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol (**206**) sentezi

Reaksiyon neticesinde beklenen epoksit **236** oluşmadı. Bunun yerine, bromo-hidroksi alken **206** oluştu (Şema 4.37).

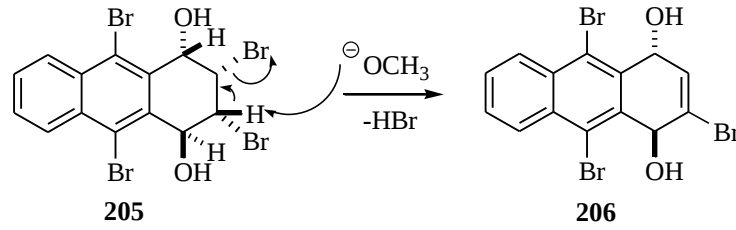


Şema 4.37

Bileşiğin MM2 moleküler mekanik modeli  $\text{H}_4$ 'ün sterik kalabalıklaşma içinde kaldığını göstermektedir (Şekil 4.8). Bu durumda metoksit  $\text{H}_2$ 'ye ya da  $\text{H}_3$ 'e saldıracaktır. Üç grubun aynı uzayı paylaşması nedeniyle aksiyal  $\text{H}_3$  hem daha serbest sterik çevre hem de bromun hidrojene göre trans aksiyal konumu  $\text{HBr}$  ayrılmasını kolaylaştırmaktadır (Şekil 4.29). Bilindiği gibi  $\text{E}_2$  mekanizması ayrılan grupların diaksiyal (*trans*) olmasını gerektirmektedir.



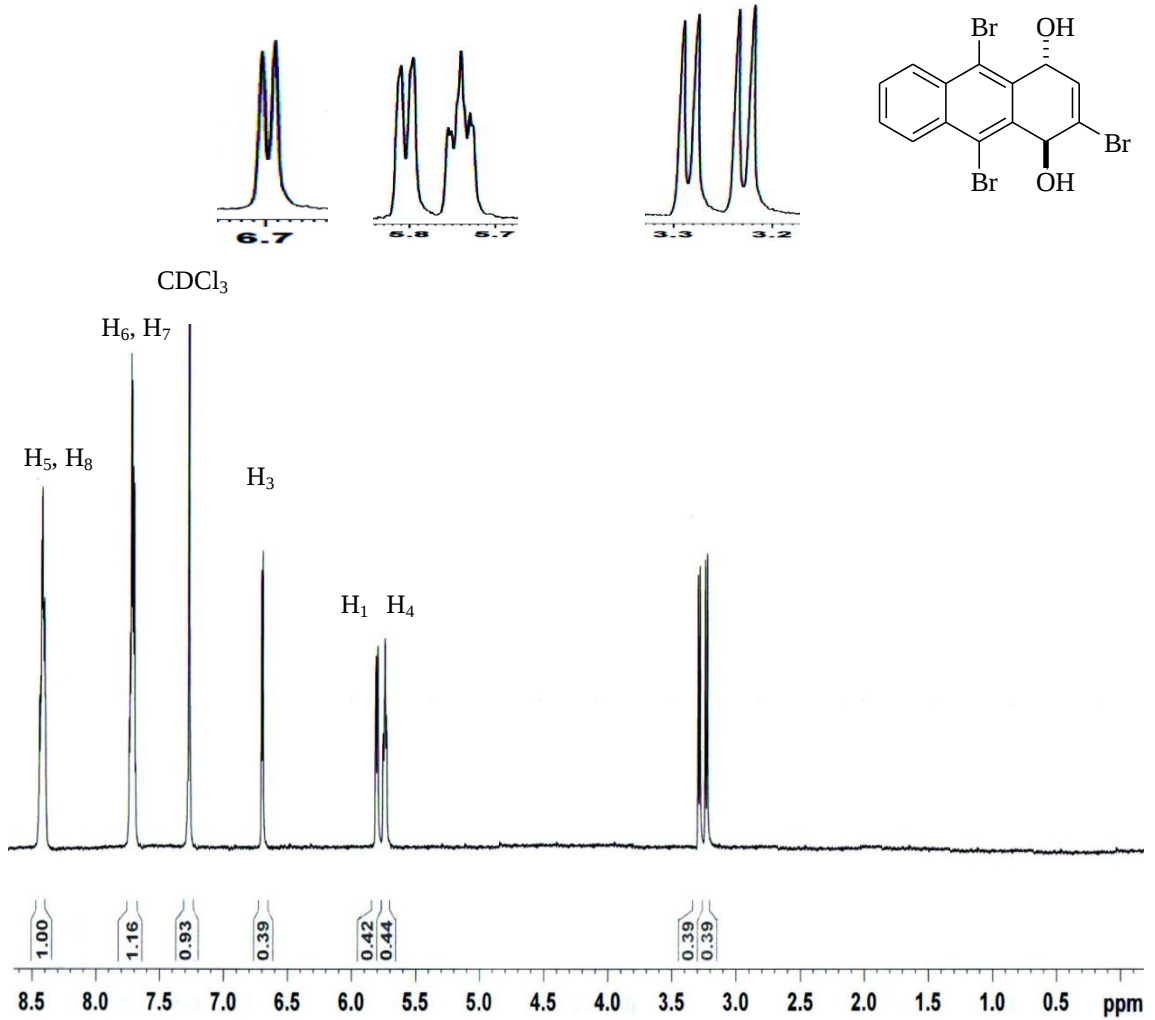
Şekil 4. 29. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'de (**205**) C<sub>2</sub>'ye bağlı brom atomunun ve H<sub>3</sub> protonunun diaksiyal konumu (MM2 Moleküler Mekanik programı)



Şema 4.38. **206** Bileşiğinin oluşum mekanizması

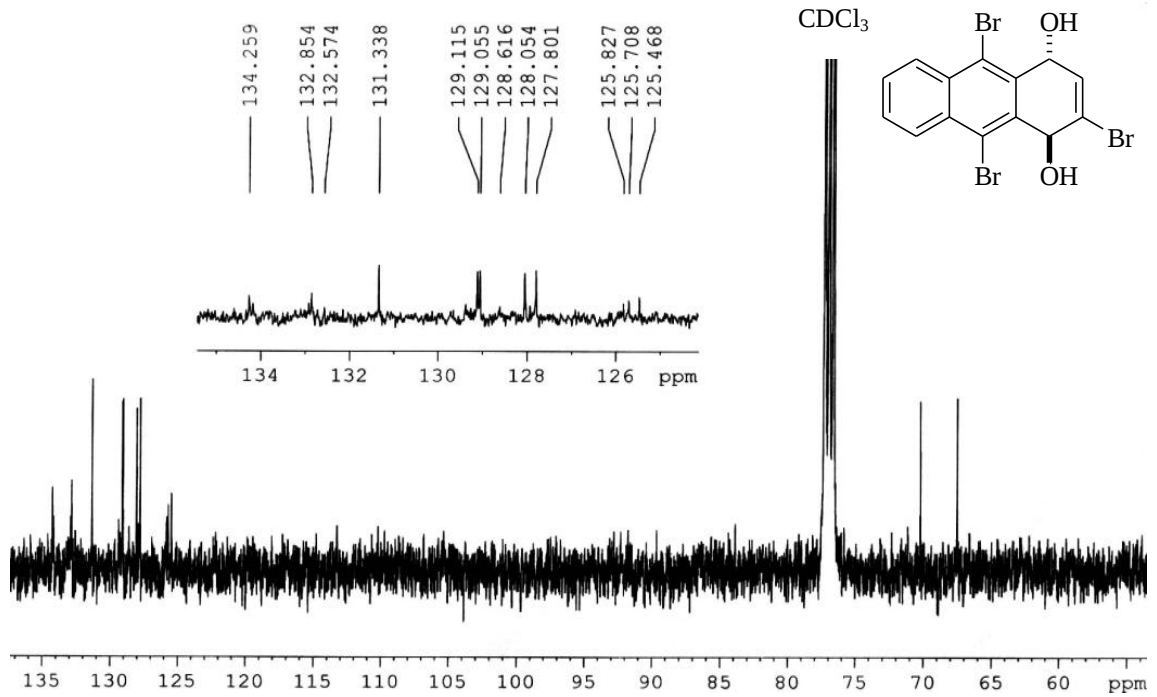
Dihidroksit **206** ürününün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Şekil 4.30) aromatik H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub> (δ 8.42) ile H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub> (δ 7.72) protonları multiplet görünümünde sinyaller oluşturmaktadır. Olefinik H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub> protonu ile etkileşerek bir dublet (δ 6.69, J<sub>34</sub>= 4.4 Hz) vermiştir. Diğer alifatik sinyal ise H<sub>1</sub>'e aittir (δ 5.80). Bu proton sadece OH ile etkileşerek bir dublet vermiştir (J<sub>1-OH</sub>= 6 Hz). δ 5.74 ppm'de görülen sinyal ise H<sub>4</sub> protonuna aittir. H<sub>4</sub> protonunun komşu protonlarla etkileşme sabitleri yaklaşık aynı değerde olduğundan, sinyali triplet görünümündedir (J<sub>34</sub>= 4.4 Hz, J<sub>1-OH</sub>= 6 Hz). Hidroksit protonlarının ikisi de aynı etkileşme sabitine sahip olduğundan, ayırt edilememektedir. Brom atomuna komşu olanı 3.28 ppm'de rezonans olurken diğer hidroksit protonu 3.22 ppm'de dublet olarak rezonans olmuştur. Alifatik bölgede 2, aromatik bölgede ise 5'i kuvaterner 7 tanesi tersiyer olmak üzere toplam 14 sinyalden oluşan <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (Şekil 4.31) yapı ile uyum içerisindedir. Yine kütle (M<sup>+</sup>-2OH= 413), IR (3540 cm<sup>-1</sup>, 3338 cm<sup>-1</sup>) ve elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir.

9,10-Dibromantrasen'de (9) sadece 9 ve 10 konumları reaktifken bu bileşikte 1, 2 ve 4 konumları da reaktif hale getirilmektedir.



Şekil 4. 30. 2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün (206) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

**206** Bileşiğindeki hidroksit grupları tosillatlara ve sülfonatlara dönüştürülerek kolay çıkan gruplar haline dönüştürülebilir ve bu şekilde nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları ile yeni antrasen türevleri elde edilebilir. Ayrıca hidroksitlerde, molekül yükseltgenerek diketon oluşturabilir. Çift bağın işlevselleştirilmesinin yanı sıra vinilik bromür de (C<sub>2</sub>-Br) yapıya işlevsellik kazandırmaktadır.

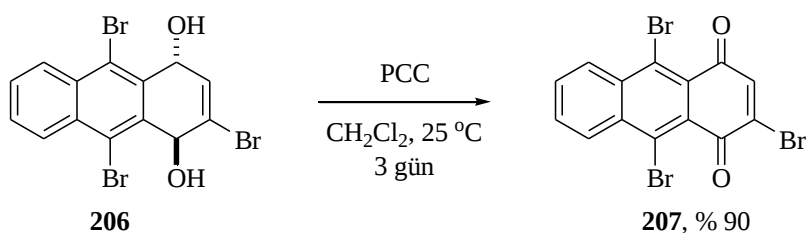


Şekil 4. 31. 2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün (206)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

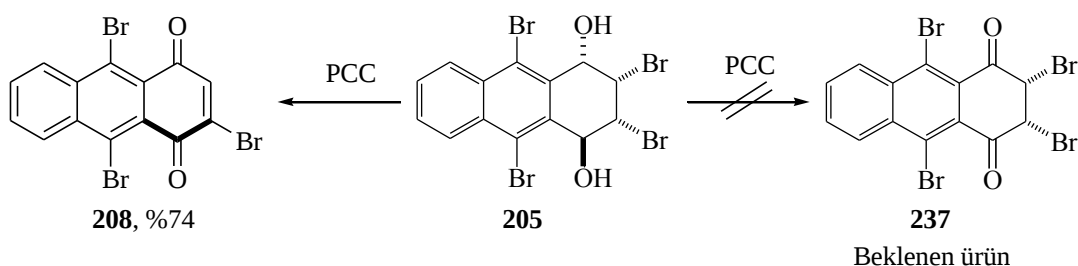
#### 4.3.3. 2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün (206) ve *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol'ün (205) PCC ile Yükseltgenmesi

Sekonder alkoller, PCC (piridinyum kloro kromat) ile kolaylıkla yükseltgenerek ketonlara dönüştürülebilirler. Bu reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleşmekte ve sonuçta oluşan ürün basit süzme işlemi ile kolaylıkla izole edilebilmektedir. 206 ve 205 Bileşikleri ikişer adet sekonder alkol grubu ihtiva etmektedir. Dolayısıyla bu bileşiklerin PCC ile muamelesi sonucunda yükseltgenerek 1,4-antrakınonları oluşturmaları beklenir.

Bu amaçla PCC'nin metilen klorür içerisindeki tuz-buz banyosu içerisindeki çözeltisine 2,9,10-tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün (206) metilen klorürdeki çözeltisi eklendi ve oda sıcaklığında üç gün süreyle karıştırıldı. Reaksiyon işleminden sonra küçük bir  $\text{SiO}_2$  kolonundan süzüldü. Ürün metilen klorürde kristallendirildi. 2,9,10-tribromoantrasen-1,4-dion (207) %90 verimle elde edildi (Şema 4.39).

Şema 4.39. **207** Bileşiğinin sentezi

Dihidroksiantrasen **205** bileşiği ile gerçekleştirilen reaksiyonda ise PCC'nin metilen klorür içerisindeki tuz-buz banyosu içerisindeki çözeltisine dihidroksiantrasen'in **205** metilen klorürdeki çözeltisi eklendi ve oda sıcaklığında üç gün süreyle manyetik olarak karıştırıldı. Kısa SiO<sub>2</sub> kolonundan süzme işlemi yapıldıktan sonra ürün metilen klorürde kristallendirilerek saf olarak elde edildi (62 mg, %74) (Şema 4.40). Spektroskopik analizler sonucunda elde edilen bileşiğin yapısının **208** olduğu tahmin edilmektedir.

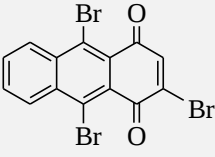
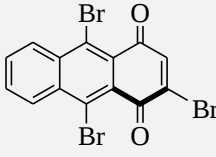


Şema 4.40

Bileşiklerin (**207** ve **208**) spektroskopik verilerine (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, APT, HMBC, Kütle ve Elementel Analiz) bakıldığında bu yapılarının son derece benzer olduğu görülmektedir.

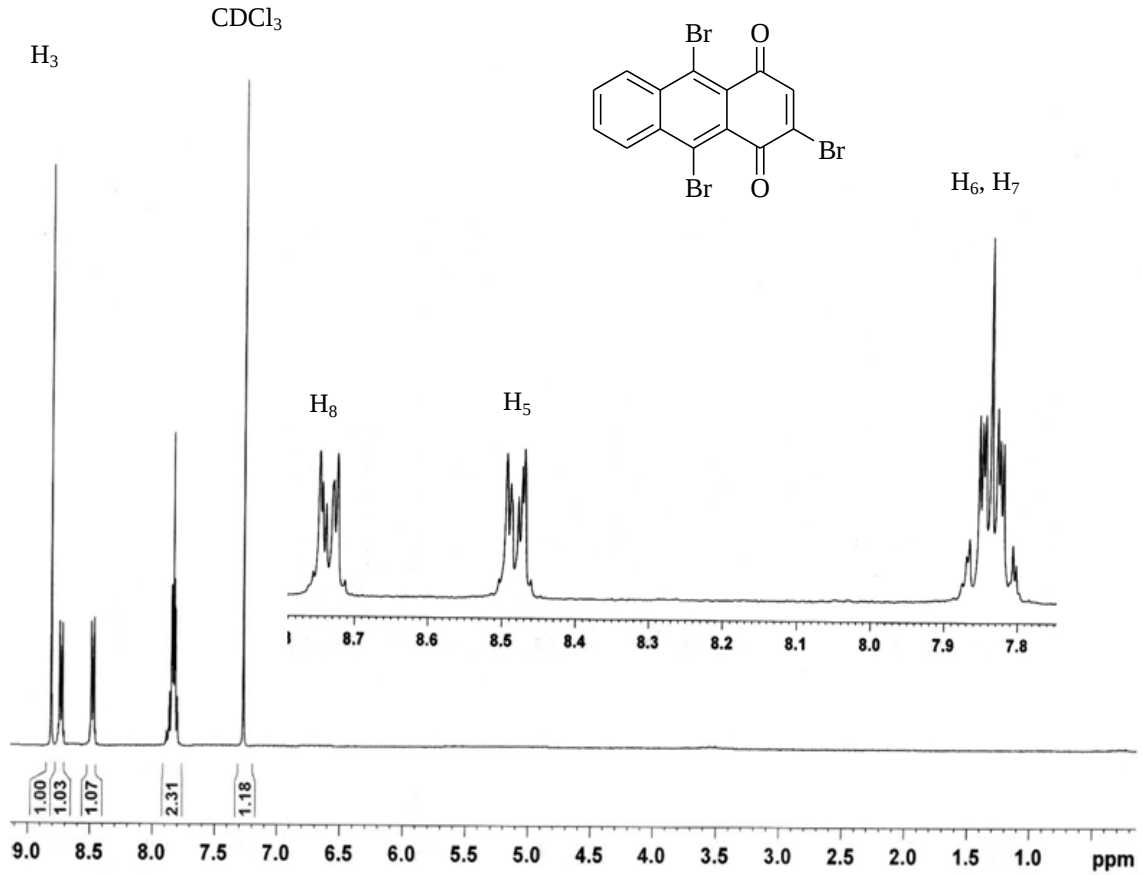
Renk, erime noktası ve R<sub>f</sub> değeri gibi fiziksel özelliklerinin farklı olmasına rağmen moleküllerin kütle spektrumları ve elementel analiz sonuçlarının benzerliği bu iki yapının açık formüllerin aynı olduğunu göstermektedir (Tablo 4.8).

Tablo 4. 8. **207** ve **208** Bileşiklerinin kütle, elementel analiz,  $R_f$  ve erime noktası değerleri

| Bileşik                                                                         | <br><b>207</b>                                                                                                                                                                                 | <br><b>208</b>                                                                                                                                        |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MS (APCI) m/z                                                                   | 489.1 ( $M^+ + Na + NH_4 + 3H$ )<br>467.9 ( $M^+ + Na$ )<br>446.0 ( $M^+ + H$ )<br>421.1, 409.0 ( $M^+ - Br + NH_4 + Na + 3H$ )<br>386.1 ( $M^+ - Br + NH_4 + 3H$ )<br>355.0, 329.0<br>310.2 ( $M^+ - 2Br + Na + 2H$ )<br>271.0, 254.0<br>227.1 ( $M^+ - 3Br + Na + H$ ), 149.1 | 489.0 ( $M^+ + Na + NH_4 + 3H$ )<br>467.9 ( $M^+ + Na$ ), 445.0 ( $M^+$ )<br>421.1, 395.0, 366.1<br>355.0, 346.1, 329.0<br>306.0, 297.0, 283.0<br>255.1, 240.1<br>228.1 ( $M^+ - 3Br + Na + 2H$ )<br>212.1, 205.1, 156.9<br>149.1, 136.0 |
| Elementel Analiz<br>$C_{14}H_5Br_3O_2$ (444.9)<br>Hesaplanan: C, 37.79; H, 1.13 | Bulunan: C, 37.79; H, 1.31                                                                                                                                                                                                                                                      | Bulunan: C, 37.73; H, 1.29                                                                                                                                                                                                               |
| $R_f$<br>(1:9 etilasetat/hekzan)                                                | 0.17                                                                                                                                                                                                                                                                            | 0.4                                                                                                                                                                                                                                      |
| Erime Noktası                                                                   | 251.5-252.5 °C                                                                                                                                                                                                                                                                  | 172-173 °C                                                                                                                                                                                                                               |

#### $^1H$ -NMR Spektrumları

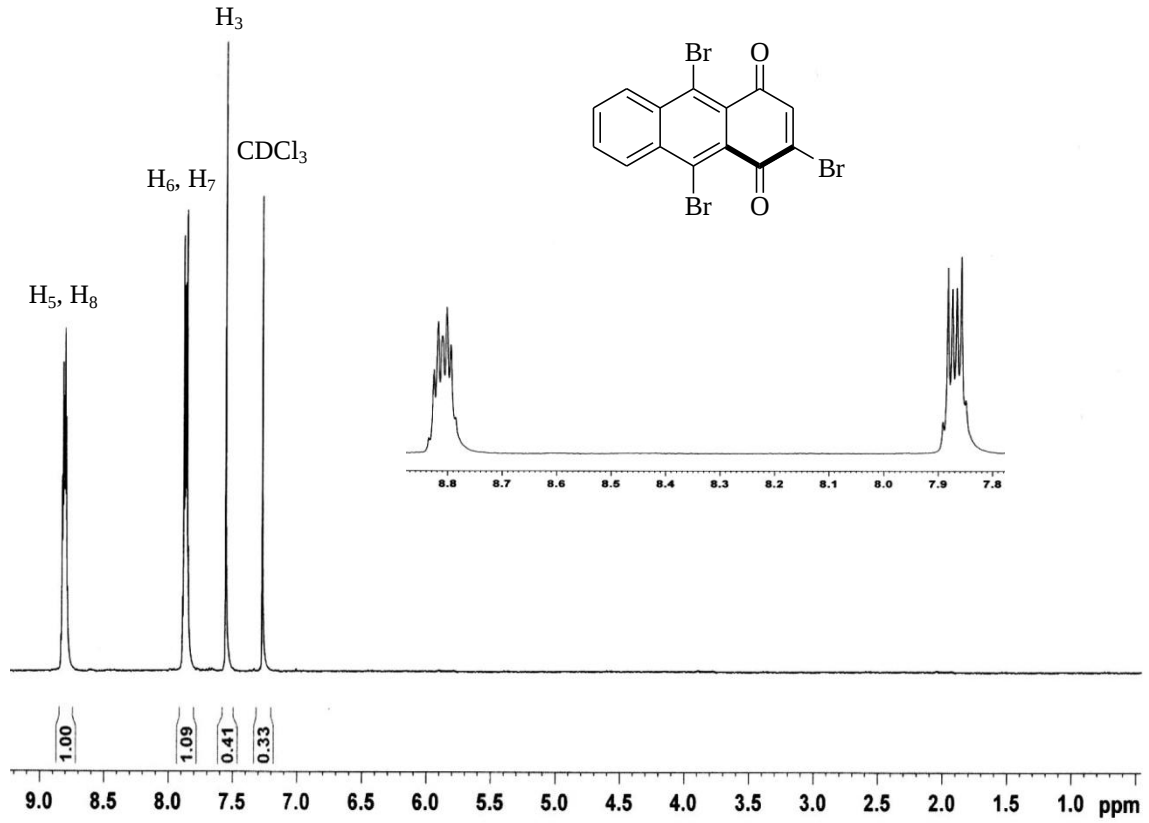
Bileşik **207**'nin  $^1H$ -NMR spektrumu (Şekil 4.32) dört basit sinyal grubundan ibarettir. Diğer antrasen türevlerinde olduğu gibi  $H_5$  ve  $H_8$  protonları üst üste çakışık durumda olmayıp, ayrı sinyaller halinde bulunmaktadır.  $H_3$  protonunun sinyali brom atomunun hem indüktif hem de sterik etkisi ve daha önemlisi karbonil grubunun mezomerik ve indüktif etkisi ile oldukça aşağı alanda ( $\delta$  8.81) rezonans olmuştur.  $H_3$  Protonuna ait kimyasal kayma değeri literatür bilgileri ile uyum içerisindedir (Tablo 4.9) (Bolognosi ve ark., 2008). Asimetrik yapının gereği olarak  $H_5$  ve  $H_8$  protonları farklı kimyasal kayma değerleri göstermektedir (sırasıyla  $\delta$  8.48 ve  $\delta$  8.74).  $H_6$  ve  $H_7$  protonları ise  $\delta$  7.84'de multipler olarak rezonans olmuştur.



Şekil 4. 32. 2,9,10-Tribromoantrasen-1,4-dion'un (207) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

**208** Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ise iki multipler ve bir singletten oluşan üç sinyal sisteminden ibarettir. Sinyallerin tamamı aromatik bölgededir. δ 8.80'de görülen AA'BB' sisteminin A kanadını oluşturan sinyal H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub> protonlarına aittir. Sistemin B kanadını oluşturan sinyal ise H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub> protonlarına aittir ve δ 7.87'de görülmektedir. Bir olefinik proton olan H<sub>3</sub> protonu ise beklendiği gibi δ 7.56'da rezonans olmuştur.

**207** Bileşiğinde iki karbonil grubu ve bir brom atomunun aynı düzlemde olması sebebiyle molekülün bu kısmında meydana gelen sterik sıkışma neticesinde H<sub>8</sub> protonunun H<sub>5</sub> protonuna oranla daha aşağı alanda rezonans olması beklenir. Beklendiği gibi bu bileşiğe ait spektrumda H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub> protonları farklı bölgelerde rezonans olmuşlardır.

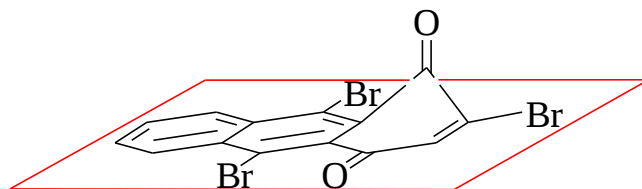


Şekil 4. 33. 208 Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Tablo 4. 9. 2-Bromo-1,4-antrasendionların  $^1\text{H}$ -NMR değerleri

| Bileşik                        | 207                                                                                                                                      | 208                                                                                                                                                                           | 238<br>Bolognosi ve ark.,<br>2008                                                                                | 239 $\text{R}_1=\text{Br}$ ; $\text{R}_2=\text{H}$<br>240 $\text{R}_1=\text{H}$ ; $\text{R}_2=\text{Br}$<br>Bolognosi ve ark., 2008                                    |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $^1\text{H}$ -<br>NMR<br>(ppm) | 8.81 (s, 1H, $\text{H}_3$ )<br>8.74 (m, 1H, $\text{H}_8$ )<br>8.48 (m, 1H, $\text{H}_5$ )<br>7.84 (m, 2H, $\text{H}_6$ ve $\text{H}_7$ ) | 7.56 (s, 1H, $\text{H}_3$ )<br>8.80 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, $\text{H}_5$ ve $\text{H}_8$ )<br>7.87 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, $\text{H}_6$ ve $\text{H}_7$ ) | 8.66 (s, 1H)<br>8.75 (s, 1H)<br>8.08-8.13 (m, $J = 10$ Hz, 2H)<br>7.73-7.78 (m, 2H, $J = 10$ Hz)<br>7.65 (s, 1H) | 8.65 (s, 1H)<br>8.61 (s, 1H)<br>8.56 (s, 1H)<br>8.51 (s, 1H)<br>7.97 (d, $J = 8$ Hz, 2H)<br>7.83 (bs, 2H),<br>7.59 (s, 2H)<br>7.55 (d, $J = 8$ Hz, 2H)<br>2.59 (s, 6H) |

**208** Bileşiğinde çift bağı yukarı alanda rezonans olması, ancak karbonille konjuge olmaması ile mümkündür. Bu durumda, yapıdaki ilgili karbonil düzlemsellikten sapmış olmalıdır (Şema 4.41).

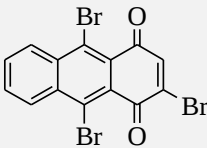
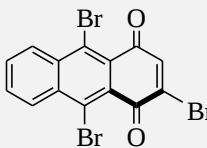


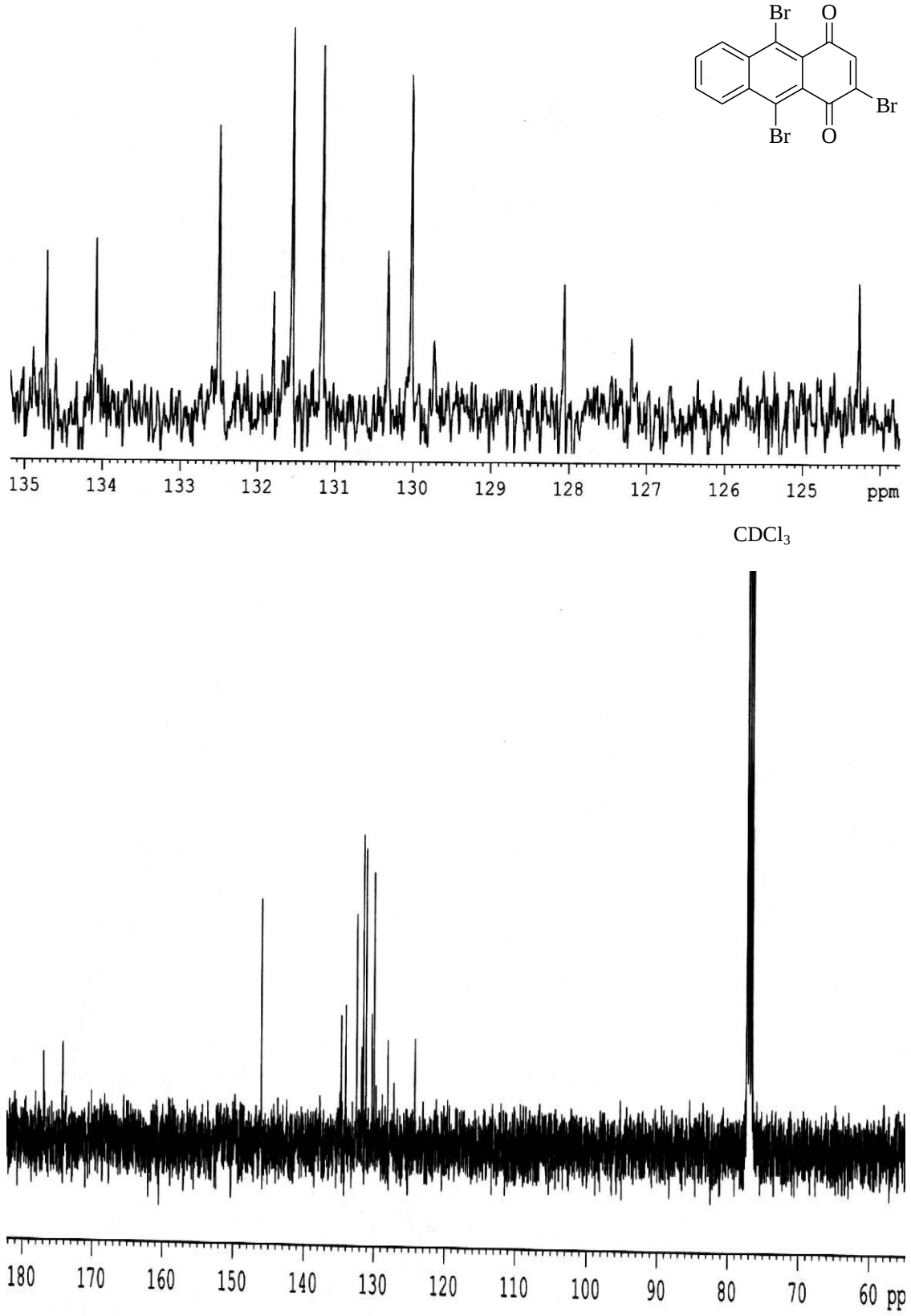
Şema 4.41. **208** Bileşiği için önerilen konfigürasyon

### <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

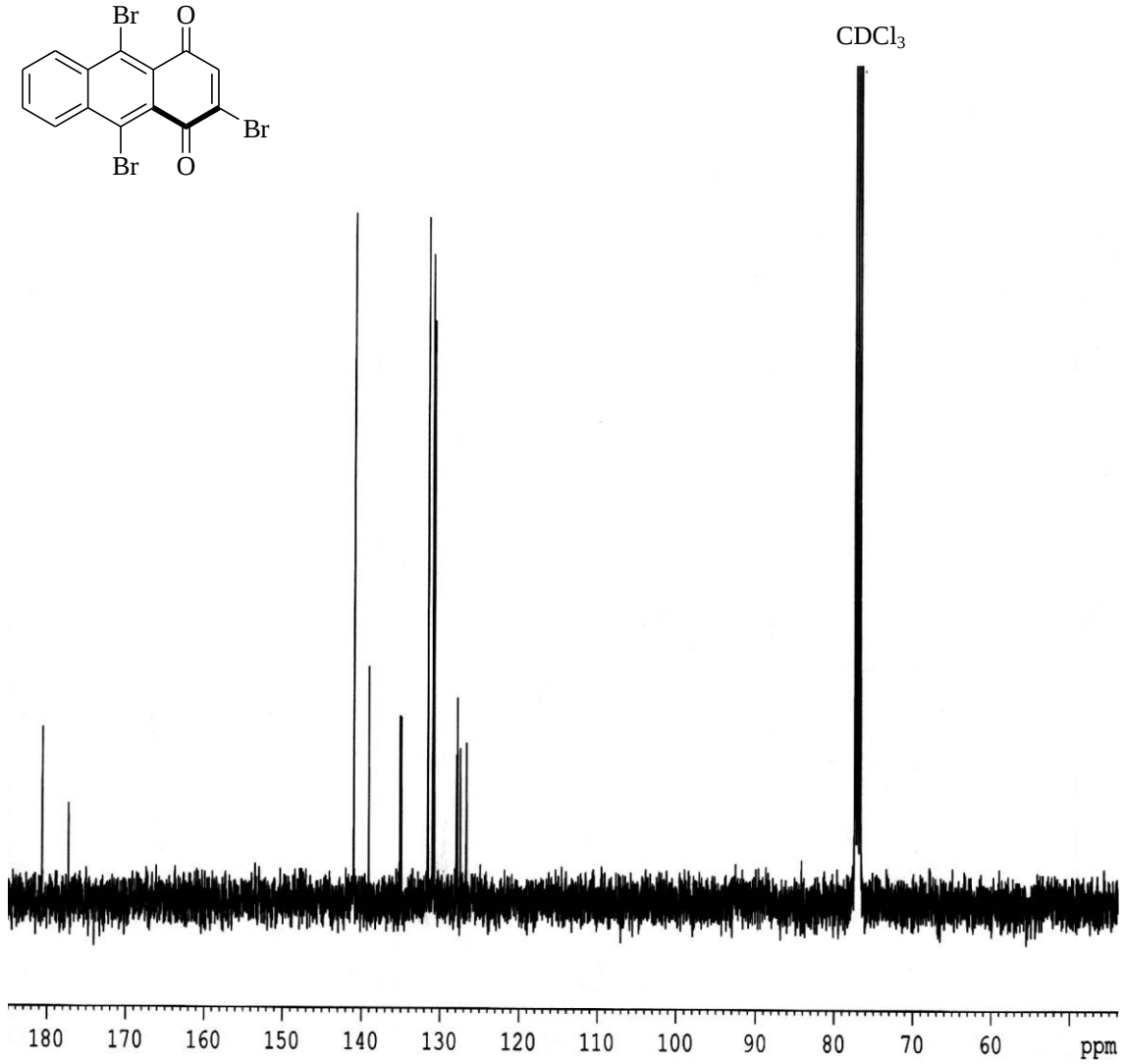
<sup>13</sup>C-NMR Spektrumları incelediğinde her iki bileşiğin de ikişer karbonil grubu ihtiva ettikleri görülmektedir. Karbonil karbonları **207** bileşiği için  $\delta$  177.0 ve  $\delta$  174.3'de, **208** bileşiği için ise  $\delta$  180.7 ve 177.4'de rezonans olmuştur. Karbonil gruplarının varlığı IR spektrumları ile de desteklenmektedir (**207**  $\rightarrow$  1679  $\text{cm}^{-1}$ ; **208**  $\rightarrow$  1673  $\text{cm}^{-1}$ ). <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında (Şekil 4.34 ve Şekil 4.35) ayrıca alifatik karbon atomuna rastlanmaması önerilen yapıları desteklemektedir (Tablo 4.10).

Tablo 4. 10. **207** ve **208** Bileşiklerine ait <sup>13</sup>C-NMR değerleri

| Bileşik                                       |                           |                  |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                               | <b>207</b>                                                                                                   | <b>208</b>                                                                                            |
| <sup>13</sup> C-NMR (ppm, CDCl <sub>3</sub> ) | 177.0, 174.3, 146.1,<br>134.7, 134.1, 132.5,<br>131.8, 131.6, 131.2,<br>130.3, 130.0, 129.7,<br>128.1, 124.3 | 180.7, 177.4, 141.0,<br>139.1, 135.2, 135.0,<br>131.6, 131.0, 130.8,<br>128.0, 127.9, 127.5,<br>126.7 |



Şekil 4. 34. 2,9,10-Tribromoantrasen-1,4-dion'un (207)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



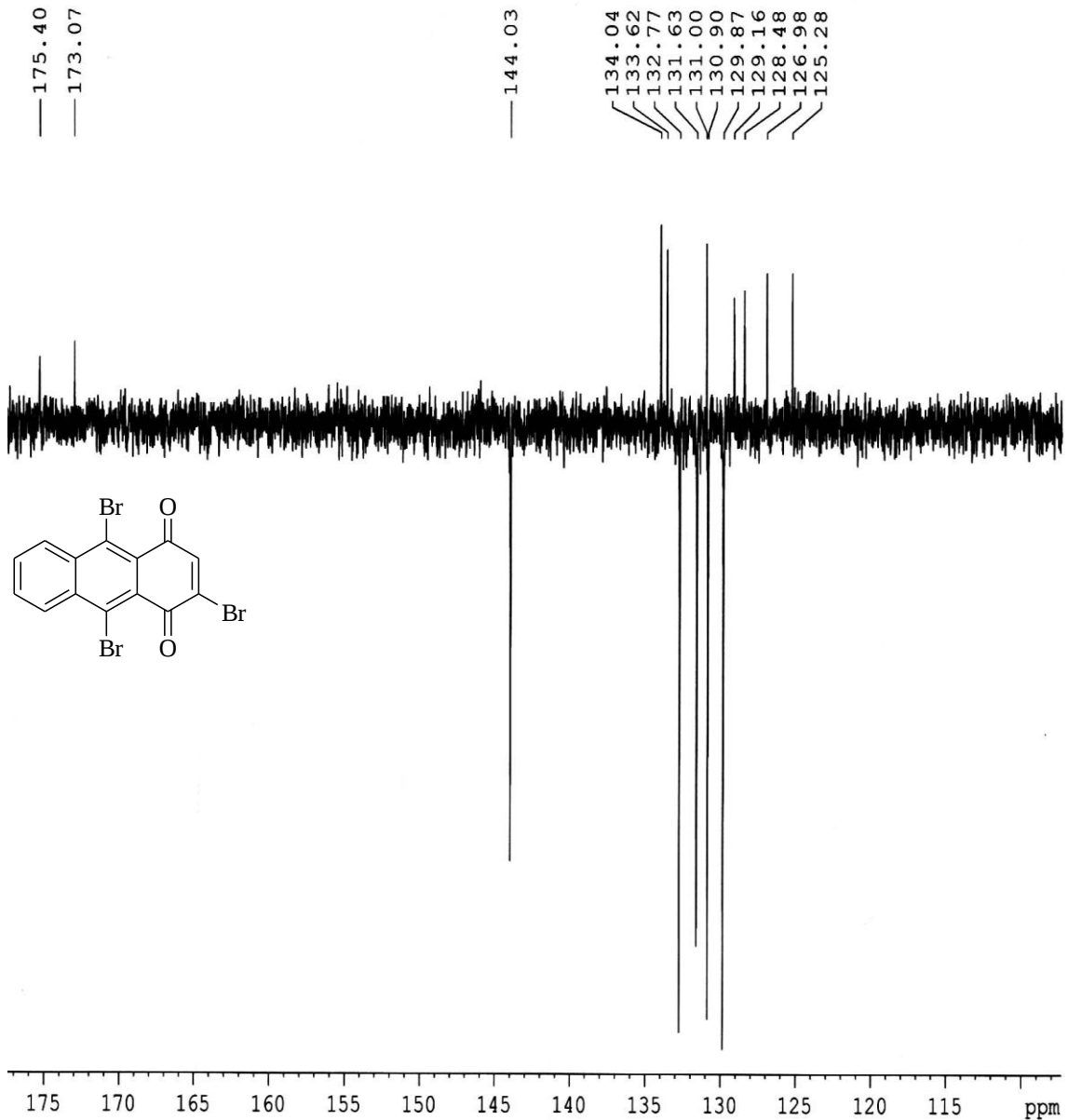
Şekil 4. 35. **208** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

#### APT Spektrumları

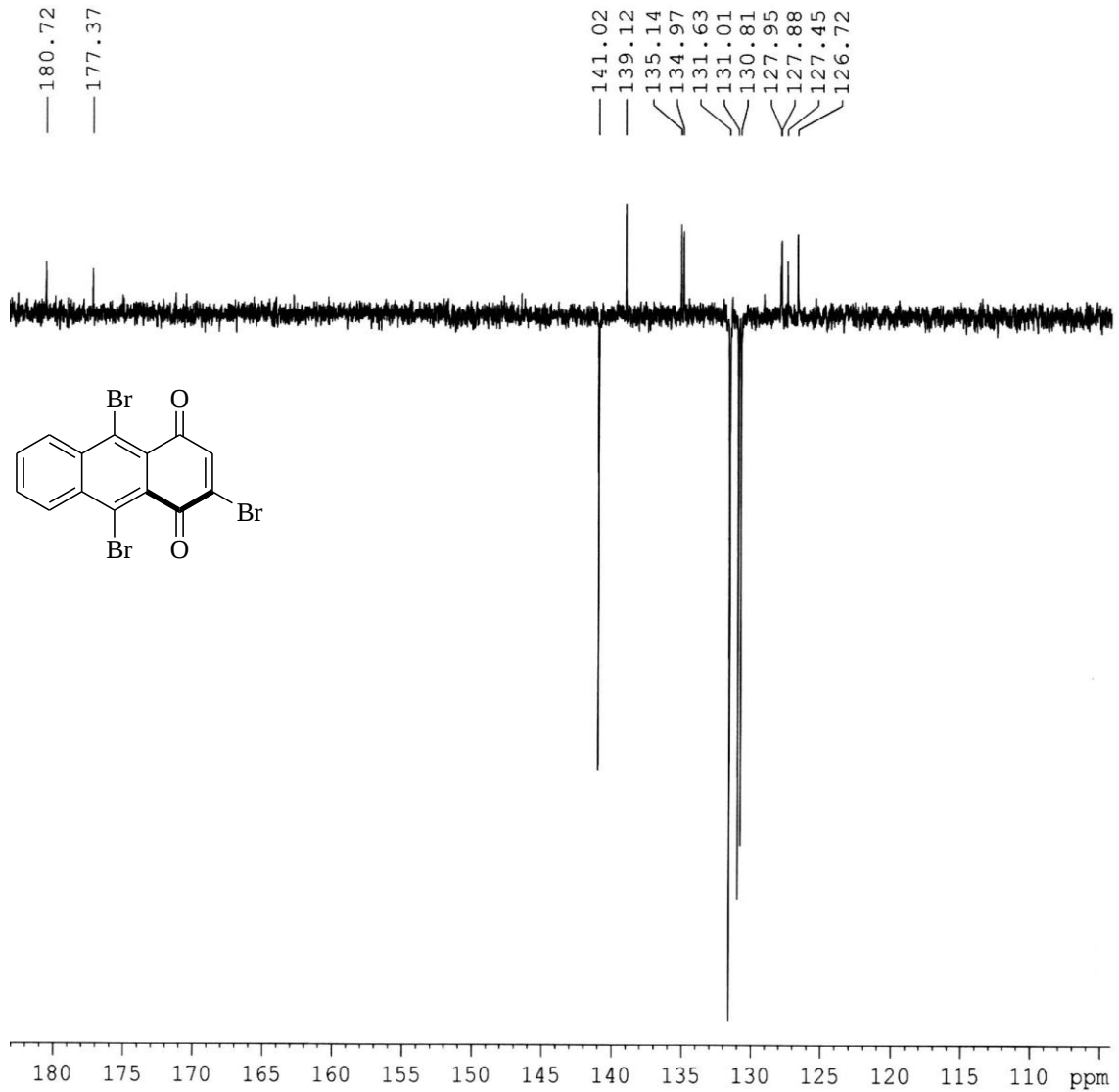
Bir bileşiğin APT spektrumunun alınması ile molekülde bulunan metil-terciyer ile metilen-kvaterner karbon atomları arasında bir ayırım yapılabilmektedir. APT spektrumunda pozitif sinyaller metilen ve kvaterner protonlarına, negatif sinyaller ise metil ve terciyer protonlarına aittir.

Söz konusu bileşiklerin yapılarını kesin belirlemek için  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri yeterli olmamıştır. Bileşiklere ait kuvaterner ve tersiyer karbon atomları sayılarının belirlenmesi için bileşiklerin APT spektrumları alındı.

Her iki bileşiğin APT spektrumuna (Şekil 4.36 ve Şekil 4.37) bakıldığında karbonil karbonları ile birlikte toplam 9 adet kuvaterner karbon atomu ve 5 adet tersiyer karbon atomu bulunduğu görüldü. Bu sonuç önerilen yapıları desteklemektedir.



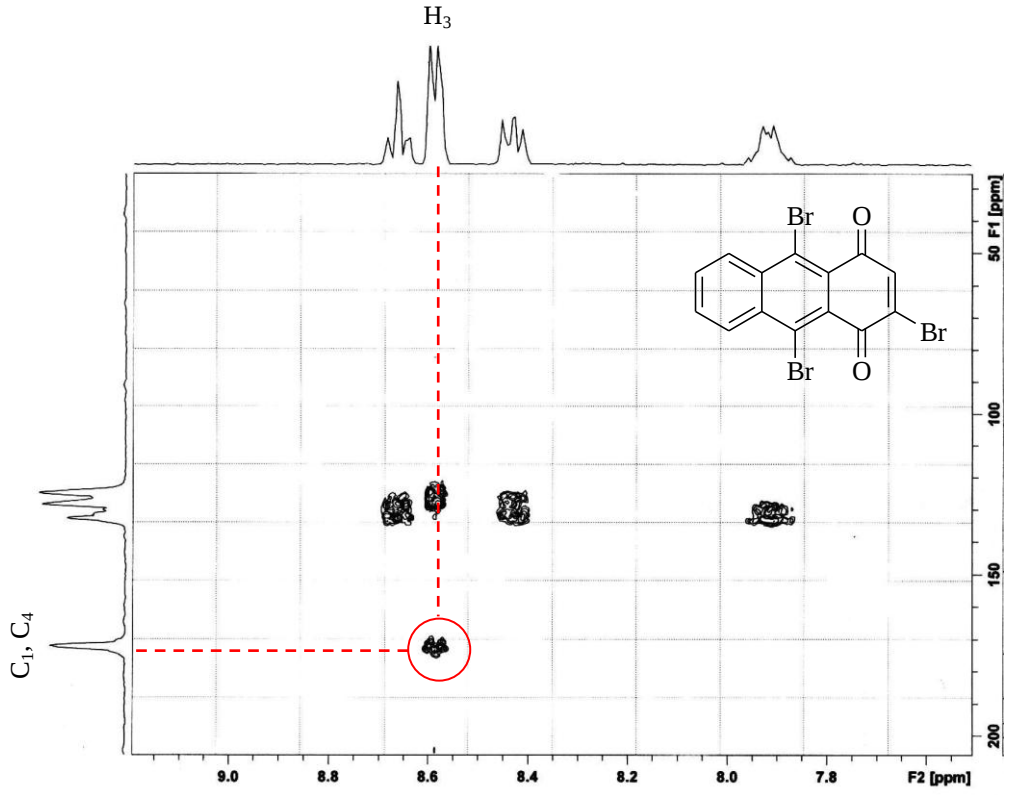
Şekil 4. 36. 2,9,10-Tribromoantrasen-1,4-dion'un (207) APT spektrumu (100 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ )



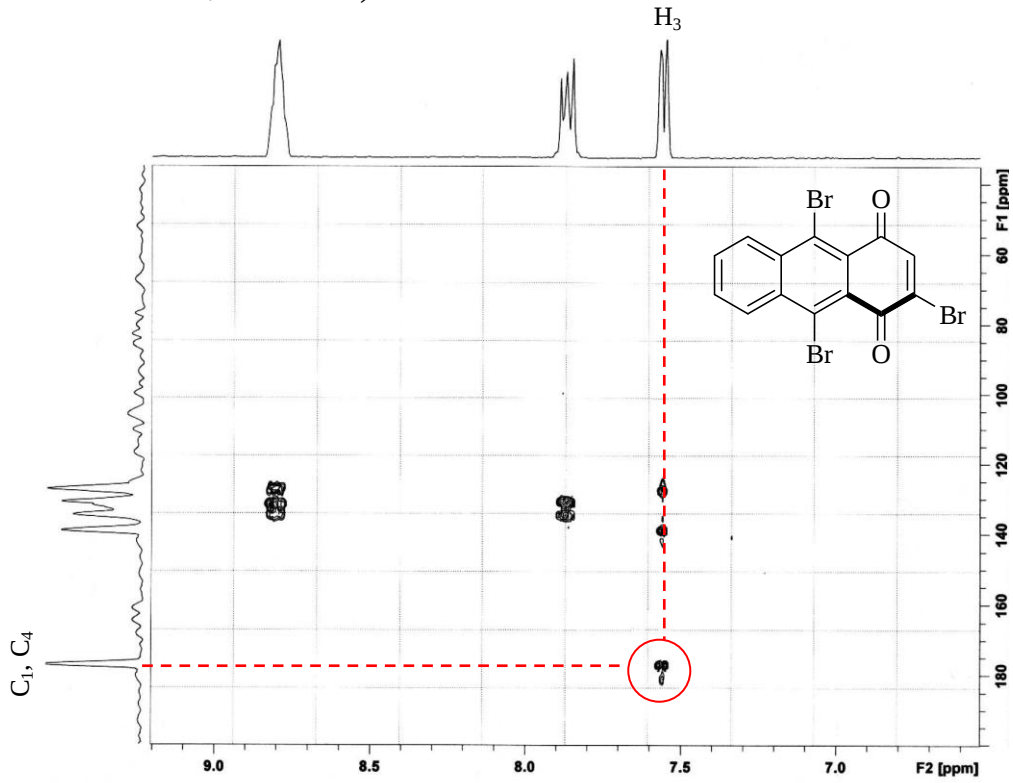
Şekil 4. 37. **208** Bileşiğinin APT spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

#### HMBC Spektrumları

HMBC Spektrumlarına bakılarak iki ve üç bağ üzerinden meydana gelen karbon-proton etkileşimleri belirlenebilir. Bu spektrumda bir bağ üzerinden meydana gelen etkileşimler elimine edilmektedir. Önerilen yapılara ait olefinik protonların 2 ve 3 bağ üzerinden komşu olduğu karbonil karbon atomları ile etkileşmesi beklenir. Bu amaçla bileşiklerin HMBC spektrumları alındı. Her iki bileşiğin de HMBC spektrumlarına (Şekil 4.38 ve Şekil 4.39) bakıldığında karbonil karbonları ile  $\text{H}_3$  protonu arasındaki etkileşme açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4. 38. 2,9,10-Tribromoantrasen-1,4-dion'un (207) HMBC spektrumu (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)



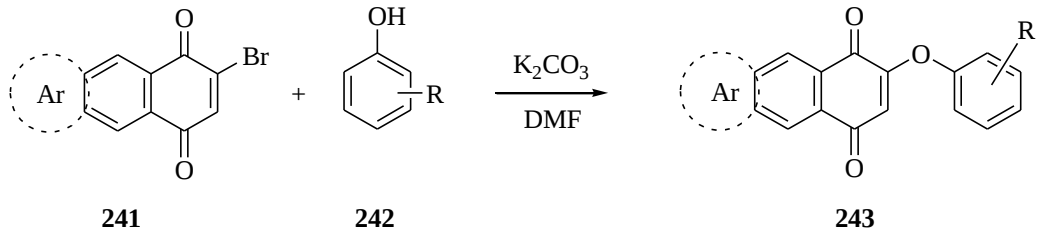
Şekil 4. 39. 208 Bileşiğinin HMBC spektrumu (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Sonuç olarak bu bilgiler ışığında, spektroskopik sonuçlar bileşiklerin açık formüllerinin aynı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte başlangıç maddelerinin farklı olması sebebiyle farklılığın tercih edilen konformasyondan kaynaklandığını düşündürmektedir. Bu öngörümüz X-ray analizi ile ispatlanabilir. Fakat şimdiye kadar gerçekleştirilen uygun kristal eldesi çabaları sonuç vermemiştir.

İki yapı arasındaki bu durum başlangıç maddelerinin yapılarının farklı olması sebebiyle reaksiyon mekanizmalarının farklılığıyla yani reaktiflerin moleküllere hangi yönden yaklaştığıyla ilgili olabilir. **205** Bileşiğinin PCC ile reaksiyonu neticesinde molekülde iki hidroksit grubu karbonil gruplarına yükseltgenirken bir de çift bağ oluşmaktadır. **207** Bileşiğinde ise başlangıç maddesinde çift bağ oluşmuş durumdadır ve hidroksit grupları karbonil gruplarına yükseltgenir. **208** Bileşiğinin oluşumunda muhtemelen önce karbonil grupları oluşacak daha sonra çift bağ oluşumu meydana gelecektir. Dolayısıyla reaksiyon mekanizması oluşan ürünlerin yapısında etkili olacaktır.

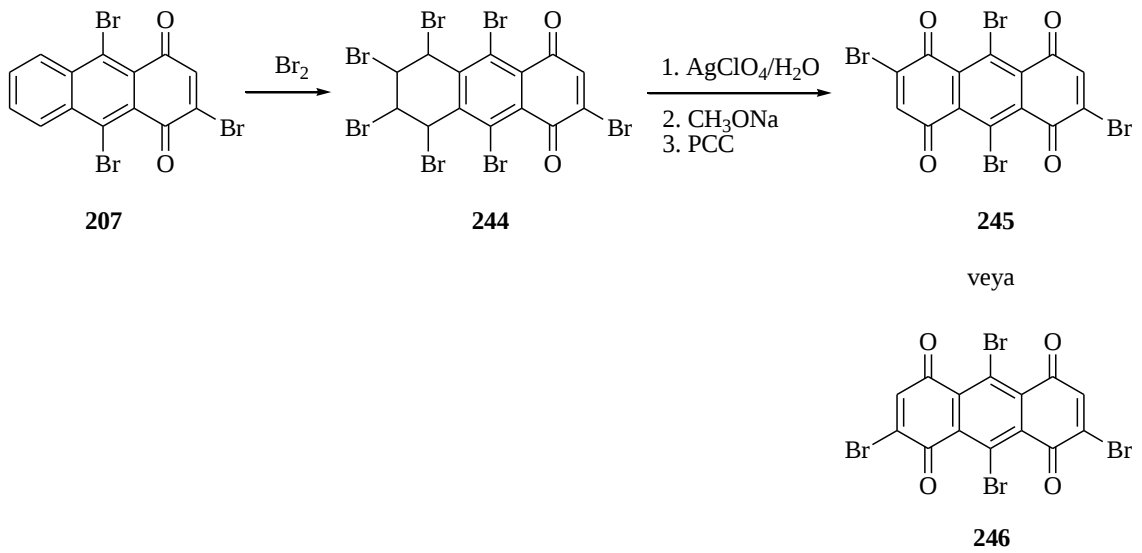
Tümörlü-hücre-büyüme inhibitörleri, optoelektronik boyalar ve organik iletkenler olarak birçok 1,4-antrakinon türevleri mevcuttur. Bu tip antrakinonlar ayrıca daunomycin ve adriamycin gibi geniş spektrumlu antikanser ilaçları için temel yapı olarak kabul edilirler. Bu nedenlerle, biyoaktif 1,4-antrakinonlara olan ilgi oldukça artmıştır (Mal ve Ray, 2008).

1,4-Kinon yapılarında  $C_2$  karbon atomuna bağlı olan brom atomu son derece reaktiftir. Bolognosi ve arkadaşları bu konumdaki brom atomunun yüksek reaktivitesinden yararlanarak 2-fenoksi-1,4-naftakinon ve 2-fenoksi-1,4-antrakinon türevlerinin tasarımı ve sentezi gerçekleştirilmiştir (Bolognosi ve ark., 2008) (Şema 4.42). Sentezlenen bu bileşiklerin anti-leishmanial (leishmanial-bir tür sıtma) ve anti-trypanosomal (trypanosomal-ölüme kadar götürebilen bir tür tek hücreli organizma) aktivite gösterdikleri belirlenmiştir.



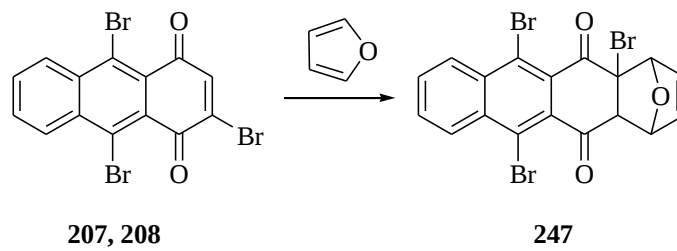
Şema 4.42. 2-Fenoksi-1,4-naftakinon ve 2-fenoksi-1,4-antrakinon türevlerinin sentezi

Diğer taraftan aşağıdaki şemada gösterildiği gibi diantrakinon bileşikleri de elde edilebilir (Şema 4.43).



Şema 4.43

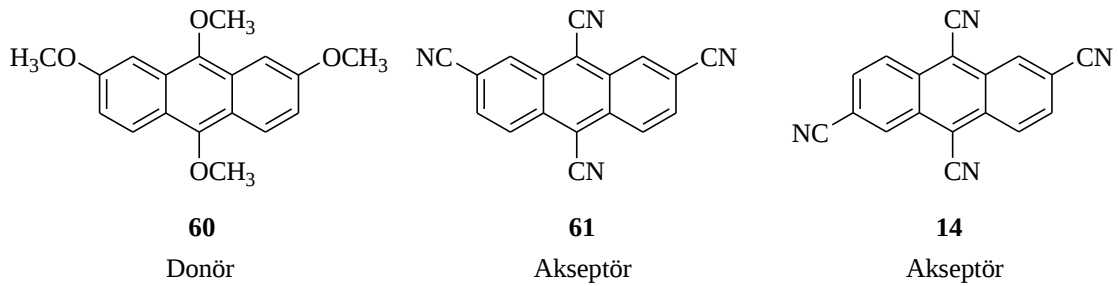
Ayrıca **207 ve 208** bileşikleri birer dienofildir. Bu bileşiklerin dienlerle Diels-Alder reaksiyonu ile daha büyük aromatik yapılar için çıkış bileşiği oluşturabilir (Şema 4.44).



Şema 4.44

#### 4.4. Antrasenbromürlerin Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyonları

Antrasen'in (1) her üç halkasında metoksi gruplarının bağlandığı simetrik türevler organik metal yapılar için aday donör yapılardır. Nitril gruplarının bağlandığı simetrik türevler ise akseptör yapılardır. 2,6,9,10-Tetrasiyanoantrasen'in (14) (Şema 4.45) organik fotoiletken olarak kullanışlı olduğu görülmüş ve patenti alınmıştır (Mattes and Farid, 1982). Tetrasiyanoür 14, reaksiyonlarda sensitizer olarak kullanılmaktadır (Mattes ve Farid, 1980). Benzer donör ve akseptör yapılar, elektronikte önemli sistemler oluşturmaktadır (Şema 4.45).



Şema 4.45

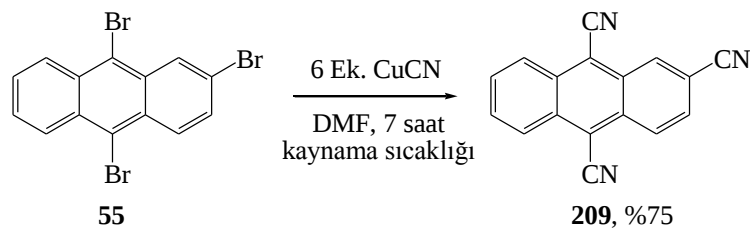
##### 4.4.1. 2,9,10-Trisiyanoantrasen'in (209) Hazırlanması

Trisiyanoür'ün 209 sentezinde literatürde belirtilen yöntem kullanıldı (Friedman ve Shechter, 1961). Bu yöntem özellikle reaksiyon neticesinde oluşan siyanoantrasen bileşiğinin Cu metali ile oluşturduğu kompleksin parçalanmasında ve dolayısıyla ürünün saflaştırılması aşamasında oldukça etkili bir yöntemdir. Aromatik nitrillerin saflaştırılmasında bileşiklerin son derece polar olmaları da problem teşkil etmektedir. Ekstraksiyonda, sıcak polar çözücüler kullanılmalıdır. Kolon kromatografisi işleminde  $R_f$  değerlerinin çok düşük olmaları sebebiyle kromatografik ayırmada polar çözücü kullanılmalıdır. Oldukça yavaş yürümesi ayırma için uzun zaman ve fazla çözücü kullanılmasına yol açmaktadır.

Yapıya bağlanan her siyanür grubu halkayı elektronca fakirleştirdiğinden müteakip nitril bağlanmaları için yapıyı daha aktif hale getirecektir ve reaksiyonu hızlandıran bir etkide bulunacaktır. Bu yüzden nitril türevlerinin sentezinde reaksiyon süresinin ayarlanması, yer değiştirmenin kaç brom atomuyla meydana geleceğine bağlı olarak dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Sürenin kısa tutulması durumunda bileşikte tüm brom atomlarının aynı anda siyanür gruplarıyla yer değiştirmesi mümkün olmayacak ve ürün karışımları elde edilecektir. Sürenin gereğinden fazla tutulması ise polimerleşmeye neden olabilmektedir. Görüldüğü gibi polibromürlerin nitrillere dönüştürülmesi hayli dikkat gerektirmektedir.

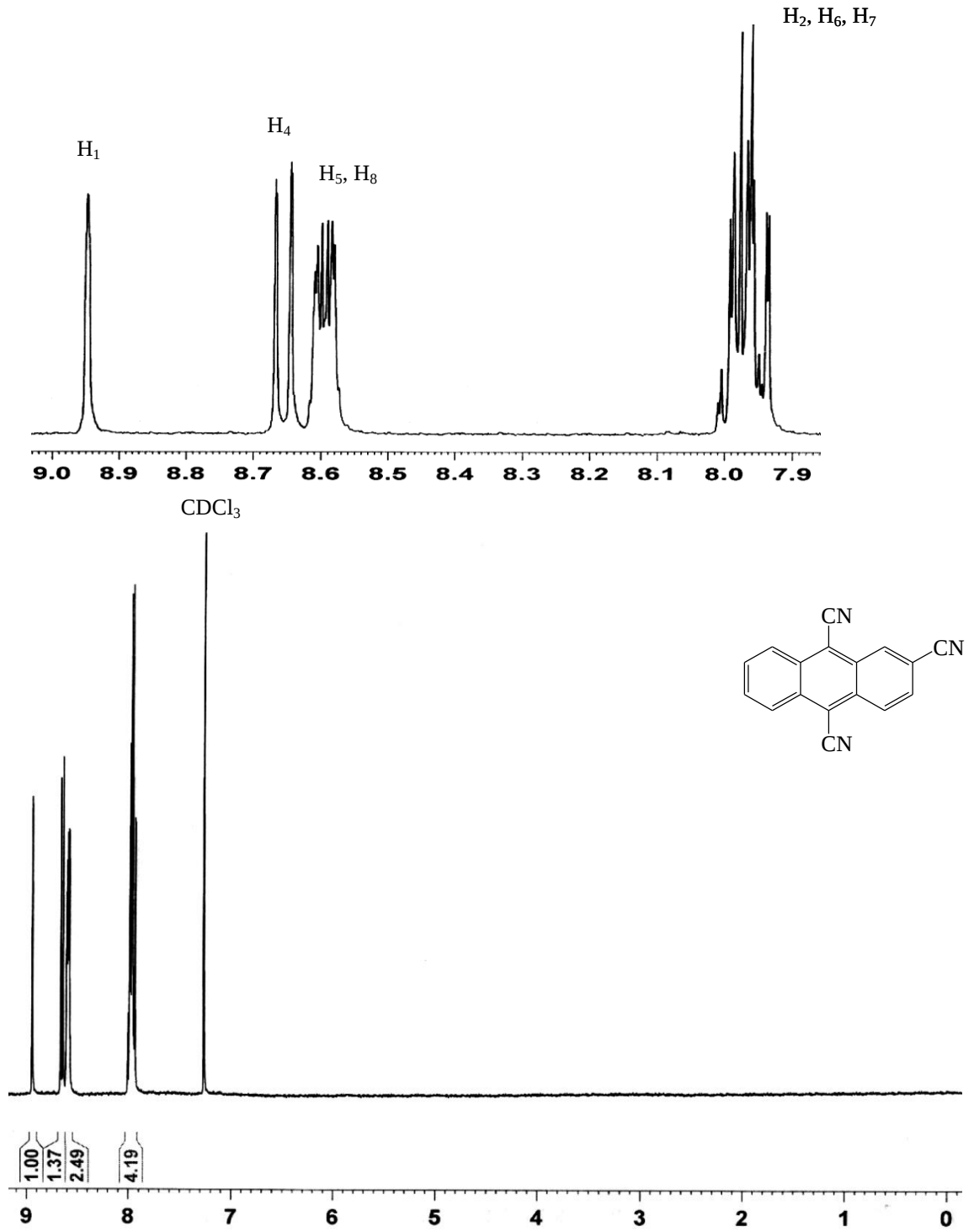
Tribromür **55** DMF'nin kaynama sıcaklığında (150 °C) 3.5 ekivalent CuCN ile 4 saat süreyle etkileştirildi. Reaksiyon sonucunda ürün karışımı elde edildi. Gerekli saflaştırma işlemleri (kompleksün parçalanması, ekstraksiyon, kolon kromatografisi ve kristallendirme) yapıldıktan sonra ana ürün olan trisiyanür **209** bileşiği %42 verimle saf olarak elde edildi.

Trisiyanür **209** bileşiğinin verimini artırmak ve tek ürün halinde eldesini sağlamak amacıyla reaksiyon şartlar değiştirilerek tekrarlandı. Tribromür **55** 6 ekivalent CuCN ile 7 saat süreyle muamelesi sonucunda ise tek ürün halinde %75 verimle trisiyanür **209** elde edildi (Şema 4.46).



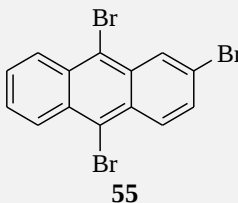
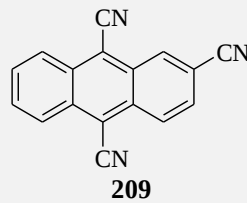
Şema 4.46. Trisiyanür **209** sentezi

Trisiyanoantrasen'in **209** <sup>1</sup>H-NMR spektrumu, çıkış bileşiği olan tribromür **55** ile son derece benzerlik göstermektedir. Nitril grupları çok polar ve elektron çekici gruplar olduklarından halkanın elektron yoğunluğunu azaltırlar. Dolayısıyla kimyasal kayma değerleri daha aşağı alana doğru bir kayma göstermiştir (Tablo 4.11).

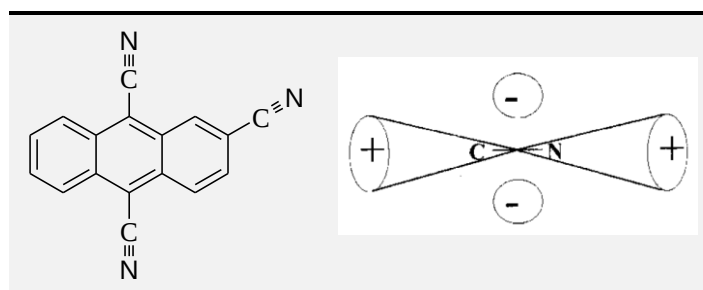


Şekil 4. 40. 2,9,10-Trisiyanoantrasen'in (209)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

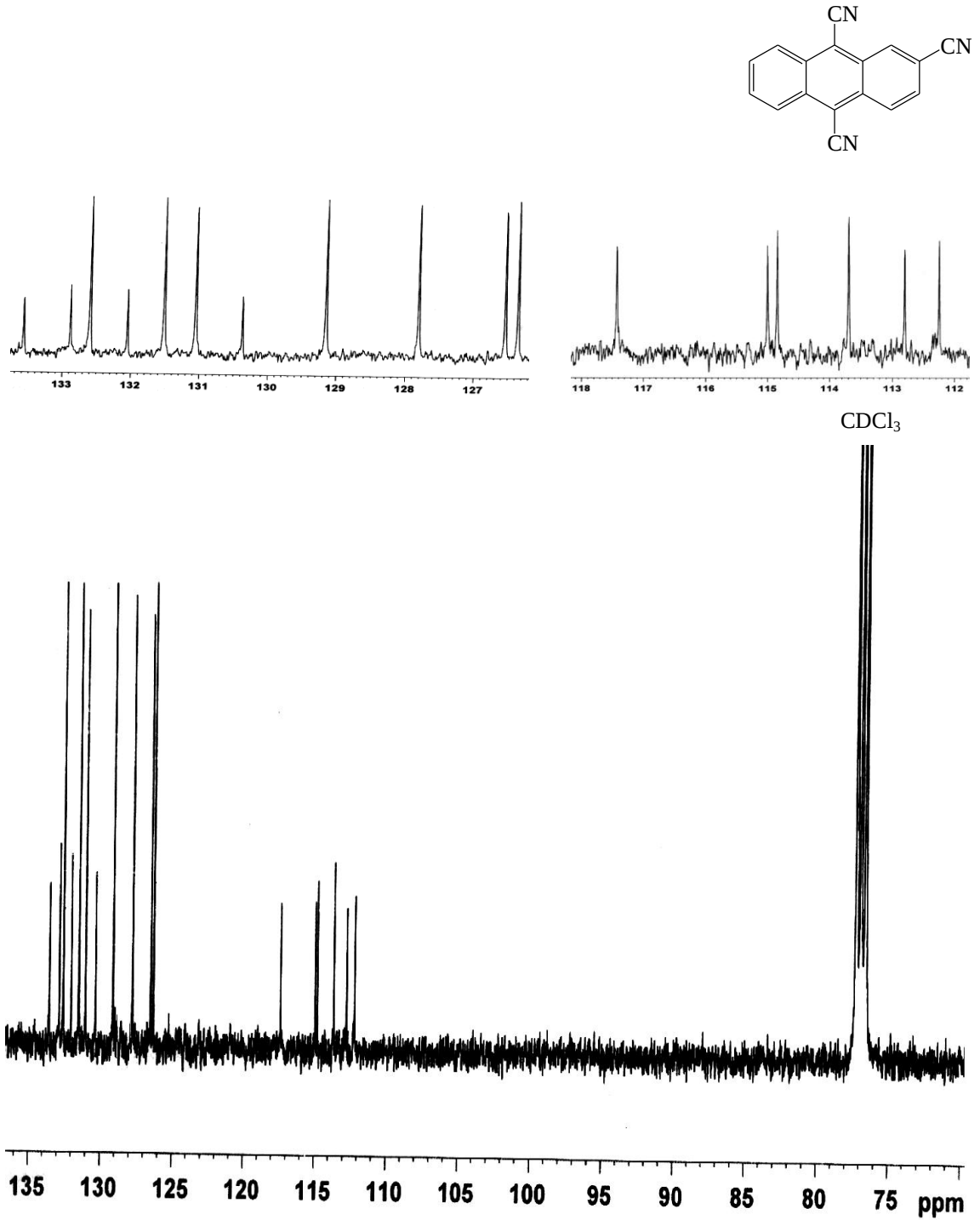
Tablo 4. 11. 2,9,10-Tribromantrasen (55) ve 2,9,10-trisiyanoantrasen (209) bileşiklerinin NMR değerleri

| Molekül                   | <br>55                                                                                               | <br>209                                                                                             |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <sup>1</sup> H-NMR (ppm)  | 8.77 (s, 1H, H <sub>1</sub> )<br>8.44 (d, 1H, H <sub>4</sub> )<br>8.55 (m, 2H, H <sub>5</sub> ve H <sub>8</sub> )<br>7.64 (m, 3H, H <sub>3</sub> , H <sub>6</sub> ve H <sub>7</sub> ) | 8.95 (d, 1H, H <sub>1</sub> )<br>8.65 (d, 1H, H <sub>4</sub> )<br>8.59 (dd, 2H, H <sub>5</sub> ve H <sub>8</sub> )<br>7.96 (m, 3H, H <sub>3</sub> , H <sub>7</sub> ve H <sub>6</sub> ) |
| <sup>13</sup> C-NMR (ppm) | 126.9, 126.8, 126.5, 126.2, 125.4, 125.3<br>124.7, 123.7, 123.6, 123.4, 123.1, 119.1<br>117.7, 117.4                                                                                  | 133.6, 132.9, 132.6, 132.1, 131.5, 131.1<br>130.4, 129.2, 127.8, 126.5, 126.4, 117.4<br>115.0, 114.9, 113.7, 112.8, 112.3                                                              |
| Etkileşme Sabiti (Hz)     | $J_{34} = 9.2$                                                                                                                                                                        | $J_{13} = 0.4$<br>$J_{34} = 9.4$                                                                                                                                                       |

17 Rezonans sinyaline sahip bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda  $\delta$  110-120 aralığında altı rezonans sinyali görülmektedir. Bu sinyaller nitril karbonları ile nitril gruplarının bağlandığı C<sub>2</sub>, C<sub>9</sub> ve C<sub>10</sub> karbonlarının rezonans sinyalleri olup diğerlerinden ayrı bir bölgede rezonans olmuşlardır. Siyano grupları çok polar olmalarının yanı sıra aynı zamanda anizotropiktir. Manyetik anizotropisi C $\equiv$ C bağının anizotropisi gibidir (Şema 4.47). Dolayısıyla nitril gruplarının bağlı olduğu karbon atomları perdeleme bölgesinde kalarak yukarı alana doğru bir kayma göstermiştir (Şekil 4.41).



Şema 4.47. Nitril grubunun manyetik anizotropisi



Şekil 4. 41. 2,9,10-Trisiyanoantrasen'in (209)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Ayrıca trisiyanoantrasen **209** bileşiğinin seyreltik çözeltisinin (toluen ve  $\text{CDCl}_3$ ) mavi ışık yayması (Şekil 4.42) sebebiyle bu bileşiğin floresans özellik gösterdiği anlaşılmaktadır. Etkili ve kararlı mavi ışık yayan antrasen türevleri, ışık yayan materyaller olarak renkli organik elektroluminesans aletlerin üretiminde kullanılabilir.



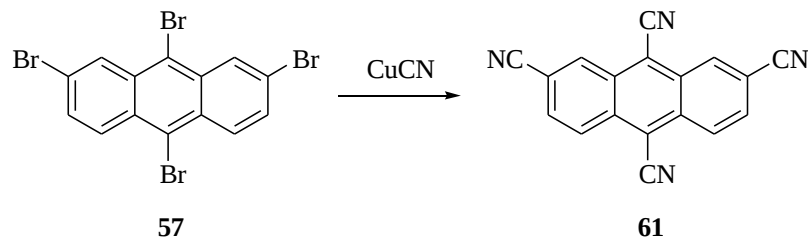
Şekil 4. 42. Trisiyanoantrasen'in **209** seyreltik çözeltisinin a) UV ışığında, b) gün ışığında görünümü

Antrasenlerin siyano türevlerinin fotokimyasal reaksiyonları üzerine pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu bileşikler mükemmel elektron-akseptör özelliklere sahip olduklarından fotoindüklenmiş elektron transfer çalışmalarında sensitizer olarak kullanılmaktadırlar (Olea et al., 2002).

Ayrıca aromatik nitriller, farmasotikler, zirai kimyasallar (herbisitler, pestisitler), pigmentler ve boyaları içeren pek çok ticari bileşiğin çıkış bileşikleridir (O'Neil, 2001). Aynı zamanda nitriller benzoik asitler/esterler, amidinler, amitler, imidoesterler, benзамidinler, aminler, heterosiklik bileşikler ve aldehitler gibi çok sayıda bileşiğe dönüşüm sağlamaları sebebiyle çok yararlı bileşiklerdir (Rappoport, 1970).

#### 4.4.2. 2,7,9,10-Tetrasiyanoantrasen'in (61) Hazırlanması

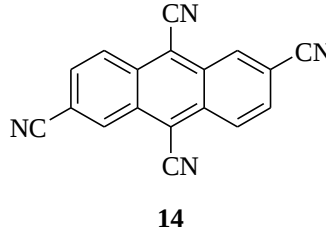
Tetrasiyanür **61** elde etmek için tetrabromür **57** CuCN ile 1 gün boyunca etkileştirildi. Reaksiyon İTK ile takip edildi. Bu sürenin sonunda tetrasiyanür **61** bileşiği elde edildi.



Şema 4.48. Tetrasiyanür **61** sentezi

Bu bileşik için deney ayrıntıları ve elde edilen spektroskopik veriler patent için hazırlandığından bu çalışmada yer almamaktadır.

Tetrasiyanoantrasen'in **14**, Grandmougin (1921) tarafından 2,6,9,10-tetrabromantrasen'den (**56**) N,N-dimetilasetamidin kaynama sıcaklığında 10 eşdeğer mol CuCN ile birkaç saat kaynatılarak elde edildiği rapor edilmektedir. Bu yöntemde, bakır kompleksinin ürünün birkaç saat hidrojen sülfür ile muamele edilerek parçalanması sağlanmakta ve oluşan renkli katı süzülerek toplanmakta ve sıvı kısım birkaç kez kaynar toluenle ekstrakte edilmektedir. Çözücüsü uzaklaştırılan madde birkaç kez nitrometanda kristallendirilerek saflaştırılmaktadır (%50, e.n. > 345 °C). 2,6,9,10-Tetrasiyanoantrasen **14** bileşiği Mattes ve Farid (1980) tarafından ilk olarak sensitizer olarak fenilasetilenin elektron transfer reaksiyonlarında kullanılmıştır.



Şema 4.49. 2,6,9,10-Tetrasiyanoantrasen **14** bileşiğinin yapısı

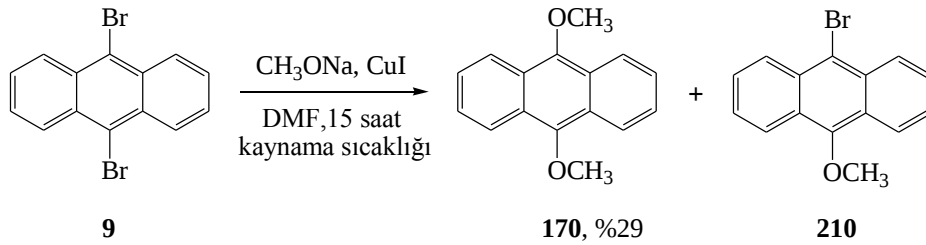
#### 4.5. Tamamlanamayan Çalışmalar

##### 4.5.1. 9,10-Dimetoksiantrasen'in (170) Hazırlanması

9,10-Dibromantrasen'in (**9**) birçok nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu yapılmıştır. Ancak literatürde bakır destekli metoksillemenin yapılmadığı görülmektedir. Aynı reaksiyon metodu her bileşik türü için farklı reaksiyon şartları gerektirebilmektedir. Tetrabromür'ün **57** metoksi türevine dönüştürme şartlarını belirlemek için eldesi oldukça kolay olan 9,10-dibromantrasen (**9**) ile başlandı. Çünkü özellikle metoksi eldesi deneylerinde reaksiyonun tamamlanmasında sürenin ayarlanması önem arz etmektedir. Yapıya bağlanan her metoksit grubu elektron verici özelliğinden dolayı reaktiviteyi

düşürmektedir. Bu da sürenin uzaması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla karışım yerine tam dönüşüm için reaksiyonun iyi kontrolü gerekmektedir. Diğer taraftan, merkez halkada yer alan 9,10-konumlarındaki bromlarla çevre halkalarda bağlı brom atomlarının nükleofilik yer değiştirme reaktivitelerinin aynı olmadığı da dikkate alınmalıdır.

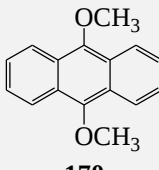
9,10-Dibromantrasen'in (**9**) bakır destekli sodyum metoksit ile muamelesinde tek basamakta 9,10-dimetoksiantrasen (**170**) bileşiği %29 verimle elde edilmiştir (Şema 4.50).

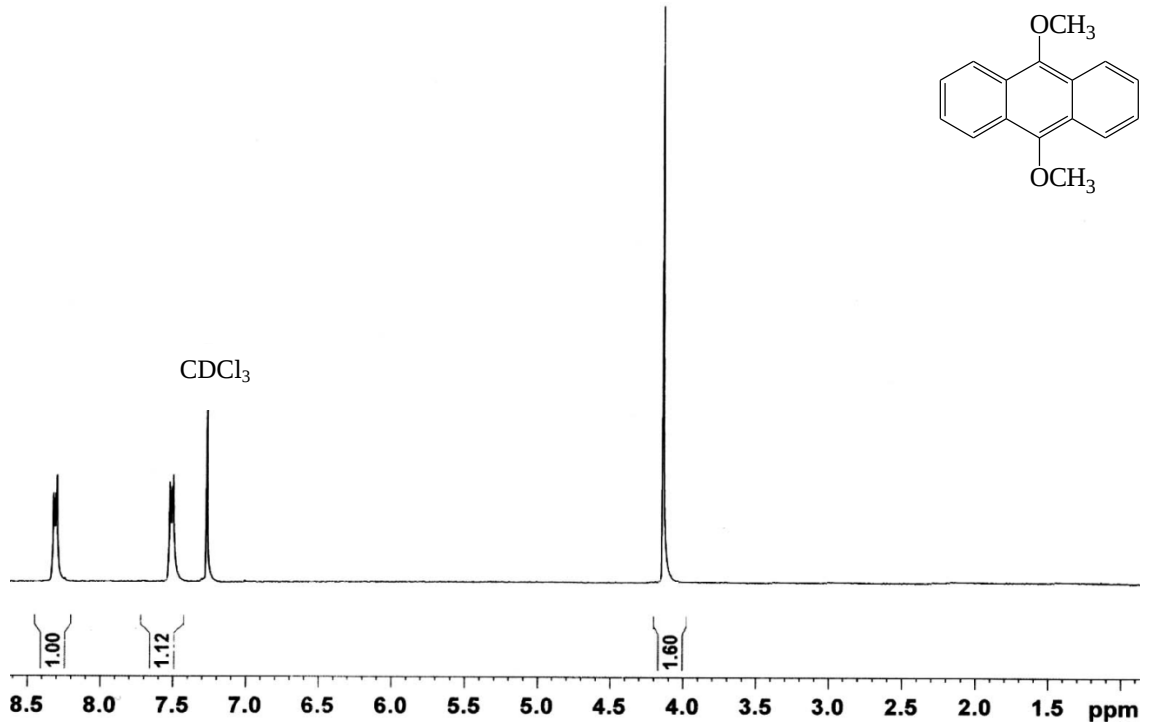


Şema 4.50. Dibromür'ün **9** CH<sub>3</sub>ONa ile bakır destekli reaksiyonu

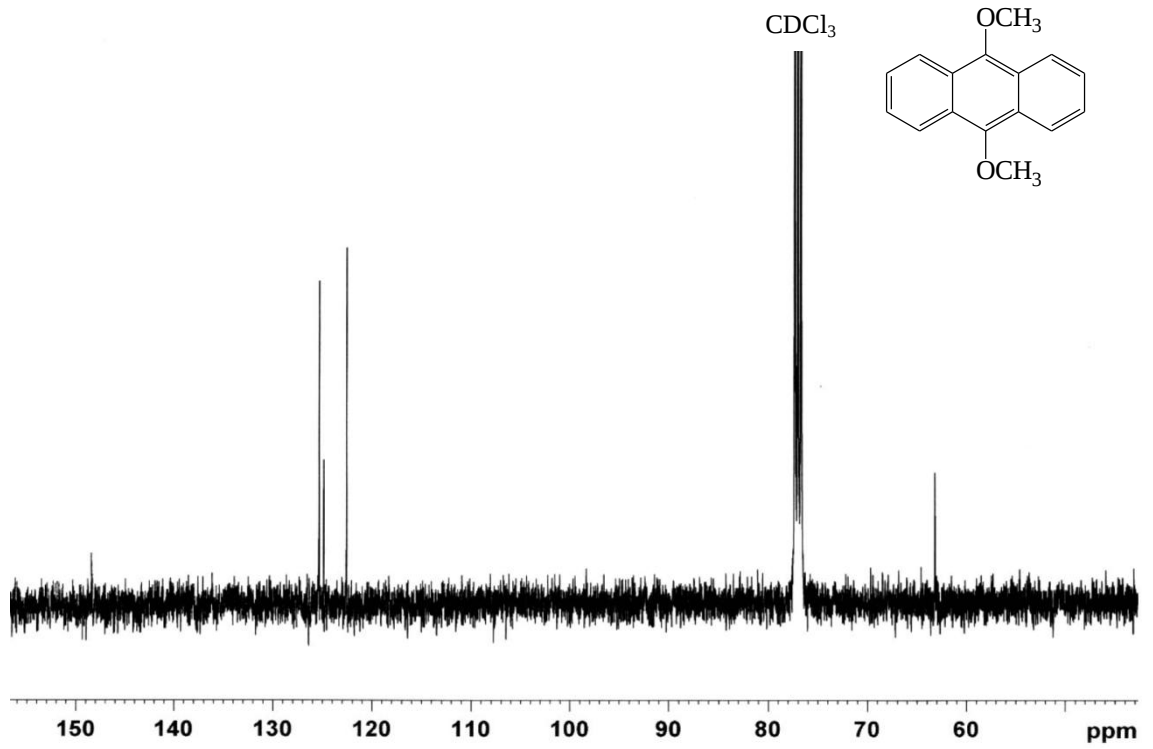
9,10-Dimetoksiantrasen (**170**) bileşiği için elde edilen erime noktası ve spektroskopik değerlerin tümü literatür değerleriyle uygunluk göstermektedir (Tablo 4.12).

Tablo 4. 12. 9,10-Dimetoksiantrasen'in (**170**) erime noktası ve spektroskopik değerleri

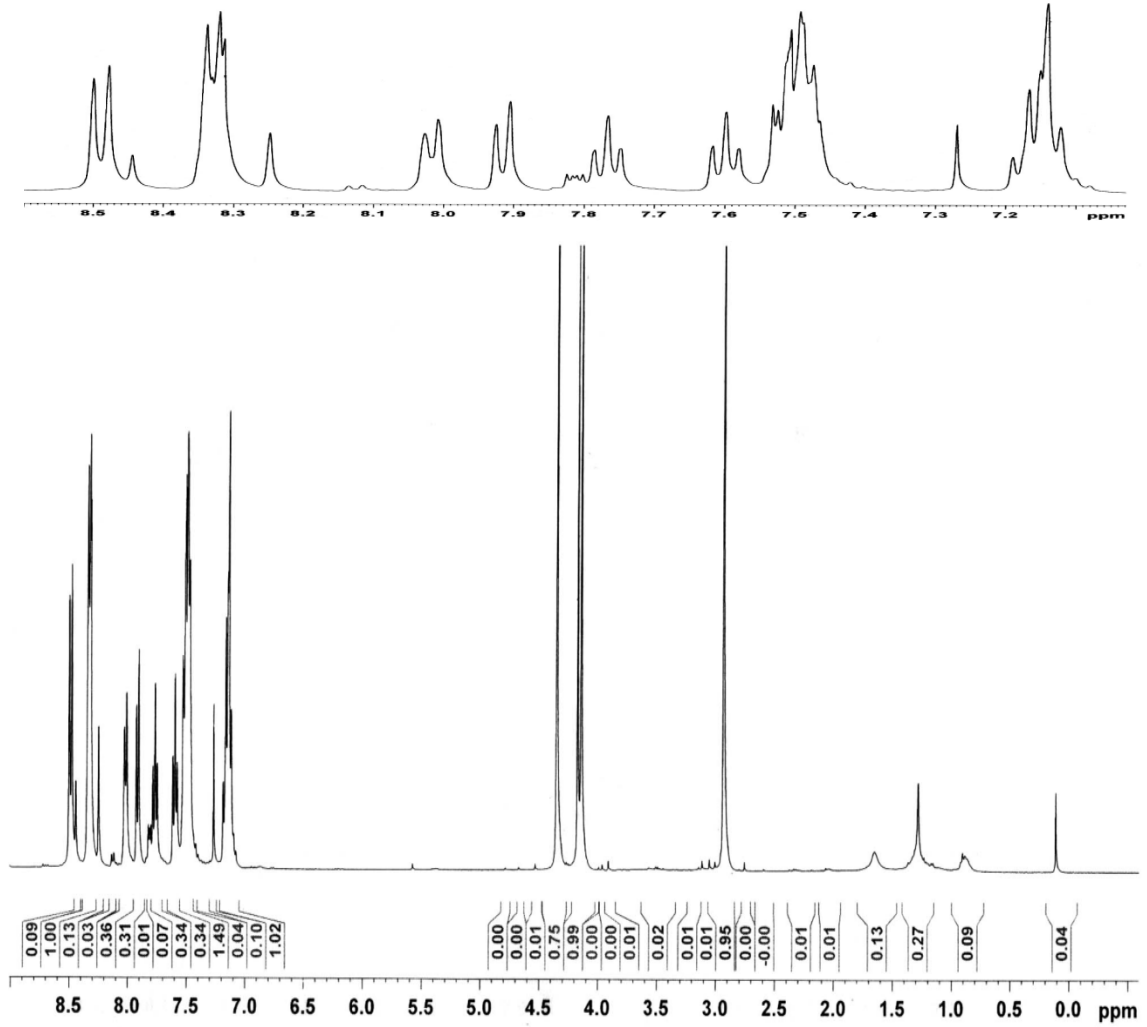
| <br><b>170</b> | Literatür Değerleri                          |                    |                                                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------|
|                                                                                                   | Bulunan Değerler                             | Meek ve ark., 1963 | Jang ve ark., 2007                                     |
| <b>Erime Noktası (°C)</b>                                                                         | 201-202                                      | 198-199            | 196.5-196.6                                            |
| <b><sup>1</sup>H-NMR (ppm)</b>                                                                    | 4.14 (s, 6H)<br>7.51 (m, 4H)<br>8.31 (m, 4H) | ----               | 4.13 (s, 6H)<br>7.48-7.53 (m, 4H)<br>8.28-8.33 (m, 4H) |
| <b><sup>13</sup>C-NMR (ppm)</b>                                                                   | 63.2<br>122.6<br>124.9<br>125.3<br>148.2     | ----               | 63.2<br>122.5<br>124.8<br>125.3<br>148.4               |
| <b>Kütle</b>                                                                                      | 237 (M <sup>+</sup> -H)                      | ---                | 238.0994 (M <sup>+</sup> )                             |



Şekil 4. 43. 9,10-Dimetoksiantrasen'in (170) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

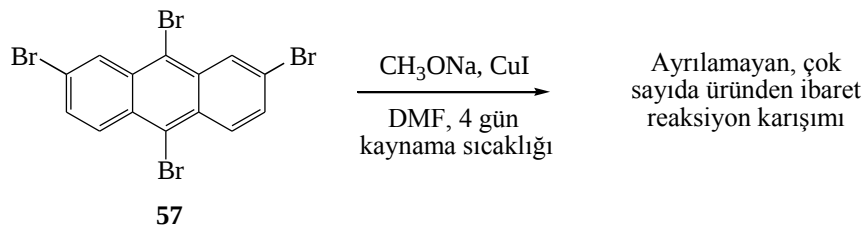


Şekil 4. 44. 9,10-Dimetoksiantrasen'in (170) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



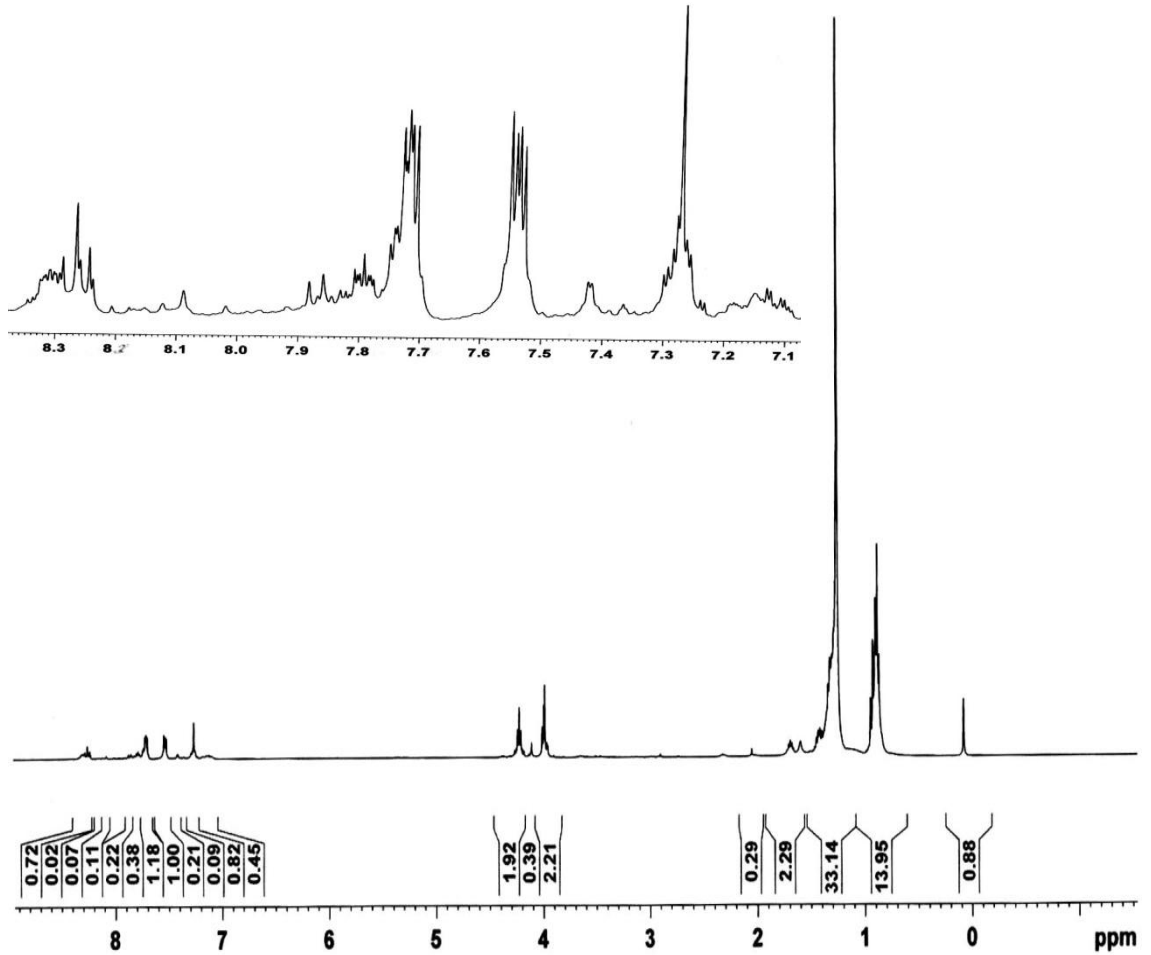
Şekil 4. 45. 9,10-Dimetoksiantrasen (**170**) eldesinde kristal ürün ayrıldıktan sonra geride kalan sıvı kısmın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

#### 4.5.2. 2,7,9,10-Tetrabromantrasen'in (**57**) Metoksit Türevinin Sentez Girişimi

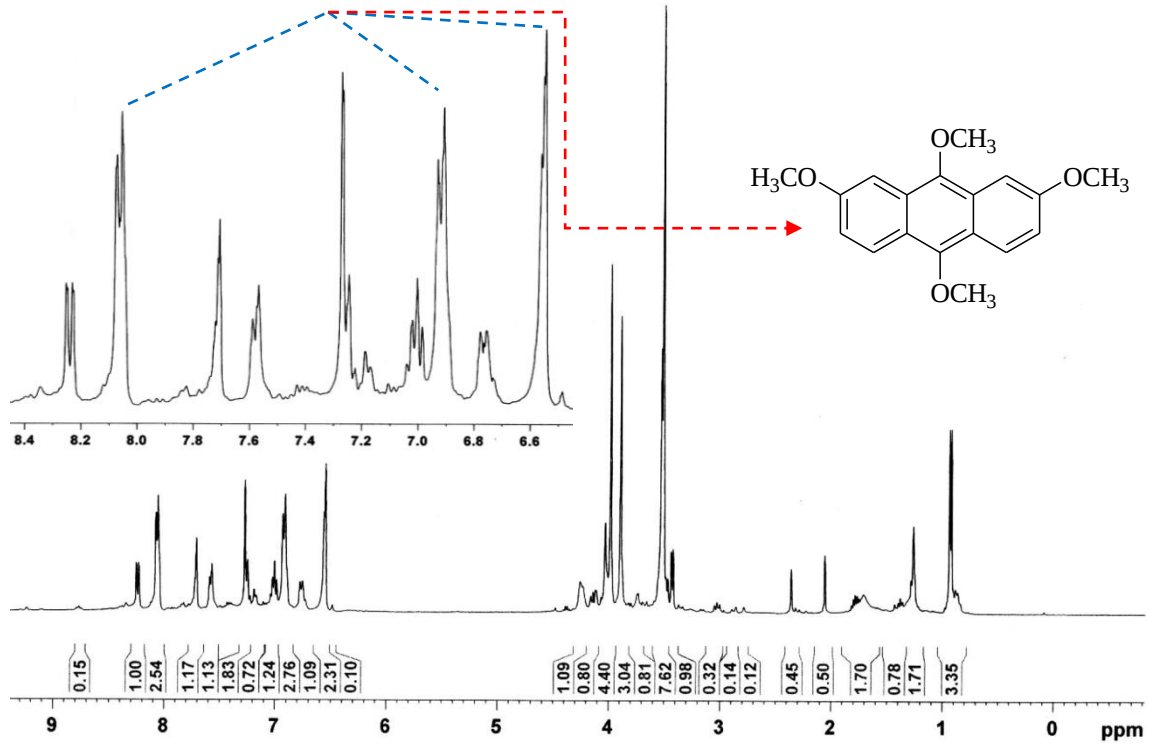


Şema 4.51. Tetrabromür'ün **57**  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile bakır destekli reaksiyonu

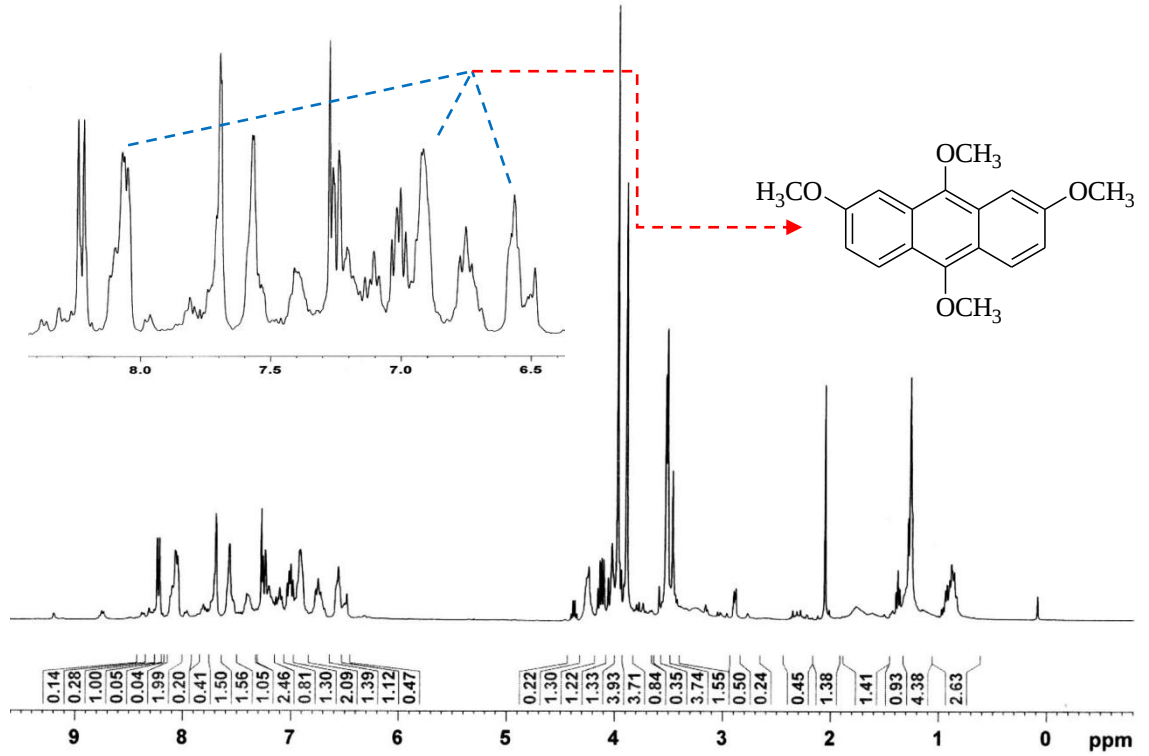
Tetrabromantrasen'in **57** metoksit türevine dönüştürülmesi amacıyla tetrabromantrasen **57**, kuru metanol içerisine sodyumun eklenmesiyle hazırlanan  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile  $\text{CuI}$  katalizörü eşliğinde etkileştirildi. Reaksiyon karışımı dört gün süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Gerekli saflaştırma işlemlerinin ardından elde edilen ham ürünün yapılan  $^1\text{H}$ -NMR incelemesi ürün karışımını gösterdi. Karışımda diğer ürünler yanında tetrametoksiantrasen **60** de bulunmaktadır. Oluşan ürünlerin  $R_f$  değerlerinin birbirlerine çok yakın olması sebebiyle tetrametoksiantrasen **60** bileşiğini saf olarak elde etme çabaları sonuç vermedi. Oluşan ürünler üç fraksiyonda toplandı. Elde edilen 2. ve 3. fraksiyonlarda tetrametoksiantrasen'in **60** varlığı tespit edildi (Şekil 4.47, Şekil 4.48).



Şekil 4. 46. Tetrabromür'ün **57**  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonundan elde edilen 1. fraksiyonun  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



Şekil 4. 47. Tetrabromür'ün 57  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonundan elde edilen 2. fraksiyonun  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



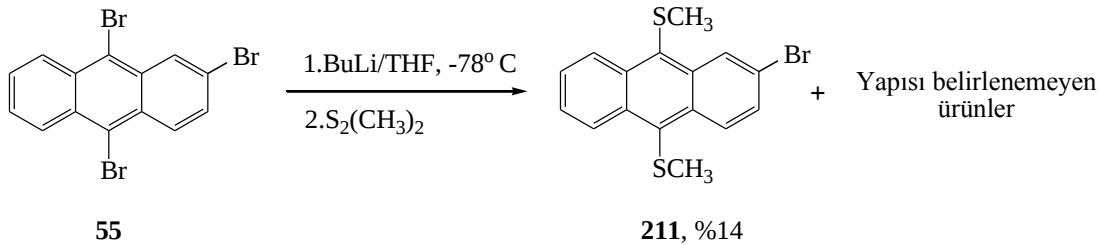
Şekil 4. 48. Tetrabromür'ün 57  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonundan elde edilen 3. fraksiyonun  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

#### 4.5.3. 2-Bromo-9,10-bis(metiltiyo)antrasen (211) Eldesi

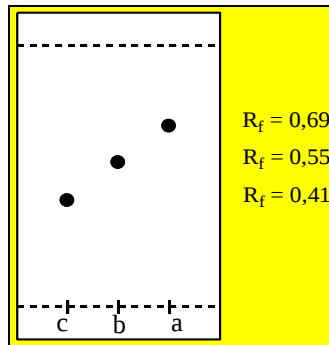
Aril bromürlerden, metal-halojen değişim reaksiyonları ve müteakip elektrofil ile muamele neticesinde farklı türevler elde edilebilir.

Metal-halojen değişim reaksiyonları pek çok değişkene bağlı olan, çok hassas reaksiyonlardır. Uygun organolityum reaktifi ve miktarının belirlenmesi, uygun sıcaklık ve çözücünün seçimi ve inert bir ortam gerekir. Optimum şartların belirlenmesi pek çok çalışmayı gerektirebilir.

Tribromür **55** bileşiğinin *n*-BuLi ile metal-halojen değişimi ve müteakip dimetildisülfür ile reaksiyonu incelendi. Reaksiyon bir ürün karışımı ile sonuçlandı. Elde edilen reaksiyon karışımından 2-bromo-9,10-bis(metiltiyo)antrasen (**211**) bileşiği saf olarak izole edildi (%14) (Şema 4.52). Kolon kromatografisi ile ayırma neticesinde elde edilen ve İTK incelemesinde tek nokta olarak gözlenen fraksiyonların <sup>1</sup>H-NMR incelemeleri bu fraksiyonların esasen karışımları ihtiva ettiğini göstermiştir. R<sub>f</sub> değerlerinin aynı olması sebebiyle bu fraksiyonları oluşturan maddeler saf olarak izole edilememiştir (Şekil 4.49).

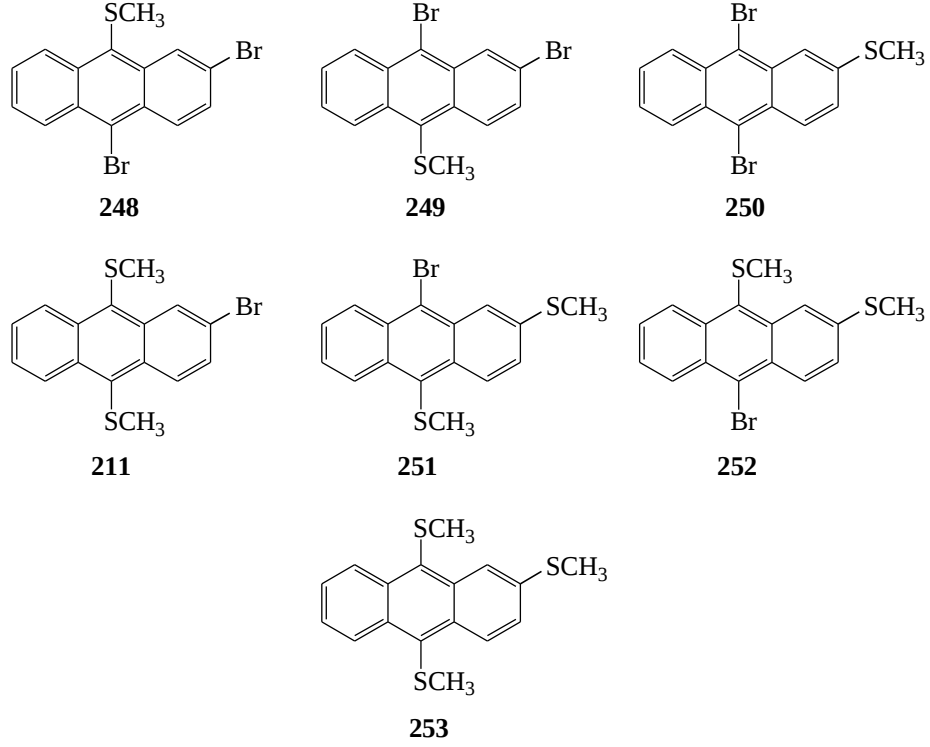


Şema 4.52. Tribromür'ün **55** *n*-BuLi ile metal-halojen değişimi ve müteakip dimetildisülfür ile reaksiyonu



Şekil 4. 49. İTK incelemesinde tek nokta (spot) olarak gözlenen fraksiyonlar: a) 4-8., b) 12-13. ve c) 20-28.

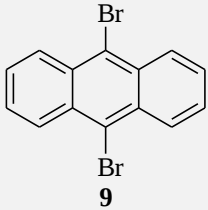
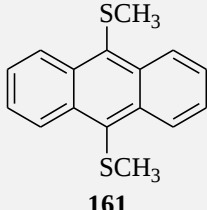
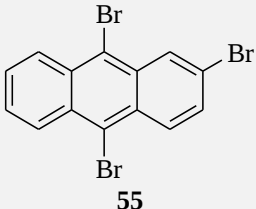
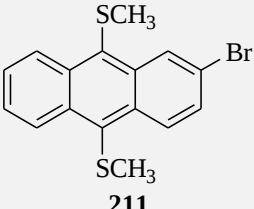
Reaksiyon neticesinde tribromür'de 55 bulunan üç brom atomunun tamamının Li ile yer değiştirmedeği anlaşılmaktadır. İTK incelemesinde tek spot olarak gözlenen fraksiyonların 2 veya 3 maddeden ibaret olması reaksiyon neticesinde birçok mono- ve dimetilsülfür türevlerinin oluştuğunu göstermektedir. Reaksiyon neticesinde oluşması muhtemel ürünlerin yapıları Şema 4.53'de gösterilmiştir.



Şema 4.53. Reaksiyon karışımında bulunması muhtemel bileşikler

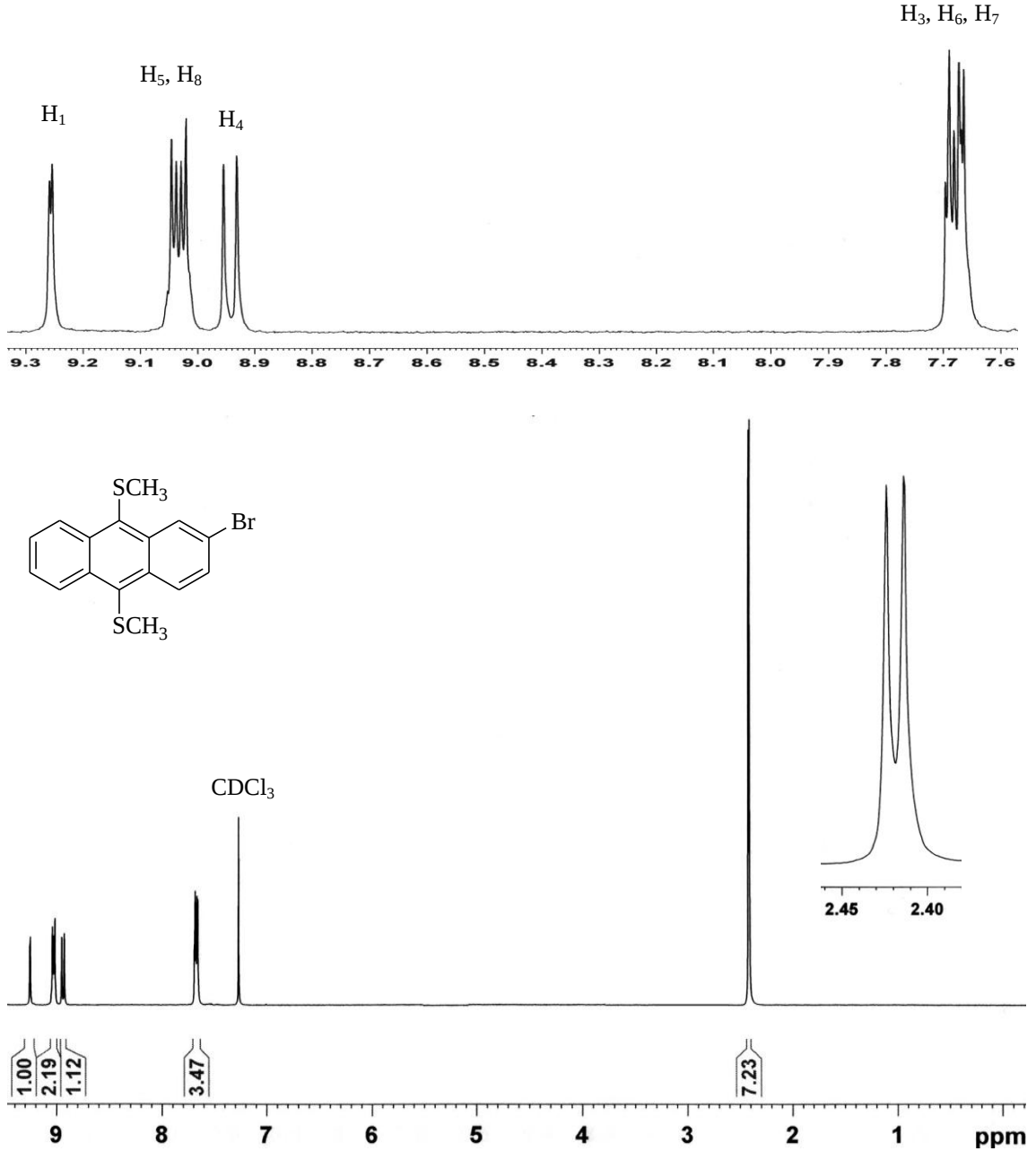
Bileşiğin yapısının belirlenmesinde 9,10-bis(metiltiyo)antrasen (**161**) bileşiğinin NMR değerleri yardımcı olmaktadır (Tablo 4.13). **161** Bileşiği ile dibromantrasen **9** bileşiklerinin NMR spektrumları incelendiğinde, tiyometil gruplarına  $\alpha$ -konumundaki protonların kimyasal kayma değerlerinin hacimli tiyometil gruplarının etkisiyle aşağı alana kaydığı ve  $\beta$ -konumundaki protonların kimyasal kayma değerlerinin ise meta pozisyondaki tiyometil gruplarının halka elektron yoğunluğunu artırması sonucu yukarı alana doğru bir kayma gösterdiği görülmektedir.

Tablo 4. 13. 9, 161, 55 ve 211 Bileşiklerine ait NMR değerleri

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p style="text-align: center;"><b>9</b></p>                                                                                                                                                                                                                        |  <p style="text-align: center;"><b>161</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <p><sup>1</sup>H-NMR (ppm) 8.60 (m, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>8</sub>)<br/>7.64 (m, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>)</p> <p><sup>13</sup>C-NMR (ppm) 131.1, 128.3, 127.5, 123.5</p>                                                                                                      | <p><sup>1</sup>H-NMR (ppm) 9.00 (m, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>8</sub>)<br/>7.58 (m, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>)<br/>2.4 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>)</p> <p><sup>13</sup>C-NMR (ppm) 20.7 (SCH<sub>3</sub>)</p>                                                                                                                                                                                                 |
|  <p style="text-align: center;"><b>55</b></p>                                                                                                                                                                                                                      |  <p style="text-align: center;"><b>211</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <p><sup>1</sup>H-NMR (ppm) 8.77 (s, 1H, H<sub>1</sub>)<br/>8.55 (m, 2H, H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub>)<br/>8.44 (d, 2H, H<sub>4</sub>)<br/>7.64 (m, 3H, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>)</p> <p><sup>13</sup>C-NMR (ppm) 126.9, 126.8, 126.5, 126.2<br/>125.4, 125.3, 124.7, 123.7<br/>123.6, 123.4, 123.1, 119.<br/>117.7, 117.4</p> | <p><sup>1</sup>H-NMR (ppm) 9.26 (d, 1H, H<sub>1</sub>)<br/>9.03 (m, 2H, H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub>)<br/>8.94 (d, 1H, H<sub>4</sub>)<br/>7.68 (m, 3H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub>)<br/>2.42 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>)<br/>2.41 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>)</p> <p><sup>13</sup>C-NMR (ppm) 135.0, 134.6, 134.6, 134.2<br/>133.0, 132.5, 130.1, 129.7<br/>129.5, 127.8, 127.8, 127.3<br/>127.0, 121.8<br/>20.4 (SCH<sub>3</sub>), 20.3 (SCH<sub>3</sub>)</p> |

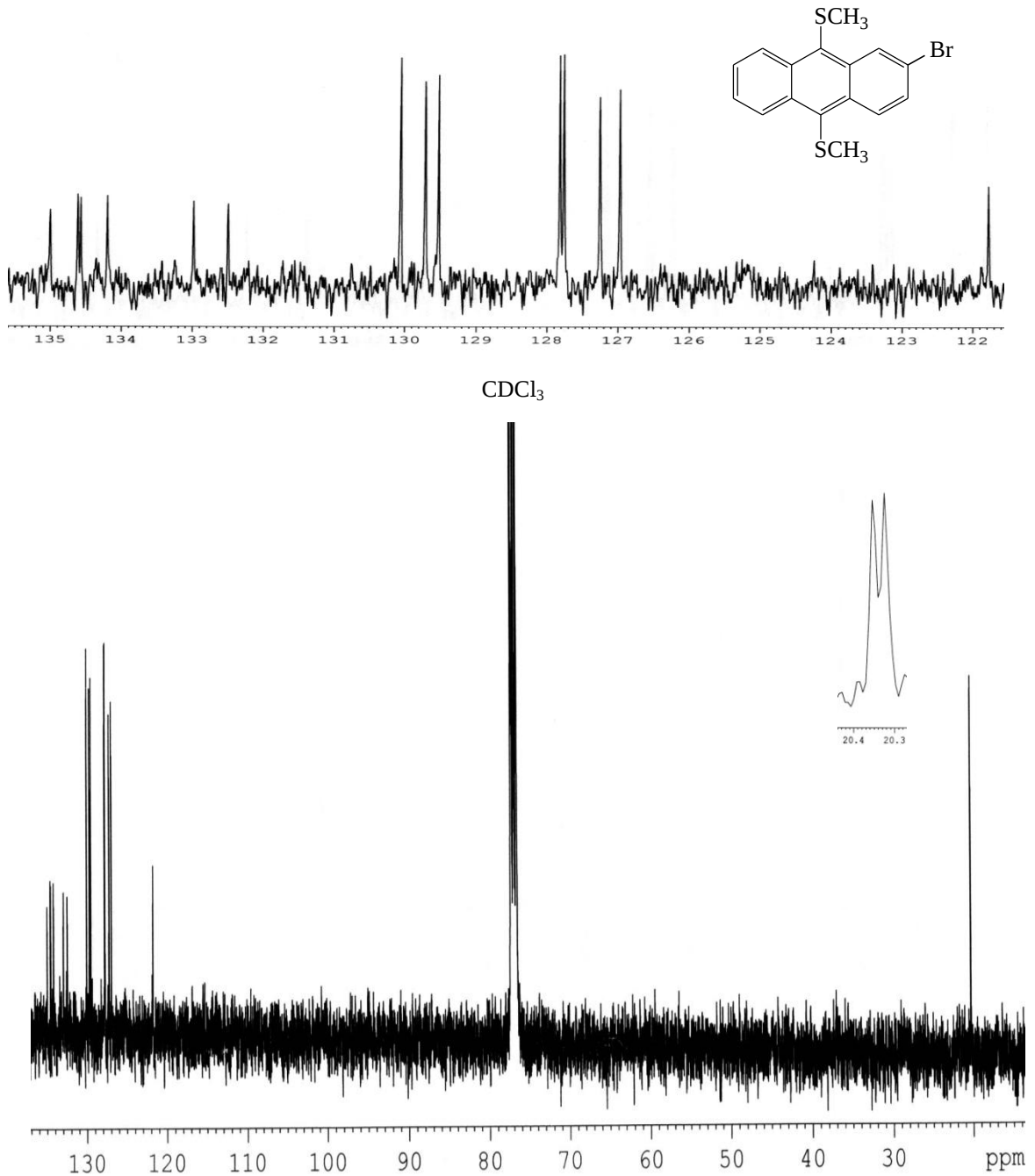
**211** Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında beklendiği gibi H<sub>1</sub> protonunun sinyali tribromantrasen **55** bileşiği ile kıyaslandığında aşağı alana doğru bir kayma göstermiş ve H<sub>3</sub> protonu ile etkileşerek bir dublet vermiştir ( $\delta$  9.26,  $J_{13}$ = 1.79 Hz). H<sub>5</sub> ve H<sub>8</sub> protonları tiyometil gruplarının etkisiyle aşağı alanda bir multiplet verirken ( $\delta$  9.03), H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub> protonları yukarı alana doğru bir kayma göstermiştir ( $\delta$  7.68).  $\delta$  8.94'de görülen dublet H<sub>3</sub> protonu ile visinal etkileşen ( $J_{34}$ = 9.4 Hz) ve 10 pozisyonundaki tiyometil grubunun etkisiyle aşağı alanda rezonans olan H<sub>4</sub> protonuna aittir. H<sub>3</sub> protonuna ait sinyal ise H<sub>6</sub> ve H<sub>7</sub> protonlarına ait multiplet sinyal ile çakışık haldedir.

Bileşiğin 2 konumundaki brom atomunun yer değiştirmesi durumunda H<sub>3</sub> protonuna ait sinyalin daha aşağı alanda (~0.4 Hz) rezonans olması beklenir. Hâlbuki tribromür 55 ile kıyaslandığında H<sub>3</sub> protonuna ait sinyalde bu ölçüde bir kayma gözlenmemektedir. Tiyometil gruplarının sinyalleri ise  $\delta$  2.42 ve  $\delta$  2.41'de görölmektedir (Şekil 4.50).

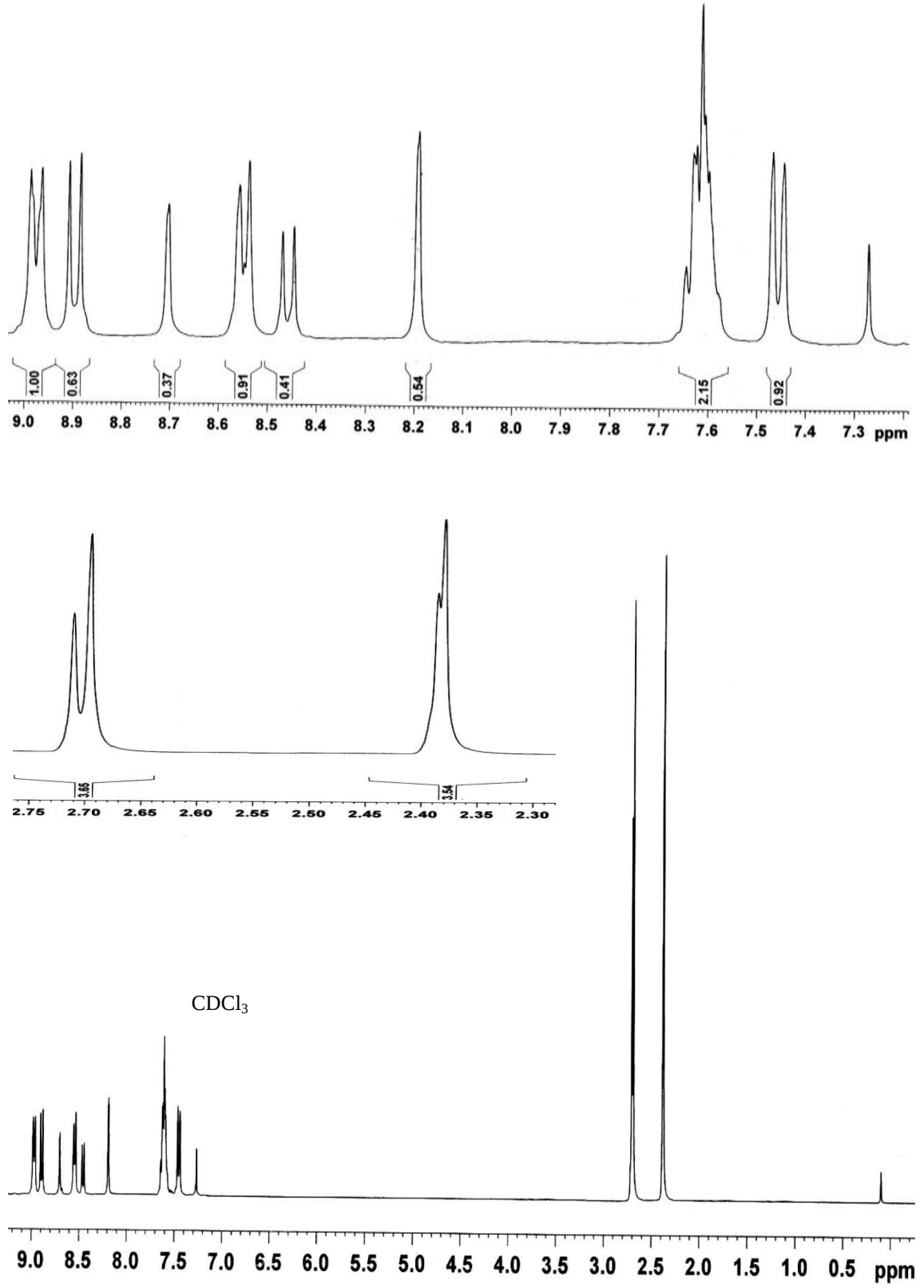


Şekil 4. 50. 9,10-Bis(metiltiyo)antrasen'in (211) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

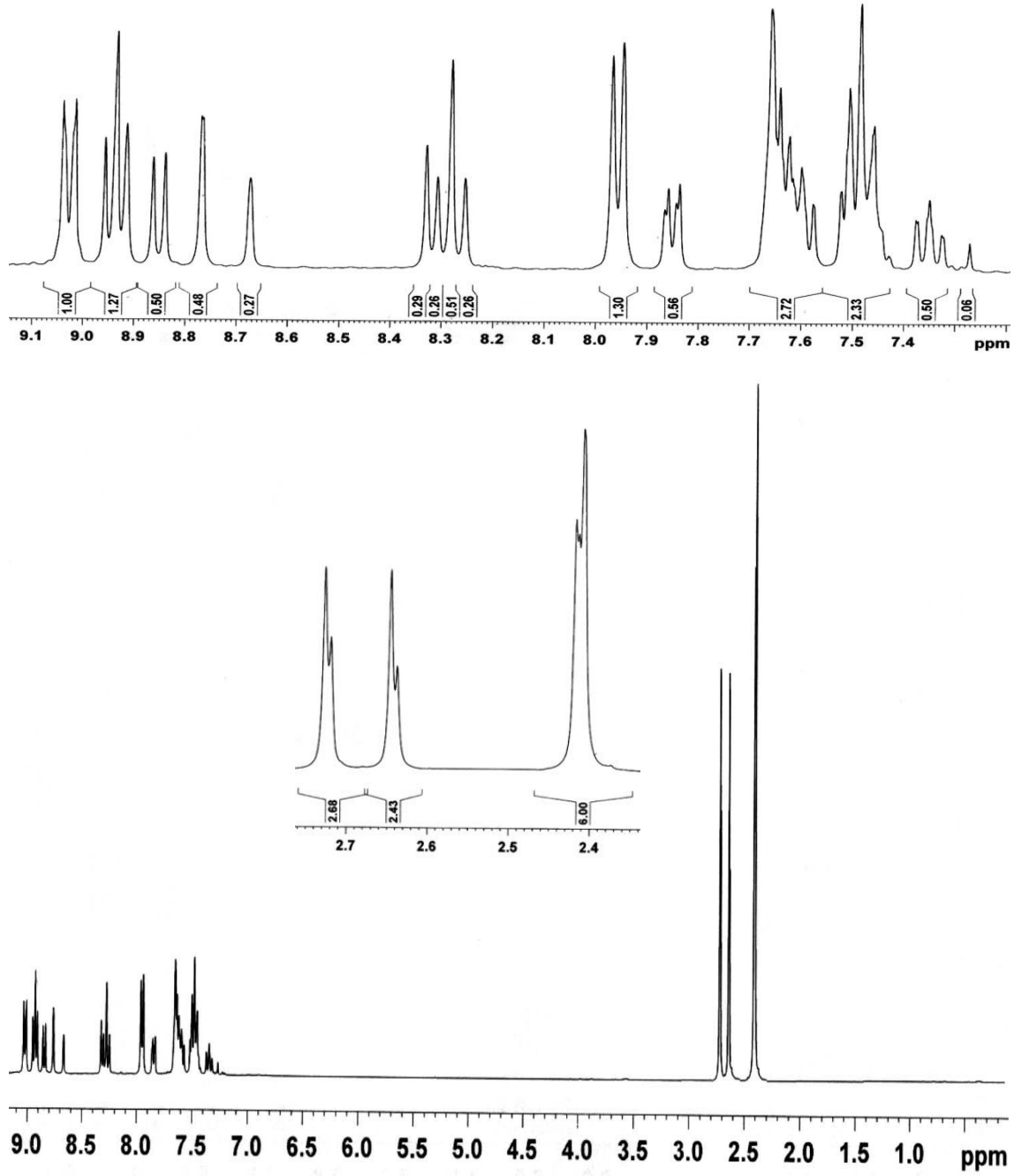
İki tiyometil grubunun varlığını  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ile de desteklemektedir.  $\delta$  20.4 ve  $\delta$  20.3 ppm'de görülen sinyaller tiyometil karbon atomlarına aittir. Spektrumda toplam 7 adet kuvaterner ve 7 adet tersiyer sinyal bulunmaktadır (Şekil 4.51).



Şekil 4. 51. 9,10-Bis(metiltiyo)antrasen'in (211)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



Şekil 4. 52. 12-13. Fraksiyonların  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



Şekil 4. 53. 20-28. Fraksiyonların  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

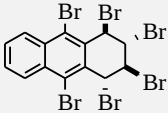
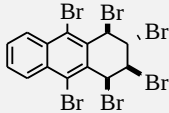
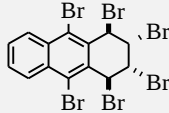
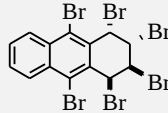
Bu çalışma neticesinde belirtilen reaksiyon şartlarında her üç brom atomunun da Li ile yer değiştirmesinin gerçekleşmediği belirlendi. Daha önce de belirtildiği üzere bu reaksiyonun gerçekleşmesinde birçok değişken etkili olmaktadır. Bu nedenle mevcut laboratuvar şartlarında üç brom atomunun da Li ile yer değiştirmesinin sağlanabilmesi için ileri çalışmalara ihtiyaç vardır.

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

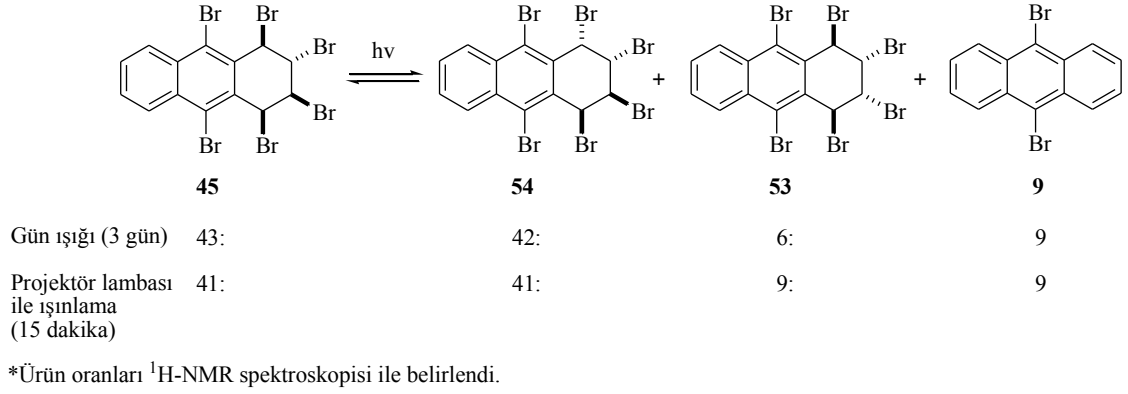
Bu çalışmada, antrasen türevlerinin eldesinde geliştirdiğimiz yöntemlerle seçici olarak sentezi başarılan bromoantrasenler çıkış bileşiği olarak kullanıldı. Bromun nükleofilik saldırıya karşı hassas oluşundan ve metal-halojen değişimine imkân vermesinden yararlanarak bromoantrasenler yeni antrasen türevlerine dönüştürüldü.

Grubumuzda daha önce yapılan çalışmalarda, 9,10-Dibromantrasen'in (**9**) nispeten polar ortamlarda bromlanması incelenmiş ve bu reaksiyonlarda farklı ürün dağılımları elde edilmiştir (Tablo 5.1) (Çakmak ve ark., 2006; Çakmak ve ark., 2008). Dibromür'ün **9** polar ve karanlık ortamda bromlanması ile **44** ve **45** ürünleri oluşmaktadır (Tablo 5.1) (Çakmak ve ark., 2006).

Tablo 5. 1. 9,10-Dibromantrasen'in (**9**) polar bromlanması ile oluşan ürünler, oranları ve verimleri

|   | Reaksiyon Şartları                                                                                    | Oran ( <sup>1</sup> H-NMR) ve İzole verim                                                        |                                                                                                  |                                                                                                    |                                                                                                    |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|   |                                                                                                       | <br><b>44</b> | <br><b>45</b> | <br><b>53</b> | <br><b>54</b> |
| 1 | 2.5 Ek. Br <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> , -15 °C<br>(Çakmak ve ark., 2006)         | %30                                                                                              | %45                                                                                              | ---                                                                                                | ---                                                                                                |
| 2 | 2.5 Ek. Br <sub>2</sub><br>CHCl <sub>3</sub> , hv, 0 °C<br>(Çakmak ve ark., 2008)                     | ---                                                                                              | 13:                                                                                              | 80:                                                                                                | 6                                                                                                  |
| 3 | 2.5 Ek. Br <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , hv, 0 °C<br>(Çakmak ve ark., 2008)       | ---                                                                                              | 5:                                                                                               | 88:                                                                                                | 3                                                                                                  |
| 4 | 4 Ek. Br <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C, gün ışığı<br>(Çakmak ve ark., 2008) | ---                                                                                              | 4:                                                                                               | 91:                                                                                                | 4                                                                                                  |
| 5 | 2.5 Ek. Br <sub>2</sub> ,<br>Benzen/SiO <sub>2</sub> , 25 °C<br>gün ışığı<br>(Çakmak ve ark., 2008)   | ---                                                                                              | 6:                                                                                               | 80:                                                                                                | 4                                                                                                  |

Hekzabromür **45** çözücü içerisinde ışığa (gün ışığı ve projektör lambası) maruz bırakıldığında konfigürasyon izomerleşmesi göstermektedir. Denge gün ışığında 3 gün gibi bir sürede kurulurken projektör lambası eşliğinde bu denge 15 dakika gibi daha kısa bir sürede kurulmaktadır. İzomerleşmenin karanlıkta durması dönüşümün radikalik yürüdüğüünün bir delilidir (Şema 5.1).



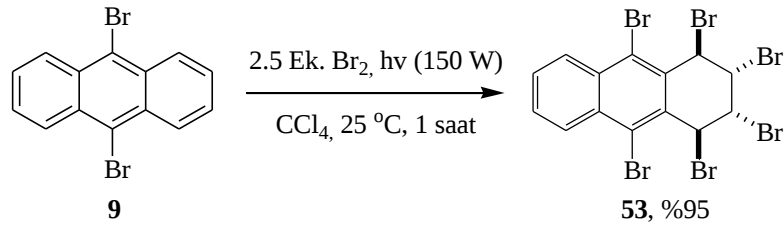
Şema 5.1. Hekzabromür'ün **45** oluşturduğu denge karışımı

Tablo 5.1'de verilen yöntemlerle hekzabromür'ün **53** tek ürün halinde eldesi sağlanamamaktadır. Hekzabromür'ü **53** diğer kararsız izomerlerden ayırma işlemleri zaman ve madde kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle şartlar optimize edilerek 9,10-dibromantrasen'den (**9**) hekzabromantrasen'i **53** veren uygun sentez yöntemi geliştirildi. Bu amaçla birçok denemeler yapıldı. Aşağıda yer alan şartların bir araya getirilmesi halinde hekzabromür'ün **53** yüksek verimle (%95) tek ürün halinde elde edildiği görüldü. Oluşan ürünün büyük bir kısmı reaksiyon esnasında saf halde ayrılmaktadır.

- Az çözücü (CCl<sub>4</sub>) ortamı (substrat - çözücü oranı, 1 mol antrasen:69.5 mol CCl<sub>4</sub>)
- 2.5 ekivalent Br<sub>2</sub> kullanımı
- Projektör lambası ile harici ışınlama (150 W)
- Deney tüpü şeklinde reaksiyon balonu kullanımı
- Oda sıcaklığı

Bu reaksiyonda iyi ayarlanması gereken parametreler:

1. Az çözücü kullanımı: Çok çözücü kullanımı reaksiyonun daha geç tamamlanmasına yol açmaktadır. Bu da ikincil dönüşümlere yol açtığından ya da tam dönüşümü sağlamadığından stereoizomer karışımı oluşturmaktadır.
2.  $\text{CCl}_4$  çözücüsünün tercihi: Reaksiyon radikalik şartlarda gerçekleştiğinden, reaksiyonun hızlı ve seçici olarak (yan ürünler oluşturmada) yürütmesinde etkili olmaktadır.  $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibi çözücüler kullanıldığında reaksiyon ürün karışımı oluşturmaktadır.
3. Işınlama şartları: Reaksiyonun projektör lambası ile (150 W) yapılması önemli olduğu gibi ışınlamanın etkili olabilmesi için deney tüpü şeklinde bir reaksiyon kabının seçilmesi de önem arz etmektedir. Reaksiyonun balonunun boyutları da hekzabromür'ün (53) tek ürün halinde eldesinde önemli bir katkısı olmaktadır.



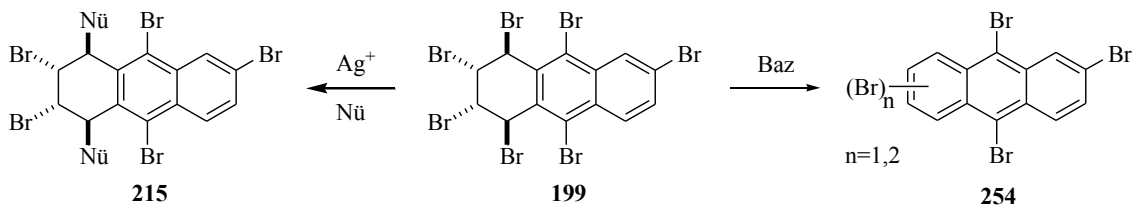
Şema 5.2. Hekzabromür 53 sentezi

Grubumuzda daha önce yapılan çalışmada hekzabromür'ün (53) piridinle muamelesi ile tribromür 55 elde edilmiştir (Aydoğan, 2006). Reaksiyon veriminin yükseltilmesi ve daha seçici ve saf halde tribromür 55 ürününün elde edilmesi için reaksiyon şartları yeniden değerlendirildi. Reaksiyonda çözücü olarak benzen kullanıldı ve piridinin aşırısından kaçınıldı. Bu işlemde öncekinden farklı olarak zaman alan saflaştırma işlemlerine (HCl çözeltisi ile ekstraksiyon ve  $\text{SiO}_2$  kolonundan süzme) gerek kalmamaktadır. Böylece daha saf ürünün elde edildiği reaksiyon, daha kısa sürede ve daha az kimyasal madde kullanımıyla gerçekleştirildi.

Diğer bir yöntemde ise tribromür **55**, hekzabromür'ün **53** kuru kuruya ısıtılması ile tek ürün halinde (%97 izole verim) elde edildi. Termoliz ile tribromür **55** eldesi, çözücü ve kimyasal maddenin kullanılmadığı, çok kısa sürede gerçekleşen çevre dostu bir reaksiyon olmaktadır.

9,10-Dibromantrasen'in (**9**) bromlanması hekzabromür'ü **53** tek ürün halinde oluşturduğuna göre, tribromür'ün **55** bromlanması da hekzabromürle aynı konfigürasyondaki heptabromür'ü (**199**) oluşturabilir mi? Bu düşünce ile tribromür **55** aynı reaksiyon şartlarında bromlandı. Beklendiği gibi, aynı konfigürasyona sahip heptabromür **199** tek ürün halinde (%94) elde edildi. Heptabromürde brom atomlarının hekzabromantrasen **53** bileşiği ile aynı konfigürasyona sahip olduğu  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ile anlaşıldı. Heptabromür **199** ile hekzabromür'ün **53** alifatik protonları aynı sinyal sistemleri sergilemektedir.

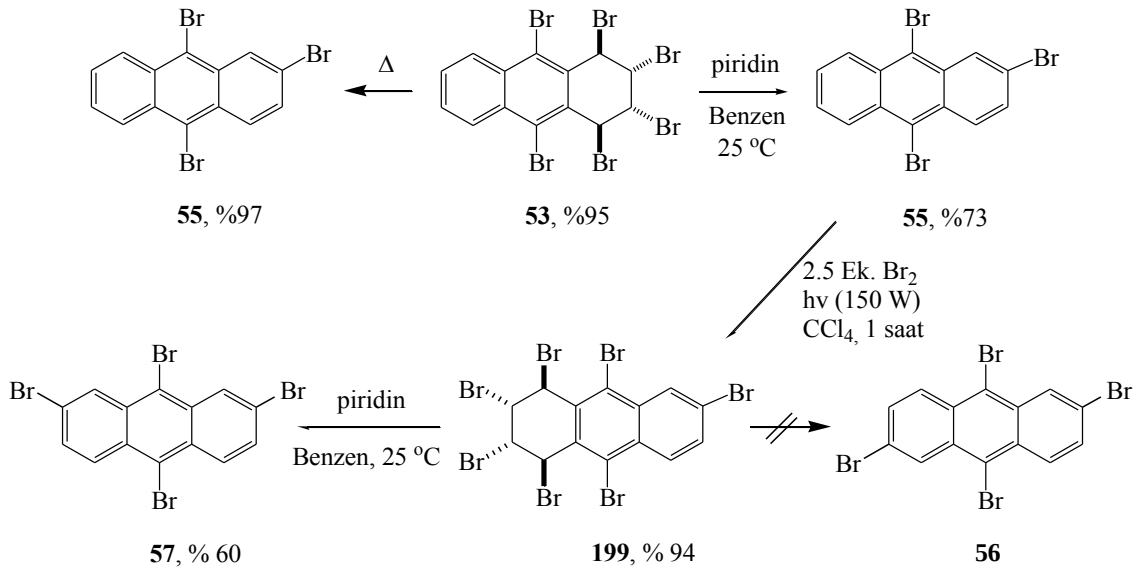
Heptabromür'de (**199**) antrasen'in (**1**) her üç halkası brom atomu taşıdığından her üç halka da işlevsel hale gelmiş olmaktadır. Dolayısıyla antrasen türevlerinin eldesinde heptabromür **199** bileşiği önemli bir yere sahiptir. Heptabromür (**199**), benzilik konumlarda yer değiştirme reaksiyonları verebilir. Ayrıca heptabromür'ün (**199**) çeşitli bazlarla eliminasyon reaksiyonları tetra- veya pentabromürleri oluşturabilir.



Şema 5.3. Heptabromür'ün **199** ileri dönüşüm reaksiyonları

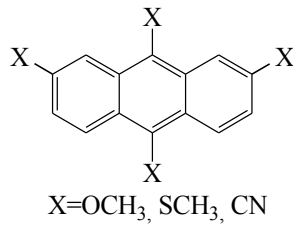
Heptabromür **199** piridinle eliminasyona tabi tutuldu. Tribromür eldesinde olduğu gibi heptabromür'ün **199** piridinle muamele sonrasında tetrabromür **56** veya **57**'yi (veya her ikisi) oluşturması beklenir. Beklendiği üzere heptabromür'ün **199** piridin ile muamelesi ile tetrabromür **57** tek ürün halinde %60 verimle elde edildi.

Bu safhada iki tetrabromür (**57** ve **56**) izomerinin oluşması beklenirken tetrabromür **57** tam bir seçicilikle oluşması ile ilgili henüz bir açıklama getirilemedi.

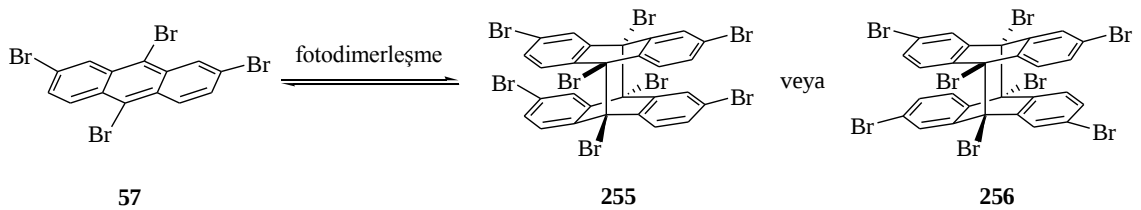


Şema 5.4. Tri- (**55**), hepta- (**199**) ve tetrabromantrasen'in (**57**) sentezleri

Literatürdeki örneklerine baktığımızda simetrik tetrabromür **57**, materyal kimyasında önemli yeni antrasen türevleri için anahtar bileşik konumunda olduğu anlaşılmaktadır (Kesim 4.1.3). Antrasenin tetrametoksi, tetrakismetiltiyo ve tetrasiyan bileşikleri yük transfer kompleksi ve radikal katyon tuzu oluşturmada donör veya akseptör yapılar olarak kullanılabilir (Şema 5.5). Ayrıca tetrabromür'ün **57** fotodimerleşme ürünleri, foto anahtar sistemler geliştirmede kullanılabilir (Şema 5.6).



Şema 5.5.



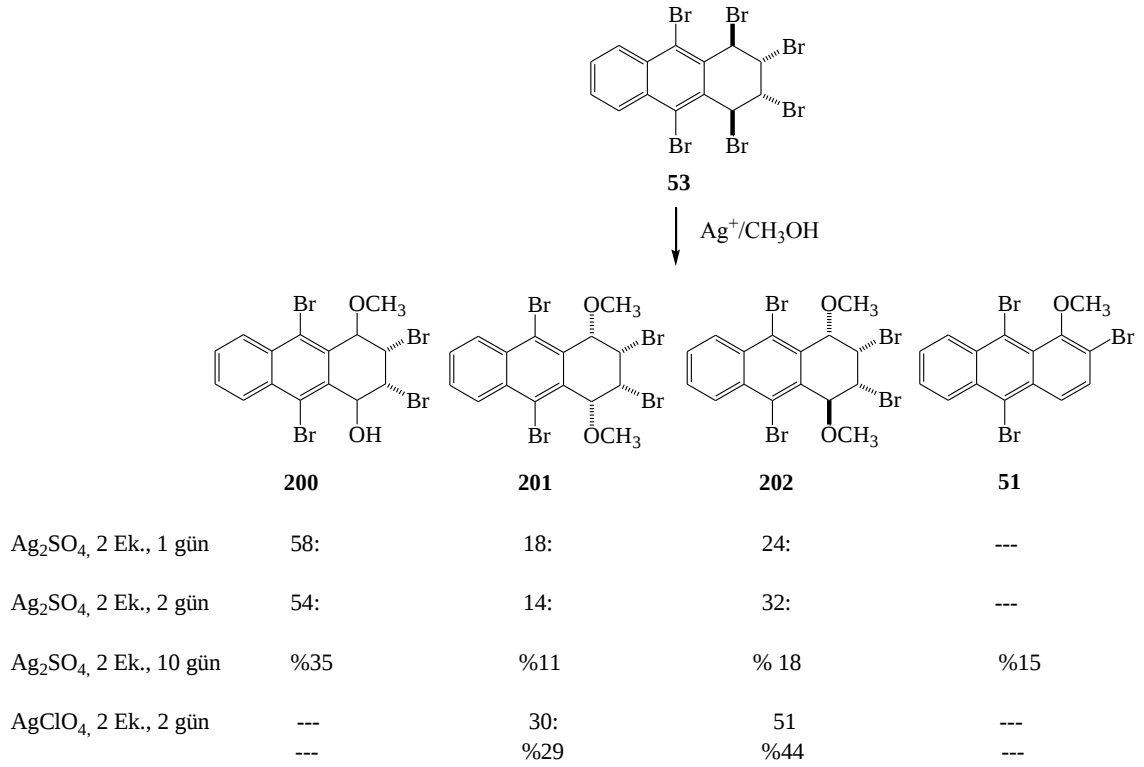
Şema 5.6. Tetrabromür'ün **57** fotodimerleşmesi ile oluşabilecek ürünler

Grubumuzda yapılan önceki çalışmalarda (Çakmak ve ark., 2006) hekzabromür'lerin (**44** ve **45**) gümüş destekli hidroliz ve metanoliz reaksiyonları verdiği ve benzilik konumlarda yer değiştirme reaksiyonları gösterdiği ortaya kondu. Aynı şekilde, **44** ve **45** bileşiklerinden farklı bir stereokimyaya sahip hekzabromantrasen **53**,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{AgClO}_4$  kullanılarak gümüş destekli yer değiştirme reaksiyonlarına maruz bırakıldı.  $\text{AgClO}_4$  ve  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ile yapılan ayrı ayrı denemeler, farklı ürün dağılımı oluşturdu.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  kullanımında metoksit ürünlerinin (**201** ve **202**) yanı sıra beklenmeyen hidroksi ürünü (**200**) de oluştu. Bu durum  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  tuzunun farklı bir mekanizma üzerinden reaksiyon vermesi ile açıklandı.

$\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ile gerçekleştirilen metanoliz reaksiyonu üç üründen ibaret bir karışım verdi (**200**, **201** ve **202** için oran sırasıyla 58:18:24,  $^1\text{H-NMR}$ ). Reaksiyon süresinin 10 güne çıkarılması ile dördüncü bir ürün olarak aromatlaşma ürünü **51** de gözlemlendi. Ürünler kromatografik yolla ayrıldı. **200**, **201**, **202** ve **51** Ürünleri sırasıyla %35, %11, %18 ve %15 verimlerle elde edildi.

$\text{AgClO}_4$  ile yapılan reaksiyon, 2 günde tamamlandı ve iki ürün (dimetoksit **201** ve dimetoksit **202**) oluştu. Ürünlerin  $R_f$  değerleri birbirlerinden oldukça farklı olduğundan, bileşikler kromatografik olarak kolaylıkla ayrıldı.

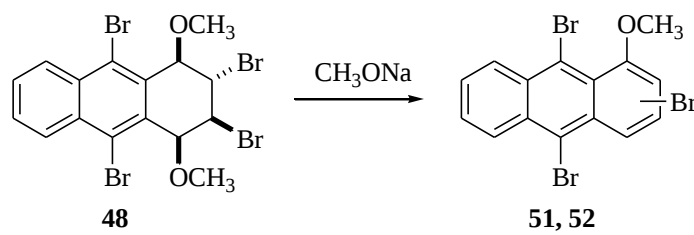
Bu çalışmada gerçekleştirilen gümüş destekli yer değiştirme reaksiyonları Şema 5.7'de özetlenmiştir.



\*Ürün oranları <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile belirlendi.

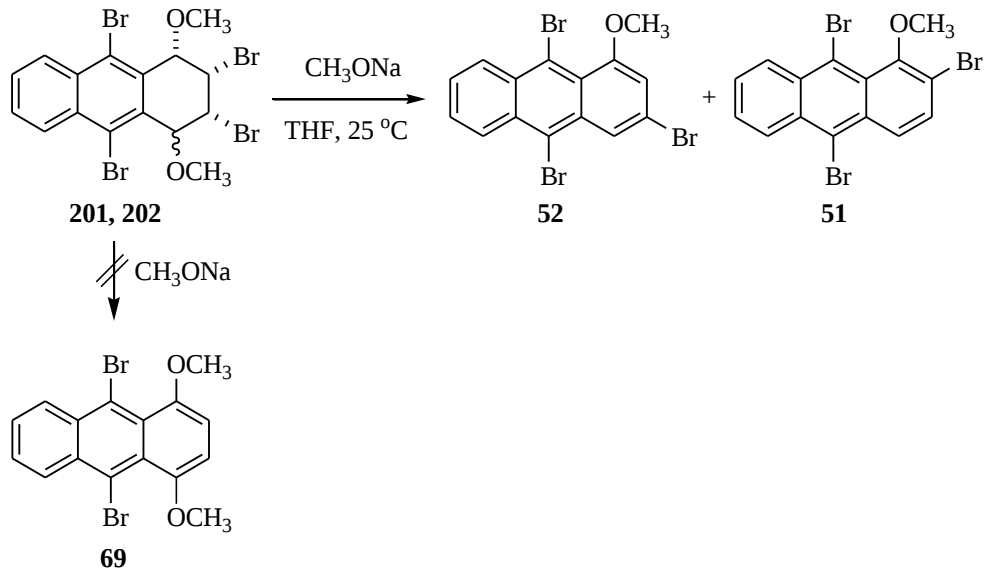
Şema 5.7. Hekzabromür'ün **53** gümüş destekli metanoliz reaksiyonları

Gruptaki önceki bir çalışmada metoksibromür'ün (**48**) CH<sub>3</sub>ONa ile aromatlştırılması iki ürünü oluşturmaktadır.



Şema 5.8

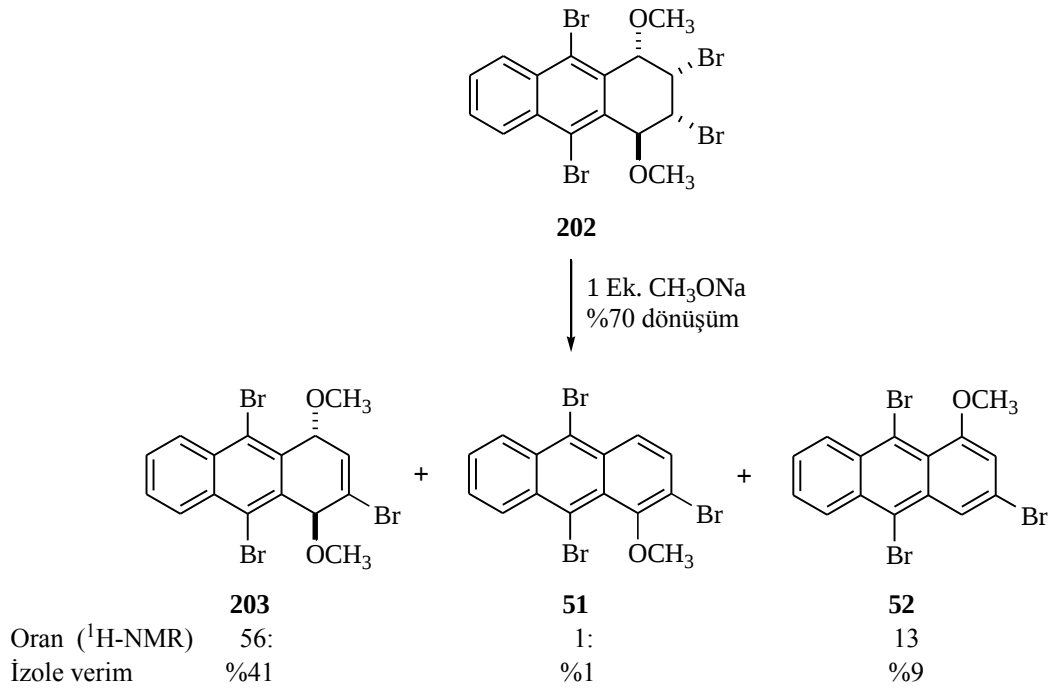
Aynı yapısal formüle ancak farklı stereokimyaya sahip dimetoksiantrasenlerin (**201** ve **202**) benzer şekilde aromatlştırılması aynı ürünleri (**51** ve **52**) verdi. Bu reaksiyonlarda beklenen ürürlerden birisi olan 9,10-dibromo-2,4-dimetoksiantrasen **69** oluşmadı.



Şema 5.9. Dimetoksiantrasenlerin (**201** ve **202**)  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile aromatlştırılması

Antrasen çekirdek yapısına sahip doğal ürünlerin büyük bir kısmı metoksit grupları ihtiva etmektedir. Dolayısıyla metoksit grubunun yanı sıra üç brom atomu ihtiva eden bu bileşikler doğal ürünlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir sentetik önemi yüksek iki antrasen türevidir.

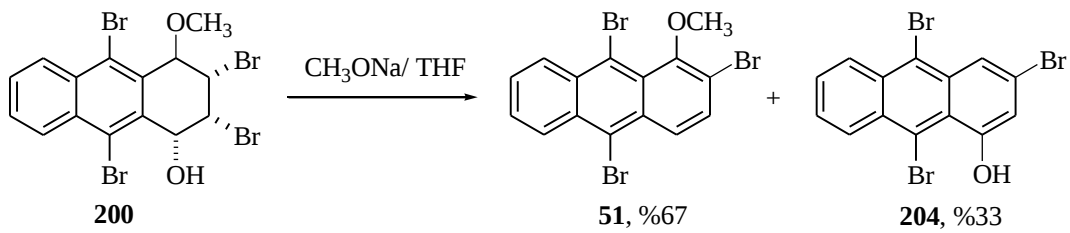
Dimetoksit'in **202** 1 ek.  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonu, dimetoksiantrasenlerin (**201** ve **202**) oluşum mekanizmalarının aydınlanmasında yardımcı oldu. %70 Olarak gerçekleşen dönüşümde bir mol  $\text{HBr}$  ayrılma ürünü olan alkenbromür **203** (%41) yanında aromatlşma ürünü **51** (%1) ve **52** (%9) bileşikleri de oluştu (Şema 5.10).



Şema 5.10. Dimetoksit'in **202** 1 ekivalent CH<sub>3</sub>ONa ile reaksiyonu ve oluşan ürünler

Önerilen mekanizma Kesim 4.2.2'de ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır. Mekanizmada önerildiği gibi baz, sterik sıkışma nedeniyle H<sub>1</sub> ve H<sub>4</sub> protonlarına saldıramamaktadır. Baz saldırısı, ilk önce sterik olarak daha uygun olan H<sub>2</sub> veya H<sub>3</sub> protonlarında olmaktadır. Bu şekilde bir mol HBr eliminasyonu sonucunda bir bromoalken molekülü **203** meydana gelmektedir. Daha sonra bu ürün (**203**) E1 konjuge baz eliminasyonu ile **51** ve **52** bileşiklerine dönüşmektedir.

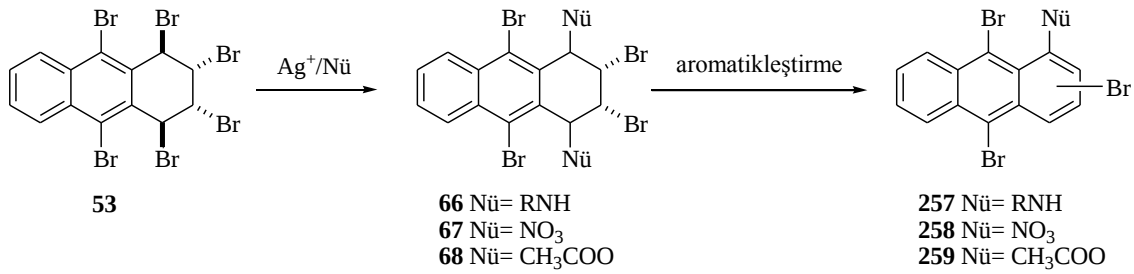
2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol (**200**) bileşiğinin CH<sub>3</sub>ONa ile gerçekleştirilen reaksiyonunda önerilen mekanizma ile **51** ve **204** bileşiklerini vermektedir.



Şema 5.11. 2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol (**200**) bileşiğinin CH<sub>3</sub>ONa ile reaksiyonu

Metoksiantrasenler (**200**, **201** ve **202**) ve metoksiantrasenlerin eliminasyon reaksiyonları sonucu elde edilen ürünler, farklı  $R_f$  değerleri ve kolayca kristallenebilmeleri ile birbirinden kolayca ayrılabilir. Metoksiantrasenlerin eliminasyon reaksiyonları sonucu elde edilen ürünler, farklı  $R_f$  değerleri ve kolayca kristallenebilmeleri ile birbirinden kolayca ayrılabilir.

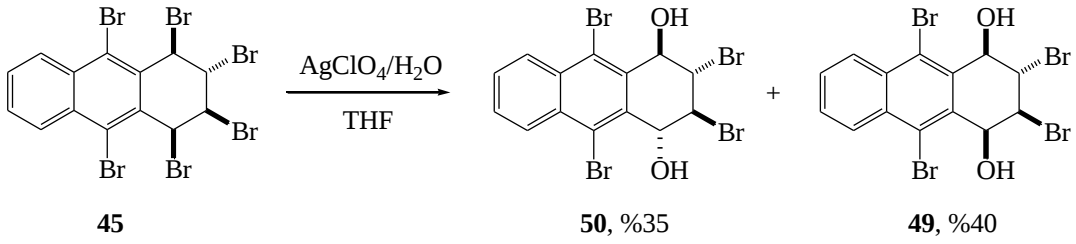
Sonuç olarak, bu reaksiyonlar büyük ölçekli sentezler için uygun olduğu gibi diğer nükleofillerle de yapılabilir ve dolayısıyla genelleştirilebilir reaksiyonlardır. Böylece benzilik konumundaki (1,4)-bromürlerin yüksek reaktivitesi ve oluşan ürünlerin aromatlştırılması, antrasen türevi sentezinde yeni ve etkin bir yaklaşım sunmaktadır (Şema 5.12)



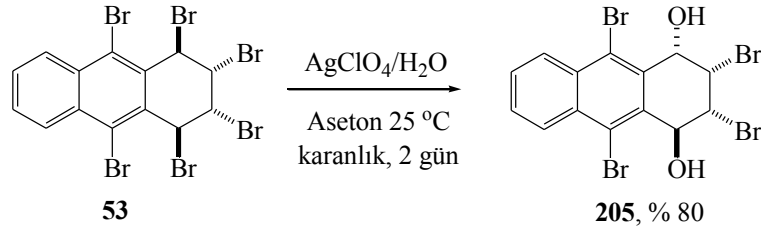
Şema 5.12. Hekzabromür'ün **53** gümüş destekli nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları ve ürünlerin aromatlştırılması

Hekzabromür'ün (**53**)  $AgClO_4$  ile yapılan metanoliz reaksiyonunda iki ürün meydana gelirken, hidroliz reaksiyondan tek ürün oluştu: *cis,cis,trans*-Dihidroksiantrasen **205** tam bir dönüşümle (%80 izole verim) elde edildi. İki simetrik olmak üzere üç stereoizomer ürün oluşturabileceği halde reaksiyonda seçici olarak asimetrik dimeoksiantrasen **205** elde edilmiştir. Bu durum birinci hidroksit grubu bağlandıktan sonra meydana gelen düzenlenme ile açıklanabilir. Hidroksit grubu, oluşan ikinci benzilik karbokatyona saldırarak bir ara ürün oluşturabilir. Oluşan ara üründe, ikinci hidroksit grubunun aynı yönden bağlanması molekülün bu yüzeyinde meydana gelen kalabalıklaşma sonucu sterik olarak engellenebilir.

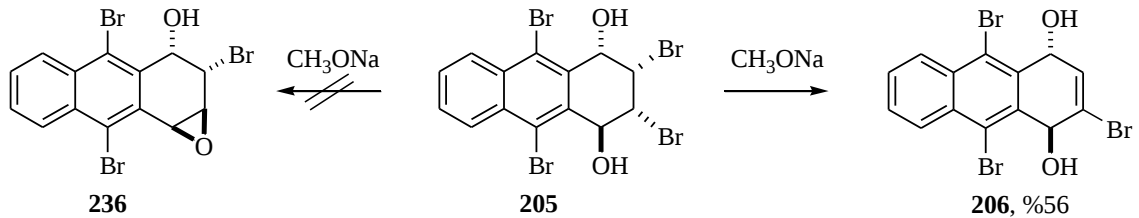
Grubumuzda daha önceki çalışmalarda hekzabromantrasen **45** başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve hidroksiantrasenler karışım olarak elde edilmişti (Şema 5.13) Bu çalışmada, dihidroksiantrasen **205** tek ürün olarak meydana gelmektedir (Şema 5.14).



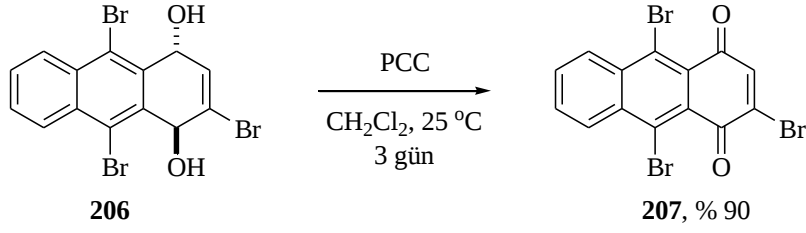
Şema 5.13

Şema 5.14. *cis,cis,trans*-Dihidroksiantrasen **205** eldesi

Önceki çalışmalarda elde edilen halohidrinlerin (**49** ve **50**)  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonu sonucu epoksitler elde edildi. Dihidroksit'in (**205**) aynı reaksiyonla monoepoksit'i **236** oluşturması beklenir. Ancak reaksiyon sonucunda 2,9,10-tribromo-1,4-dihydroantrasen-1,4-diol (**206**) (%56 verim) elde edildi. Reaksiyonda epoksit oluşumu yerine alken oluşması sterik etki ile açıklandı (Kesim 4.2.3).

Şema 5.15. Dihidroksiantrasen'in **205**  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile reaksiyonu

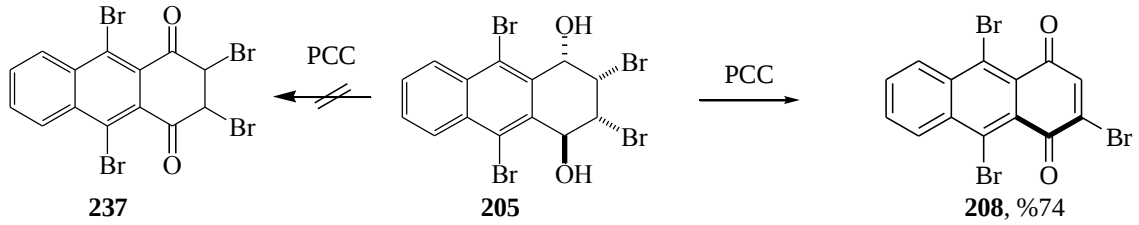
2,9,10-Tribromo-1,4-dihydroantrasen-1,4-diol (**206**) bileşiğinin PCC ile yükseltgenme sonucu 2,9,10-tribromoantrasen-1,4-dion (**207**) bileşiği (%90) elde edildi. Bu bileşik, 1,4-antrakinon yapısına sahiptir. Antrakinon türevleri, yüksek biyolojik aktivite özellikleri ile antrasen türevlerinin önemli bir sınıfını teşkil ederler. Molekülün (**207**) yapısında yer alan üç brom atomu ileri dönüşümlere imkân vereceğinden bu bileşik son derece kullanışlı bir çıkış bileşiği olma potansiyelindedir.



Şema 5.16. 2,9,10-Tribromoantrasen-1,4-dion (**207**) sentezi

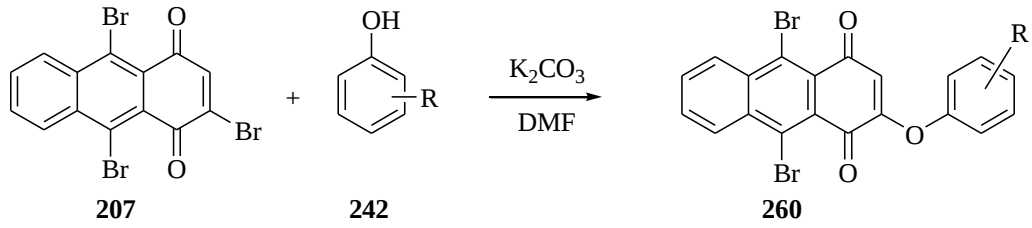
Dihidroksiantrasen **205** bileşiğinin PCC ile reaksiyonu incelendi. **205** ürünü beklenen ürün **237** yerine **208** bileşiğine dönüştü. **208** Bileşiğinin açık formülü **207** bileşiği ile aynı olmasına karşın konformasyon farklılığı gösterdiğini düşünüyoruz. Her iki reaksiyondan elde edilen ürün farklı  $^1\text{H-NMR}$ , IR, erime noktası ve  $R_f$  değerleri göstermektedir. Ancak aynı kütle ve elementel analiz değerlerine sahiptir. Farklı olmakla beraber  $^1\text{H-NMR}$  değerleri **207** bileşiğinin yapısı ile uyum sağlamaktadır.

Bu reaksiyon ile hidroksiantrasen'den (**205**) bir 1,4-antrakinon türevi tribromür **208**'e tek basamakta ulaşılmıştır. Sentetik ve biyolojik olarak potansiyel önemi olan ve yapıdaki brom atomlarından dolayı değişik 1,4-antrakinon türevlerinin sentezini mümkün kılacak **208** bileşiği için seçici ve etkin bir yöntem geliştirilmiştir.



Şema 5.17. Dihidroksiantrasen'in **205** PCC ile reaksiyonu

Yapıda yer alan brom süstitüenti 1,4-antrakinon'un (**207** ve **208**) kolayca eter türevlerine dönüşmesine imkân verecektir (Şema 5.18). 1,4-Antrakinonların fenoksit türevlerinin yüksek biyolojik aktivite gösterdiği bilinmektedir (Bolognosi ve ark., 2008). Bu sebeple, ilgili türevlerin sentezi için grubumuzda yakın gelecekte çalışmalar planlanmıştır.



Şema 5.18. 1,4-Antrakınonun **207** fenol ile reaksiyonu sentezi

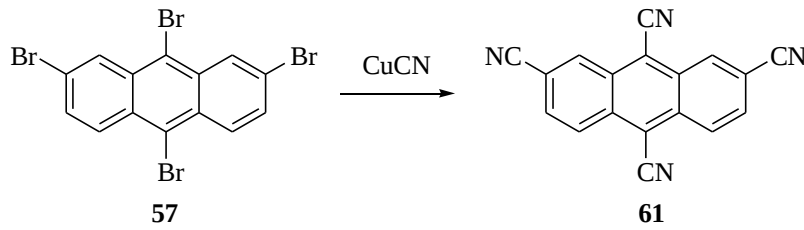
Antrasenin nitril türevleri, çok sayıda bileşik türüne geçiş sağlayabileceğinden sentetik potansiyelleri yüksek bileşiklerdir. Bunun yanı sıra siyanoantrasenler elektron-akseptör özelliği göstermeleri ve doğal lüminesans karakterleri sebebiyle materyal bilimde kullanışlı olabilir.

CuCN ile aril bromürlerin DMF gibi polar bir çözücü içerisindeki reaksiyonu karşılık gelen nitril türevlerini verir. Tribromür'den 55 trisiyanür türevinin (**209**) eldesi için yapılan denemeler siyaanobromür ürünlerinin karışımı ile sonuçlandı. Yapılan denemeler, reaksiyon süresi optimum ürün eldesinde önemli bir etken olduğunu gösterdi. Ürün karışımını kristallendirilmesi ve kromatografik olarak ayrılması güçlük arz etmekte ve özel hüner ve bilgi gerektirmektedir. Tribromür **55**, 6 mol CuCN ile DMF'nin kaynama sıcaklığında reaksiyona tabi tutuldu. 7 Saatte tamamlanan reaksiyon, trisiyanür'ü (**209**) %75 verimle tek ürün halinde oluşturdu.



Şema 5.19. Trisiyanoantrasen **209** sentezi

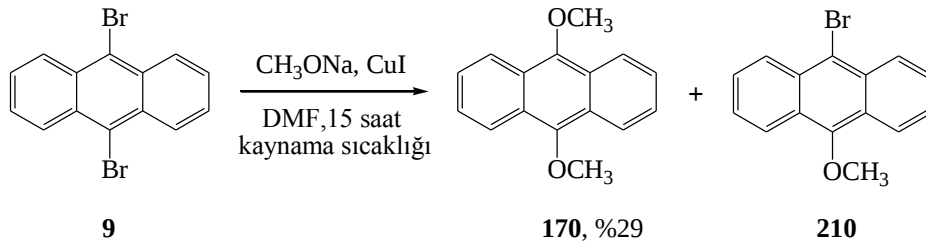
Sensitizer olarak kullanılan 2,6,9,10-Tetrasiyanoantrasen'in (**14**) organik fotoiletken olarak kullanışlı olduğu görülmüş ve patenti alınmıştır (Mattes ve Farid, 1980; Mattes and Farid, 1982). Tetrabromantrasen'in **57** tetrasiyanür türevine dönüştürülmesi için benzer çalışmalar yapıldı. Tetrasiyanürün **61** sentezi ve diğer uygulamaları ile ilgili hususların patent olarak değerlendirilmesi planlanmaktadır. Bu sebeple çalışmaların ayrıntılarına burada yer verilmemiştir.



Şema 5.20. Tetrasiyanoantrasen **61** sentezi

Antrasen bromürlerin eldesi ve hekzabromürün gümüş destekli nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarında etkin sonuçlar alındığı halde aynı etkinlik ve seçiciliğe metoksit ve metil sülfür türevlerinin eldesinde ulaşılamamıştır.

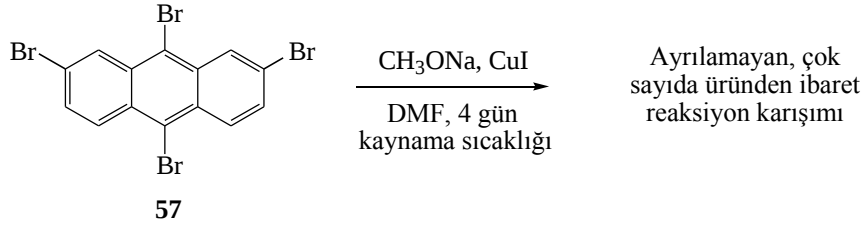
9,10-Dibromantrasen (**9**) bileşiğinin CuI katalizörlüğünde CH<sub>3</sub>ONa ile 15 saat boyunca devam eden reaksiyonu ürün karışımı ile sonuçlandı. Ana ürün olan dimetoksiantrasen **170** ham üründen kristallenme yolu ile izole edildi (%29). Karışımındaki diğer ürünlerin R<sub>f</sub> değerlerinin birbirlerine çok yakın değerde olması saflaştırılmayı engellemektedir. Bu yüzden karışımda çoğunlukla monometoksit **210** bileşiği ayrılamadan kalmaktadır (<sup>1</sup>H-NMR analizi).



Şema 5.21. Dibromantrasen'in **9** metoksi nükleofili ile yer değiştirme reaksiyonu

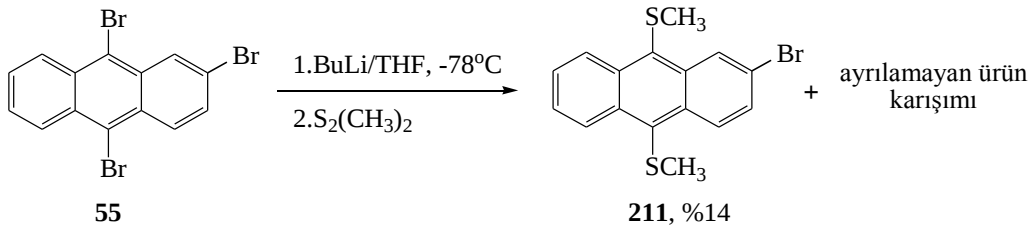
Dimetoksiantrasen **170** bileşiğinin sentezinde elde edilen ön bilgiler ışığında çalışmanın nihai hedeflerinden olan tetrametoksiantrasen **60** sentezini gerçekleştirmek için tetrabromantrasen **57** DMF'nin kaynama sıcaklığında CuI katalizörlüğünde CH<sub>3</sub>ONa ile muamele edildi (4 gün). Reaksiyon neticesinde bir ürün karışımı elde edildi. Elde edilen ürün karışımında tetrametoksiantrasen'in (**60**) varlığı <sup>1</sup>H-NMR' da gözlenmektedir. Ancak ürünlerin R<sub>f</sub> değerlerinin birbirine yakın değerde olmaları ve diğer başka sebepler (muhtemelen oksitlenme) ürünlerin kromatografik olarak saf halde ayrılmasını engellemektedir.

Antrasen bromürlerin nükleofilik aromatik yer değiştirme ile metoksit türevlerine dönüştürülme reaksiyonları, tecrübe ve daha hassas bir çalışma (örneğin ışıktan ve O<sub>2</sub>'den uzak ortam gibi) gerektirmektedir. Pek çok deneme sonucu elde edilebilecek bu tecrübe kazanımları sonucunda polimetoksiantrasen (örneğin tetrametoksiantrasen **60**) türevleri elde edilebilecektir. İlgili çalışmaların daha ileri tarihlerde gerçekleştirilmesi düşünülmektedir.



Şema 5.22. Tetrabromantrasen'in **57** metoksi nükleofili ile yer değiştirme reaksiyonu

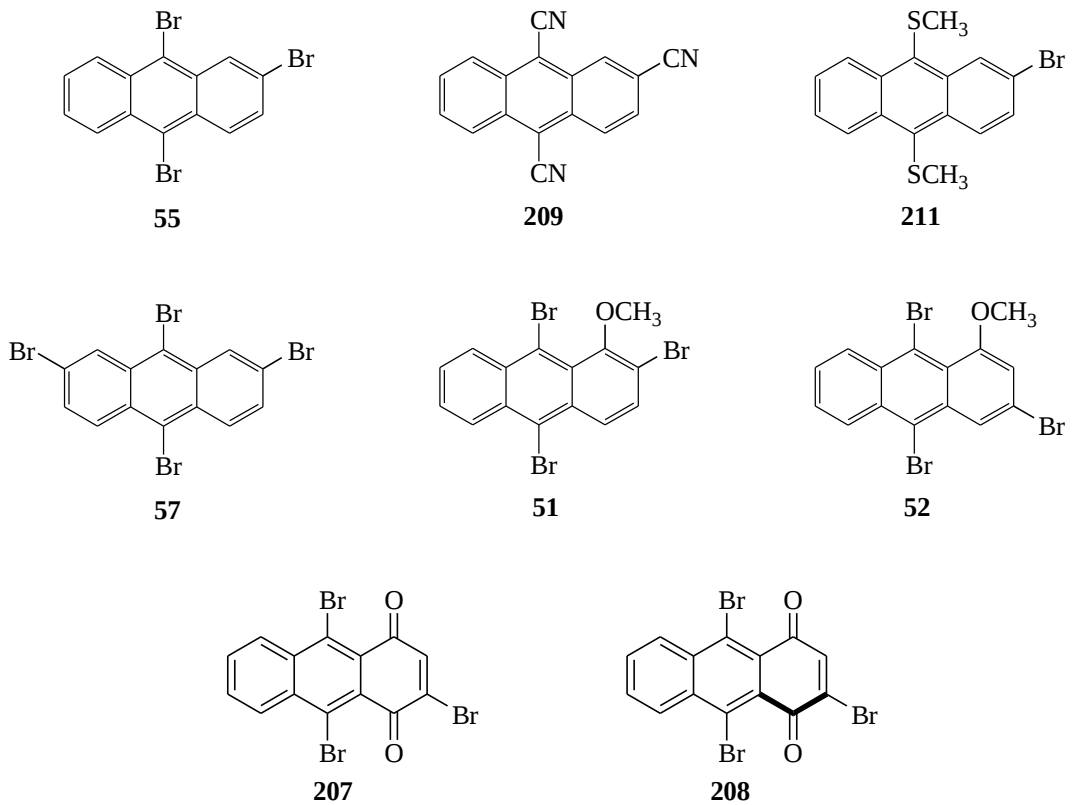
Tribromür'ün (**55**) *n*-BuLi ve müteakip dimetildisülfür ile reaksiyon denemelerinde (dört deneme) üç brom atomunun da tiyometil grubuyla yer değiştirdiği ürün elde edilemedi. Tüm reaksiyonlar ürün karışımlarını verdi. Tribromür'ün *n*-BuLi ve sonrasında dimetildisülfür ile muamelesi neticesinde çok sayıda üründen ibaret bir karışım elde edildi ve kromatografik saflaştırma işlemi neticesinde ürünlerden sadece 2-bromo-9,10-ditiyametilantrasen (**211**) bileşiği saf olarak izole edildi (%14). Kromatografik ayırma işleminde elde edilen diğer fraksiyonlar ince tabakada tek spot göstermektedir. Hâlbuki aynı R<sub>f</sub> değerine sahip fraksiyonların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ikili ve üçlü ürünlerden ibaret birer karışım olduklarını göstermektedir.



Şema 5.23. Tribromantrasen'in **55** metal-halojen değişimi ve müteakip metilsülfür elektrofili ile reaksiyonu

Sonuç olarak bu çalışmalar, 2,9,10-tribromantrasen (55) ve 2,7,9,10-tetrabromantrasen'in (57) metal-halojen yer değiştirme reaksiyonları için öncü bir çalışma niteliği taşımaktadır. Bu reaksiyonlarda çözücü, süre, sıcaklık ve organolityum reaktifi değiştirilerek optimum deney şartlarının belirlenmesi ile aynı anda üç veya dört brom atomunun lityum ile yer değiştirmesi mümkün olabilir. Bu da tüm parametrelerin ayrı ayrı denendiği, ileride yapılması planlanan, çok yönlü çalışmaları gerektirmektedir.

Yapılan bu tez çalışmasında antrasenin her üç halkası da işlevsel hale getirilmiş, tri- ve tetrasübstitüe antrasenler ile 1,4-antrakinonların sentezi etkin ve seçici yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile antrasenin ilk defa bu denli işlevsel hale getirildiği söylenebilir. Sentezlenen bu bileşikler biyo- ve elektroaktivite gösterme potansiyeline sahiptir. Sonuç olarak elde edilen antrasen türevleri, biyoaktif doğal ürünlerin ve elektroaktif türevlerin sentezinde önemli birer başlangıç bileşiği olarak görülmektedir.



Şema 5.24

## KAYNAKLAR

- Anonim, 1997 (a). Anthraquinone dye: representative colours. E:\anthraquinone dye representative colours --Britannica Online Encyclopedia.mht, (10.09.2009).
- Anonim, 2009 (b). Nano-101-fullerenler. <http://www.nanoturkiye.blogspot.com/2008/03/nano-101-fullerenler.com.html>-(09.02.2009).
- Anonim, 2009 (c). Nano-101-fullerenler. [http://www.quinone.com/ver10/e/appli\\_e/appli\\_elec01\\_e.html](http://www.quinone.com/ver10/e/appli_e/appli_elec01_e.html)-(16.02.2009).
- Anonim, 2009 (d). Anthralin. <http://www.wrongdiagnosis.com/medical/anthralin.htm>-(06.08.2009).
- Anonim, 2009 (e). Dithranol. <http://en.wikipedia.org/wiki/Dithranol>-(06.08.2009).
- Anonim, 2009 (f). Rhubarb. <http://en.wikipedia.org/wiki/Rhubarb>-(06.08.2009).
- Ando, S., Nishida, J-İ., Fujiwara, E., Tada, H., Inoue, Y., Tokito, S., Yamashita, Y., 2005. Novel *p*- and *n*-Type Organic Semiconductors with an Anthracene Unit. Chemistry of Materials, 17 (6), 1261-1264.
- Angelini, L.G., Pistelli, L., Belloni, P., Bertoli, A., Panconesi, S., 1997. *Rubia tictorum* a source of natural dyes: agronomic evaluation, quantitative analysis of alizarin and industrial assays. Industrial Crops and Products, 6, 303-311.
- Armarego, W.L.F., Perrin, D.D., 1997. Purification of Laboratory Chemicals. Butterworth-Heinemann Press, 99-343, Oxford.
- Auerbach J., Weissman S.A., Blacklock T.J., Angelss M.R., Hoogsteen K., 1993. N-Bromosuccinimide/Dibromodimethylhydantoin in aqueous base: A practical method for the bromination of activated benzoic acids. Tetrahedron Lett., 34, 931.
- Aydoğan, L., 2006. Bromoantrasenlerin Dönüşümleri ve Yapı Analizleri (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü, Tokat.
- Bachman, W.E., Kloetzel, M.C., 1938. Preparation and Reactions of 9-Antrilmagnesium bromür. Journal of Organic Chemistry, 58 (1), 55-61.
- Balczewski, P., Koprowski, M., Bodzioch, A., Marciniak, B., Rozycka-Sokolowska, E., 2006. Unusual Transformation of the Diarylmethanol Derivative into an Unknown 1,2,3,6,7,10-Hexahydroxylated Anthracene System. Journal of Organic Chemistry, 71 (7), 2899-2902.
- Barhate N.B., Gajare A.S., Wakharkar R.D., Badekar A.V., 1998. Simple and efficient chlorination and bromination of aromatic compounds with aqueous TBHP (or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and a hydrohalic acid. Tetrahedron Lett., 39, 6349.
- Barraza-Jimenez, D., Flores-Hidalgo, A., Glossman-Mitnik, D., 2009. Theoretical analysis of anthracene and its carbonyl and carboxyl derivatives using DFT and TD-DFT, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 897, 64-70.

- de Barry Barnett, E., Cook, J. W. 1924. CXXVI.—Studies in the anthracene series. Part IX. J. Chem. Soc., Trans., 125, 1084-1087.
- de Barry Barnett, E., 1925. The action of nitrogen dioxide on anthracene derivatives. J. Chem. Soc., Trans., 127, 2040–2044.
- Bloomer, J.L., Zheng, W., 1998. Using NBS as a Mild Bromination Reagent for Polyalkoxyaromatic Systems. Synthetic Communication, 28 (11), 2087-2095.
- Bolognesi, M.L., Lizzi, F., Perozzo, R., Brun, R., Cavalli, A., 2008. Synthesis of a small library of 2-phenoxy-1,4-naphthoquinone and 2-phenoxy-1,4-anthraquinone derivatives bearing anti-trypanosomal and anti-leishmanial activity. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 18, 2272-2276.
- Bouas-Laurent, H., Castellan, A., Desvergne, J-P., 1980. From Anthracene Photodimerization to Jaw Photochromic Materials and Photocrowns. Pure & Appl. Chem., 52, 2633-2648.
- Bouas-Laurent, H., Castellan, A., Desvergne, J-P., Lapouyade, R., 2000. Photodimerization of anthracenes in fluid solution: structural aspects. Chem. Soc. Rev., 29, 43-45.
- Bovonsombat P., McNelis E., 1993. Ring Halogenations of Polyalkylbenzenes with N-Halosuccinimide and Acidic Catalysts. Synthesis, 237.
- Çakmak, O., Kahveci, I., Demirtas, I., Hökelek, T., Smith, K., 2000. Bromination of tetralin. Short and efficient synthesis of 1,4-dibromonaphthene, Collect. Czech. Chem. Commun., 65, 1791-1804.
- Çakmak, O., Demirtaş, I., Balaydın, H. T., 2002 (a). Selective Bromination of 1-bromonaphthalene: efficient synthesis of bromonaphthalene derivatives, Tetrahedron, 58, 5603-5609.
- Çakmak, O., Erenler, R., Tutar, A., Çelik, N., 2006 (b). Synthesis of New Anthracene Derivatives. J. Org. Chem., 71 (5), 1795-1801.
- Çakmak, O., Aydoğan, L., Berkil, K., Gülçin, İ., Büyükgüngör, O., 2008 (c). Highly brominated anthracenes as precursors for the convenient synthesis of 2,9,10-trisubstituted anthracene derivatives. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 4 (50).
- Carey, F.A., Sundberg, R.J., 1977. Advanced Organic Chemistry. 724.
- Chiriboga, X., Gilardoni, G., Mgnaghi, I., Finzi, P.V., Zanoni, G., Vidari, G., 2003. New Anthracene Derivatives from *Coussarea macrophylla*. Journal of Natural Products, 66 (7), 905-909.
- Choudary, B.M., Sudha Y., Reddy P.N., 1994. Regioselective oxybromination of activated aromatic compounds catalyzed by ammonium molybdate. Synlett., 450.
- Cipollina, J. A., Ruediger, E. H., New, J. S., Wire, M. E., Sheperd, T. A., Smith, D. W., Yevich, J. P., 1991. Synthesis and biological activity of the putative metabolites of the atypical antipsychotic agent tiospirone. J. Med. Chem., 34, 3316-3328.
- Clark, J. H., 1995. Chemistry of Waste Minimisation, Chapman and Hall, London.

- Criswell, T.R., Klanderman, B.H., 1974. Conversion of 9,10-anthraquinones to anthracenes. *J. Org. Chem.*, 39, 770.
- Dauben, H.J., McCoy, L.L., 1959. N-Bromosuccinimide. I. Allylic Bromination, a General Survey of Reaction Variables<sup>1-3</sup>. *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (18), 4863-4873..
- Di Marco, A., Gaetani, M., Orezzi, P., Scarpinato, B.M., Silvestrini, R., Soldati, M., Dasdia, T., Valentini, L., 1964. 'Daunomycin', a New Antibiotic of the Rhodomycin Group. *Nature*, 201, 706-707.
- Duan, S., Turk, J., Speigle, J., Corbin, J., Masnovi, J., Baker, R.J., 2000. Halogenations of Anthracenes and Dibenz[a,c]anthracene with N-Bromosuccinimide and N-Chlorosuccinimide. *J. Org. Chem.*, 65 (10), 3005-3009.
- Duerr, B.F., Chung, Y.-S., Czarnik, A.W., 1988. Synthesis of 9,10-disubstituted Anthracenes Derived from 9,10-Dithioanthracene. *Journal of Organic Chemistry*, 53 (9), 2120-2122.
- Emri, J., Lente, G., 2004. Use of an electron equivalent relationship between bond length and bond order to study chemical bonding. Part II. A study of bond orders, bond lengths and aromaticity in polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 671, 211-219.
- Engman, L., Hellberg, J. S. E., 1985. A general procedure for the synthesis of methylthio-methylseleno- and methyltelluro- substituted aromatic compounds, *J. Organomet. Chem.*, 296, 357-366.
- Erenler, R., Demirtas, I., Büyükkıdan, B., Cakmak, O., 2006. Synthesis of hydroxy, epoxy, nitrate and methoxy derivatives of tetralins and naphthalenes, *Journal of Chemical Research*, 12, 753-757.
- Ferranti, A., Garuti, L., Giovanninetti, G., Borgatti, M., Bartoletti, A. M., 1985. Studies on potential antiviral compounds, XXIII. 2-(Substituted benzoylamino)-3,5-dichloropyridines and isosteric benzamides. *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 318, 78-84.
- Ferreira, M.A.D., Nunes, O.D.R.H., Leal, L.K.A.M., Pessoa, O.D.L., De Lemos, T.L.G., Viana, G.S.B., 2003. Antioxidant Effects in the Quinone Fraction from *Auxemma oncocalyx* TAUB. *Biol. Pharm. Bull.* 26 (5), 595-599.
- Friedman, L., Schecter, H., 1961. Dimethylformamide as a useful Solvent in Preparing Nitriles from Aryl Halides and Cuprous Cyanide; Improved Isolation Techniques. *J. Org. Chem.*, (26), 2522-2524.
- Fukui, K., Morokuma, K., Yonezawa, T., 1959. Lcao scf Calculation on Anthracene and Reactivity Indexes in SCF Method, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 32 (8), 853-857.
- Gaw, H. Z., Wang, H. P., 1949. Survey of Chinese Drugs for Presence of Antibacterial Substances. *Science*, 110, 11-12.
- Gilani, A. H., Janbaz, K. H., 1995. Effect of *Rubia cordifolia* on acetaminophen and CCl<sub>4</sub>-induced hepatotoxicity. *Phytother. Res.*, 9, 372-375.

- Glass, R. S., Juikov Viatcheslav, V.V., Bojkova, N. V., 2001. Electrochemical Activation of Dimethyl Disulfide for Electrophilic Aromatic Substitution, *J. Org. Chem.*, 66 (12), 4440-4444.
- Goldberg Y., Alper H., 1994. Electrophilic halogenation of aromatics and heteroaromatics with N-halosuccinimides in a solid/liquid system using an H<sup>+</sup> ionexchanger or ultrasonic irradiation. *J. Mol. Cat. A*, 88, 377-383.
- Gondek, E., Kityk, I.V., Danel, A., 2008. Some anthracene derivatives with *N,N*-dimethylamine moieties as materials for photovoltaic devices. *Materials Chemistry and Physics*.
- Grabe, C., Liebermann, C., 1868. *C. Chem. Ber.*, 1, 186.
- Grandmougin, E. C. R. 1921. *Hebd. Seances Acad. Sci.*, 173, 1176.
- Han, X., Li, C., Mosher, M.D., Rider, K.C., Zhou, P., Crawford, R.L., Fusco, W., Paszczynski, A., Natale, N.R., 2008. Design, Synthesis and Biological Evaluation of A Novel Class of Anticancer Agents: Anthracenylisoxazole Lexitropsin Conjugates. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 17 (4), 1671-1680.
- Hasegawa, M., Suzuki, A., Matsumura, S., Toshima, K., 2006. Molecular design, chemical synthesis, and evaluation of novel anthracene derivatives as a new family of protein photocleavers. *Science and Technology of Advanced Materials*, 7, 169-174.
- Hawley, G.G., 1987. *The Condensed Chemical Dictionary*. New York: Van Norstrand Reinhold Company.
- Heilbron, I.M., Heaton, J.S., 1941. 9,10-Dibromoanthracene [Anthracene, 9,10-dibromo-], *J.S.Organic Synthesis, Coll. Vol.1*, 207.
- Herrmann, U., Tuemmler, B., Maass, G., Koo Tze Mew, P., Voegtli, F., 1984. Antracenoyl crown ethers and cryptands as fluorescent probes for solid-phase transitions of phosphatidylcholines: syntheses and phospholipid membrane studies. *Biochemistry*, 23 (18) 4059-4067.
- Hodge, P., Power, G.A., Rabjohns, M.A., 1997. Synthesis of poly(anthracene-2,6-diyl) and a copolymer containing alternately anthracene-2,6-diyl and *p*-phenylene units. *Chem. Commun.*, (1), 73-74.
- Hogberg, T., Paulis, T., Johansson, L., Kumar, Y., Hall, H., Ogren, S. O., 1990 (a). Potential antipsychotic agents. 7. Synthesis and antidopaminergic properties of the atypical highly potent (S)-5-bromo-2,3-dimethoxy-N-[(1-ethyl-2-pyrrolidinyl) methyl]benzamide and related compounds. A comparative study. *J. Med. Chem.*, 33, 2305- 2309.
- Hogberg, T., Strom, P., Stensland, B., Csoregh, I., Lundin, K., Hall, H., Ogren, S. O., 1991 (b). Potential antipsychotic agents. 9. Synthesis and stereoselective dopamine D-2 receptor blockade of a potent class of substituted (R)-N-[(1-benzyl-2-pyrrolidinyl)methyl]benzamides. Relations to other side chain congeners. *J. Med. Chem.*, 34, 948-955.

- Hua, D.H., Lou, K., Havens, J., Perchellet, E.M., Wang, Y., Perchellet, J-P., Iwamoto, T., 2004. Synthesis and in vitro antitumor activity of substituted anthracene-1,4-diones. *Tetrahedron*, 60, 10155-10163.
- Ito, K., Suzuki, T., Sakamoto, Y., Kubota, D., Inoue, Y., Sato, F., Tokito, S., 2003. Oligo(2,6-anthrylene)s: Acene-Oligomer Approach for Organic Field-Effect Transistors. *Angew. Chem.*, 42 (10), 1159-1162.
- Itogawa, S., 1985. *Kagaku Yagaku Kyoshitsu*, 90, 15-23.
- Itokawa, H., Ibraheim, Z. Z., Qiao, Y.-F., Takeya, K., 1993. *Chem. Pharm. Bull.*, 41, 1869-1872.
- Jang, K.S., Shin, H.Y., Chi, D.Y., 2008. Electrophilic Aromatic Addition (AdEAr) Reaction to Anthracene. *Tetrahedron*, 64, 5666-5671.
- Jin, Y.-H., Wang, Y.-K., Gu, B.-L., 1989. The study of antiviral effect of methanol extract of *Rubia cordifolia* against herpes simplex virus 2 *in vitro*. *Virol. Sin.*, 4, 345-349.
- Jones, S., Atherton, J.C.C., 2001. An Improved Procedure for The Preparation of 9,10-Dibromoanthracene. *Synthetic Communications*, 31 (12), 1799-1802.
- Kim, S.K., Singh, N.J., Kim, S.J., Swamy, K.M.K., Kim, S.H., Lee, K.-H., Kim, K.S., Yoon, J., 2005. Anthracene derivatives bearing two urea groups as fluorescent receptors for anions. *Tetrahedron*, 61, 4545-4550.
- Kim, Y., Lee, J.G., Kim, S.W., 1999. *J. Korean Phys. Soc.*, 35, 267.
- Kintzel, O., Schlüter, A.-D., 1997. Anthracenol[2,3-c:6,7-c']difuran, a new monomer for Diels-Alder polyaddition reactions. *Acta Polymer.*, 48, 212-214.
- Konishi H., Aritomi K., Okano T., Kiji J., 1989. A Mild Selective Monobromination Reagent System for Alkoxybenzenes; *N*-Bromosuccinimide-Silica Gel. *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 62, 591-593.
- Kouam, S.F., Yapna, D.B., Krohn, K., Ngadjui, B.T., Ngoupayo, J., Choudhary, M.I., Schulz, B., 2007. Antimicrobial Prenylated Anthracene Derivatives from the Leaves of *Harungana madagascariensis*. *J. Nat. Prod.*, 70 (4), 600-603.
- Koyama, J., Ogura, T., Tagahara, K., Konoshima, T., Mutsuo, K., 1992. *Phytochemistry*, 31, 2907-2908.
- Krohn, K., Diederichs, J., Riaz, M., 2006. Synthesis of 2'-dealkylmumbaistatin. *Tetrahedron*, 62, 1223-1230.
- Lambert F.L., Ellis W.D., Parry R.J., 1965. Halogenation of aromatic compounds by *N*-bromo- and *N*-chlorosuccinimide under ionic conditions. *J. Org. Chem.*, 30, 304-306.
- Lazarides, T., Alamiry, M.A.H., Adams, H., Weinstein, J.A., Ward, M.D., Pope, S.J.A., Faulkner, S., 2007. Anthracene as a sensitizer for near-infrared luminescence in complexes of Nd(III), Er(III) and Yb(III): an unexpected sensitisation mechanism based on electron transfer. *Central Laser Facility Annual Report 2006/2007*, 129-131.
- Lazzeretti, P., 2000. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 36, 1.

- Lin, C-T., Chou, T-C., 1988. Synthesis of 2,3-Dibromoanthracene. *Communications*, 628-630.
- Liu, W., Lu, J-H., Ji, Y., Zuo, J-L., You, X-Z., 2006. A new crown ether annelated tetrathiafulvalene derivative with anthracene moiety as a sensor for  $\text{Li}^+$  and  $^1\text{O}_2$ . *Tetrahedron Letters*, 47, 3431-3434.
- Ma, S., Sun, D., Simmons, J.M., Collier, C.D., Yuan, D., Zhou, H-C., 2008. Metal-Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake. *Journal of American Chemical Society*, 130 (3), 1012-1016.
- Mal, D., Ray, S., 2008. First Synthesis of 9,10-Dimethoxy-2-methyl-1,4-anthraquinone: A Naturally Occurring Unusual Anthraquinone. *Eur. J. Org. Chem.*, 2008 (17), 3014-3020.
- Marques, W.B., Santos, H.I.S., Pessoa, O.D.L., Braz-Filho, R., Lemos, T.L.G., 2000. Anthracene derivatives from *Auxemma oncocalyx*. *Phytochemistry*, 55 (7), 793-797.
- Matta, C.F., Hernandez-Trumillo, J., 2003. Bonding in Polycyclic Aaromatic Hydrocarbons in Terms of the Electron Density and of Electron Delocalization. *J. Phys. Chem. A.*, 107 (38), 7496-7504.
- Mattes, S. L., Farid, S., 1980 (a). Photosensitized electron-transfer reactions of phenylacetylene. *J.C.S. Chem. Commun.*, 126-128.
- Mattes, S.L., Farid, S.Y. (Eastman Kodak Co., USA). US, 1982 (b). Polycyanoanthracenensensitizers for electrophotographic. 5 pp CODEN: USXXAM US 4.341.852 A 19820727.
- Meek, J.S., Monroe, P.A., Bouboulis, C.J., 1963. Diels-Alder Reactions of 9-Substituated Anthracenes. VI. 9-Anthryl Acetate, 9-Metoxyanthrhracene, and 9,10-Dimethoxyanthracene. *Journal of Organic Chemistry*, 28 (10), 2572-2577.
- Mehta, B., Mehta, M., 2005. *Organic Chemistry*. PHI Learning Pvt. Ltd., 832.
- Meyers, A. I., Flisk, J. R., Aitken, R. A., 1987. Asymmetric synthesis of (-)-steganone. Further application of chiral biaryl syntheses. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5446-5452.
- Mi, B. X., Gao, Z. Q., Liu, M. W., Chan, K. Y., Kwong, H. L., Wong, N. B., Lee, C. S., Hung, L. S., Lee, S. T., 2002. New polycyclic aromatic hydrocarbon dopants for red organic electroluminescent devices. *Mater. Chem.*, 12, 1307 - 1310.
- Miki, S., Ito J., Noda, R., Nishijima, N., Fukunishi, K., 1996 (a). Synthesis of 1,2,3-Tri-t-butyl-6,13- and 8,9,10-Tri-t-butyl-5,14-pentacenequinones and Their Photochromic Behaviors: New Photochromic Molecules. *Tetrahedron*, 52 (12), 4269-4276.
- Miki, S., Ito J., Noda, R., Fukunishi, K., 1997 (b). Photo- and electro-chromism of a 1,4-anthraquinone derivative. A multi-mode responsive molecule. *Chem. Commun.*, 925-926.

- Miller, G.P., Mack, J., 2000. Completely regioselective, Highly Stereoselective Syntheses of *cis*-Bisfullerene[60] Adducts of 6,13-Disubstituted Pentacenes. *Organic Letters*, 2 (25), 3979-3982.
- Morrison, R.T., Boyd, R.N., 1992. *Organic Chemistry*. New Jersey, USA: Prentice Hall International Inc.
- Muathen, H.A., 1992. 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene hydrobromideperbromide: a new mild stable brominating agent for aromatic compounds. *J. Org. Chem.*, 57 (9), 2740-2741.
- Nespurek, S., Sworakowski, J., 1994. Electroactive and Photochromic Molecular Materials for Wires, Switches and Memories. *IEEE Engineering in Medicine and Biology*, 13, 45-57.
- Novak, B. H., Lash, T. D., 1998. Porphyrins with Exocyclic Rings. 11. Synthesis and Characterization of Phenanthroporphyrins, a New Class of Modified Porphyrin Chromophores, *J. Org. Chem.*, 63, 3998-4010.
- Oberhauser T., 1997. A New Bromination Method for Phenols and Anisoles: NBS/HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O in CH<sub>3</sub>CN. *J. Org. Chem.*, 62, 4504-4506.
- Ogren, S. O., Hall, H., Kohler, C., Magnusson, O., Lindbom, L. O., Angeby, K., Florvall, L. Remoxipride, 1984. A new potential antipsychotic compound with selective antidopaminergic actions in the rat brain. *Eur. J. Pharmacol.*, 102, 459-474.
- Olea, A.F., Worrall, D.R., Wilkinson, F., Williams, S.L., Abdel-Shafi, A.A., 2002. Solvent effects on the photophysical properties of 9,10-dicyanoanthracene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2), 161-162.
- O'Neil, M.J., 2001. *Them Merck Index*.
- Organic Syntheses, Vol. 3, Chapman & Hall Ltd., New York, 1923, 41–43.
- Ökten, S., 2009. Biyo-Aktif Kinolin ve İzokinolinler için Aracı ve Anahtar Bileşiklerin Etkin ve Seçici Sentezi (Doktora Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü, Tokat.
- Özkan, H., Dişli, A., Yıldırım, Y., Türker, L., 2007. A novel synthesis of bromobenzenes using molecular bromine. *Molecules*, 12 (11), 2478-2483.
- Park, M.Y., Yang, S.G., Jadhav, V., Kim, Y.H., 2004. Practical and regioselective brominations of aromatic compounds using tetrabutylammonium peroxydisulfate. *Tetrahedron Lett.*, 45, 4887-4890.
- Paul V., Sudalai A., Daniel T., Srinivasan K.V., 1994. Regioselective bromination of activated aromatic substrates with *N*-bromosuccinimide over HZSM-5. *Tetrahedron Lett.*, 35, 7055-7056.
- Pessoa, C., Vieira, F.M.A.C., Lemos, T.G., Moraes, M.O., Lima, P.D.L., Rabenhorst, S.H.B., Leyva, A., Burbano, R.R., 2003. Oncocalyxone A From *Auxemmaoncocalyx* Lacks Genotoxic Activity in Phytohemagglutinin-Stimulated Lymphocytes. *Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis*, 1, 215-220.

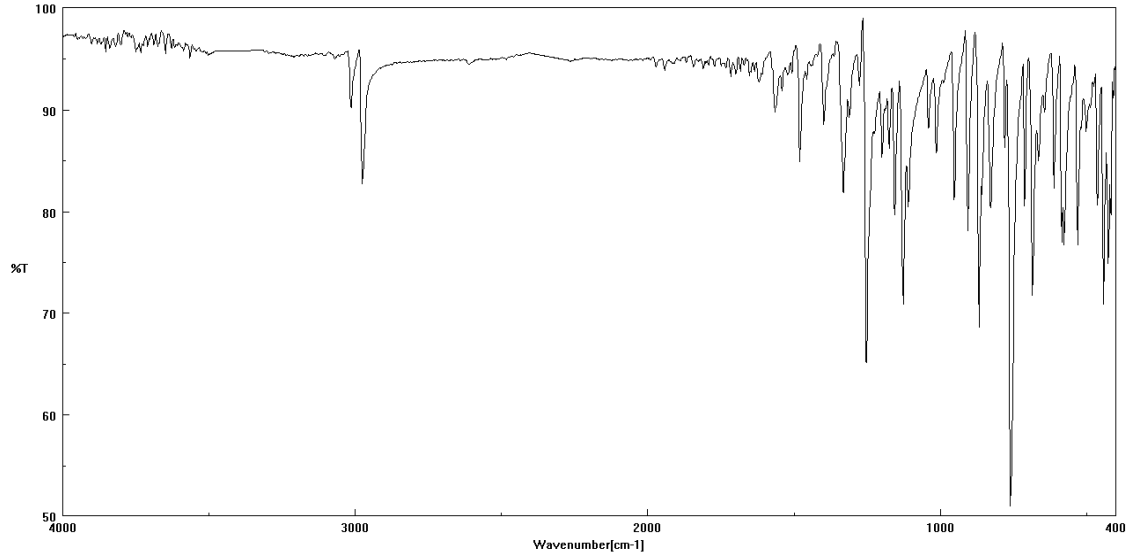
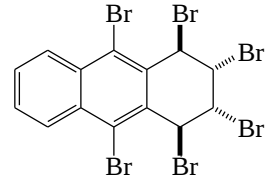
- Prashad, M., Liu, Y., Mak, X.Y., Har, D., Repic, O., Blacklock, T.J., 2002. Double Heck reaction of bridged *o,o'*-dibromobiphenyls with ethyl acrylate. *Tetrahedron Letters*, 43, 8559-8562.
- Price, C.C., Weaver, C., 1939. The Reaction of Bromine with Anthracene in Dioxane. *Journal of American Chemical Society*, 61 (12), 3360-3361.
- Rangnekar, D. W., Rajadhyaksha, D. D., 1990. Synthesis of 9,10-bis-hetaryl anthracenes and their application on polyester fibres as disperse dyes. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 47, 137-142.
- Rappoport, Z., 1970. *Chemistry of Cyano Group*. London.
- Sampey, J.R., McCuen, A.K., Cox, J.M., 1950. Bromination of 9,10-Dihydroanthracene. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (4), 1854.
- Schafer, C., Herrmann, F., Mattay, J., 2008. Synthesis of 2,3,6,7-tetrabromoanthracene. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 4 (41).
- Schmid H., 1946. Bromierungen mit Brom-succinimid bei Gegenwart von Katalysatoren, II (p 1144-1151). *Helv. Chim. Acta*, 29 (5), 1144-1151.
- Sharp, D.W.A., 1990. *Dictionary of Chemistry*. London, England: PenguinBooks.
- Singh A.P., Mirajkar S.P., Sharma S., 1999. Liquid phase bromination of aromatics over zeolite H-beta catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 150 (1-2) 241.
- Smith K., Bahzad D., 1996. Highly efficient *para*-selective bromination of simple aromatic substrates by means of bromine and a reusable zeolite. *Chem. Commun.*, 467-468.
- Sparks, S.M., Chen, C-L., Martin, S.F., 2007. Tandem intramolecular benzyne-furan cycloadditions. Total synthesis of vineomycinone B<sub>2</sub> methyl ester. *Tetrahedron*, 63, 8619-8635.
- Şahin, A., Çakmak, O., Demirtaş, İ., Ökten, S., Tutar, A., 2008. Efficient and selective synthesis of quinoline derivatives. *Tetrahedron*, 64 (43), 10068-10074.
- Tanaka, F., Mase, N., Barbas, C. F., 2004. III Design and Use of Fluorogenic Aldehydes for Monitoring the Progress of Aldehyde Transformations, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3692–3693.
- Tanaka, K., Miura, T., Umezawa, N., Urano, Y., Kikuchi, Y., Higuchi, T., Nagano, T., 2001. Rational Design of Fluorescein-Based Fluorescence Probes. Mechanism-Based Design of a Maximum Fluorescence Probe for Singlet Oxygen. *Journal of American Chemical Society*, 123 (11), 2530-2536.
- Tsang, W-S., Griffin, G.W., Horning, M.G., Stillwell, W.G., 1982. Chemistry of *anti*- and *syn* -1,2:3,4-Naphthalene Dioxides and Their Potential Relevance as Metabolic Intermediates. *J. Org. Chem.*, 47 (27), 5339-5353.
- Tutar, A., Çakmak, O., Balcı, M., 2001 (a). Photobromination of Indane: Preparation of bromoindenones and ready access to benzo[c]fluorenone skeleton, *Tetrahedron*, 57, 9759-9763.

- Tutar, A., Çakmak, O., Karakaş, M., Önal, A., İde, S., 2004 (b). Highly Brominated Biphenylenes as Precursors for the Convenient Syntheses of 5,6,8,10-tetrabromobenzocyclooctene, *J. Chem. Res.*, 8, 545-549.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1998. 6th Ed., Electronic release; Wiley-VCH: Weinheim.
- Vertesy, L., Kurz, M., Paulus, E.F., Schummer, D., Hammann, P., 2001. *J. Antibiot.*, 54, 354-363.
- Wanjohi, J.M., Yenesew, A., Midiwo, J.O., Heydenreich, M., Peter, M.G., Dreyer, M., Reichert, M., Bringmann, G., 2005. Three dimeric anthracene derivatives from the fruits of *Bulbine abyssinica*. *Tetrahedron*, 61 (10) 2667-2674.
- White, R.J., Durr, F.E., 1985. *Invest. New Drugs*, 3, 85-93.
- Wislocki, L.P.G., Lu, A.Y., 1988. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Carcinogenesis: Structure-Activity Relationships (Ed.: S. K. Yang, B. D. Silverman), CRC Press, F. L., Boca Raton, 1, 1.
- Wright, O.L., Mura, L.E., 1966. The Bromination of Anthracene. *Journal of Chemical Education*, 43 (3), 150.
- Yakuphanoglu, F., Arslan, M., 2004. Determination of electrical conduction mechanism and optical band gap of a new charge transfer complex: TCNQ-PANT. *Solid State Communications*, 132, 229-234.
- Yu, M. X., Duan, J. P., Lin, C. H., Cheng, C. H., Tao, Y. T., 2002. Diaminoanthracene derivatives as high performance green host electroluminescent materials, *Chemistry of Materials*, 14, 3958-3963,
- Yue, E., Gerdes, W. J. M., Mathis, C. A., 1991. Synthesis of 2,3-dimethoxy-5-iodobenzoic acid. *J. Org. Chem.*, 56, 5451-5456.
- Zhang, X., Yuan, G., Li, Q., Wang, B., Zhang, X., Zhang, R., Chang, R.J., Lee, C-S., Lee, S-T., 2008. Single-Crystal 9,10-Diphenylanthracene Nanoribbons and Nanorods. *Chemistry of Materials*, 20 (22), 6945-6950.
- Zweig, A., Maurer, A.H., Roberts, B.G., 1966. Oxidation, Reduction, and Electrochemiluminescence of Donor-Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Organic Chemistry*, 32 (5), 1322-1329.

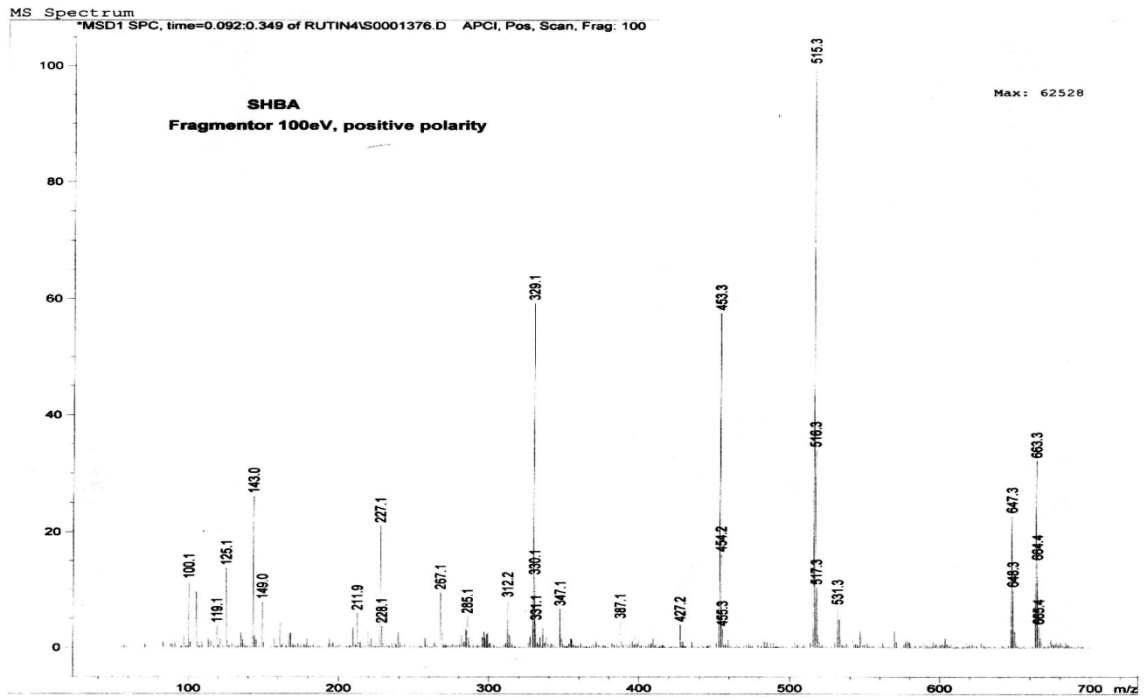
## **EKLER**

### **EK 1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN IR ve KÜTLE SPEKTRUMLARI**

# EK 1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN IR ve KÜTLE SPEKTRUMLARI

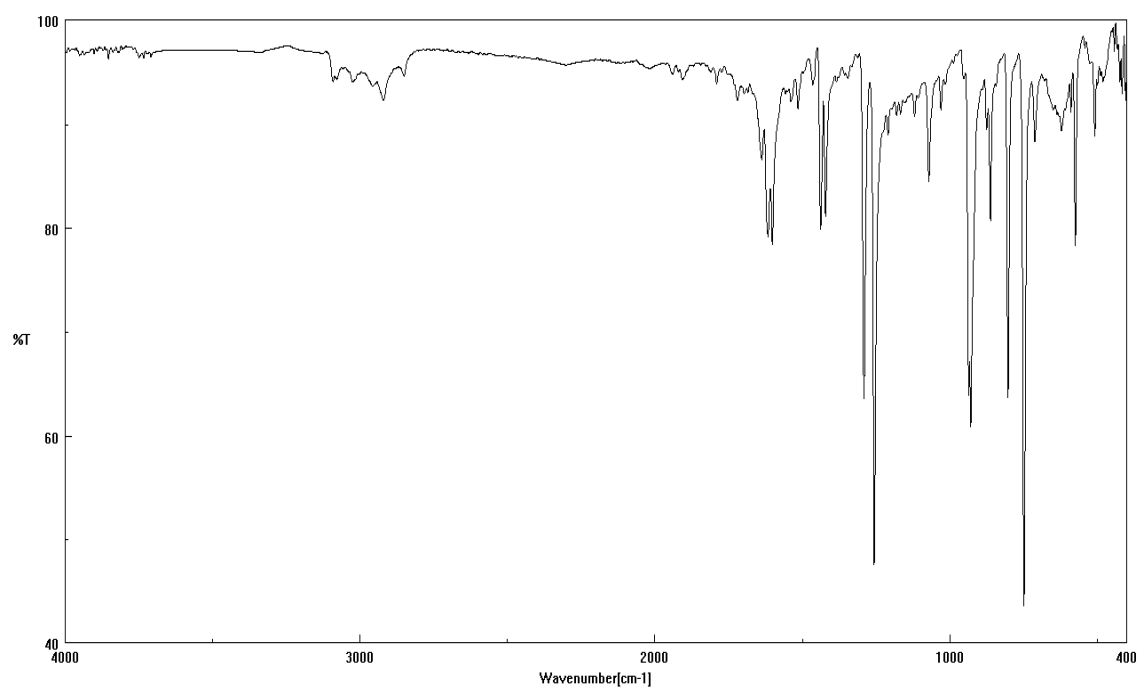
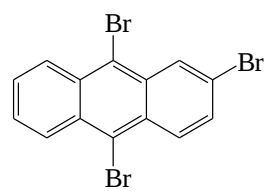


(a)

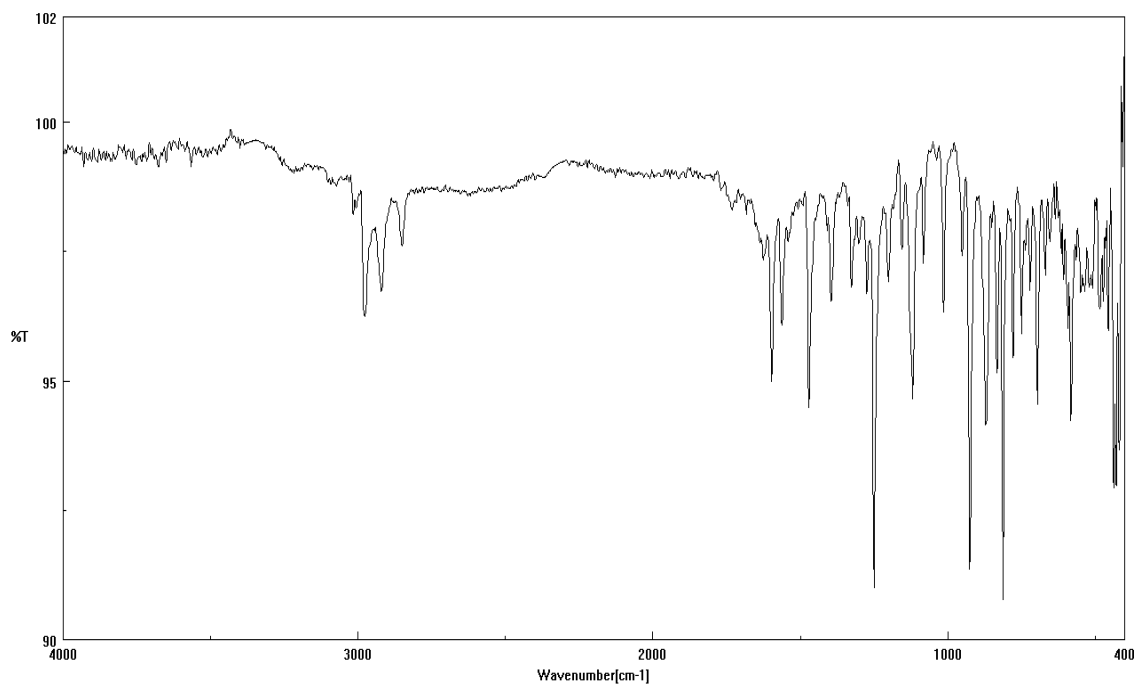
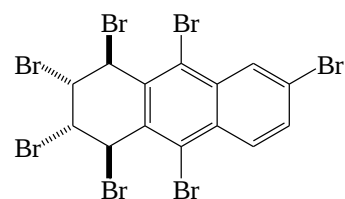


(b)

EK 1. 1. *trans,cis,trans*-1,2,3,4,9,10-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahydroantrasen'in (53)  
a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu

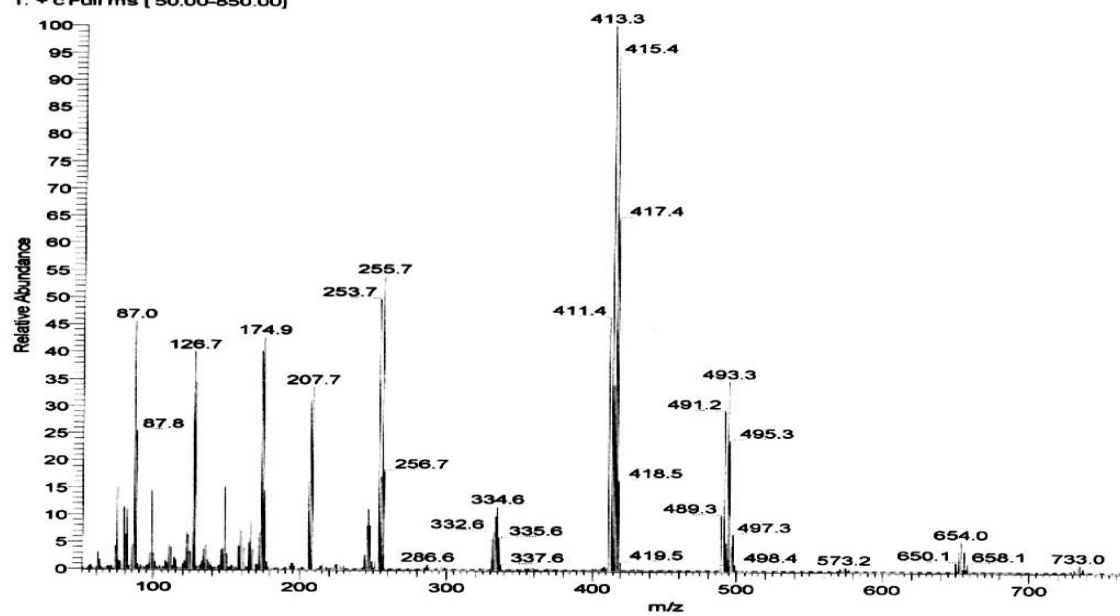


EK 1. 2. 2,9,10-Tribromantrasen'in (55) IR spektrumu



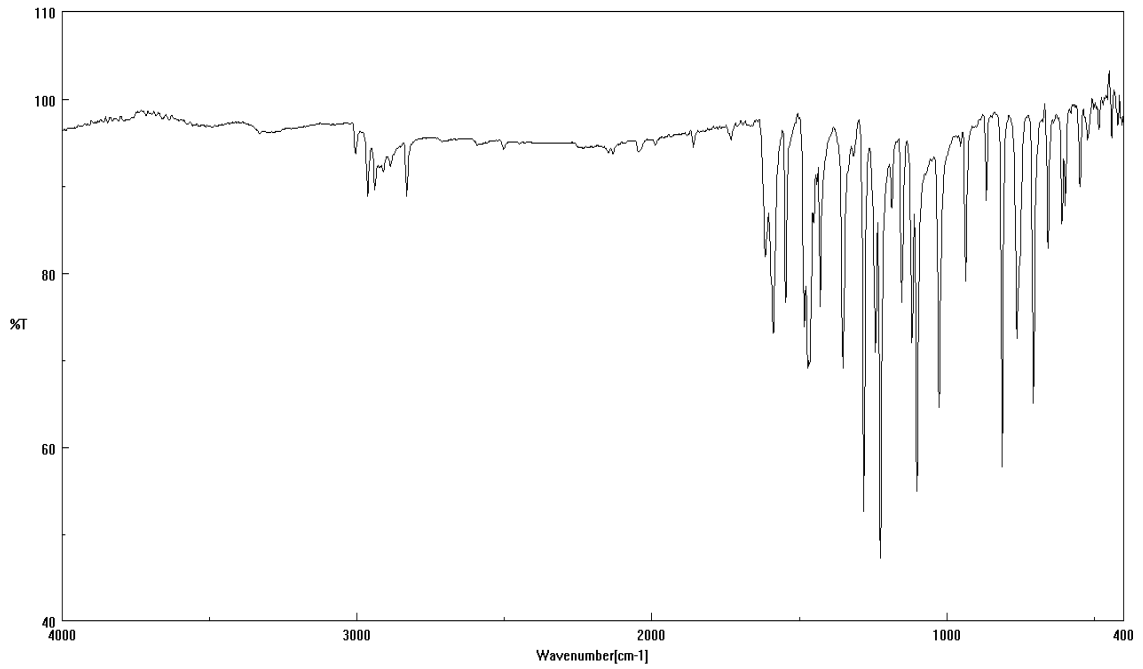
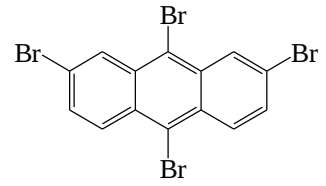
(a)

OCC-K11 #115 RT: 3.15 AV: 1 NL: 1.49E8  
T: + c Full ms [ 50.00-850.00]

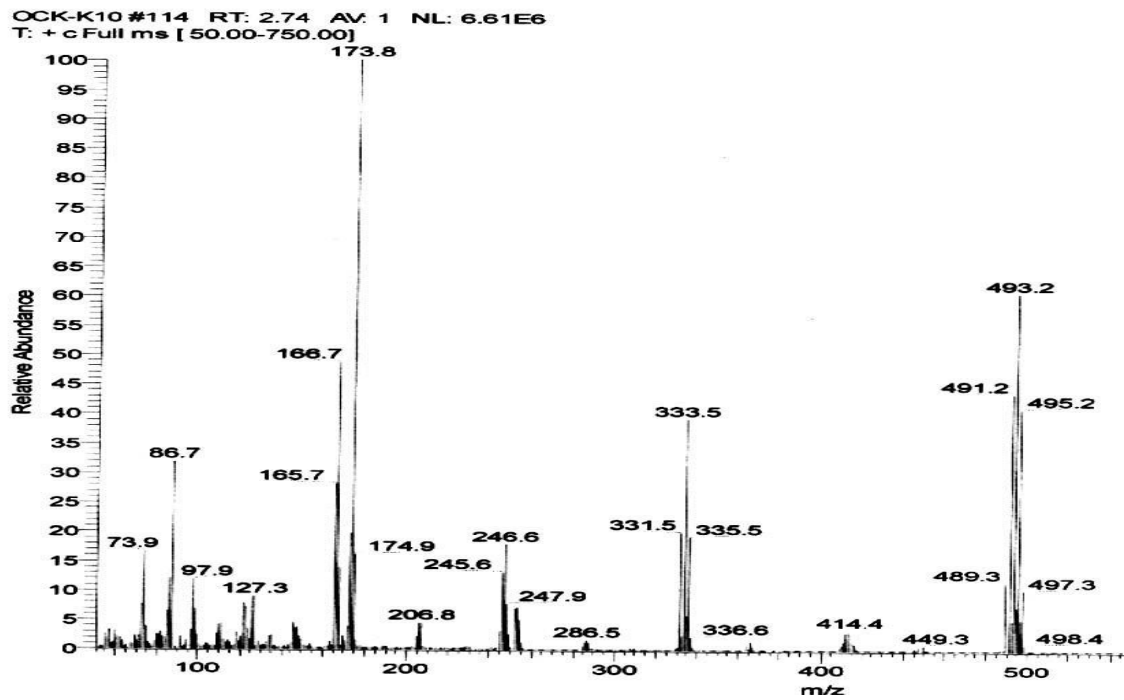


(b)

EK 1. 3. *trans,cis,trans*-1,2,3,4,6,9,10-Heptabromo-1,2,3,4-tetrahydroantrasen'in  
(199) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu

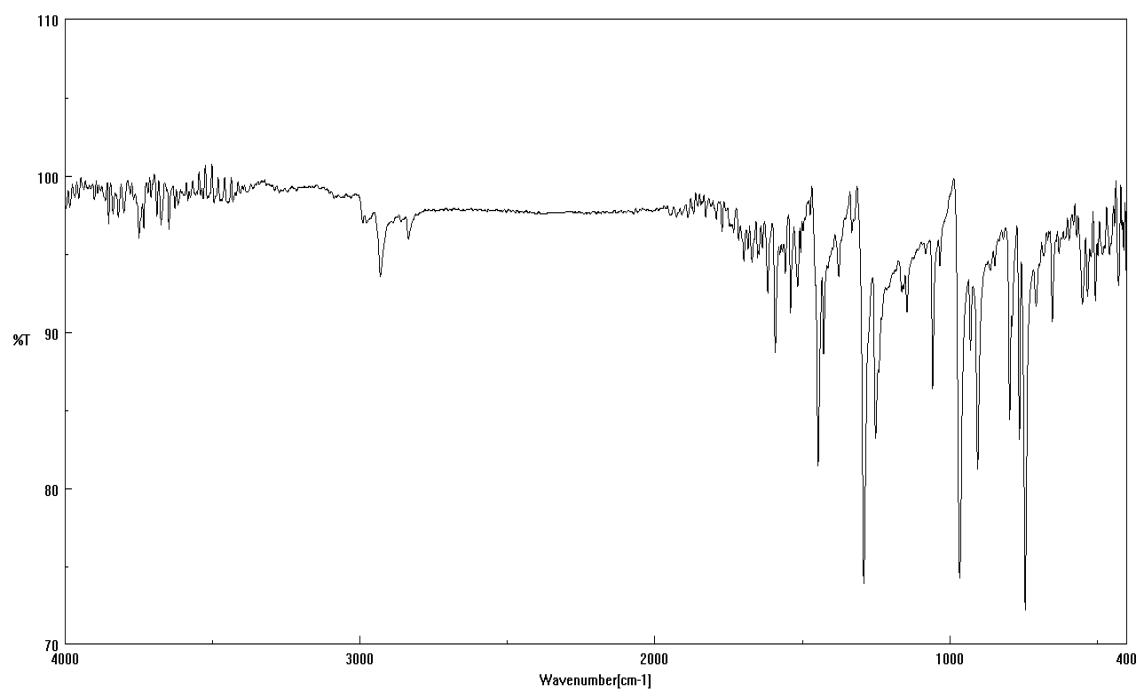
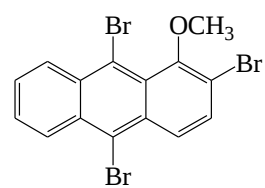


(a)

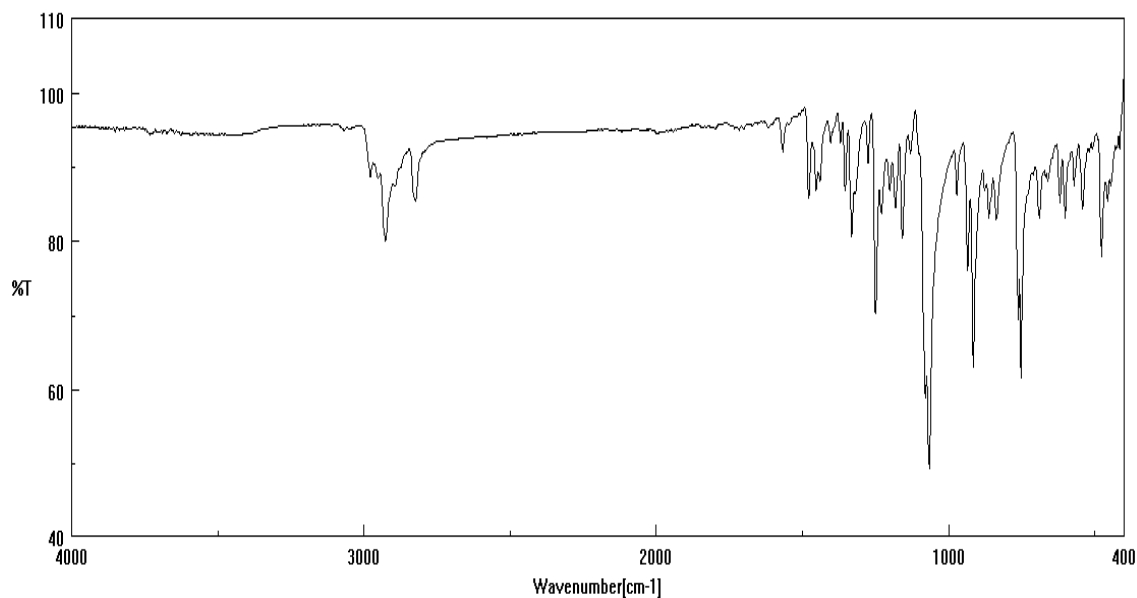
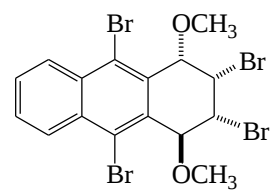


(b)

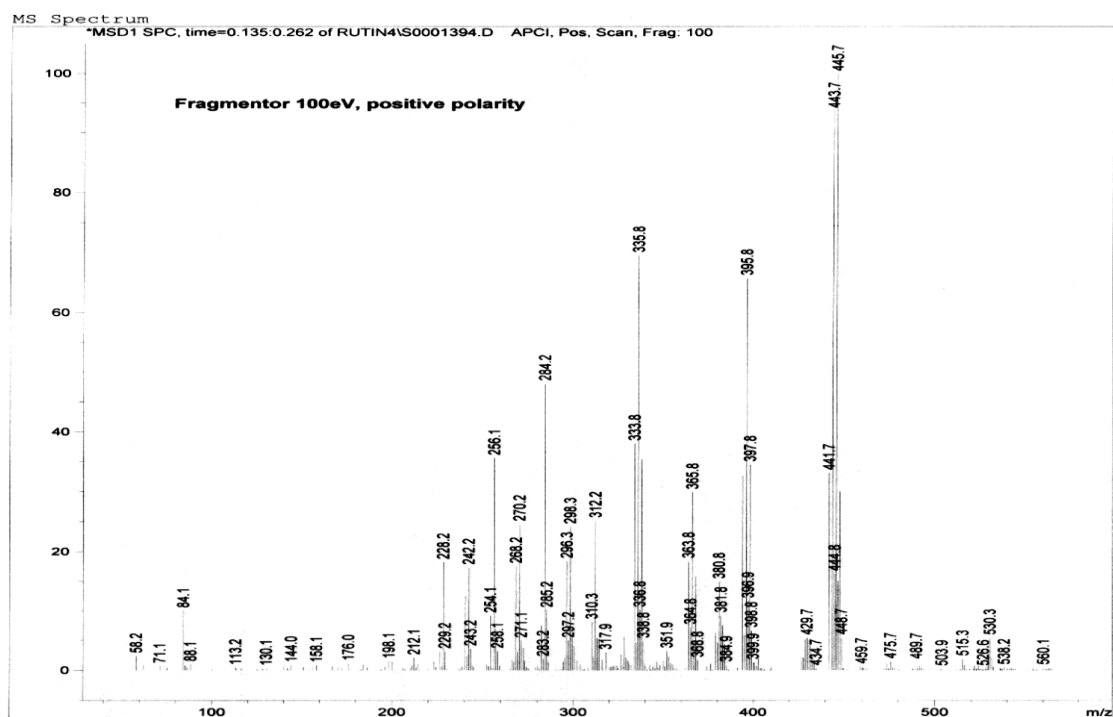
EK 1. 4. 2,7,9,10-Tetrabromantrasen'in (57) a) IR spektrumu, b) K tle spektrumu



EK 1. 5. 2,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen'in (51) IR spektrumu

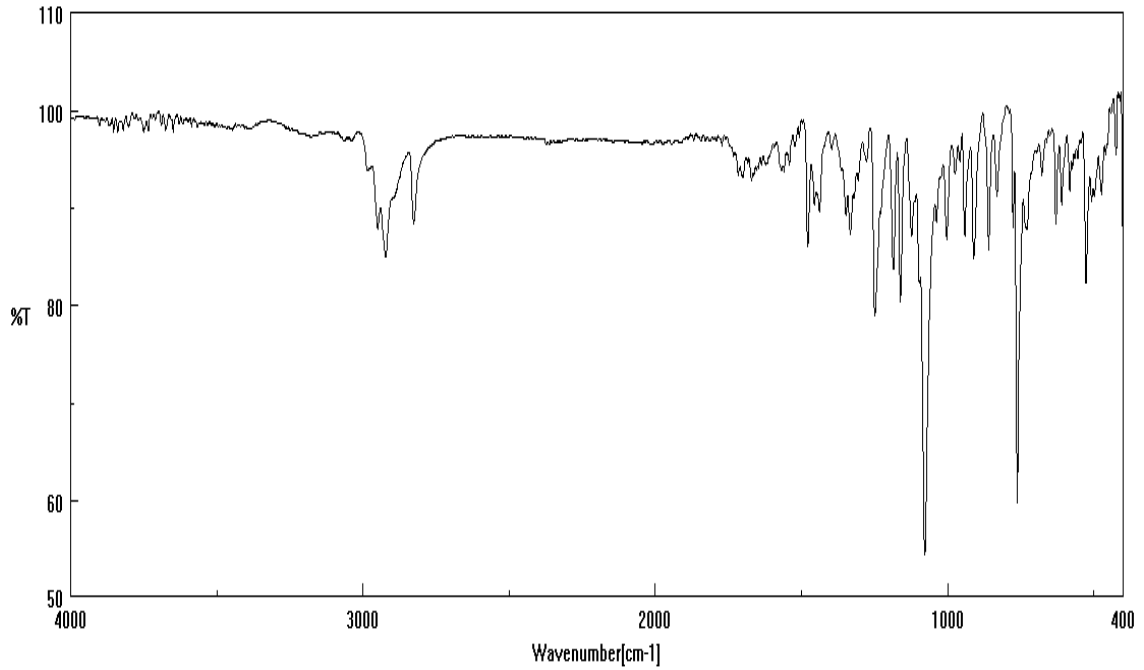
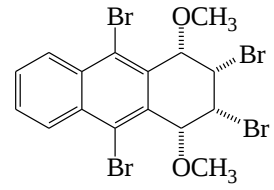


(a)

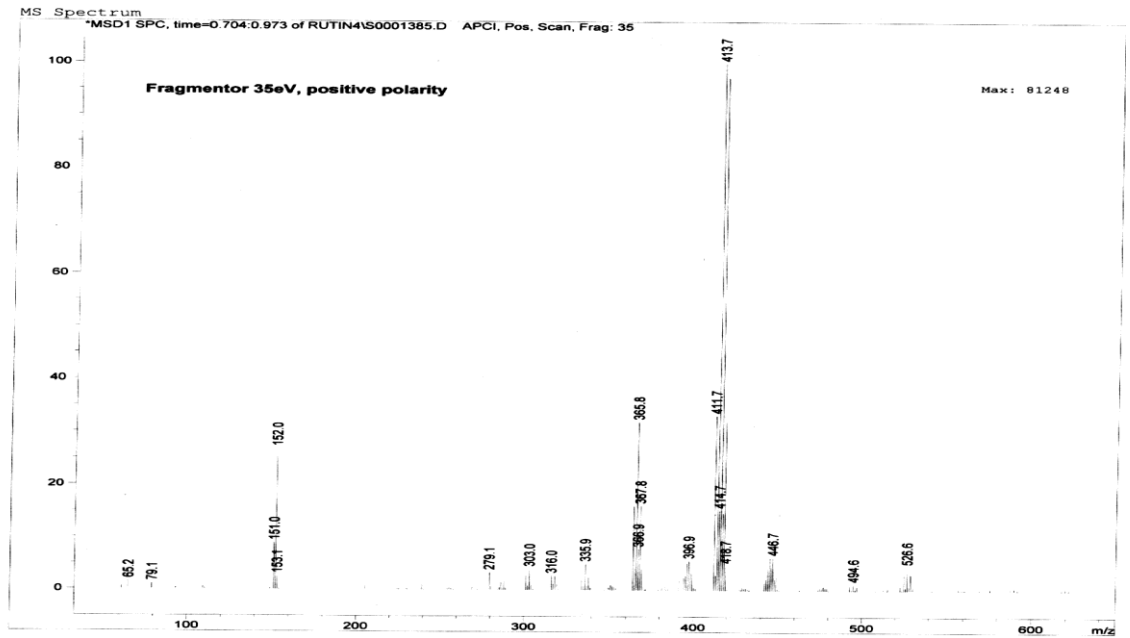


(b)

EK 1. 6. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahydroantrasen'in (202) a) IR spektrumu, b) Kütile spektrumu

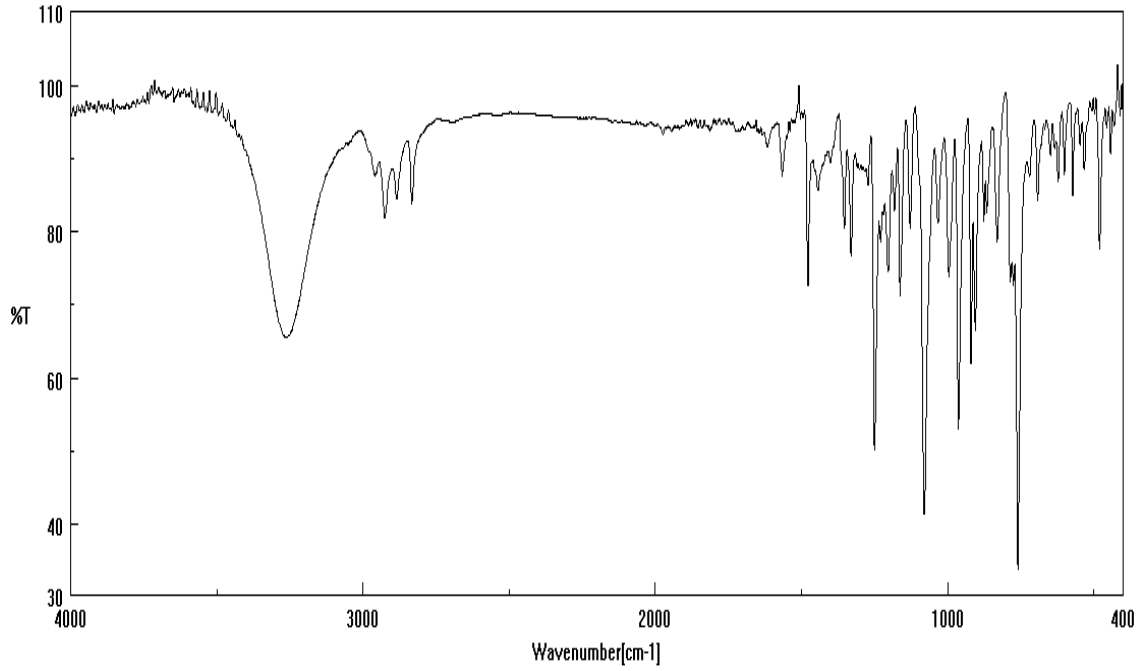
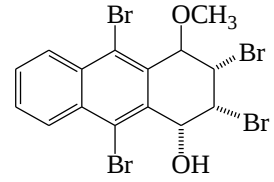


(a)

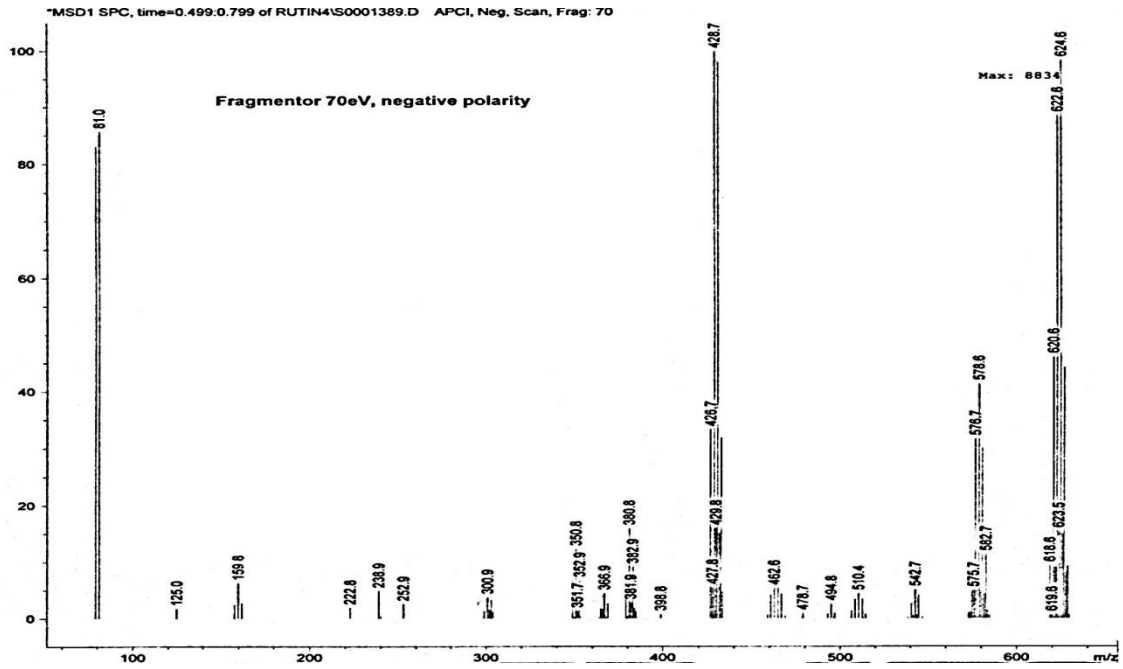


(b)

EK 1. 7. *cis,cis,cis*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,4-dimetoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen'in (201) a) IR spektrumu, b) Kütile spektrumu

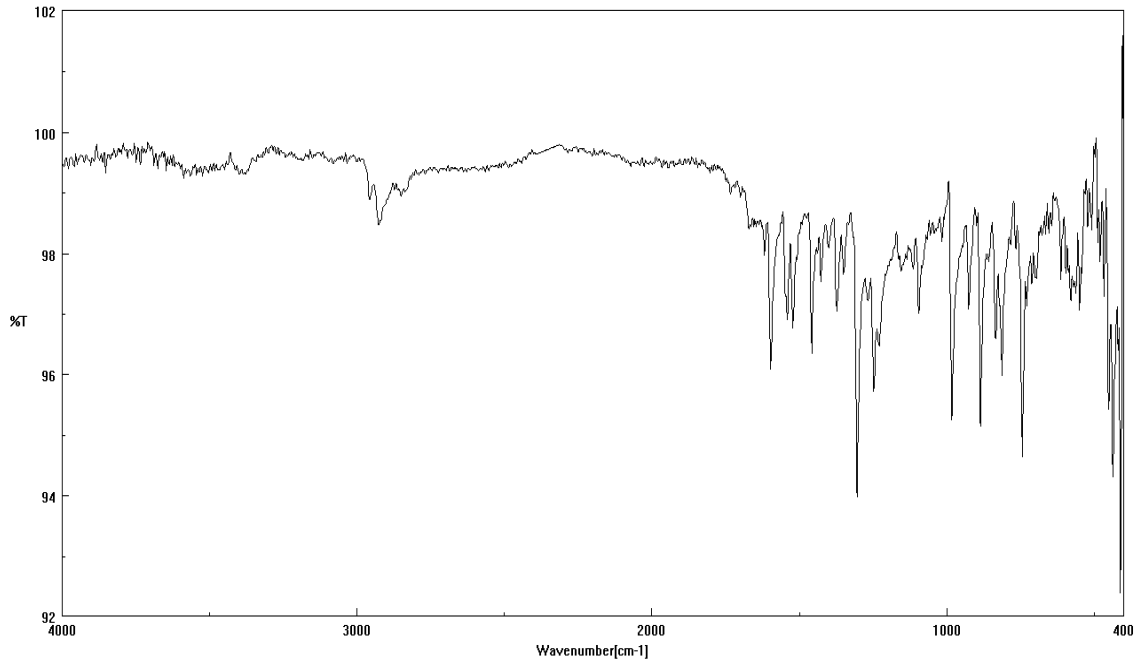
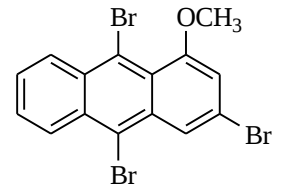


(a)

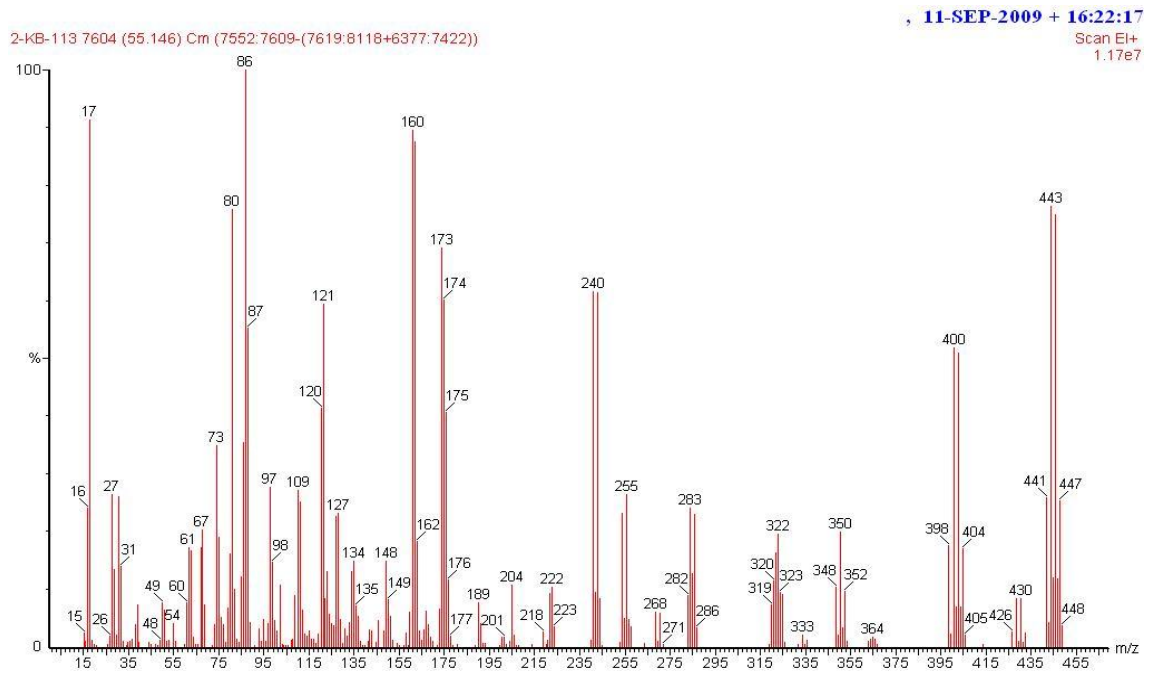


(b)

EK 1. 8. 2,3,9,10-Tetrabromo-4-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1-ol'ün (200)  
a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu

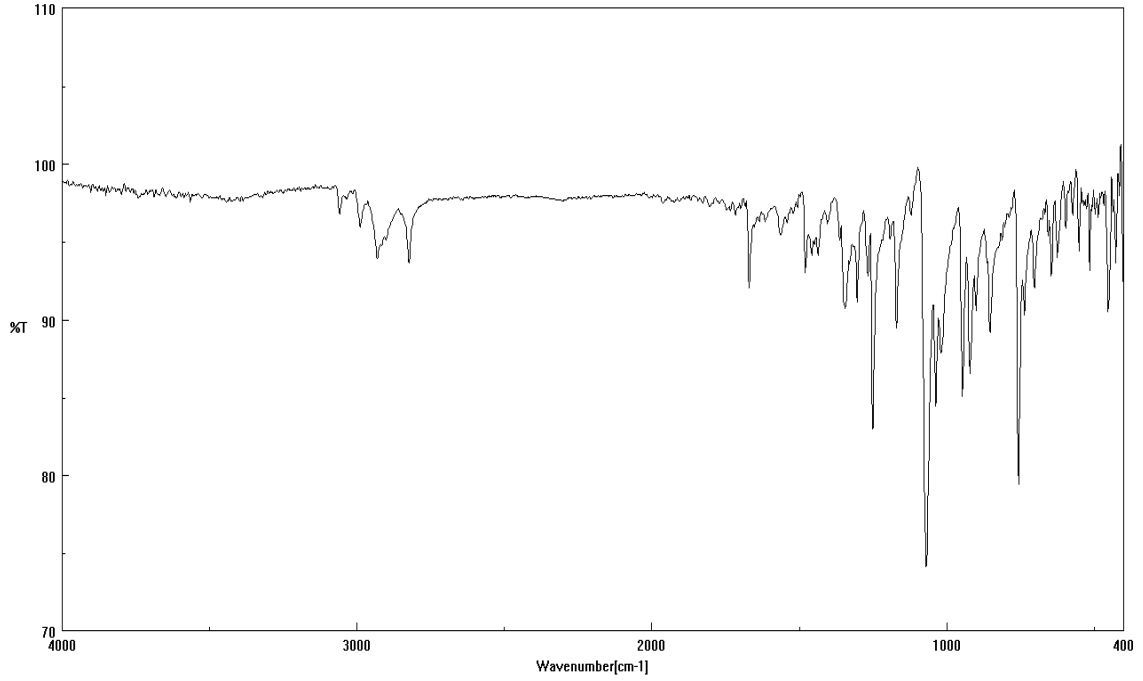
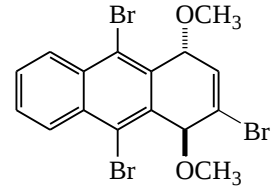


(a)

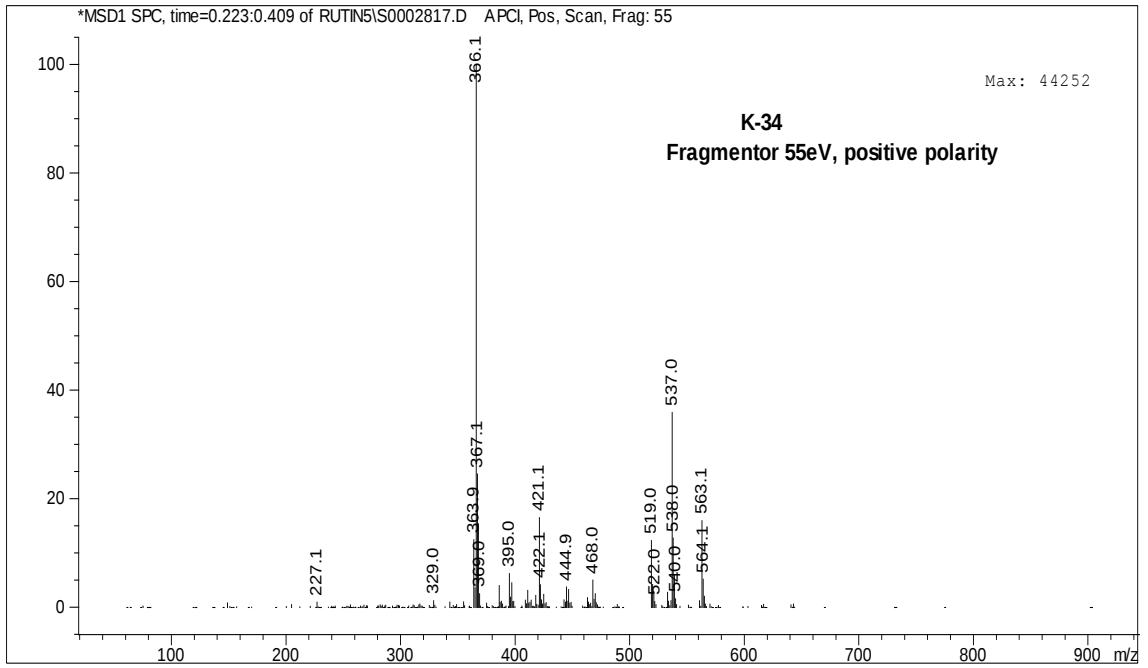


(b)

EK 1. 9. 3,9,10-Tribromo-1-metoksiantrasen'in (52) a) IR spekturmu, b) Kütle spekturmu

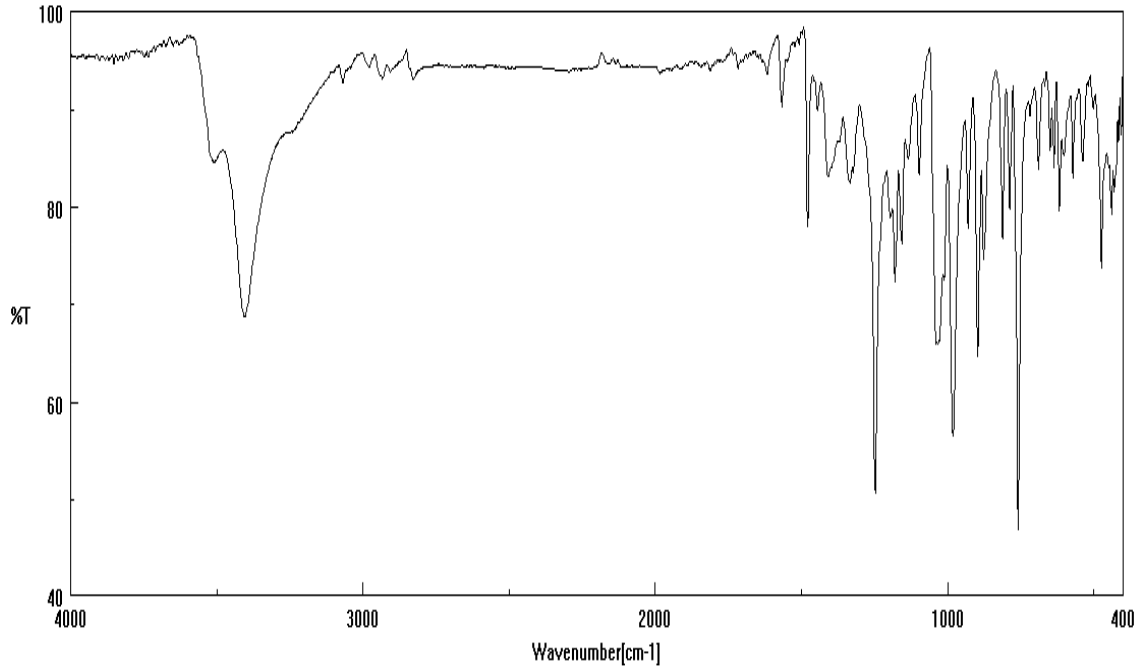
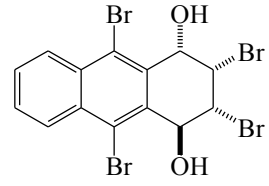


(a)

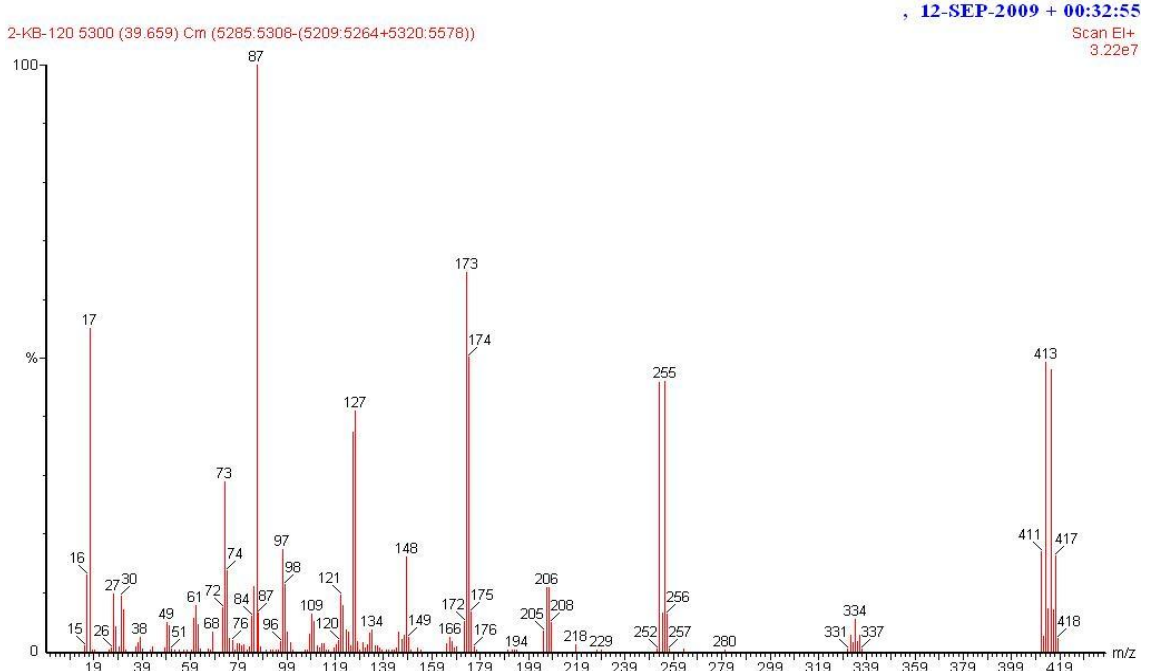


(b)

EK 1. 10. 2,9,10-Tribromo-1,4-dimetoksi-1,4-dihidroantrasen'in (203) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu

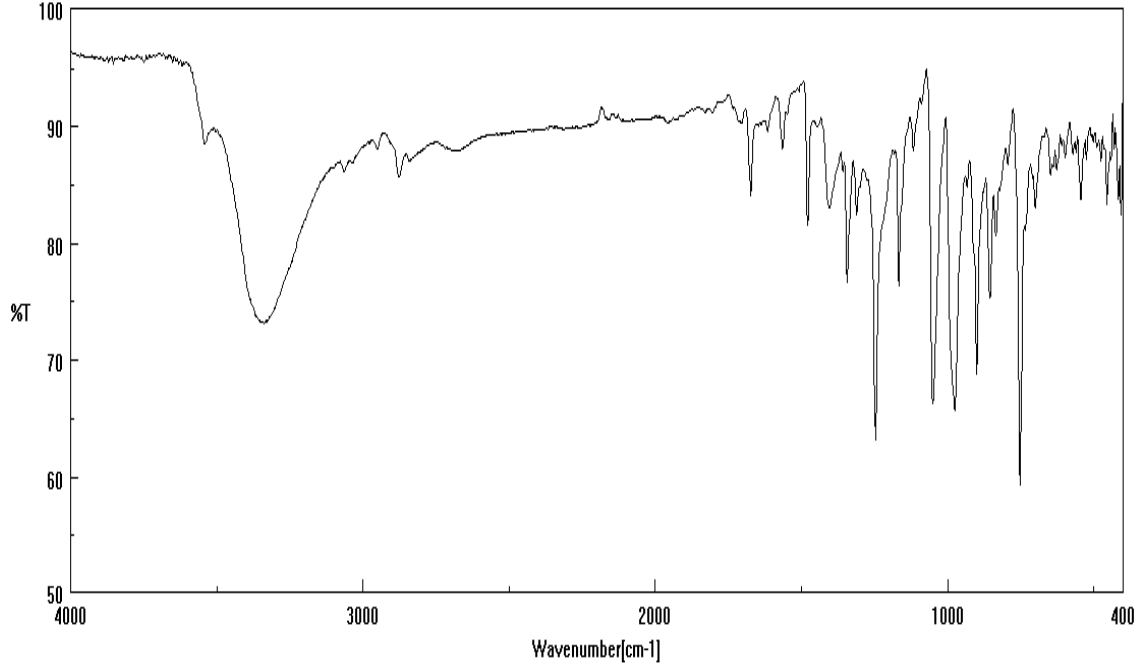
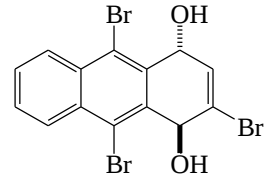


(a)

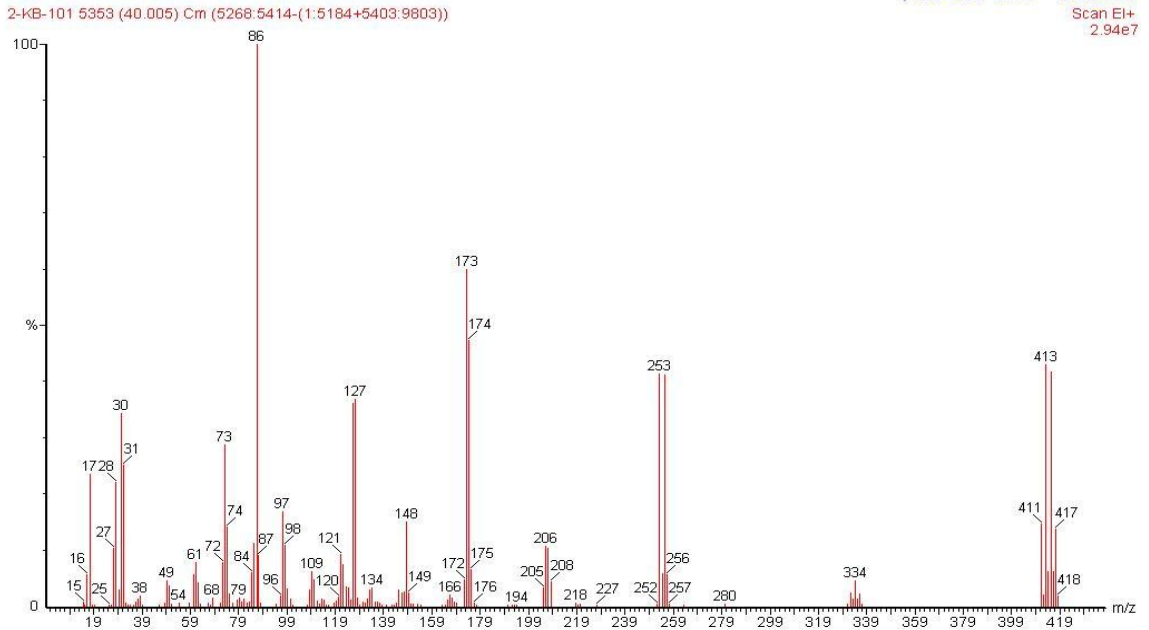


(b)

EK 1. 11. *cis,cis,trans*-2,3,9,10-Tetrabromo-1,2,3,4-tetrahydroantrasen-1,4-diol'ün (205) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu

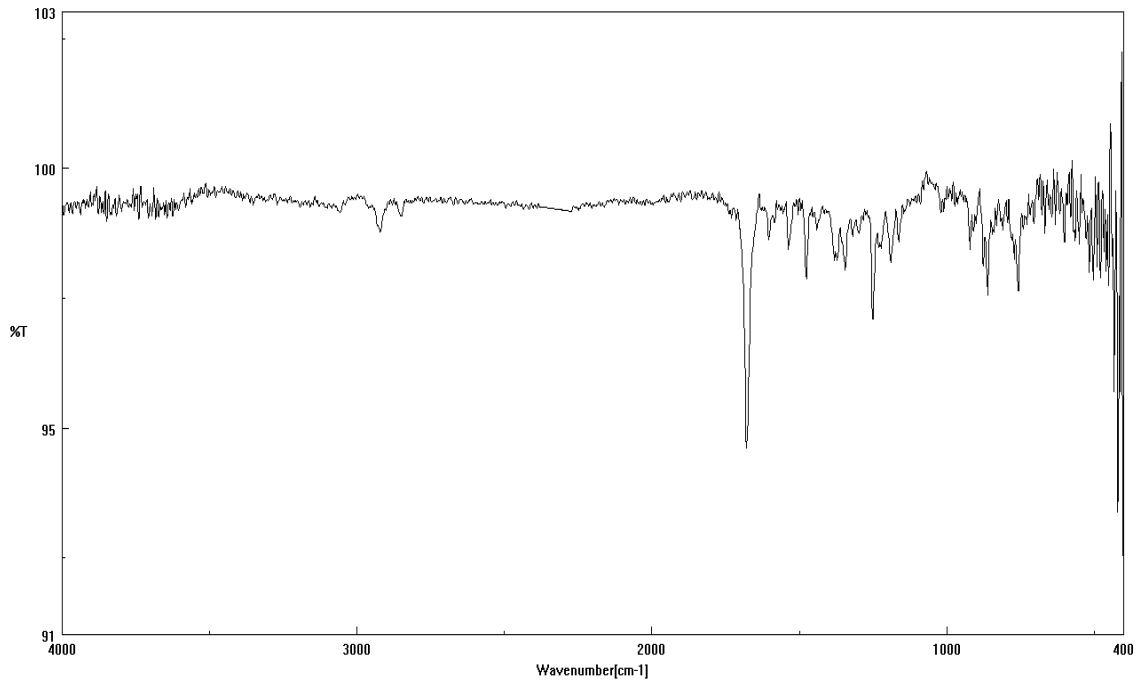
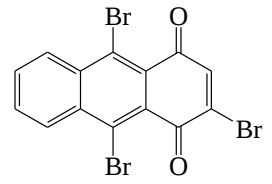


(a)

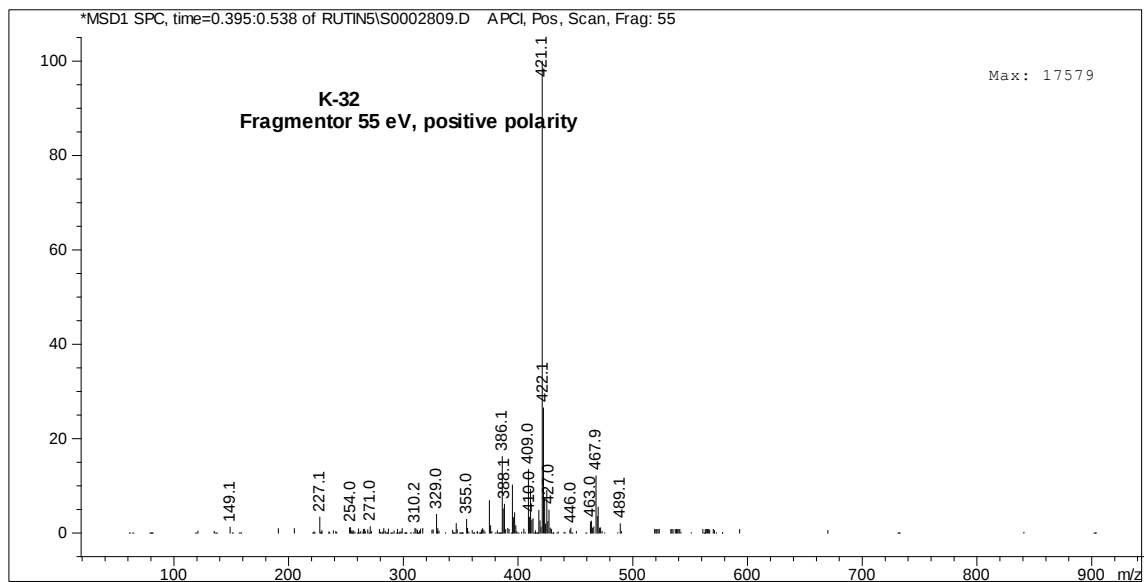


(b)

EK 1. 12. 2,9,10-Tribromo-1,4-dihidroantrasen-1,4-diol'ün (206) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu

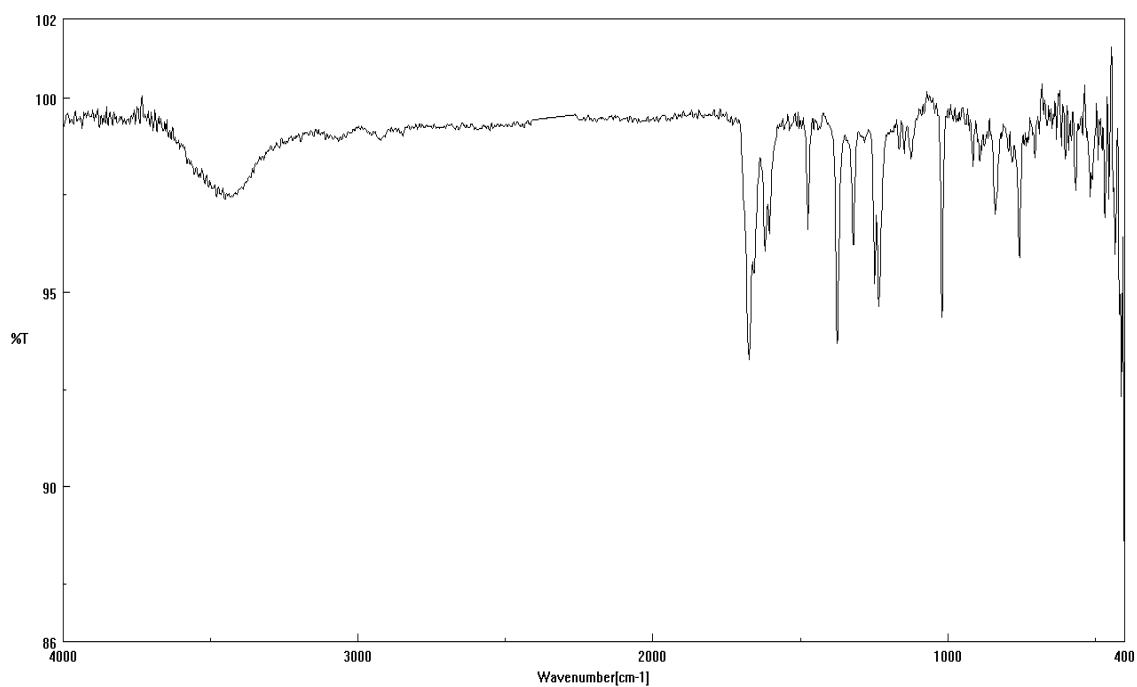
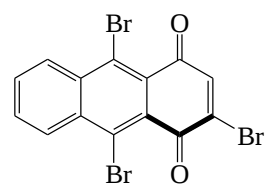


(a)

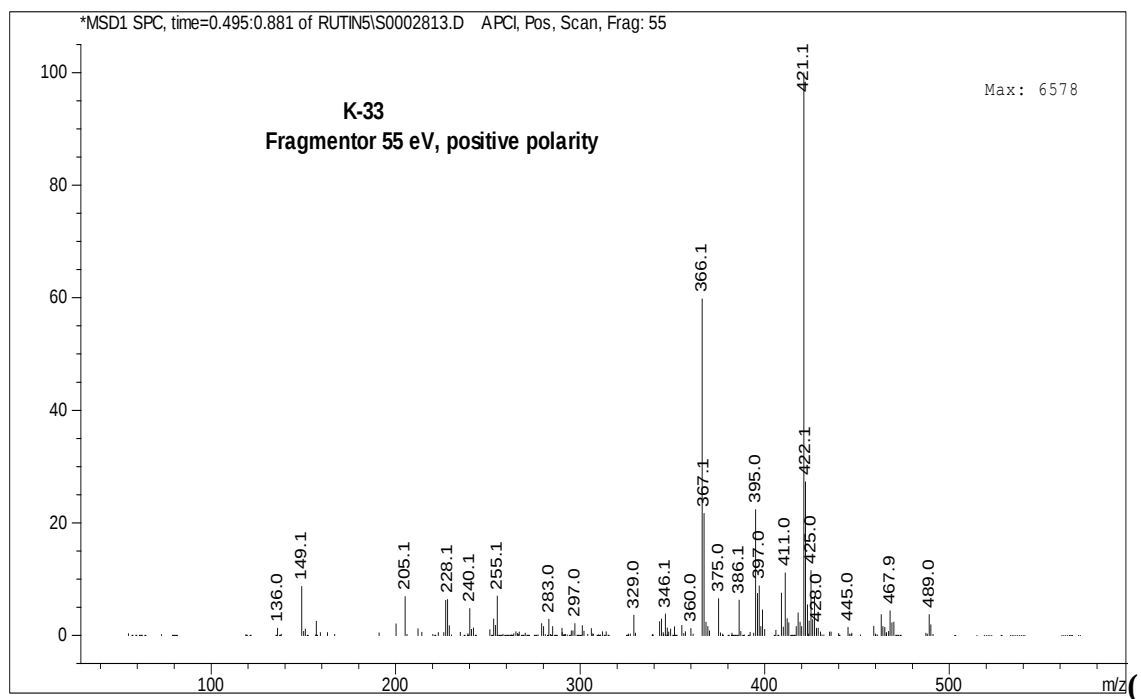


(b)

EK 1. 13. 2,9,10-Tribromoantrasen-1,4-dion'un (207) a) IR spektrumu, b) Kütletable spektrogramu

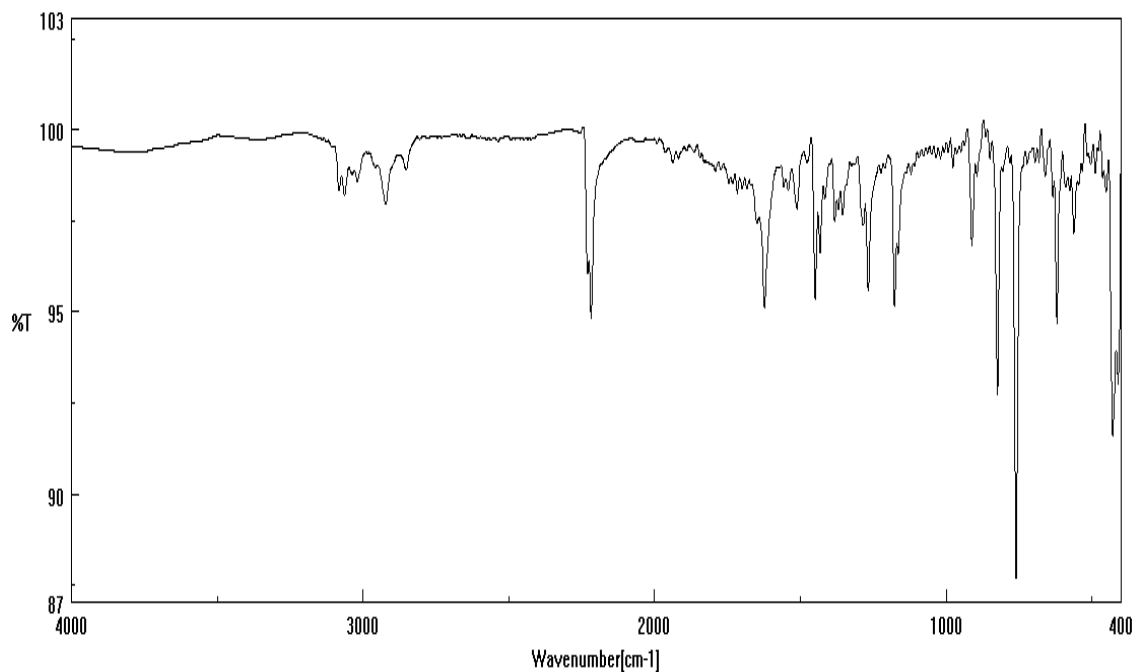
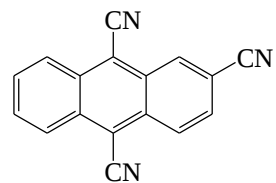


(a)

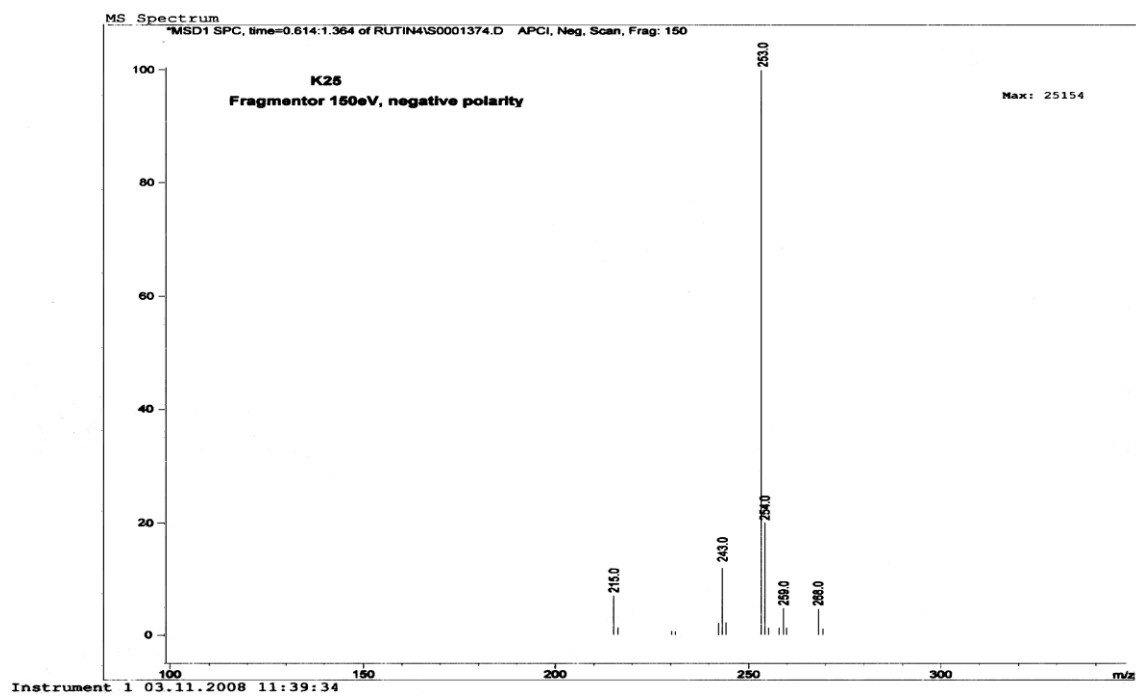


b)

EK 1. 14. 208 Bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu

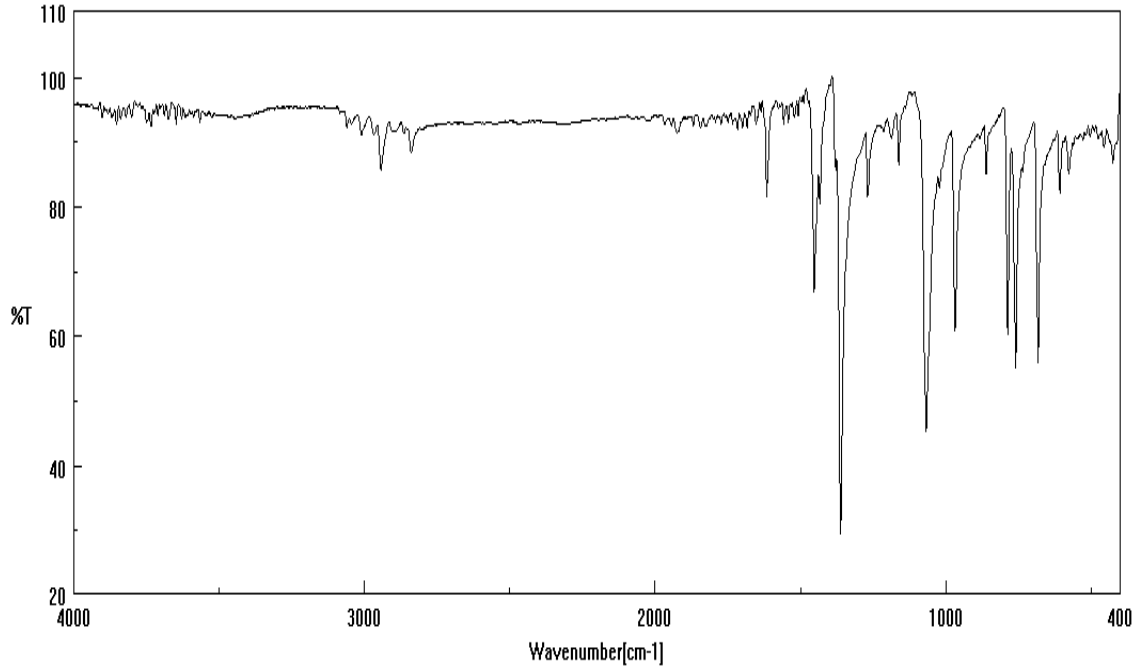
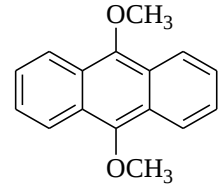


(a)

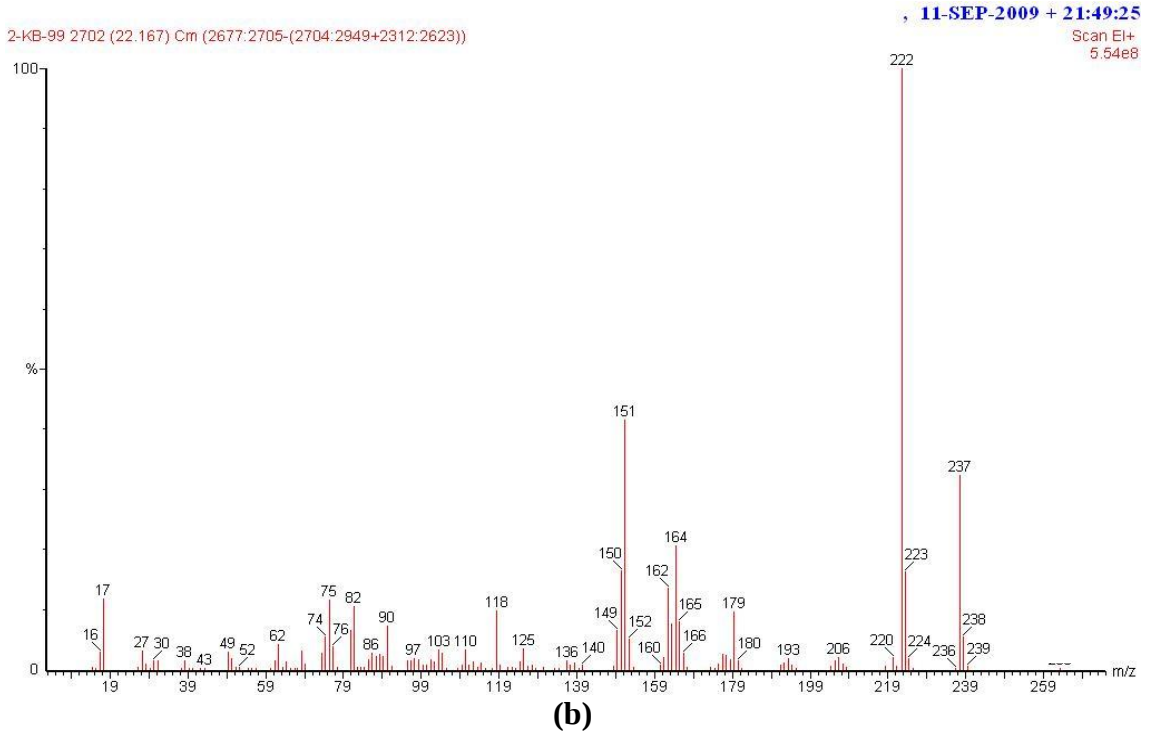


(b)

EK 1. 15. 2,9,10-Trisiyanoantrasen'in (209) a) IR spektrumu, b) K tle spektrumu

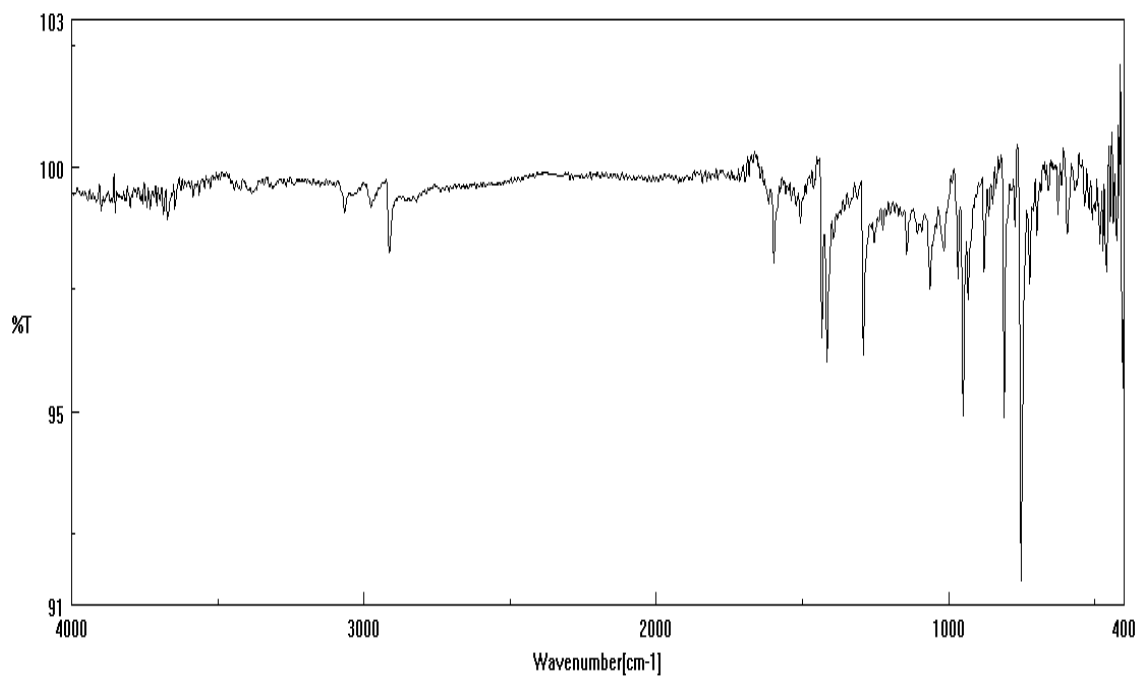
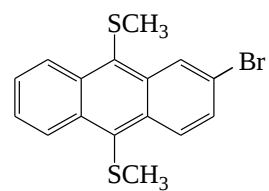


(a)

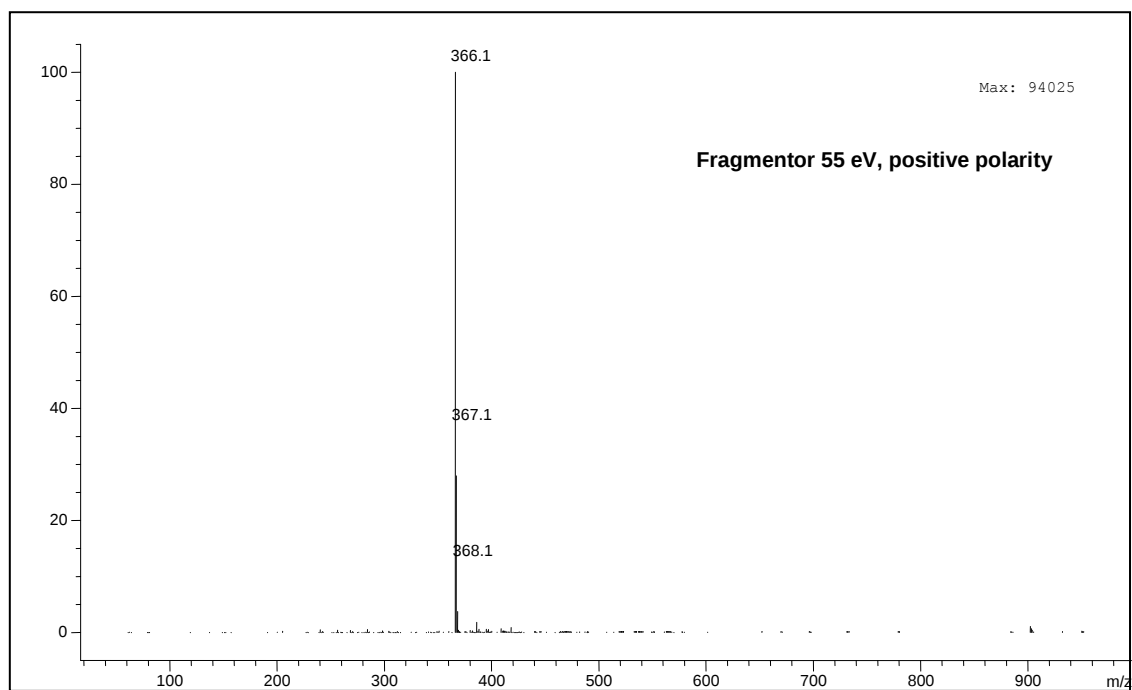


(b)

EK 1. 16. 9,10-Dimetoksiantrasen'in (170) a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu



(a)



(b)

EK 1. 17. 2-Bromo-9,10-bis(metiltiyo)antrasen'in (211) a) IR spektrumu, b) Kütlet spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Kıymet BERKİL AKAR  
Doğum Tarihi ve Yer : 29.03.1978/Yıldızeli-SİVAS  
Medeni Hali : Evli  
Yabancı Dili : İngilizce  
Telefon : 2521616-3092  
e-mail : kiymetberkil@gop.edu.tr

### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi              | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|----------------------------|------------------|
| Yüksek Lisans | Gaziosmanpaşa Üniversitesi | 2004             |
| Lisans        | Gaziosmanpaşa Üniversitesi | 2001             |
| Lise          | Sivas Kongre Lisesi        | 1996             |

### İş Deneyimi

| Yıl        | Yer                        | Görev               |
|------------|----------------------------|---------------------|
| 2002-..... | Gaziosmanpaşa Üniversitesi | Araştırma Görevlisi |

### Yayınlar

#### A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

- A1. A. Tutar, K. Berkil, R. R. Hark, M. Balcı, Bromination of 5-Methoxyindane: Synthesis of New Benzoindenone Derivatives and Ready Access to 7H-Benzo[c]fluoren-7-one Skeleton. Synthetic Communications, 38 (9), 1333-1345 (2008).

- A2.** O. Çakmak, L. Aydoğan, K. Berkil, İ. Gülçin, O. Büyükgüngör, Highly brominated anthracenes as precursors for the convenient synthesis of 2,9,10-trisubstituted anthracene derivatives. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 4 (50) (2008).
- A3.** M. Akkurt, I. Çelik, K. Berkil, A. Tutar, C. C. Ersanlı, O. Çakmak, Büyükgüngör, (1RS,2SR)-1,2,4,5,7-Pentabromo-5-methoxyindane, *Acta Crystallographica*, E61, 0475-0477 (2005).
- E.** **Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:**
- E1.** Kıymet Berkil, Ahmet Tutar, Osman Çakmak, 5-Metoksiindan ve 5-metoksiindanonun fotobrominasyonu: 5-Metoksiindenbromürlerin Sentezleri, XVII. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, 2003, 606. **Poster**
- E2.** Kıymet Berkil, Leyla Aydoğan, Osman Çakmak, Yeni Antrasen Türevleri, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, 2006. **Sözlü Sunum**
- E3.** Leyla Aydoğan Kıymet Berkil, Osman Çakmak, Trisüstitüe Antrasen Türevleri, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Mağusa-KKTC, 2008. **Poster**
- E4.** Kıymet Akar, Osman Çakmak, Metoksiantrasenlerin Sentezi, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, 2009. **Poster**
- E5.** Nursel CERAN, Kıymet AKAR, Osman ÇAKMAK, Metoksifenantrenin Bromlanması, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, 2009. **Poster**
- E6.** Nursel CERAN, Kıymet AKAR, Osman ÇAKMAK, Fenantren Bromürler, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, 2009. **Poster**