
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

D-π-A-π-D SİSTEMİNE SAHİP İNDOL İÇEREN FONKSİYONEL BOYAR MADDELERİN ANYON DUYARLILIKLARININ VE NLO ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK ARAŞTIRILMASI

Ahmet Burak EROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAYIS 2020

Ahmet Burak EROĞLU tarafından hazırlanan "D-Π-A-Π-D SİSTEMİNE SAHİP İNDOL İÇEREN FONKSİYONEL BOYAR MADDELERİN ANYON DUYARLILIKLARININ ve NLO ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK ARAŞTIRILMASI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nurgül SEFEROĞLU

İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Başkan: Doç. Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK

Kimya Ana Bilim Dalı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

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

Üye: Doç. Dr. Ebru AKTAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Tez Savunma Tarihi: 06/05/2020

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

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Ahmet Burak EROĞLU

06/05/2020

D-Π-A-Π-D SİSTEMİNE SAHİP İNDOL İÇEREN FONKSİYONEL BOYAR MADDELERİN ANYON DUYARLILIKLARININ VE NLO ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Ahmet Burak EROĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2020

ÖZET

Tez çalışmasında, azo (–N=N–) ve dimetin (–HC=CH–) kromoforları ile kumarin ve tiyofen yapılarını içeren D-π-A-π-D sistemine sahip iki fonksiyonel boyar maddenin fotofiziksel özellikleri, doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ve anyon duyarlılıkları teorik olarak incelendi. Hesaplamalar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) çerçevesinde B3LYP/631g(d,p) seviyesinde gerçekleştirildi. Bileşiklerin florür (F^-), asetat (AcO^-), siyanür (CN^-), hidroksil (OH^-) ve dihidrojen sülfat ($H_2PO_4^-$) anyonları ile etkileşimi sonucunda yapısal ve elektronik değişimleri araştırıldı. Bileşiklerin anyonlarla etkileşimleri sonunda, atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarının arttığı; bu yük değişimlerinin, beklenildiği üzere, absorpsiyon spektrumlarında değişimlere neden olduğu ortaya kondu. Elde edilen veriler deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı ve verilerin deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu görüldü. Ayrıca, bileşiklerin NLO özellikleri aynı seviyede yapılan hesaplamalar ile belirlendi. Bileşiklerin, birinci derece hiperpolarizebilite değerleri, gaz fazında, $132{,}8 \times 10^{-30}$ esu ve $119{,}2 \times 10^{-30}$ esu olarak elde edildi. Buna göre, incelenen bileşiklerin iyi birer NLO adayı bileşik olabileceği öngörüldü.

Bilim Kodu : 20208
Anahtar Kelimeler : Azo boyar madde, Kumarin, Tiyofen, Anyon duyarlılığı, YFT, NLO

Sayfa Adedi : 61
Danışman : Prof. Dr. Nurgül SEFEROĞLU

THEORETICAL INVESTIGATIONS OF ANION SENSITIVITY PROPERTIES AND NLO CHARACTERISTICS OF D-Π-A-Π-D TYPE FUNCTIONAL DYES INCLUDING

(M. Sc. Thesis)

Ahmet Burak EROĞLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2020

ABSTRACT

The photophysical and non-linear optical properties and anion sensitivities of two functional dyes with D-π-A-π-D system containing azo (–N = N–) and dimethine (–HC = CH–) bridges in the same structure were examined theoretically. Calculations were carried out at the level of B3LYP / 631g (d, p) within the Density Functional Theory (DFT). The changes of structural and electronic changes of compounds after the interaction with fluoride (F^-), acetate (AcO^-), cyanide (CN^-), hydroxyl (OH^-) and dihydrogen sulfate ($H_2PO_4^-$) anions were investigated. It was obtained that the negative charges on the atoms increased and these charge changes caused changes in absorption spectra, as expected. The obtained data were compared with the experimental results and it was seen that the data were compatible with the experimental results. Also, NLO properties of the compounds were determined by calculations done at the same level. The first order hyperpolarizability values of the compounds were obtained in gas phase as 132,8 x 10^{-30} esu ve 119,2 x 10^{-30} esu. Therefore, it was predicted that the compounds could be a good NLO candidate compounds.

Science Code : 20208
Key Words : Azo dyes, Coumarin, Thiophene, Anion sensitivity, DFT, NLO
Page Number : 61
Supervisor : Prof. Dr. Nurgül SEFEROĞLU

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca benden desteğini esirgemeyen, bu süreçte gerekli bütün yardım, tavsiye ve yönlendirmeleri yapan değerli tez danışman hocam Prof. Dr. Nurgül SEFEROĞLU'na teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince destek olan, bilgilerinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU ve çalışma arkadaşlarına teşekkür ederim.

Bu araştırmada TÜBİTAK ULAKBİM'e, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) yapılan hesaplamalar yer almaktadır. Verdiği destekten dolayı TÜBİTAK ULAKBİM'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışma boyunca desteklerini esirgemeyen değerli aile üyelerime ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ x

SİMGELER VE KISALTMALAR xii

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 3

2.1. Fonksiyonel Boyar Maddeler 3

2.2. Kumarin Bileşikleri 9

2.3. Tiyofen Molekülü 13

2.4. Kemosensörler 13

2.4.1. Anyonlar ve önemi 13

2.4.2. Anyon tayininde kemosensörler 15

2.5. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikler 20

2.6. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) 22

2.6.1. Temel setler 24

3. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ 27

4. ARAŞTIRMA BULGULARI 29

4.1. Bileşiklerin Genel Yapısı ve Anyon Etkileşim Mekanizmaları 29

4.2. Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES) Taraması 30

Sayfa

4.3. Bileşiklerin Anyonlarla Etkileşim Mekanizmaları 33

4.3.1. 1a bileşiğinin anyon etkileşim çalışmaları 34

4.3.2. 1a bileşiğinin absorpsiyon spektrumu 38

4.3.3. 1a ve 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ komplekslerinde NBO hesapları 40

4.3.4. 1b bileşiğinin anyon etkileşim çalışmaları 42

4.3.5. 1b bileşiğinin absorpsiyon spektrumu 46

4.3.6. 1b ve 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ komplekslerinde NBO hesapları 47

4.4 Bileşiklerin NLO özelliklerinin incelenmesi 48

5. SONUÇ 51

KAYNAKLAR 53

ÖZGEÇMİŞ 61

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.1. 1a bileşiği ile ilgili anyonların di-deprotonasyon yoluyla etkileşimi sonucu oluşan 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin taban durum geometrileri için seçilmiş bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri 37

Çizelge 4.2. 1a bileşiği ve 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin absorpsiyon maksimum dalga boyu ($\lambda^{den.}_{maks}$), osilatör kuvvetleri ve ilgili geçişler ve katkı değerleri (w)..... 39

Çizelge 4.3. 1a ile 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ kompleksleri için bazı atomlar üzerindeki negatif yük (Q) miktarları ve 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ kompleksleri için yük değişim değerleri (ΔQ) 41

Çizelge 4.4. 1b bileşiği ile ilgili anyonların di-deprotonasyon yoluyla etkileşimi sonucu oluşan 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin taban durum geometrileri için seçilmiş bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri 45

Çizelge 4.5. 1b bileşiği ve 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin absorpsiyon maksimum dalga boyu ($\lambda^{den.}_{maks}$), osilatör kuvvetleri ve ilgili geçişler ve katkı değerleri (w)..... 46

Çizelge 4.6. 1b ile 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ kompleksleri için bazı atomlar üzerindeki negatif yük (Q) miktarları ve 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ kompleksleri için yük değişim değerleri (ΔQ) 47

Çizelge 4.7. Elektrik dipole momenti (μ), polarizebilite (α) ve birinci hiperpolarizebilite (β) ve bileşenleri. Bileşenler a.u birimindedir..... 49

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Bazı fonksiyonel azo boyar maddeler 4

Şekil 2.2. Konjüge köprüler olarak benzen veya tiyazol içeren azo kromoforlar 6

Şekil 2.3. Kumarin temelli floresans problar 7

Şekil 2.4. DCM içeren NLO kromoforları 7

Şekil 2.5. Tiyofen içeren azo ve dimetin temelli NLO kromoforları 8

Şekil 2.6. Simetrik donör grupları ve azo/dimetin köprülerini içeren kromoforlar 9

Şekil 2.7. Kumarin halkası 10

Şekil 2.8. Biyolojik olarak aktif ve ticari öneme sahip bazı kumarin türevleri 11

Şekil 2.9. Kumarin içeren bileşikler 12

Şekil 2.10. Tiyofen halkası 13

Şekil 2.11. Kumarin-pirazolon bileşikleri 16

Şekil 2.12. Kumarin-pirazol-triazin temelli kemosensör 17

Şekil 2.13. Kumarin-tiyofen temelli kemosensör 18

Şekil 2.14. Kumarin temelli kemosensörler 19

Şekil 2.15. Işık ile ortamın doğrusal (sol) ve doğrusal olmayan (sağ) etkileşimleri 20

Şekil 4.1. 1a molekülünün yapısı 29

Şekil 4.2. 1b molekülünün yapısı 30

Şekil 4.3. 1a bileşiği için potansiyel enerji taraması 31

Şekil 4.4. 1a bileşiğinin B3LYP/631g(d,p) seviyesinde elde edilen taban durum geometrisi 32

Şekil 4.5. 1b bileşiğinin B3LYP/631g(d,p) seviyesinde elde edilen taban durum geometrisi 32

Şekil 4.6. 1a bileşiği için olası anyon etkileşim mekanizması 33

Şekil 4.7. 1b bileşiği için olası anyon etkileşim mekanizması 33

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.8. 1a ile 1a+F^- kompleksinin taban durum geometrileri ve di-deprotonasyonu sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler. 34

Şekil 4.9. 1a ile 1a+CN^- kompleksinin taban durum geometrileri ve di-deprotonasyonu sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler. 34

Şekil 4.10. 1a ile 1a+OH^- kompleksinin taban durum geometrileri ve di-deprotonasyonu sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler 35

Şekil 4.11. 1a ile 1a+AcO^- kompleksinin taban durum geometrileri ve di-deprotonasyonu sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler 35

Şekil 4.12. 1a ile 1a+$H_2PO_4^-$ kompleksinin taban durum geometrileri ve di-deprotonasyonu sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler 35

Şekil 4.13. 1b ile 1b+F^- kompleksinin taban durum geometrileri ve deprotonasyon sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler..... 42

Şekil 4.14. 1b ile 1b+CN^- kompleksinin taban durum geometrileri ve deprotonasyon sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler..... 42

Şekil 4.15. 1b ile 1b+OH^- kompleksinin taban durum geometrileri ve deprotonasyon sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler..... 43

Şekil 4.16. 1b ile 1b+AcO^- kompleksinin taban durum geometrileri ve deprotonasyon sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler..... 43

Şekil 4.17. 1b ile 1b+$H_2PO_4^-$ kompleksinin taban durum geometrileri ve deprotonasyon sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler 44

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
Å	Angstrom
a.u	Atomik birim
e	Elektron yükü
esu	Elektrostatik yük birimi
K	Kelvin
mM	Milimolar
nm	Nanometre
Kısaltmalar	**Açıklamalar**
A	Akseptör
AO	Atomik Orbital
ATP	Adenozin trifosfat (Adenosine triphosphate)
^{13}C-NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans (Carbon Nuclear Magnetic Resonance)
D	Donör
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleik asit
DSSC	Boya Duyarlı Güneş Pili (Dye Sensitized Solar Cell)
D-π-A-π-D	Donör-π-akseptör-π-donör
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GGA	Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
GTO	Gaussian Tipi Orbitaller
^{1}H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans (Proton Nuclear Magnetic Resonance)
HF	Hartree-Fock

Kısaltmalar	Açıklamalar
IR	Kızılötesi (Infrared)
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
LYP	Lee-Yang-Parr
MİYT	Molekül İçi Yük Transferi
NBO	Doğal Bağ Yörüngesi (Natural Bond Orbital)
NLO	Doğrusal Olmayan Optik (Non-Linear Optical)
OLED	Organik Işık Yayan Diyot (Organic Light Emitting Diode)
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi (Potential Energy Surface)
RNA	Ribonükleik Asit
STO	Slater Tipi Orbitaller
TD-DFT	Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Time Dependent Density Functional Theory)
UV	Ultraviyole
UV-GB	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

1. GİRİŞ

Fonksiyonel organik boyar maddeler, ışık yayan diyotlar (OLED) (Kotchapradist ve diğerleri, 2015), boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) (Lee, Lee, Yang, Yang ve Chang, 2013), doğrusal olmayan optik (NLO) uygulamaları (Seferoğlu ve Toprakçıoğlu, 2019), floresans sensörler gibi pek çok ileri teknoloji uygulama alanına sahiptir (Herrmann ve Müllen, 2006).

Günümüzde mevcut boyar maddelerin büyük çoğunluğunu azo boyar maddeler oluşturmaktadır. Azo boyar maddeler kromofor olarak azo (-N=N-) grubunu içeren bileşiklerdir. Tekstil, ilaç, plastik, gıda, kozmetik gibi farklı sektörlerde, farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Bu nedenle azo boyar maddeler endüstride büyük önem taşımaktadır (Saratale, Saratale, Chang ve Govindwar, 2011).

Azo boyar malzemeler donör ve akseptör grup arasında π konjugasyonu ile iki veya daha fazla aromatik bileşik arasında molekül içi yük transferini sağlarlar. Azo boyar madde ihtiva eden bileşiklerde meydana gelen molekül içi yük transferi neticesinde, molekülün fiziksel ve kimyasal bazı özelliklerinde değişimler gözlenebilmektedir. Özellikle azo boyar maddelerin yapısında bulunabilen kumarin molekülü de molekül içi yük transferine katkıda bulunarak, bileşiğin kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki değişimi desteklemektedir. Örneğin, azo grubu ihtiva eden moleküllerin floresans özelliklerinde artma gözlenirken, kumarin molekülünün de bu floresans özelliği artırıcı etkisinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle azo boyar maddeler bilimsel anlamda büyük önem taşımaktadır (Tahte ve Sekar, 2016).

Diğer taraftan, dimetin (-HC=CH-) grubu, polimetin ve siyanin boyar maddeleri gibi pek çok fonksiyonel boyar maddenin önemli bir kısmıdır. Bu tür boyar maddelerde, donörden akseptöre doğru olan yük transferinin iletimi oldukça verimlidir. Aynı zamanda, yapısında aynı anda, dimetin (vinil) ve azo kromoforu bulunduran boyar maddelerde molekül içi yük transferi artmaktadır. Ayrıca bu iki kromoforun moleküle NLO özelliği kattığı da bilinmektedir. Literatür araştırmasında, dimetin ve azo kromoforlarını içeren organik moleküller üzerinde yapılan çalışmaların sınırlı olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu çalışmada, iki kromoforu da içeren organik moleküller üzerinde çalışılmıştır.

Gözlemsel, deneysel ve teorik bilimden sonra hesaplamalı bilim gelişmeye başlamıştır. Kimyada hesaplamalı bilim ise kuantum kimyasına dayanmaktadır. Hesaplamalı bilim çerçevesinde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), çok-elektronlu sistemlerin modellenmesinde, fonksiyonel organik boyar maddelerin elektronik yapılarının hesaplanmasında oldukça önemlidir. YFT hesaplamaları sonucu elde edilen verilerin, deneysel sonuçlar ile elde edilen veriler ile aynı doğrultuda olduğu görülmüştür. YFT ve zaman bağlı YFT (TD-DFT) yöntemleri ile birçok molekülün elektronik yapısı, optik, fotofiziksel vb. gibi özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bu sayede, deneysel olarak cevap bulunamayan pek çok olgu için çözüm ve öneriler elde edilebilmektedir.

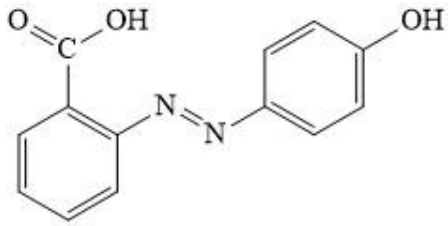
Bu kapsamda A. Özarslan tarafından sentezlenen (Özarslan, 2019) ve farklı spektroskopik metotlarla karakterize edilen (FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektrometre teknikleri) D-π-A-π-D sistemine sahip, yapısında azo ve dimetin kromoforları ile birlikte kumarin ve tiyofen gruplarını ihtiva eden iki fonksiyonel boyar maddenin ((2-((*E*)-1-(4-((*E*)-(5-amino-4-siyano-3-(7-(*N*,*N*-dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)tiyofen-2-il)diazenil)fenil)-3-(1*H*-indol-3-il)alliliden)malononitril (1a) ve 2-((*E*)-1-(4-((*E*)-(5-amino-4-siyano-3-(7-(*N*,*N*-dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)tiyofen-2-il)diazenil)fenil)-3-(1-metil-1*H*-indol-3-il) alliliden)malononitril (1b) yapısal, fotofiziksel ve NLO özellikleri teorik olarak incelendi. Çalışmada, bileşiklerin anyonlarla etkileşim mekanizmaları detaylı olarak incelenerek, anyon etkileşmelerinden sonra yapısal ve elektronik yapılarında meydana gelen değişimler ortaya kondu.

2. GENEL BİLGİLER

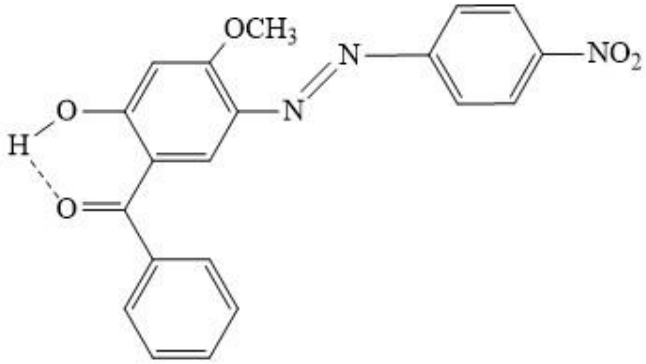
2.1. Fonksiyonel Boyar Maddeler

Organik boyar maddeler geleneksel olarak tekstil ve diğer malzemelerin renklendirilmesi için boya teknolojisinde kullanılır. Günümüzde organik boyar maddeler elektronik, optoelektronik ve biyoteknoloji gibi ileri teknoloji uygulamaları için oldukça aktif bir alandır. Bu organik malzemeler fonksiyonel boyar maddeler olarak adlandırılır. Organik ışık yayan diyotlar (OLED), boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), doğrusal olmayan optik (NLO) uygulamaları, fotokromik malzemeler, sıvı kristal görüntüleme (liquid crystal displays-LCD), floresans sensörler fonksiyonel organik boyar maddelerin en önemli uygulama alanları arasındadır (Zollinger, 2003; Hunger, 2003; Gordon ve Gregory, 1983; Kim, 2006; Waring ve Hallas, 2013).

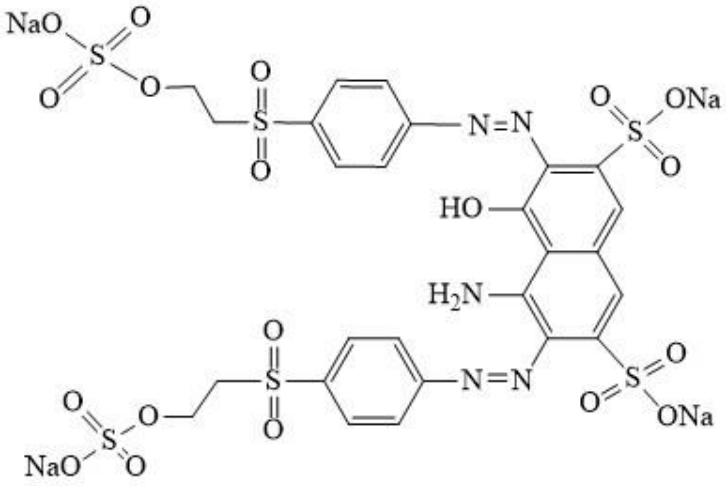
Organik boyar maddeler, yapılarında bulunan farklı kromofor ve oksokrom gruplarına bağlı olarak sahip olacakları farklı özelliklerinden dolayı farklı alanlarda kullanılabilmektedir. Azo kromoforunu (-N=N-) içeren boyar maddeler tekstil uygulamalarının fotokromik malzemelerde, moleküler anahtarlarda, fotokontrollü DNA interkelatörü olarak biyolojik uygulamalarda, gıda alanında, görüntüleme sistemlerinde, özellikle NLO özelliklerinden dolayı optik sistemlerde vb. kullanılmaktadırlar (Şekil 2.1) (El-Shishtawy, 2009; Zhou, Retailleau, Morel, Rudiuk ve Baigl, 2019; Santos, Uchiyama ve Bagatin, 2018; Wang, Tang ve Zhang, 2011; Türgay, Ersöz, Atalay, Forss ve Welander, 2011).



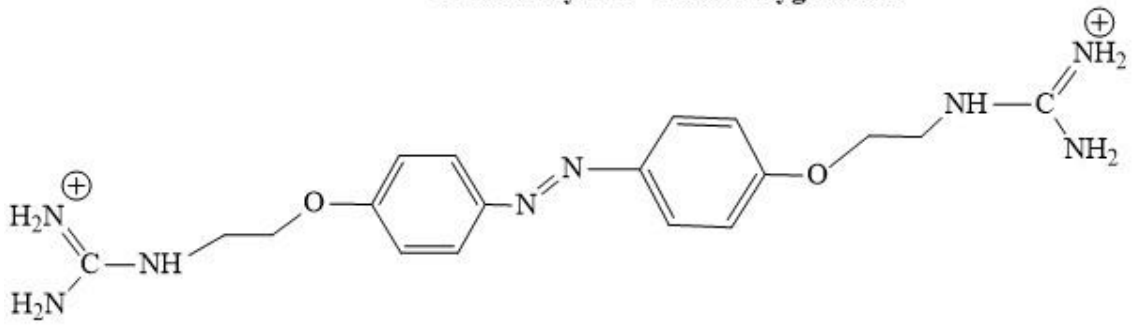
Anyon Kemosensörü



pH duyarli kemosensör



Reaktif Siyah 5 - Tekstil Uygulamasi



Fotokontrollü DNA Interkelatörü

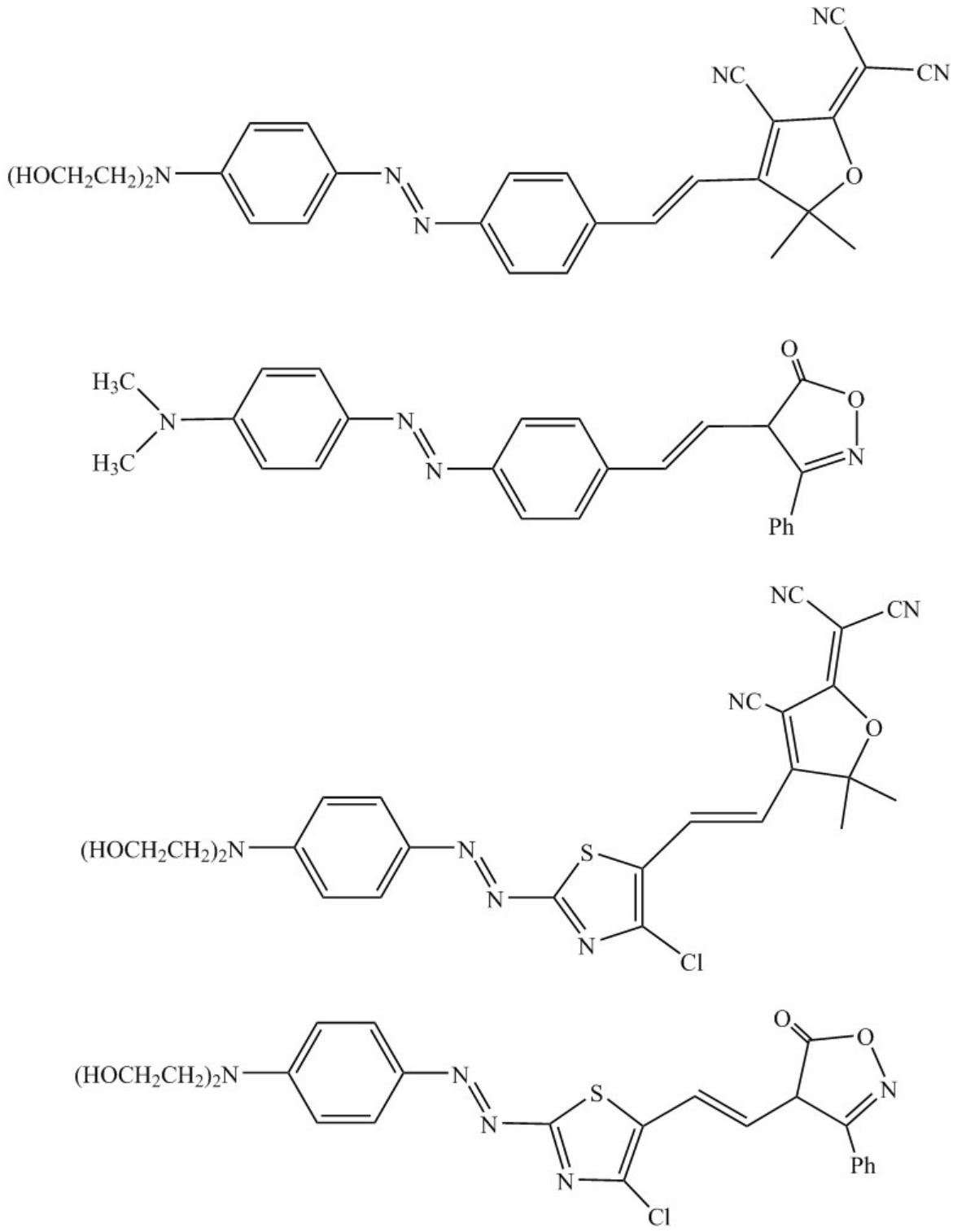
Şekil 2.1. Bazı fonksiyonel azo boyar maddeler

Yapısında mono (-HC=), dimetin (-HC=CH-) ve polimetin kromoforu ($(-HC=CH-)_{n=1,2,3}$) içeren boyar maddeler önemli NLO özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, OLED'lerde emisyon malzemesi, biyolojik moleküllerde floresans uç (prob), DSSC'lerde duyarlaştırıcı ve kemosensör olarak kullanılmaktadır. Dimetin (vinil) köprüsünün bulunduğu bileşiklerde donördan akseptöre doğru olan yük transferinin iletimi oldukça verimlidir. Bu tür boyar maddeler önemli fotofiziksel özelliklere sahiptir ve absorpsiyon-emisyon spektrum maksimum dalga boyları UV'den yakın IR bölgesine kadar geniş bir aralıktadır. Nükleik asit ve protein gibi biyomoleküllerin yapı ve fonksiyonlarını belirlenmesinde, ileri teknolojide lazer boyası ve NLO sistemlerinde kullanılırlar. (Deligeorgiev, Kaloyanova ,Vaquero ve Vasilev, 2010; Hu, Liu, Liu, Liu ve Zhang, 2001; Kanis, Ratner ve Marks, 1994; Bolger, Heesink, Ruiter ve Van Hulst, 1993; Bendre, Bineesh, Kanetkar, Rajule ve Satam, 2009; Allain ve diğerleri, 2007; Liang ve diğerleri, 2007; Gu ve diğerleri, 2009; Aljarilla ve diğerleri, 2013; Ghosh, Masanta, Parish, Saha ve Wang, 2010).

Elektron konjugasyonunu sağlayan köprünün yanında donör ve akseptör gruplarının bulunması D-π-A sisteminin oluşmasında önemli bir rol oynar. D-π-A yapısına sahip, azo veya dimetin kromoforları içeren boyar maddelerde molekül içi yük transferinin (MİYT) sağlanması boyar maddeye önemli foto fiziksel özellikler kazandırır. Bununla birlikte, farklı donör ve akseptör gruplarının varlığı, MİYT'ne ve fotofiziksel değişimlere neden olmaktadır. Alkilamino grupları gibi iyi donör, disiyanometilen, nitro veya siyano gibi iyi akseptör özelliğe sahip gruplar ile azo veya dimetin π-köprüsü kromoforunu içeren D-π-A sistemleri, görüntüleme sistemlerinde, OLED'lerde, DSSC'lerde ve NLO sistemlerinde uygulama imkanı bulmuştur.

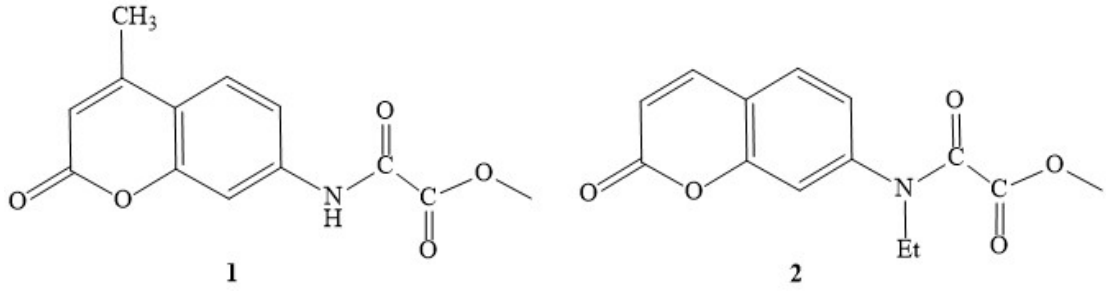
Literatürde incelenen organik fonksiyonel boyar maddelerin çoğunda kromofor olarak azo (–N=N–) ya da dimetin (–C=C–) bulunmaktadır. Her iki kromoforu aynı molekülde içeren boyar maddeler üzerine yapılan çalışmalar oldukça azdır.

Qiu ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan bir çalışmada, güçlü elektron çekici gruplar ve konjüge köprüler olarak benzen veya tiyazol içeren azo kromoforlar sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Şekil 2.2). Çalışmada, sentezlenen bileşiklerin birinci-derece hiperpolarizebilite (β) değerleri Hyper-Rayleigh ışık saçılması metodu ile ölçülmüştür. β değerlerinin, 800 nm'de $238–1459\times10^{-30}$ esu aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmada, benzen halkasının yerine tiyazol halkasının akseptör grup olarak kullanılmasının NLO özelliğini ve termal kararlılığını artırdığı ortaya konmuştur (Qui ve diğerleri, 2004).



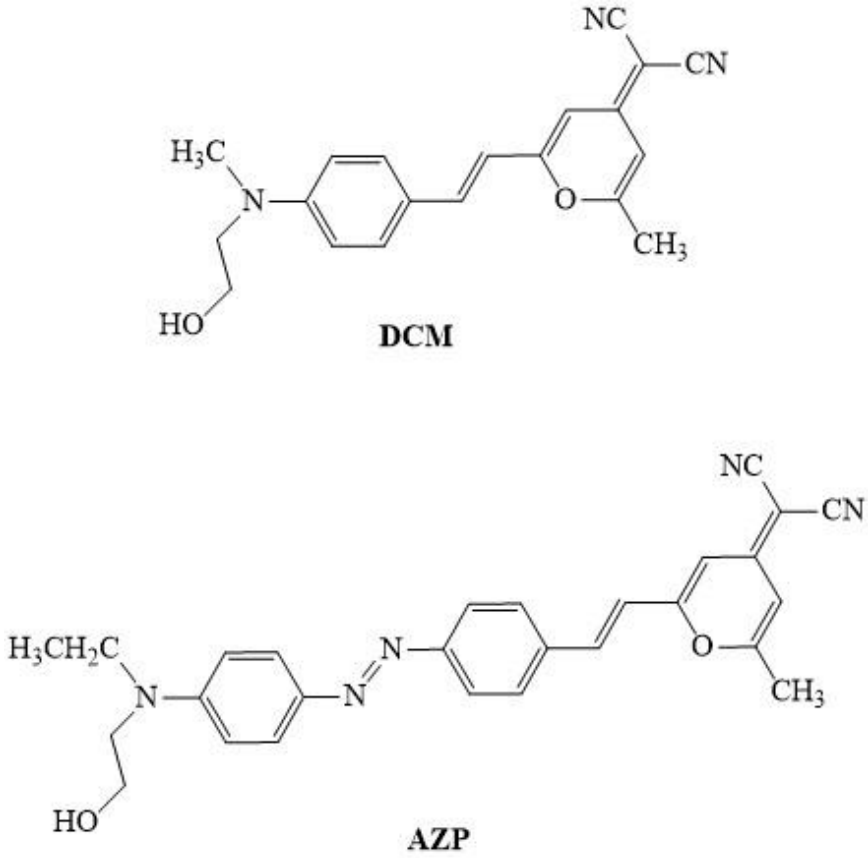
Şekil 2.2. Konjüge köprüler olarak benzen veya tiyazol içeren azo kromoforlar

Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kumarin temelli iki floresans prob geliştirilmiş (Şekil 2.3), özellikle 1 numaralı probun fosfat anyonu ile etkileşimi sonucunda floresansın 23 kat arttığı, biyolojik hücrelerdeki (HeLa hücresi ve *C. Elegans*'da*)* fosfatın görüntülenmesinde başarılı sonuçlar verdiği ortaya konmuştur (Wang H. ve diğerleri, 2015).



Şekil 2.3. Kumarin temelli floresans problar

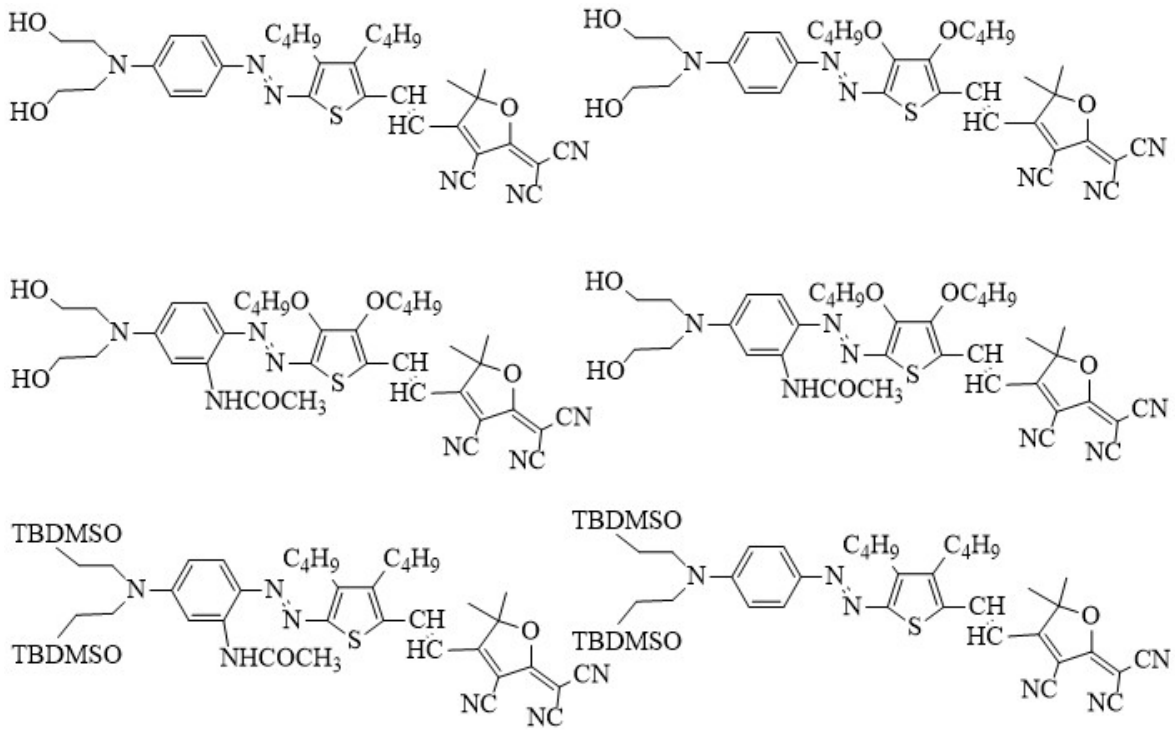
Yine Yu ve arkadaşları tarafından 2011 yılında bir çalışmada vinil ve azo grubu ile disiyanometilenpiran (DCM) içeren yeni bir azo kromoforu (AZP) tasarlanmış ve sentezlenmiştir (Şekil 2.4). Molekülü içeren filmler sol-jel yöntemi ile hazırlanarak, filmlerin NLO özellikleri incelenmiştir. Filmlerin NLO aktivitelerinin, DCM ile benzer aralıkta olduğu bildirilmiştir (Yu, Cui, Gao, Wang ve Qian, 2011).



Şekil 2.4. DCM içeren NLO kromoforları

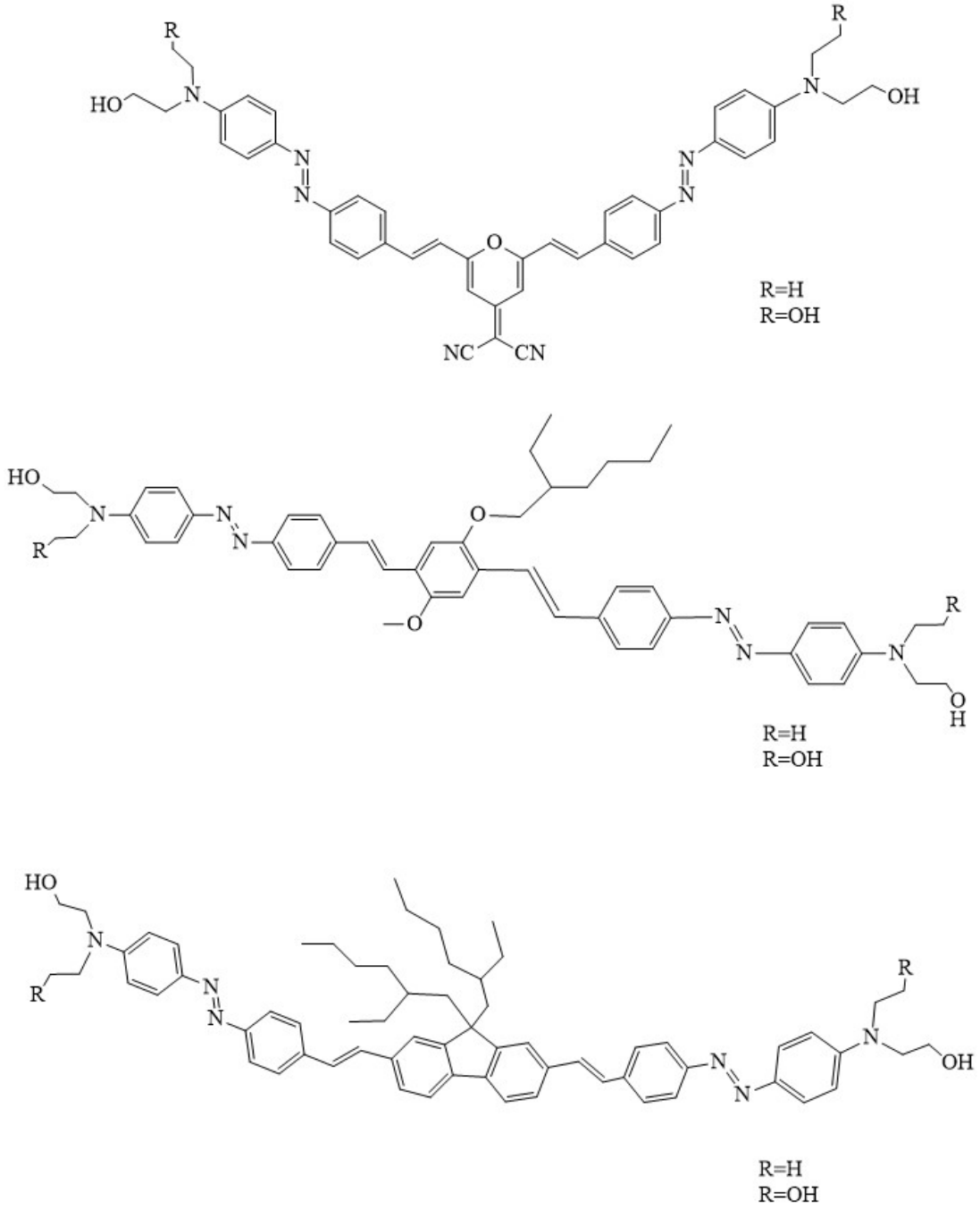
Guo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, trisiyanofuran akseptörü ve bağlayıcı olarak tiyofen içeren iki yeni seri moleküllerin termal kararlılıklarının oldukça yüksek

olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.5). Çalışmada yapılan NLO ölçümleri sonucunda, söz konusu moleküllerin elektro-optik ve fotonik uygulamaları için aday bileşikler olabileceği bildirilmiştir (Guo ve diğerleri, 2007).



Şekil 2.5. Tiyofen içeren azo ve dimetin temelli NLO kromoforları

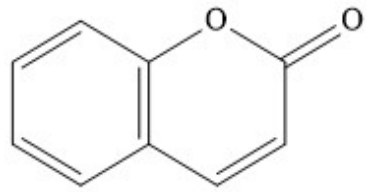
Breukers ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada, sentezlenen bileşikler (Şekil 2.6) lazer mikro işlemedeki uygulamalar için yararlı malzemeler olarak önerilmiştir. (Breukers, Janssens, Raymond, Bhuiyan ve Kay, 2015).



Şekil 2.6. Simetrik donör grupları ve azo/dimetin köprülerini içeren kromoforlar

2.2. Kumarin Bileşikleri

Kumarin bir benzopirondur (Şekil 2.7) ve kozmetik, gıda, boya, ilaç gibi birçok sektörde kullanılan önemli organik bileşiktir (Alheety, Jamel ve Ahmed, 2019).

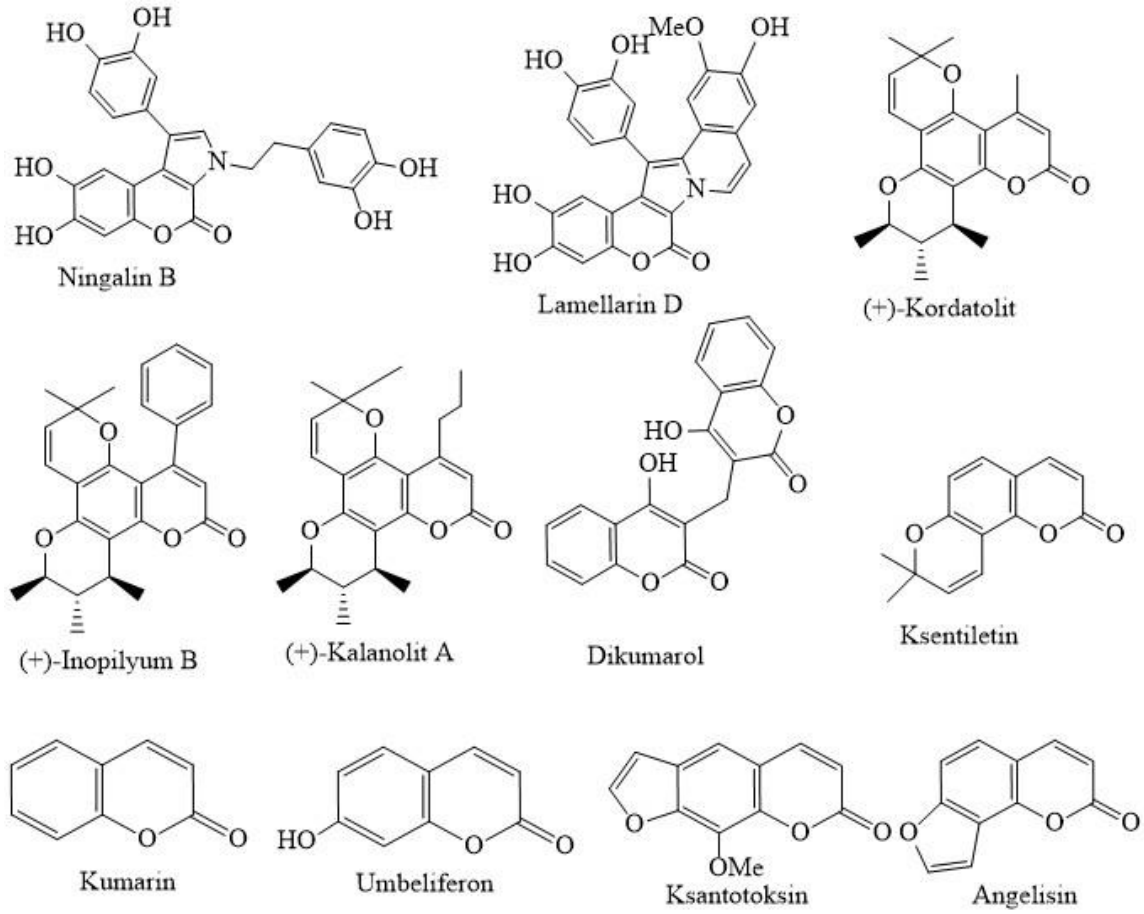


Şekil 2.7. Kumarin halkası

Tonka fasulyesi, varfarin ve yonca yaprağı gibi doğal ürünlerde bulunan kumarin halka sistemi farmakolojik özellikler gösterir. Kumarin halkası, bir piron halkasının bir benzen çekirdeği ile füzyonundan ortaya çıkmıştır. Kumarin türevleri genellikle tohumlarda, köklerde ve birçok bitki türünün yapraklarında bulunan sekonder metabolitler olarak ortaya çıkar. Doğal kaynaklardan, özellikle yeşil bitkilerden, 300'den fazla kumarin tanımlanmıştır. Bu değişken maddeler farklı farmakolojik, biyokimyasal ve terapötik uygulamalara sahiptir. Fiziksel özelliklere gelince, kumarin beyaz bir kristalimsi uçucu bileşiktir. Vanilya gibi kokar ve 341-344 K erime noktasına sahiptir (Penta, 2016).

Çok sayıda doğal ürün, kumarin ve tıbbi özelliklere sahip olan heterosiklik kısımlar içerir. Adoxaceae, Asclepidiaceae, Aspiaceae, Capparidaceae, Compositae, Ebenaceae, Fabaceae, Lauraceae, Meliaceae, Moraceae, Papilionaceae, Pheeroxylaceae, Rutaceae, Papilionaceae, Pitaeroxylaceae, Rutaceae, Papilionaceae, Papileageae, Rutaceae, Rutaceae, Rutaceae, Rutaceae, Moraceae, Papilionaceae, Péeroxylaceae, Rutaceae vb. gibi birçok Afrika kökenli bitki türlerinde kumarin mevcuttur. Ayrıca çeşitli bitkilerde (Anthoxanthum odoratum, Melilotus ssp., Panicum clandestinum, vb.) Melilotus asidinin glikositi (hidroksi kumarin) formunda bulunmuştur (Poumale, Hamm, Zang, Shiono ve Kuete, 2013).

Kumarinlerin birden fazla biyolojik aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. Şekil 2.8’de biyolojik olarak aktif ve ticari öneme sahip bazı kumarin türevleri görülmektedir. Kanser, yanıklar, bruselloz, kardiyovasküler ve romatizmal hastalıklar gibi çeşitli hastalıkları tedavi etmek için kullanılmıştır. Kumarin molekülünün benzersiz antiedema ve antiinflamatuar aktivitelere sahip olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle kumarin türevleri, tüm yüksek protein ödemlerinin tedavisinde etkili olabilir.



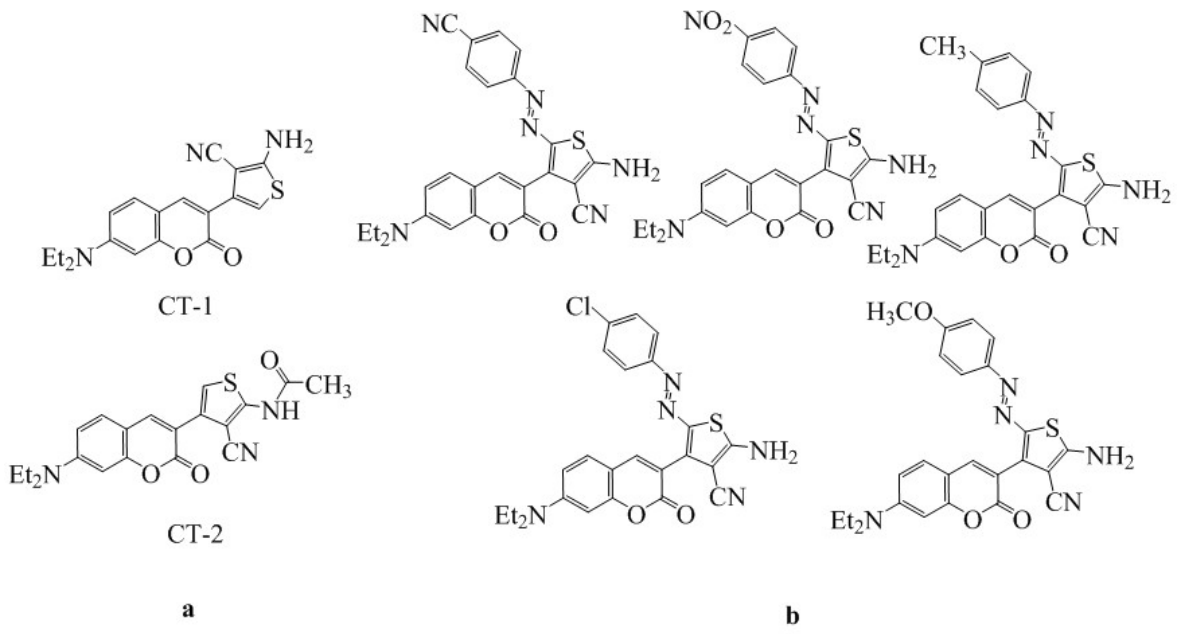
Şekil 2.8. Biyolojik olarak aktif ve ticari öneme sahip bazı kumarin türevleri

Kumarin bileşikleri yüksek optik özellikleri, yüksek ışık kararlılıkları, yüksek kuantum verimi, geniş Stokes kayması ve düşük toksisite özelliklerinden dolayı lazer boyalar, floresan etiketler ve fizyolojik ölçümler, özellikle tıbbi teşhis, optoelektronik, optik beyazlatma, hücresel görüntüleme, proteinler için floresan problar, amino asitler ve anyonları / katyonları algılamak için yaygın olarak kullanılan özel bir heterosiklik sistemler sınıfıdır (Merlin, Solomon, Vedha ve Princy, 2019; Liu ve diğerleri, 2012).

Kumarin bileşiklerinde, yapıya uygun substitüentlerin bağlanması ile farklı floresans özellik göstermeleri sağlanır. Özellikle, 7-konumunda donör substitüenti veya grubu bağlandığında floresansın arttığı bilinmektedir. 7-substitüe kumarin bileşiklerinin donör-akseptör davranışlarından dolayı floresan kemosensör olarak kullanılma potansiyeli oldukça yüksektir (Jones ve Jimenez, 2001; El-Kemary ve Rettig, 2003).

Ufuk Yanar ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada, sinyal birimi olarak kumarin kromoforunun ve H donör reseptörü olarak tiyofen halkasının bulunduğu CT-1 ve

CT-2 sensörler sentezlenmiştir (Şekil 2.9a). Molekülde kumarinin 3 pozisyonuna, floresans özelliğin değişmesi için tiyofen molekülü bağlanmıştır. Çalışmada CT-2 molekülünün DMSO çözeltisi içinde anyon duyarlılıkları incelenmiştir. CN^-, F^-, AcO^- iyonları ile birlikte solüsyonda görünür renk değişimi meydana gelmiştir. Bu nedenle bu moleküllerin CN^-, F^-, AcO^- iyonları için duyarlı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca moleküllerin optik uygulamalarda yeterli termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür (Yanar ve diğerleri, 2015).



Şekil 2.9. Kumarin içeren bileşikler.

Ayare ve arkadaşları tarafından 2019 yılında yapılan bir çalışmada tiyofen köprüsü içeren beş tane kumarin azo disperse boyar maddenin sentezi yapılmıştır (Şekil 2.9b). Sentezlenen boyalar polyester ve naylon materyallere uygulanarak ışık haslığı, yıkama haslığı, antimikrobiyal aktivite gibi özellikleri belirlenmiştir. Sentezlenen bütün moleküllerin iyi bir antimikrobiyal aktivite ve ultraviyole koruma faktörü gösterdiği bildirilmiştir (Ayare, Ramugade ve Sekar, 2019).

2.3. Tiyofen Molekülü

Tiyofen, (Şekil 2.10) C_4H_4S formülü ile heteroatom halinde bir kükürtten oluşan, beş üyeli bir halka içeren bir heterosiklik bileşik sınıfına aittir. Tiyofen ve türevleri, petrol veya kömürde, bazı doğal ürünlerde ve bazı farmakolojik olarak aktif bileşiklerde bulunur (Mishra, Jha, Kumar ve Tomer, 2011). Tıbbi kimyada tiyofen türevleri terapötik uygulamalar için iyi bilinmektedir. Basit tiyofenler, kaynama noktası ve kokusu ile benzen

bileşiklerine yakından benzeyen kararlı sıvılardır. Tiyofen, pirolün yapısına benzer bir yapıya sahiptir ve aşırı reaktif benzen türevi gibi davranır (Mishra, Jha, Kumar ve Tomer, 2011).



Şekil 2.10. Tiyofen halkası

Tiyofen türevlerinin ilaç geliştirilmesinde ve farmakolojik olarak önemli moleküllerin sentezlenmesindeki rolü, 1950'den bu yana büyük ölçüde artmıştır. Tiyofen kaynaklarının ortaya çıkışı, kimyasal özelliklerinin incelenmesine neden olmuştur. 1960'larda başlayan yeni sentetik yöntemlerin geliştirilmesi, yeni tiyofen türevlerinin sentezi için yeni prosedürlere yol açmıştır. Tiyofen kimyası bilgisindeki bu artışla eş zamanlı olarak, tıbbi kimya rasyonel ilaç tasarımı ile olgunlaşmaya başladı. Sonuç olarak birçok yeni tiyofen türevi sentezlendi. Tiyofen, organik kimyada çok sayıda bileşiğin sentezi için ara maddeler olarak kullanılır ve bu bileşikler, antimikrobiyal, antipsikotik, antienflamatuvar, anti-anksiyete, antikanser, analjezik ve antikonvülsan gibi belirgin biyolojik aktivitelere sahiptir (Kamboj ve Randhawa, 2012).

2.4. Kemosensörler

2.4.1. Anyonlar ve önemi

Elektron alarak negatif yüklü hale gelen atom ve bileşiklere anyon denir. F^- (Florür), Br^- (Bromür), I^- (İyodür), Cl^- (Klorür), NO^-_3 (Nitrat), CN^- (Siyanür), HCO^{-3} (Bikarbonat), O^{-2} (Oksit), SO_4^{-2} (Sülfat), P^{-3} (Fosfür), PO_4^{-3} (Fosfat) anyonlara örnek olarak gösterilebilir.

Anyonlar biyolojik, tıbbi, çevresel, kimyasal ve endüstriyel gibi birçok alanda önemli rol oynamaktadırlar (Sharma, 2013). Klorür okyanuslarda çok geniş miktarlarda bulunmaktadır. Nitrat ve sülfat asit yağmurları içinde yer almakta olup, karbonatlar biyomineral malzemeler için önemli yapıtaşlarıdır. Fosfat ve nitrat gibi anyonlar ise çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Diğer yandan anyonlar yaşamın devamı için kritik öneme sahiptir. Enzim-substrat, enzim–kofaktör ve proteinler ile RNA veya DNA arasındaki etkileşimler arasında rol almaktadırlar. ATP ve diğer yüksek enerjili anyonik fosfat türevleri biyosentez, molekül

taşıma ve kas kasılmaları gibi hayati olaylarda yer almaktadır. Anyon kanallarından taşınan klor, fosfat, sülfat, hücrelerin osmotik basıncını dengelemesi açısından önemlidir. Yine florürün diş çürümelerine karşı etkisi bilinmektedir. Siyanür, oksalat, arsenat, nitrat gibi anyonlar kronik ve akut toksisiteye neden olabiliriler (Sessler ve Gale, 2006).

Florür (F^-) iyonunun tespiti, içme suyunun analizi ve nükleer silah imalatında kullanılan uranyumun rafine edilmesi ile bağlantılı olduğu için ayrı bir öneme sahiptir (Qu, Hua ve Tian, 2010). Bu nedenle tehlike değerlendirmesi ve kirlilik yönetimi için kritik bilgi sağlamak üzere geliştirilen florür algılayan metotlar yüksek talep görmektedir.

Siyanür anyonu (CN^-) canlı organizmalar için aşırı toksiktir. Bu nedenle içme suyunda izin verilen maksimum siyanür seviyesi Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 1,9 mM'ye ayarlanmıştır (Shiraishi, Sumiya ve Hirai, 2011). Bununla birlikte, siyanür tuzlarının kullanımı, özellikle altın madenciliği, elektro kaplama ve metalurji alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Güvenlik önlemlerine ve artan izleme ve kontrol seviyelerine rağmen, siyanürün yaygın şekilde kullanılması sonucu, kaçınılmaz olarak çevreye siyanür salınımı yaşanmaktadır. Çernobil'den bu yana Avrupa'nın en kötü çevre felaketi olarak görülen, 2000 yılında Romanya'da meydana gelen büyük siyanür sızıntısı gibi bir olay feci sonuçlara yol açabilir (Koenig, 2000). Bu nedenle, siyanür seçici reseptörlere, sensörlere ve göstergelere ihtiyaç duyulmaktadır (Cho, Kim ve Sessler, 2008).

İyodür (l^-) iyonu tiroid fonksiyonu ve nörolojik aktivite gibi biyolojik aktivitelerde önemli bir rol oynar. Birçok sistemde, süt ve idrarın iyodür içeriği, tiroid hastalığının metabolik, beslenme ve epidemiyolojik çalışmaları için sıklıkla gereklidir. Ek olarak; element iyot, ilaçlar, boyalar ve moleküler elektronikler gibi önemli molekülleri sentezlemek için kimyada birçok alanda sıklıkla kullanılmaktadır (Rathikrishnan, Indirapriyadharshini, Ramakrishna ve Murugan, 2011).

Nitrat (NO_3^-) anyonu, çeşitli doğal ve yapay çevre koşulları altında mevcuttur. Nitrat, gıda, çevresel, endüstriyel ve fizyolojik sistemler içerisinde birçok yerde ve çoğunlukla çözünmüş bir tuzun hidratlı anyonu olarak bulunur. Nitratın önemli çevresel ve toksikolojik etkileri nedeniyle, çevresel ve endüstriyel sulardaki miktarının izlenmesi gerekir (Sohail ve Adeloju, 2016). Nitrat, yeraltı sularında en yaygın kirleticilerden biridir. Topraktan kolayca yer altı suyuna geçebilir. Azotlu gübrenin yoğun kullanımı, tarım alanlarında nitrat birikmesi yeraltı suyunun kalitesini düşürmektedir. Nitrat ayrıca, su kütlelerinde, amonyum ve atık suda

bulunan diğer azot bileşiklerinin oksidasyonu yoluyla da oluşturulabilir. Bununla birlikte, sürekli yüksek düzeyde nitrat içeren su tüketimi, özellikle altı aylıktan küçük bebekler için oksijen taşıma kapasitesinin azalmasına neden olur ve methemoglobinemi (mavi bebek sendromu) gibi sağlık sorunlarına yol açabilir (Chen, Wu ve Qian, 2016).

Yukarıda belirtildiği gibi daha birçok anyon günlük hayatımızda canlılar ve çevre üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu nedenle anyon tanıma ve algılama çalışmaları son yıllarda ilgi gören, birçok çalışmaya konu olan önemli bir alandır.

2.4.2. Anyon tayininde kemosensörler

Çevrenin daha iyi tanınması, biyolojik metabolizmaların ve tıbbi koşulların daha iyi anlaşılması ve endüstriyel ilerlemelerin gerçekleşmesi adına, anyon tayininde kullanılmak üzere daha hassas, duyarlı, etkili ve az maliyetli anyon sensörlerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir.

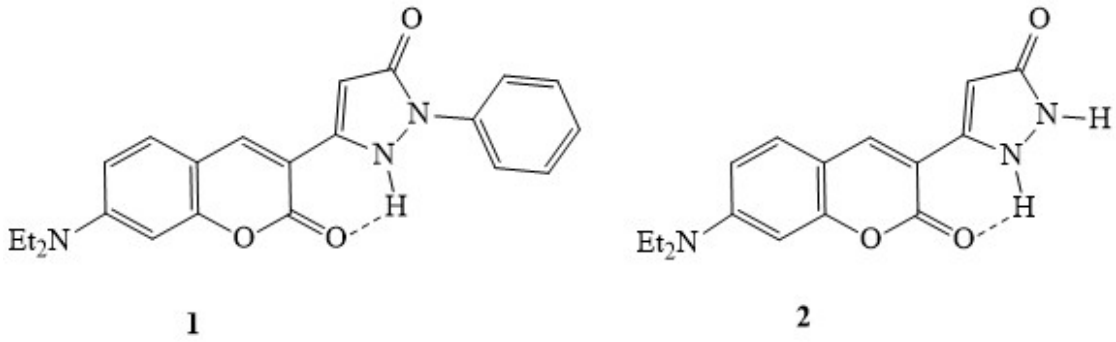
Anyon tayininde birçok spektroskopik, kromatografik, elektrokimyasal ve analitik teknikler kullanılır. Bu metotlar yüksek hassasiyete sahip olmalarına rağmen, pahalı ve teknik olarak cihaz donanımlarına ihtiyaç duyarlar. Kemosensörler anyon tayini için yüksek hassasiyet, hızlı tepki ve düşük maliyet nedeniyle tercih edilen yöntemlerden biridir (Sanceno´, Martı´nez, Ma´n˜ez ve Fe´lix, 2003). Özellikle kolorimetrik ve florometrik anyon kemosensörler, yüksek hassasiyet ve düşük gözlenebilme (dedection) limiti nedeniyle büyük öneme sahiptir (Palacios, Nishiyabu, Marquez ve Anzenbacher, 2007).

Kemosensör, bir analite seçici olarak bağlanabilme kapasitesine sahip kimyasal bir sistemdir. Bu bağlanma sonucunda, sistemin bir veya daha fazla özelliğinde meydana gelen değişim sonucunda, sistemde renk veya floresans veya redoks potansiyelinde değişim gözlenir. Hem anyon ile etkileşim hem de renk veya floresanstaki değişim prensipte tersinirdir. Bu sistemlere ek olarak, tersinir olmayan reaksiyonlar kullanılarak floresan veya renk değişikliklerinin gözlendiği sistemler de mevcuttur (Sanceno´, Martı´nez, Ma´n˜ez ve Fe´lix, 2003).

Renk/floresans değişimleri yardımıyla anyonların belirlenmesini sağlayan bu gibi alternatif test yöntemleri cazip bir seçenek haline gelmiştir. Şimdiye kadar anyonlar için çok sayıda renk/floresans kemosensörleri geliştirilmiştir. Kumarin halkası, yüksek floresans kuantum verimliliği, yüksek Stokes kaymaları, gün ışığı altında parlak renge ve basit sentetik

süreçlere sahip olması nedeniyle kemosensör uygulamalarında yaygın olarak kullanılır (Li, Cai ve Chen, 2012; Wagner, 2009; Christie, 1993).

Babür ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, kumarin-pirazolon içeren kolorimetrik ve florimetrik bir kemosensör sentezlenmiş (Şekil 2.11, 1 numaralı bileşik), kemosensörün F^-, Cl^-, Br^-, I^- ve AcO^- anyonları için anyon duyarlılıkları spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Çalışmada, floresan kumarin-pirazolon bileşiğinin F^- anyonu ile etkileşimi sonunda, floresans özelliğinin kaybolduğu ortaya konmuştur (Babür, Seferoğlu ve Seferoğlu, 2015).

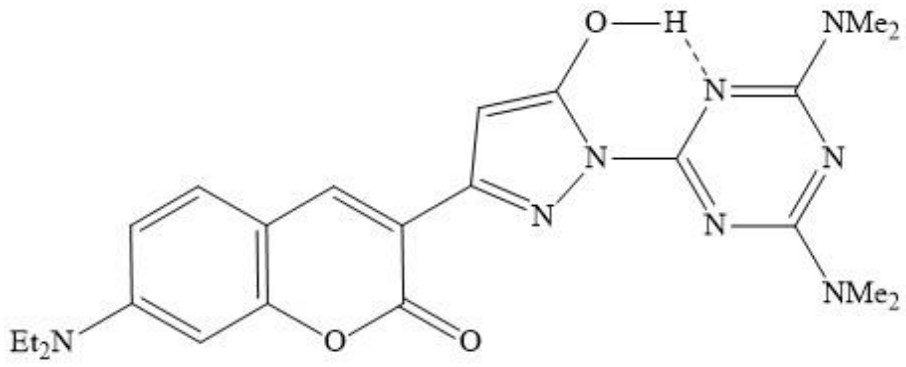


Şekil 2.11. Kumarin-pirazolon bileşikleri

Babür ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, kumarin-pirazolon temelli yeni bir kemosensör (Şekil 2.11, 2 numaralı bileşik) sentezlenmiştir. Kemosensörün, çeşitli anyonlara karşı seçiciliği ve duyarlılığı spektroskopik, ^{1}H NMR titrasyon tekniği ve kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ile incelenmiştir. F^- anyonun, kemosensör ile amid N-H protonu üzerinden etkileşime girdiği ortaya konmuştur. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak yapılan hesaplamalarda, F^- ile etkileşim sonucunda, kumarin ile pirazolon halkası arasındaki düzlemselliğin bozulduğu, bunun sonucunda kumarinden pirazolona doğru olan molekül içi yük transferinin azaldığı bulunarak, etkileşim sonucunda absorpsiyon spektrumunda görülen hipsokromik kaymaların sebebi açıklanmıştır (Babür, Seferoğlu ve Seferoğlu, 2018).

Yalçın ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan bir çalışmada, kumarin-pirazol-triazin tabanlı, alıcı kısım 5-hidroksipirazol olan bir kemosensör sentezlenmiştir (Şekil 2.12). Sentezlenen kemosensörün anyon etkileşimleri UV-GB, floresans ve ^{1}H-NMR spektroskopik teknikler ile incelenmiştir. Ayrıca anyon etkileşimlerine dair deneysel çalışmalar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi seviyesinde kuantum mekanik hesaplamalar ile

desteklenmiştir. Çalışma neticesinde molekülün DMSO çözeltisinde F^- anyonuna duyarlı olduğu ve asidik ortamda yüksek floresan özelliğine sahip oluğu gözlenmiştir (Yalçın, Alkıs, Seferoğlu ve Seferoğlu, 2018).



Şekil 2.12. Kumarin-pirazol-triazin temelli kemosensör

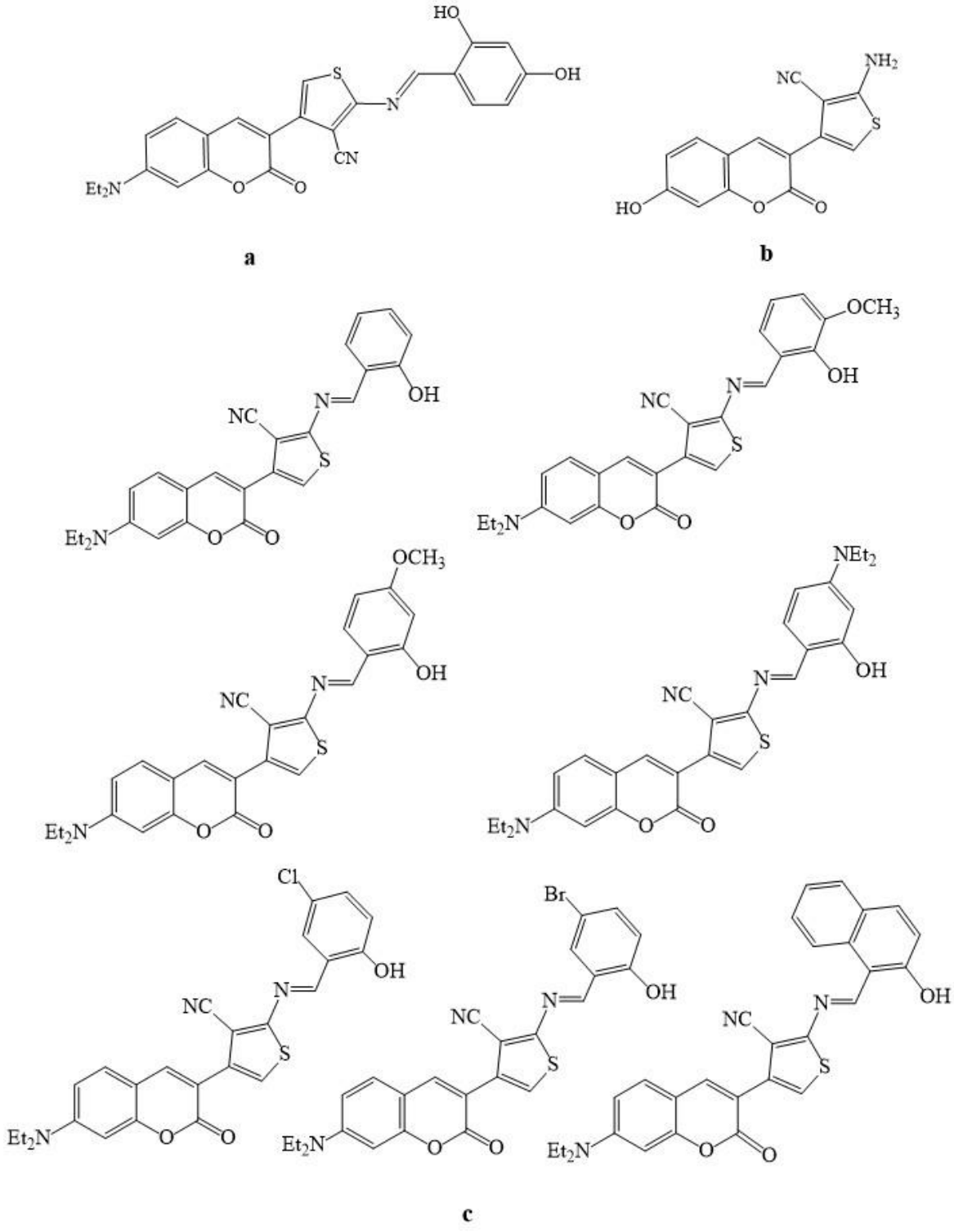
Son yıllarda, kumarin ve tiyofen içeren yeni bileşiklerin sentezi yapılarak farklı özellikleri deneysel ve teorik hesaplamalarla ortaya konmuştur.

2018 yılında Chemchem ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kumarin-tiyofen temelli bir kemosensör (Şekil 2.13a) sentezlenerek, siyanür anyonuna karşı seçicilik ve duyarlılık mekanizması UV-GB, florimetrik, NMR titrasyonu ile incelenmiş, kemosensorün CN^- varlığında güçlü yeşil bir floresans gösterdiği ortaya konmuştur. Çalışmada, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) hesaplamaları ile anyonla etkileşim sonunda, yapısal bir değişim olmamakla birlikte MİYT'nin arttığı ortaya konmuştur (Chemchem ve diğerleri, 2018).

Yahaya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kumarin-tiyofen temelli Schiff bazları (Şekil 2.13b) sentezlenerek deneysel yöntemlerle karakterize edilmiş ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Boyaların deprotonasyonu sırasında, ana bantlarda büyük batokromik kaymanın ve kullanılan çözücülerde açık yeşilden pembe renk değişimi gözlendiği, dolayısıyla bileşiklerin birer pH sensörü adayı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca hesaplama çalışmalarında, tüm moleküllerin absorpsiyon spektrumlarındaki batrokromik kaymanın molekül içi yük transferindeki artışın sonuçları olduğu gösterilmiştir (Yahaya, Seferoğlu ve Seferoğlu, 2019).

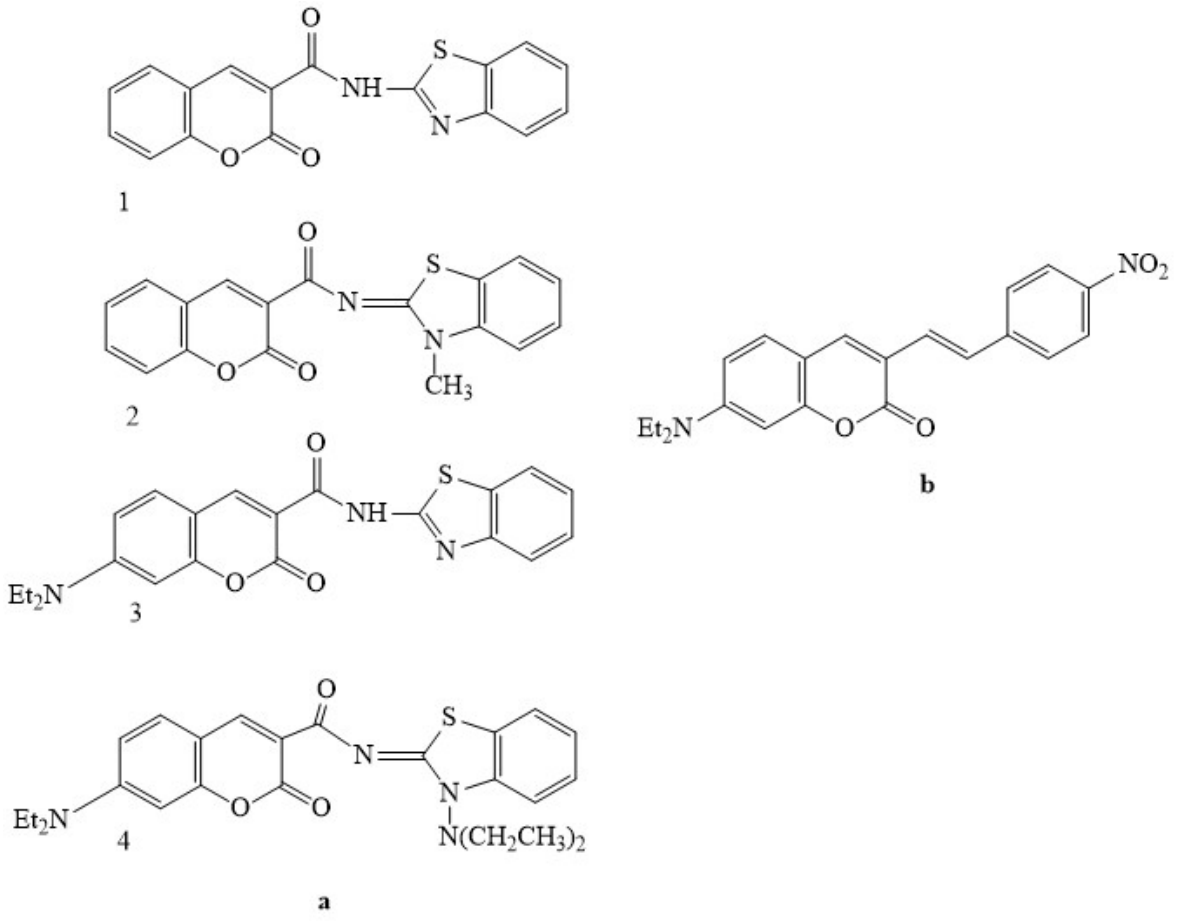
Chemchem ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yeni bir seri kumarin-tiyofen temelli Schiff bazlarının (Şekil 2.13c) anyonlarla etkileşim mekanizmaları deneysel ve YFT hesaplamaları ile incelenmiş, bileşiklerin F^-, CN^-, AcO^-, and $H_2PO_4^-$ anyonlarına

duyarlılıkları ve ayrıca, kromoforların G-dörtlüsü DNA'ya seçici olduğu ortaya konmuştur (Chemchem ve diğerleri, 2019).



Şekil 2.13. Kumarin-tiyofen temelli kemosensör

Wang ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada, kumarin temelli dört molekül sentezlenmiş (Şekil 2.14a), siyanür anyonuna karşı duyarlılıkları incelenmiştir. Çalışmada, 1 ve 3 bileşiklerinin siyanür anyonu ile Michael katılma mekanizması ile etkileştiği, 3 bileşiğinin sarıdan renksize bir renk değişimi ile yeşil floresans özelliğinin kaybolduğu bildirilmiştir (Wang, Liu, Guan, Cao ve Chen, 2015).

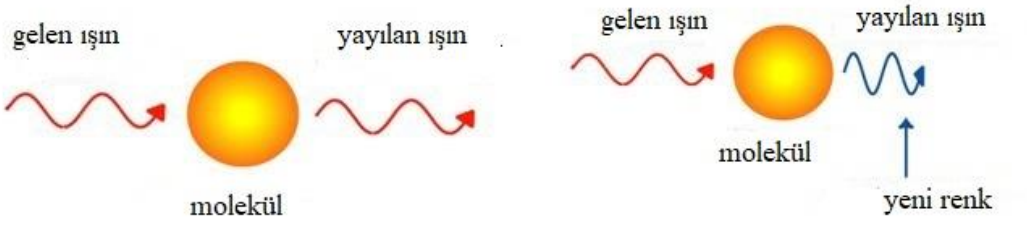


Şekil 2.14. Kumarin temelli kemosensörler

Sun ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada siyanür anyonuna duyarlı, kumarin nitrobenzen temelli bir kemosensör geliştirilmiştir (Şekil 2.14b). Moleküldeki dietilamino ve nitrofenilvinil grupları sırasıyla elektron verici ve elektron alıcı grupları olarak işlev görmektedir (Sun, Wang, Zhang, Zhang ve Zhang, 2015). Molekülün, CN^- ile etkileşmesi sonucunda hem absorpsiyon bandında (maviye kayma) hem de emisyon bandında (turn-on) değişimler gözlenmiştir. Molekülün CN^- anyonuna karşı oldukça reaktif olduğu ve algılama limitinin 0,14 mM (Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre içme suyunda olması gereken değerin altında bir değer) olduğu bildirilmiştir (Sun, Wang, Zhang, Zhang ve Zhang, 2015).

2.5. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikler

Doğrusal olmayan optik, ışık ile malzemenin doğrusal olmayan etkileşimlerini inceleyen bir optik dalıdır. Doğrusal olmayan etkileşmeler, gelen ışık ile etkileşen ortamın doğrusal olmayan bir şekilde tepki vermesi olarak ifade edilir. Başka bir deyişle, gelen yüksek ışığın şiddetine bağlı olarak malzemelerdeki optik tepkilerin (yansıma, kırılma, absorpsiyon vs.) değişmesi doğrusal olmayan optik özellik olarak adlandırılır. Doğrusal olmayan etkileşimler ortama, gelen ışığın dalga boyu veya frekansını değiştirmesi için karakteristik özellikler sağlar. Bu tür etkileşimler, gelen ışığın çok yüksek yoğunluğa sahip olduğu durumlarda gözlenebilir. Şekil 2.15'de, ışık ile ortamın etkileşiminde, doğrusal ve doğrusal olmayan etkileşimler görülmektedir (Boyd, 1992).



Şekil 2.15. Işık ile ortamın doğrusal (sol) ve doğrusal olmayan (sağ) etkileşimleri.

Bir molekül veya malzeme yüksek yoğunluğa sahip bir ışık ile yani bir lazer ile etkileşime girdiğinde, elektron yoğunlukları polarize olur ve indüklenen elektrik polarizasyonu, optik olarak doğrusal olmayan birçok alışılmadık ve çok çekici özelliklere yol açar. Gözlenen bu özellikler, elektron yoğunluğunun asimetrik hareketine bağlıdır.

Böyle bir durumda, w frekansında bir sinüzoidal dalga, polarizasyonda simetrik olmayan bir dalgalanmaya (fluctutation) neden olur. Bu durumda dipol moment ve polarizasyon;

$$\mu=\mu_0 + a_{ij}E + \beta_{ijk}EE + \gamma_{ijkl}EEE +\ldots. \quad (2.1)$$

$$P=P_0 + \chi_{ij}^{(1)}E + \chi_{ijk}^{(2)}EE + \chi_{ijkl}^{(3)}EEE +\ldots. \quad (2.2)$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Burada μ_o, ortamın dipol momenti, α_{ij} lineer polarizebilite, P_o ortamın polarizasyonudur. α, β ve γ, sırasıyla, moleküler polarizebilite, birinci hiperpolarizebilite ve ikinci hiperpolarizebilite; $\chi^{(n)}$, n. derece (n=1, 2, 3,…) elektriksel duyarlılıktır. Bu katsayıların değerleri oldukça küçüktür ve derece artıkça azalır. Bunun

sebebi, doğrusal olmayan özelliklerin sadece yüksek alanlarda oluşmasıdır. İkinci derece terimler, ikinci harmonik oluşumu ve doğrusal elektro-optik etkiler gibi olgulara yol açar. Üçüncü derece terimler, üçüncü harmonik oluşumu ve kuadratik elektro-optik etkilere yol açarlar. Bundan dolayı, bu tür malzemeler, doğrusal olmayan optik malzemeler olarak adlandırılır. Bu doğrultuda dipol momet aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (2.3)$$

Son yıllarda, doğrusal olmayan optik (NLO) malzemeler tıp, floresans malzemeler, lazer teknolojisi, spektroskopik ve elektrokimyasal sensörler, veri depolama, mikrofabrikasyon ve görüntüleme, optik sinyallerin modülasyonu ve telekomünikasyon alanlarındaki uygulamaları nedeniyle büyük önem kazanmıştır.

Organik malzemeler, inorganik malzemelere göre daha az maliyet, düşük toksisite, kolay elde edilebilirlik ve çözünme kabiliyetinin yüksek olması nedeni ile daha fazla tercih edilmektedir. Ayrıca, organik malzemeler, cihaz fabrikasyonunda daha esnektirler, optik, elektronik ve kimyasal özelliklerinin moleküler yapıları ile modülasyonu mümkündür (Marinescu, 2018).

Yapılan çalışmalarda, organik bileşiklerde;

- π elektron delokalizasyonuna sahip bir π-konjüge edilmiş sistemin varlığı,
- konjüge bir molekülün zıt uçlarında güçlü elektron verici grupların ve güçlü elektron alıcı grupların varlığı,
- büyük dipol moment ve polarizasyon değerleri,
- küçük HOMO-LUMO enerji boşluğu
- molekülün düzlemselliği

vb. şartların sağlanması ile yüksek NLO özelliklerinin elde edilebildiği ortaya konmuştur.

Ayrıca belirtmek gerekir ki bir molekülün uzunluğu, bağ yapıları, bağ açıları ve çeşitleri hiperpolarizebilite değerini etkilemektedir. HOMO–LUMO arasındaki enerji boşluğu molekül içi yük transferinin gerçekleşmesini doğrudan etkilemektedir. Buna bağlı olarak değişen molekül içi yük transferinin gerçekleşmesi hiperpolarizebilite değerini dolayısıyla NLO özelliğini artırmaktadır (Doddamani, Rachipudi, Pattanashetti ve Kariduraganavar, 2019).

Birçok yazılım paketi tarafından yapılan kuantum kimyasal hesaplama çalışmalarının, sistemlerin yapısı ile NLO tepkileri arasındaki ilişkinin açıklanmasında yararlı olduğu gösterilmiştir. Polarizasyonlar (α) ve birinci dereceden hiperpolarizebilite (β) değerleri, uygulanan elektromanyetik alandaki sistemin yanıtını karakterize eder. Kuantum kodlarının çıktısı α_{xx}, α_{xy}, α_{yy}, α_{xz}, α_{yz}, α_{zz} ve β_{ijk} (i, j, k = x, y ve z) kombinasyon değerlerini sağlar (Hannachi, Haroun, Khireddine ve Chermette, 2019).

α ve β değerleri,

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.4)$$

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (2.5)$$

eşitlikleri ile hesaplanabilir (Hannachi, Haroun, Khireddine ve Chermette, 2019).

β_x, β_y, β_z değerleri ise,

$$\beta_i = \beta_{iii} + 1/3\Sigma_{j\neq i}(\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}), \text{ ijk=xyz olmak üzere,} \quad (2.6)$$

$$\beta_i = \beta_{iii} + 1/3\Sigma_{j\neq i}(\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (2.7)$$

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (2.8)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz} \quad (2.9)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xzz} + \beta_{yyz} \quad (2.10)$$

ifadeleri ile verilir (Marinescu, 2018).

2.6. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

Son yıllarda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), atomların, moleküllerin, kümelerin, katıların vb. elektronik yapı hesaplamalarının en popüler yöntemlerinden biri haline gelmiştir (Parr, 1980).

Kuantum kimyasal metotlar, verilen bir sistemi tanımlayan, kuantum mekaniğinin temel denklemi olan Schrödinger denklemi için yaklaşık çözümler sunmaya çalışır. 1920'lerde Hartree ve Fock'un çalışmaları bu yaklaşımların temelini oluşturmaktadır (Szabo ve Ostlund, 1989). Hartree-Fock (HF) yaklaşımında, N-parçaçıklı bir sistemde, sistemin kesin dalga fonksiyonu, N-spin orbitallerinin tek bir Slater determinantı ile tanımlanır. Bu yaklaşımda, her bir elektronun hareketi, diğer elektron hareketlerinden bağımsız olarak, tek-parçacık

fonksiyoneli ile tanımlanır. Başka bir deyişle, elektron korelasyonu ihmal edilir. Bu nedenle, HF yönteminin etkinliği ve basitliği, düşük performansa neden olmaktadır ve HF yöntemi, esas olarak, daha ayrıntılı "HF sonrası (post-HF)" ab initio kuantum kimyasal yaklaşımlar (birleştirilmiş küme veya konfigürasyon etkileşim yöntemleri) (coupled cluster/ configuration interaction methods) için yalnızca başlangıç noktası olarak kullanılmaktadır. HF-sonrası metotların genellikle biyoinorganik ve biyolojik sistemlere uygulanmasında zorluklar mevcuttur ve bunların hesaplama maliyeti ise, yaklaşık 20'den fazla atom içeren moleküller için oldukça yüksektir.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde, hem HF yönteminin doğruluğunun hem de HF sonrası yöntemlerin yüksek hesaplama taleplerinin iyileştirilmesi amacıyla, çok-parçacıklı elektronik dalga fonksiyonu yerine elektronik yoğunluk niceliği göz önüne alınır.

Bir N elektron sisteminin dalga fonksiyonu 3N değişkenine (N elektronunun her biri için üç uzaysal değişken) bağlı olmasına rağmen, yoğunluk sadece üç değişkenli bir fonksiyondur ve hem kavramsal hem de pratik olarak daha basit bir niceliktir. Bununla birlikte, elektron korelasyonu da dahil edilir.

Modern YFT, Hohenberg ve Kohn'un (1964) iki teoremine dayanmaktadır. Birinci teorem, temel durum elektron yoğunluğunun, elektronik sistemin dalga fonksiyonu ve dolayısıyla tüm taban durum özelliklerini belirlediğini ifade eder. İkinci teorem, bir elektron dağılımının enerjisinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak tanımlanabileceğini ve bu fonksiyonelin, taban durum yoğunluğu için bir minimum olduğunu belirler. Böylece, çok-parçaçıklı Schrödinger denklemini çözme problemi yerine amaç yoğunluk fonksiyoneline indirgenmiş olur. Bununla birlikte, Hohenberg-Kohn teoremleri, yoğunluk fonksiyonelinin evrensel bir nicelik olduğunu belirtmesine rağmen, şeklini belirtmezler (Hohenberg ve Kohn, 1964).

Kohn-Sham (KS) metodu HF yaklaşımının bir varyasyonudur ve orijinal problemle aynı yoğunluğa sahip etkileşmeyen bir sistemin oluşturulması esasına dayanır. Etkileşmeyen sistemlerde, dalga fonksiyonu, orbitallerin bir Slater determinantı ile gösterilebileceği için çözüm nispeten daha kolaydır. Sistemin kinetik enerji fonksiyoneli tam olarak belirlenir. Burada değiş-tokuş-korelasyon fonksiyoneli tek bilinmeyendir. Serbest elektron gazı dışında, değişim ve korelasyon fonksiyonellerinin tam olarak belirlenememesi YFT'nin en

büyük problemidir. Bununla birlikte, moleküler özelliklerin çeşitli doğruluk seviyelerinde hesaplanmasına olanak veren birçok yaklaşım mevcuttur (Kohn ve Sham, 1956).

Yerel-yoğunluk yaklaşımı (local-density approximation, LDA), en temel ve en basit yaklaşımdır. Bu yaklaşımda enerji sadece, fonksiyonelin değerlendirildiği noktadaki yoğunluğa bağlıdır. Temelde, yoğunluğun homojen bir elektron gazına karşılık geldiğini varsayan LDA, HF metodunun üzerinde daha iyi bir gelişme sağlamaktadır. LDA, katı hal fiziğinde büyük bir uygulama alanı bulurken, kimyadaki başarısı yüksek bağlama eğilimi nedeniyle en iyi seviyededir. İlk gerçek atılım, sadece elektron yoğunluğuna değil aynı zamanda elektron yoğunluğu gradientine de bağlı olan, genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (generalized gradient approximation, GGA) ile ortaya kondu. Elektron yoğunluğu gradientinin göz önüne alınması ile homojen olmayan yapının daha iyi tanımlanması sağlandı (Kohn ve Sham, 1965).

GGA fonksiyonelleri, örneğin BP86 (Becke, 1988) veya PBE (Perdew, Burke ve Ernzerhof, 1996), verimli bir şekilde uygulanabilir ve özellikle yapısal parametreler için iyi sonuçlar verebilir, ancak diğer özellikler için genellikle daha az doğrudur. YFT'nin geliştirilmesindeki bir sonraki büyük adım, GGA'yı Hartree-Fock değiş tokuşu ile birleştiren hibrit fonksiyonellerinin tanımlanmasıdır (Becke, 1993). B3LYP ve PBE0 popüler iki hibrit fonksiyonudur (Becke 1993; Adamo ve Barone, 1999). B3LYP, Becke'nin üçlü (B3) değiş-tokuş fonksiyoneli ve Lee-Yang-Parr (LYP)'ın GGA korelasyon fonksiyonunun birleşimidir (Lee ve Yang, 1988).

2.6.1. Temel setler

Temel setler, ab-initio ve YFT yöntemlerinde, sistemdeki moleküler orbitalleri matematiksel olarak tanımlayabilmek için kullanılır. Temel setler, temel fonksiyonlar olarak bilinen fonksiyonlar serisinden oluşmaktadır. Temel fonksiyonlar atomik orbitallerin tam gösterimleri olarak görülemez, çünkü hesaplamalar sırasında çeşitli genellemeler yapılmaktadır (Gupta, 2015).

Dalga fonksiyonları, temel fonksiyonların doğrusal bir kombinasyonu ile ifade edilir. Elektron yoğunluğunun kendisi bir dalga fonksiyonu olarak ifade edilebildiği için, sistemin moleküler yörüngeleri bu şekilde belirlenebilir (Cramer, 2013).

Atomik orbitaller, Slater-Tipi Orbitaller (STO'lar) ve Gaussian-Tipi Orbitaller (GTO'lar) olarak iki ana temel fonksiyon tipi ile temsil edilir. STO'lar hidrojenin atomik yörüngelerine güçlü benzerlik gösterir ve aşağıda verilen şekilde ifade edilir.

$$\Psi = Ar^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{l,m}(\theta,\emptyset) \quad (2.11)$$

Burada A normalizasyon sabiti, n, l ve m kuantum sayılarıdır. ζ yörünge üssü ve $Y_{l,m}(\theta,\emptyset)$ ise küresel harmoniklerdir. GTO'lar r=0'da (çekirdekte) sıfır eğime sahipken, STO'lar bir doruğa (cusp) sahiptir. STO'lar kısa mesafedeki çekirdek doruk koşulunu yerine getirir ve uzun mesafede üssel azalmaya neden olur. Bu durum, çekirdekteki maksimum elektron yoğunluğunu ve çekirdekten uzaklaştıkça daha büyük mesafelerde elektron yoğunluğundaki üstel azalmayı açıklar. Uzun menzilli bozulma, Eşitlik 2.11'de ζ olarak belirtilen yörüngesel üstel faktör tarafından kontrol edilir (Gupta, 2015).

STO'ların en büyük dezavantajı, uzun hesaplama süresidir. Bu nedenle, STO'lar sadece atomlar ve küçük moleküller için daha uygundur (Cramer, 2013; Gupta, 2015). GTO'ları kullanarak moleküler integrallerin değerlendirilmesi için daha basit bir yöntem ortaya konmuştur. Kartezyen koordinat sisteminde, GTO'nun genel biçimi,

$$\Psi_{ijk} = Ax_i y_j z_k e\exp(-\zeta r^2) \quad (2.12)$$

şeklindedir. Burada, i, j ve k pozitif kartezyen tamsayılarını belirtir.

Her bir atomik orbitali temsil eden bir temel set minimal temel set olarak adlandırılır. Minimal temel seti kullanan hesaplamalar oldukça düşük hesaplama zamanı gerektirir ve etkili şekilde kullanılır. Bununla birlikte, minimal temel setler, sadece bir yörüngenin en temel özelliklerini tanımlayabilmekte ve bu nedenle nispeten düşük doğrulukta sonuçlar üretebilmektedir (Gupta, 2015). Temel fonksiyonların miktarı ve büyüklüğü artırılarak atomik orbitallerin gelişmiş bir açıklaması elde edilebilir. İkili ve üçlü zeta temel setleri, her bir yörünge için sırasıyla, iki ve üç temel fonksiyon kullanır. Her bir fonksiyon seti, bir molekül boyunca yük dağılımındaki değişimi dikkat almak için farklı büyüklüklerdedir. Bir yörüngenin büyüklüğü, yörüngesel üstel (ζ) tarafından kontrol edilir. ζ değeri azaldıkça, yörünge genişliği artar ve daha diffuse hale gelir (Gupta, 2015; Jensen, 2013).

Temel fonksiyonların sayısının arttırılması, çoğu zaman hesaplama süresinde bir artışa yol açtığından sorun yaratabilir. Split-valance temel setleri, çekirdek ve değerlik elektronları

arasında önemli bir ayrım yaparak bu artışı telafi eder. Kimyasal bağlanmada rol oynayan öncelikle değerlik elektronlardır. Bu nedenle, çekirdek elektronları için fonksiyon sayısının artırılması önemli ölçüde bir yarar sağlamaz (Gupta, 2015). Bu gözlemi yansıtmak için, split temel setler, çekirdek atomik orbitalleri tanımlamak için tek bir temel fonksiyon kullanırken, değerlik orbitalleri çoklu fonksiyonlarla temsil edilir. Böylece, temel setlerin toplam büyüklüğündeki azalma, hesaplama süresinde bir düşüş sağlar (Cramer, 2013; Gupta, 2015).

Split değerlik temel setlerin en popülerleri, Pople ve arkadaşları tarafından, N-M1G veya N-M11G olarak gösterilen setlerdir. Burada belirtilen N ve M, sırasıyla çekirdek ve değer yörüngelerini temsil eden temel fonksiyonlardır. N ve M, her fonksiyonda kullanılan Gaussian primitive'lerin sayısını ifade eden tam sayılardır (Gupta, 2015).

Bir temel setin doğruluğu, polarizasyon ve difüzyon fonksiyonların eklenmesiyle daha da geliştirilebilir. Atomik orbitaller bağlanmaya katıldığında, elektron yoğunluğu bağ yönünde polarize hale gelir ve orbital şekilleri asimetrik hale gelebilir. Polarizasyon fonksiyonları, bu asimetriyi, AO'ler değerinden daha yüksek açısal momentuma sahip bir fonksiyon ekleyerek modeller. Bu durum, temel sete açısal esneklik kazandırır ve bağlı alanlarda elektron yoğunluğunun tanımında daha fazla doğruluk sağlar (Cramer, 2013).

Difüzyon fonksiyonları, genellikle geniş elektron yoğunluğuna sahip alanları tanımlamak için temel sete eklenir. Difüzyon fonksiyonları, anyonlar, yüksek elektronegatif atomlar, uzun, zayıf bağlardaki elektron dağılımını doğru şekilde temsil etmek için gereklidir (Cramer, 2013; Gupta, 2015).

Artı işareti (+), polarizasyon fonksiyonunun varlığını belirtmek amacıyla kullanılır. +, ağır atomlar için, ++, hafif atomlar için eklenen difüzyon fonksiyonunu belirtir (Gupta, 2015). Temel sete dahil edilmeleri hesaplama maliyetini artırmasına rağmen, bir temel set difüzyon ve polarizasyon fonksiyonlarını içeriyorsa dengeli olarak kabul edilir (Jensen, 2013).

3. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

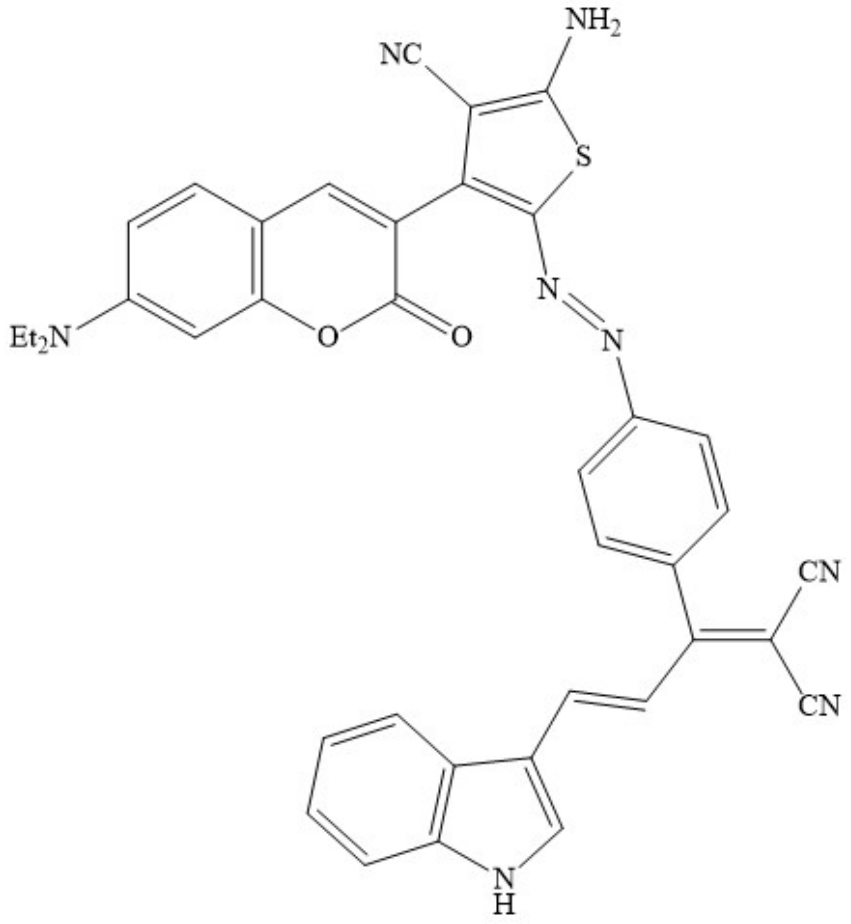
Tez çalışmasında, bileşiklerin taban durum geometrilerini elde etmek için ilk olarak, potansiyel enerji yüzeyi (PES) hesaplamaları, ilgili dihedral açısının 0-360^{o} aralığında 10^{o}'lik değişimi ile gerçekleştirildi. PES hesaplamalarında Hartree-Fock (HF) metodu ile 631G temel seti kullanıldı. Bu işlem sonunda elde edilen minimum enerjili konfigürasyon veya konfigürasyonlar YFT hesaplamaları çerçevesinde B3LYP metodu (Becke, 1993) ile 631g(d,p) temel seti kullanılarak yeniden optimize edildi. Elde edilen optimize yapılar üzerinden, her bir bileşiğin anyonlarla etkileşim mekanizmaları üzerinden, etkileşim sonrası geometriler aynı metot ve aynı temel set kullanılarak optimize edildi. Bileşiklerin ve anyonlarla etkileştikten sonraki yapıları için absorpsiyon spektrumları zamana-bağlı YFT hesaplamaları (TD-DFT) ile elde edildi. Hesaplamalar DMSO ortamında gerçekleştirildi. Çözücü içinde yapılan tüm hesaplamalarda Polarize Süreklilik Modeli (Polarizable Continuum Model (PCM)) metodu kullanıldı (Miertus, 1981). Tüm hesaplamalar, Gaussian 09 Program paketi (Frisch ve diğerleri, 2010) kullanılarak gerçekleştirildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

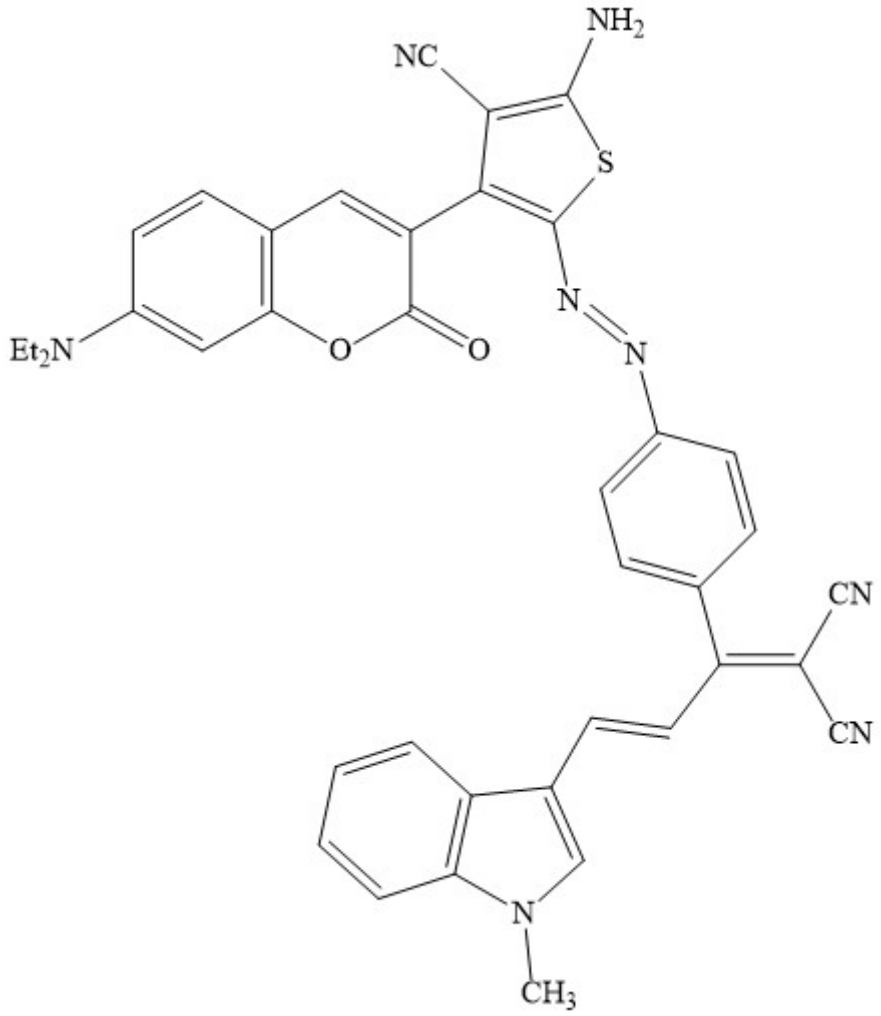
4.1. Bileşiklerin Genel Yapısı ve Anyon Etkileşim Mekanizmaları

Çalışma kapsamında, A. Özarslan tarafından sentezlenen ve deneysel çalışmaları yapılan, D-π-A-π-D sistemine sahip iki bileşiğin (1a ve 1b) florür, siyanür, asetat, hidroksil ve dihidrojen fosfat (F^-, CN^-, AcO^-, OH^- ve $H_2PO_4^-$) anyonlarına karşı duyarlılıkları araştırıldı (Özarslan, 2019). Çalışmada, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) hesaplamaları ile bileşiklerin taban durum geometrileri ve elektronik yapıları belirlenerek ilgili anyonlarla etkileşim mekanizmaları açıklandı.

1a bileşiğinin genel yapısı Şekil 4.1'de ve 1b bileşiğinin genel yapısı Şekil 4.2'de verilmektedir. Bileşikler yapılarında, kumarin ve tiyofen halka yapısını, bağlayıcı olarak görev yapan azo grubunu, vinil grubunu ve harici anyonların bağlanabildiği indol grubunu içermektedir.



Şekil 4.1. 1a molekülünün yapısı



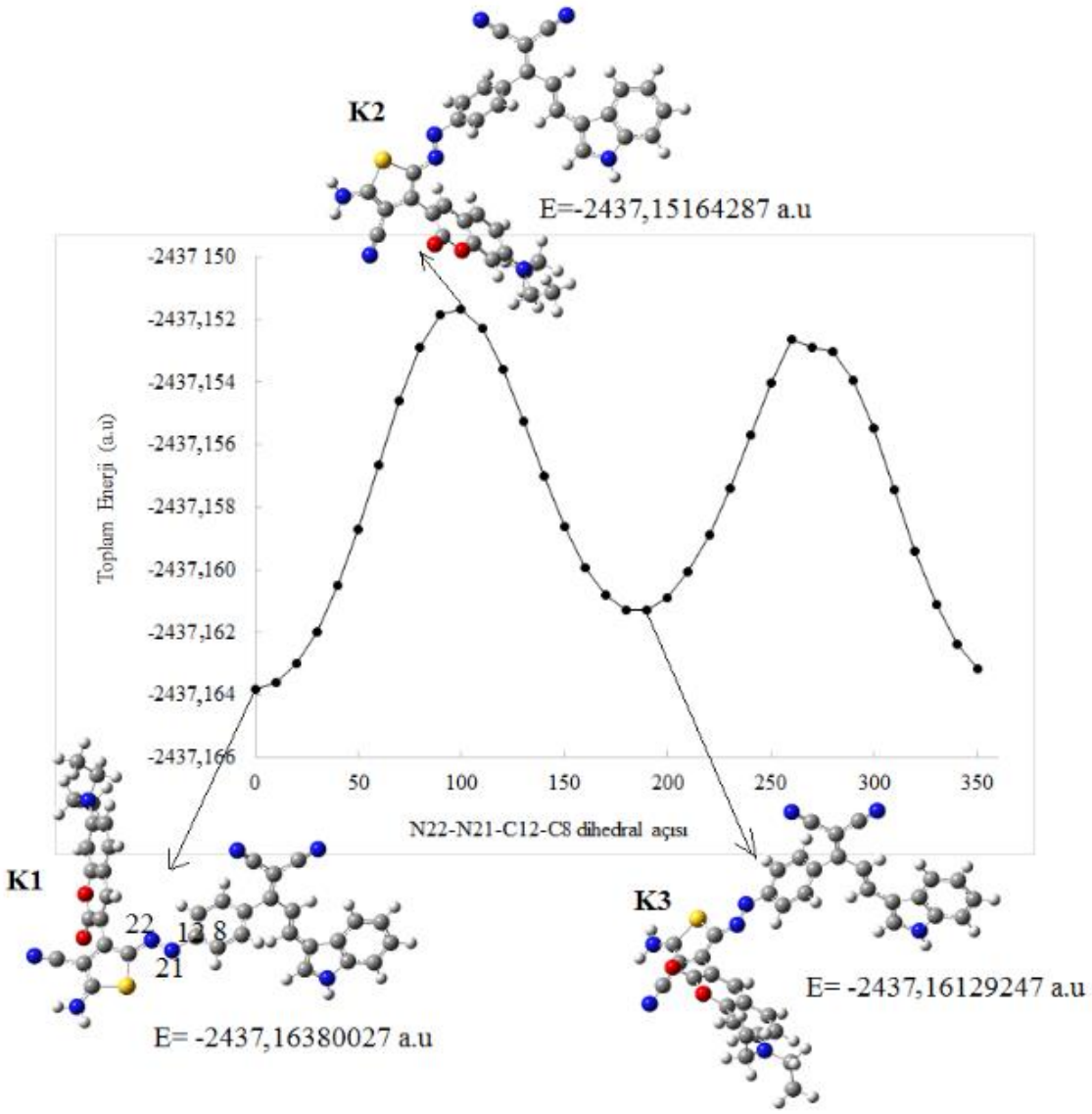
Şekil 4.2. 1b molekülünün yapısı

4.2. Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES) Taraması

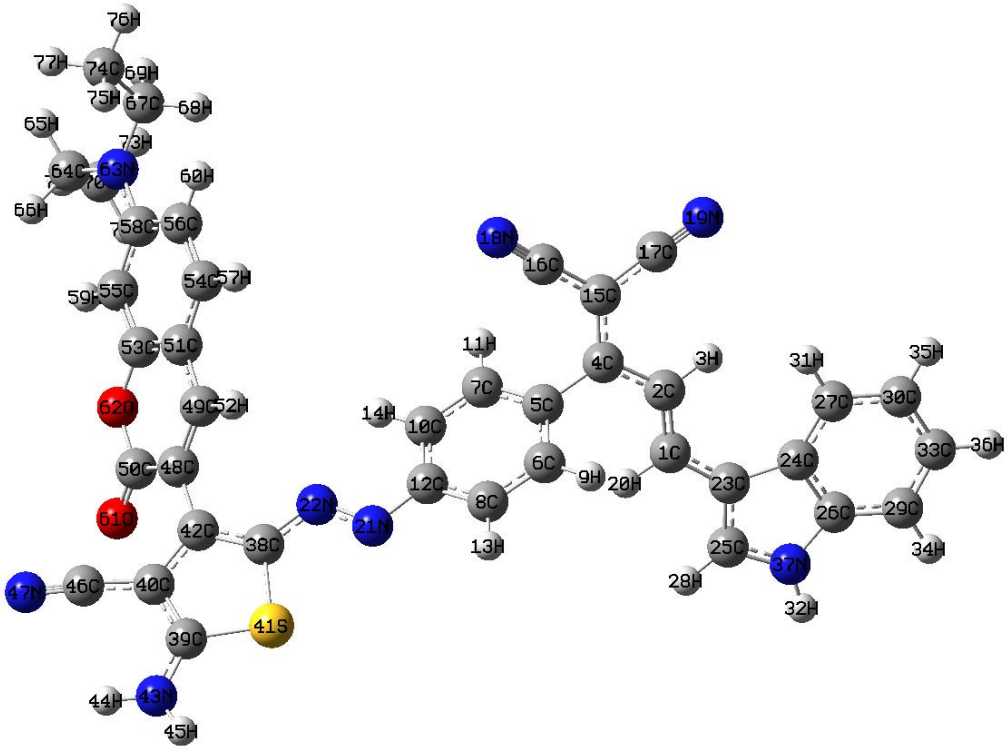
Moleküler bir sistemde, atom koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılarının değişimi, sistemin potansiyel enerjisinde değişimlere neden olur. Dolayısıyla, moleküler bir sistemde taban durum enerjisinin, bu enerjiye karşılık gelen taban durum geometrisinin belirlenmesi potansiyel enerji yüzeyinin bilinmesi ile mümkündür. Bir potansiyel enerji yüzeyi, molekülün geometrisinin bir fonksiyonu olarak molekülün enerjisini veren matematiksel bir fonksiyondur. PES, bağ uzunlukları, açılar ve dihedral açıları cinsinden tanımlanabilir.

Çalışma kapsamında, 1a ve 1b bileşikleri için, PES tarama işlemi, HF/631(d) seviyesinde N22-N21-C12-C8 dihedral açısı, 0-360^o aralığında 10^o adımlarla taranarak gerçekleştirildi ve minimum enerjili konfigürasyonlar tespit edildi. Elde edilen potansiyel enerji grafiği

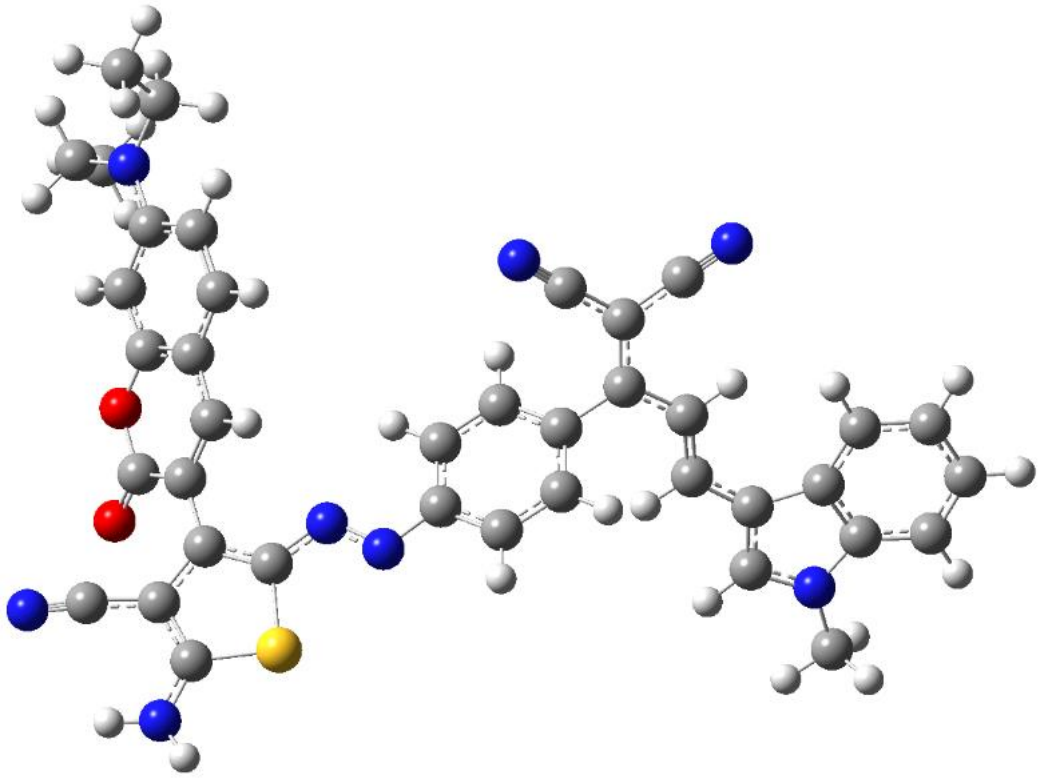
Şekil 4.3'de verilmektedir. Şekil üzerinde, ilgili dihedral açısının farklı değerlerine karşılık gelen konformerler ve enerji değerleri de görülmektedir. Molekül şekillerinde, mavi küreler azot atomunu, sarı küreler kükürt atomunu, kırmızı küreler oksijen atomunu temsil etmektedir. Bileşiğin potansiyel enerji taraması, E=-2437,16380027 a.u enerjisindeki K1 konformerinin minimum enerjili konformer olduğunu göstermektedir. K1 konformerinin YFT/B3LYP/631g(d,p) seviyesinde yeniden optimize edilmesi sonucunda, 1a bileşiği için taban durum geometrisi elde edildi. Benzer işlemler 1b bileşiği için de yapıldı. Buna göre, 1a ve 1b bileşikleri için elde edilen taban durum geometrileri Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de verilmektedir.



Şekil 4.3. 1a bileşiği için potansiyel enerji taraması



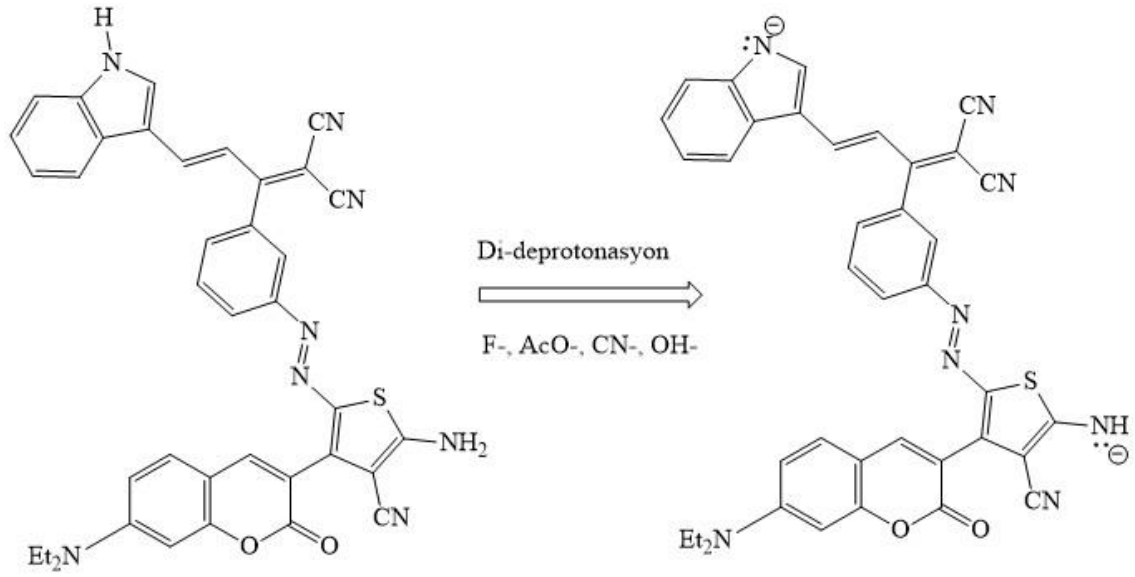
Şekil 4.4. 1a bileşiğinin B3LYP/631g(d,p) seviyesinde elde edilen taban durum geometrisi



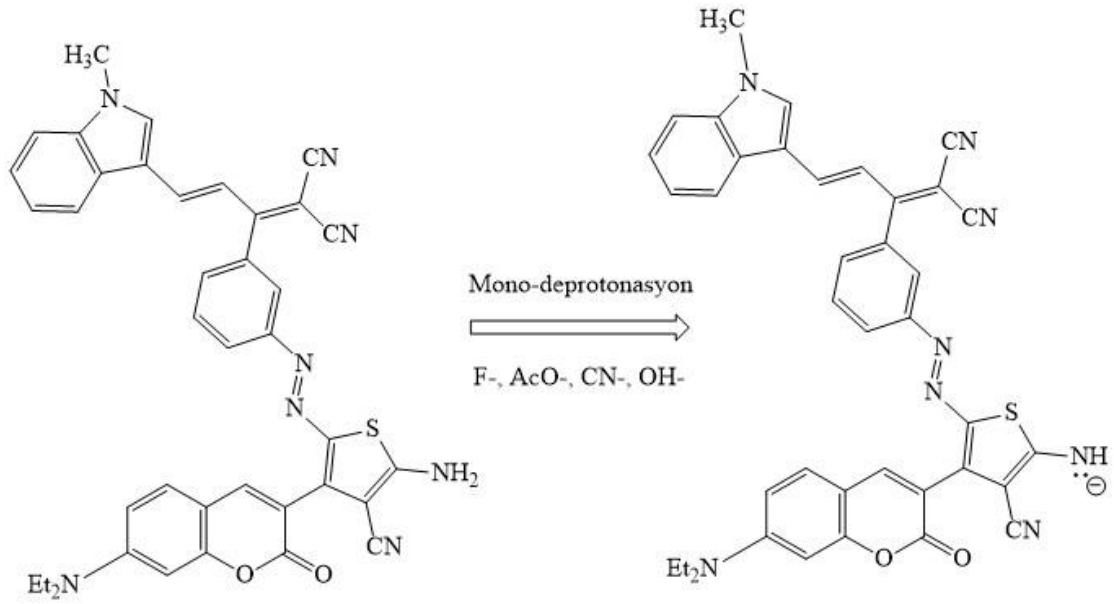
Şekil 4.5. 1b bileşiğinin B3LYP/631g(d,p) seviyesinde elde edilen taban durum geometrisi

4.3. Bileşiklerin Anyonlarla Etkileşim Mekanizmaları

Bileşiklerin anyon etkileşim mekanizmaları, 1a bileşiği için Şekil 4.6, 1b bileşiği için Şekil 4.7'de yer almaktadır. Buna göre, 1a bileşiğinin, vinil köprüsüne konjuge donör grup olarak indol halkası asidik protonu (-NH) ve tiyofen halkasına bağlı amin grubu (NH_2) üzerinden, 1b bileşiğinin ise tiyofen halkasına bağlı amin grubu (NH_2) üzerinden anyonlarla etkileşeceği öngörülmüş, spektrofotometrik titrasyon çalışmaları yapılmıştır (Özarslan, 2019).



Şekil 4.6. 1a bileşiği için olası anyon etkileşim mekanizması

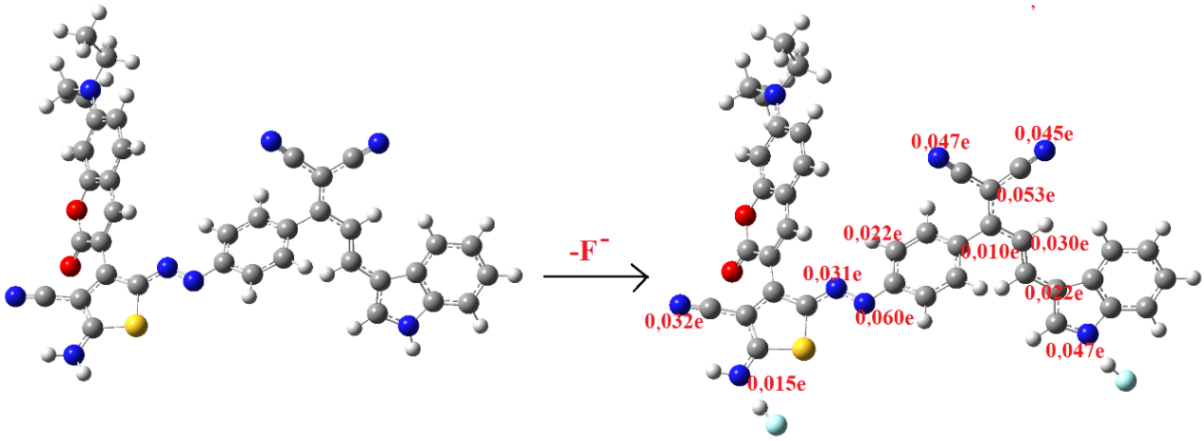


Şekil 4.7. 1b bileşiği için olası anyon etkileşim mekanizması

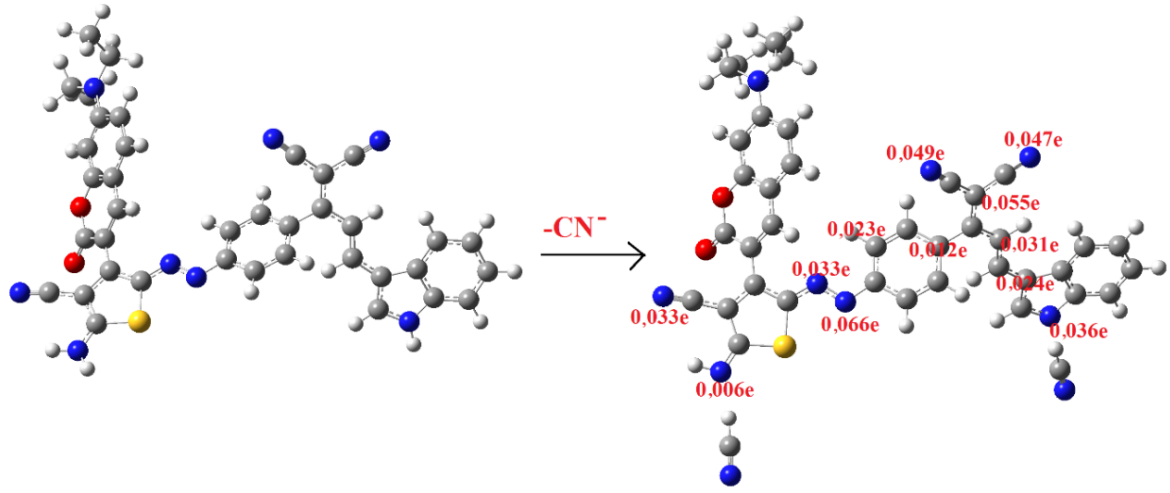
Tez kapsamında, 1a ve 1b bileşikleri için anyon etkileşim mekanizmaları YFT hesaplamaları ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ve deneysel verilerle karşılaştırılması bir sonraki bölümde sunulmuştur.

4.3.1. 1a Bileşiğinin anyon etkileşim çalışmaları

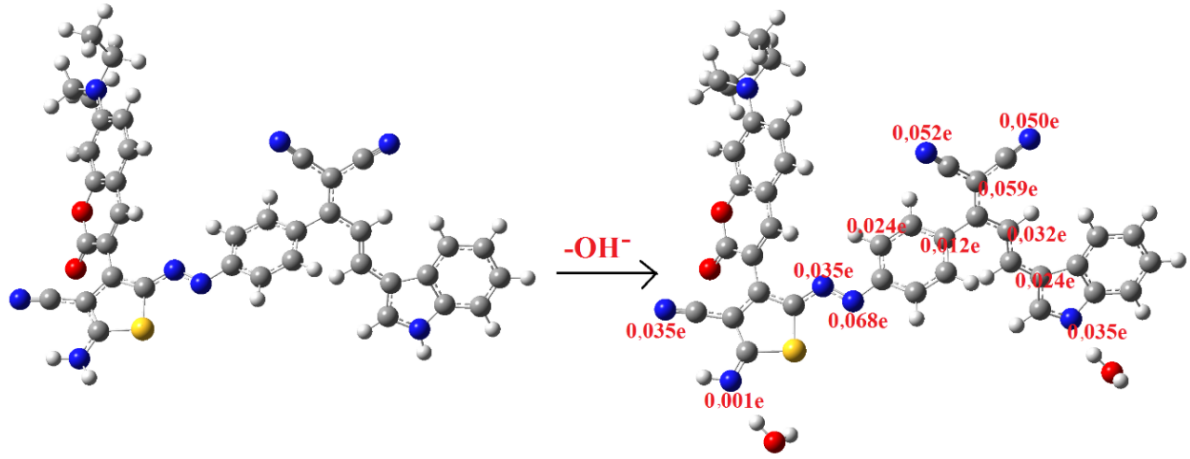
1a bileşiğinin F^-, CN^-, AcO^-, OH^- ve $H_2PO_4^-$ anyonları ile Şekil 4.6'da verilen mekanizmaya göre di-deprotonasyon yoluyla etkileşimi sonucu oluşan 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin B3LYP/631g(d,p) seviyesinde gaz fazında elde edilen taban durum geometrileri Şekil 4.8-4.12'de verilmektedir.



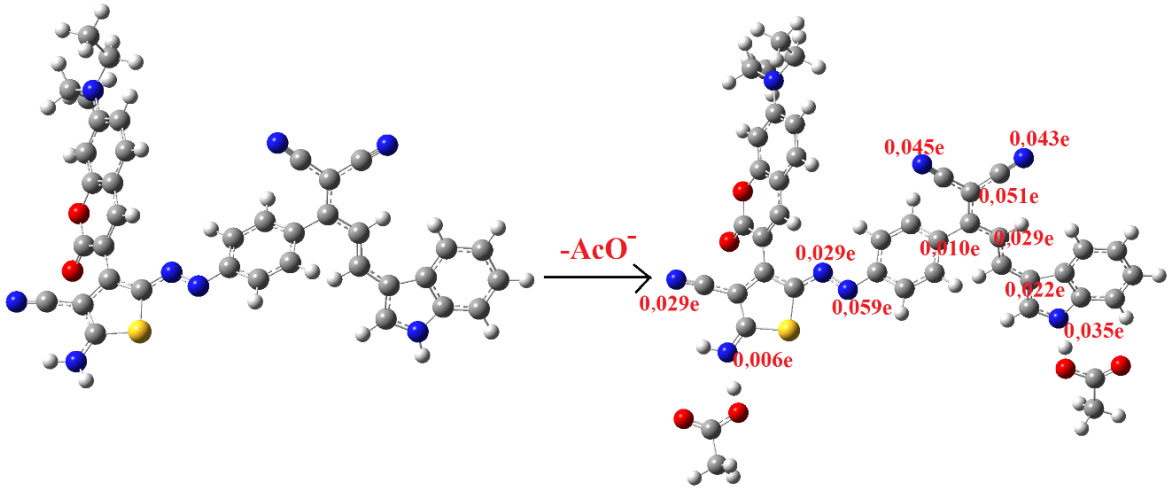
Şekil 4.8. 1a ile 1a+F^- kompleksinin taban durum geometrileri ve di-deprotonasyonu sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler



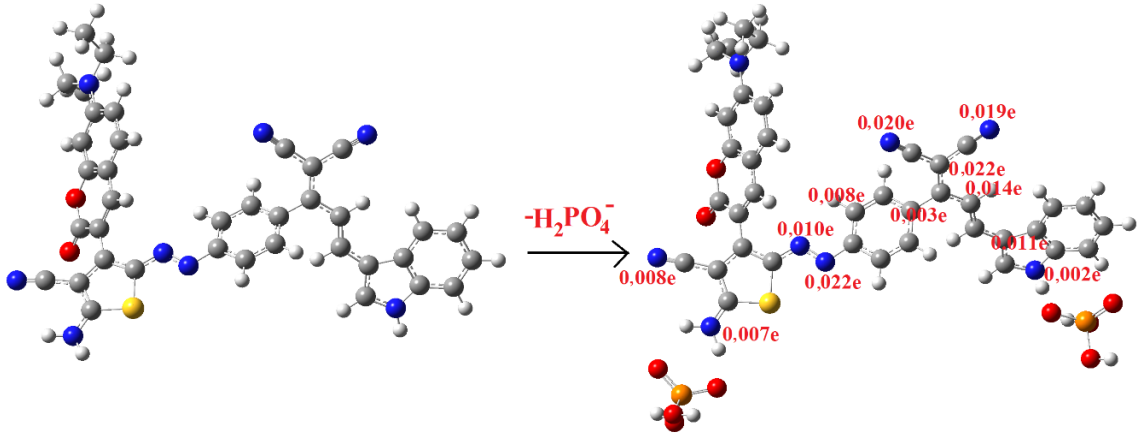
Şekil 4.9. 1a ile 1a+CN^- kompleksinin taban durum geometrileri ve di-deprotonasyonu sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler



Şekil 4.10. 1a ile 1a+OH^- kompleksinin taban durum geometrileri ve di-deprotonasyonu sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler



Şekil 4.11. 1a ile 1a+AcO^- kompleksinin taban durum geometrileri ve di-deprotonasyonu sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler



Şekil 4.12. 1a ile 1a+$H_2PO_4^-$ kompleksinin taban durum geometrileri ve di-deprotonasyonu sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler

1a bileşiğinin ve 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin taban durum geometrilerinde seçilmiş bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri Çizelge 4.1'de verilmektedir. Atom numaraları Şekil 4.4'de verilmektedir. Etkileşmeden sonra, indol –NH bağ uzunluğunun ve tiyofene bağlı -NH_2 grubu için NH…H bağ uzunluğunun arttığı görüldü.

Ayrıca bileşiğin F^- anyonu ile etkileşmesi sonucunda bağ uzunluklarında oluşan en büyük değişim, C39-N43 bağ uzunluğu için 0,055 Å, C1-C23 bağ uzunluğu için 0,030 Å olarak gözlendi. Verilen bağ açısı değerlerinde en büyük değişim C12-N21-N22 açı değerindeki 1,26º'dir. Dihedral açılarındaki en büyük değişim ise C15-C4-C5-C6 dihedral açısında 6,18º olarak tespit edildi.

Bileşiğin CN^- anyonu ile etkileşmesi sonucunda bağ uzunluklarında oluşan en büyük değişim, C39-N43 bağ uzunluğu için 0,057 Å, C1-C23 bağ uzunluğu için 0,030 Å olarak gözlendi. Verilen bağ açısı değerlerinde en büyük değişim C12-N21-N22 açı değerindeki 1,24º'dir. Dihedral açılarındaki en büyük değişim ise C15-C4-C5-C6 dihedral açısında 6,30º olarak tespit edildi.

Bileşiğin OH^- anyonu ile etkileşmesi sonucunda bağ uzunluklarında oluşan en büyük değişim, C39-N43 bağ uzunluğu için 0,061 Å, C1-C23 bağ uzunluğu için 0,032 Å olarak gözlendi. Verilen bağ açısı değerlerinde, en büyük değişim C12-N21-N22 açı değerindeki 1,20º'dir. Dihedral açılarındaki en büyük değişim ise C15-C4-C5-C6 dihedral açısında 6,34º olarak tespit edildi.

Bileşiğin AcO^- anyonu ile etkileşmesi sonucunda bağ uzunluklarında oluşan en büyük değişim, C1-C23 bağ uzunluğu için 0,029 Å, C39-N43 bağ uzunluğu için 0,056 Å olarak gözlendi. Verilen bağ açısı değerlerinde en büyük değişim C12-N21-N22 açı değerindeki 1,12º'dir. Dihedral açılarındaki en büyük değişim ise C15-C4-C5-C6 dihedral açısında 6,29º olarak tespit edildi.

Bileşiğin $H_2PO_4^-$ anyonu ile etkileşmesi sonucunda bağ uzunluklarında oluşan en büyük değişim, C39-N43 bağ uzunluğu için 0,038 Å, C1-C23 bağ uzunluğu için 0,018 Å olarak gözlendi. Verilen bağ açısı değerlerinde en büyük değişim C12-N21-N22 açı değerindeki 1,15º'dir. Dihedral açılarındaki en büyük değişim ise C15-C4-C5-C6 dihedral açısında 5,07º olarak tespit edildi.

Çizelge 4.1. 1a bileşiği ile ilgili anyonların di-deprotonasyon yoluyla etkileşimi sonucu oluşan 1a+F^-, 1a+CN^-,1a+OH^- 1a+AcO^- 1a+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin taban durum geometrileri için seçilmiş bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri.

	1a	1a+F^-	1a+CN^-	1a+OH^-	1a+AcO^-	1a+$H_2PO_4^-$
Bağ uzunlukları(Å)						
N37-H32	1,008	1,583	1,831	1,864	1,513	1,072
N42-H44	1,007	1,586	1,849	1,887	1,554	1,053
F-H32	-	0,981	-	-	-	-
F-H44	-	0,976	-	-	-	-
C-H32	-	-	1,119	-	-	-
C-H44	-	-	1,114	-	-	-
O-H32	-	-	-	0,989	1,071	1,549
O-H44	-	-	-	0,985	1,049	1,664
C16-N18	1,166	1,169	1,169	1,169	1,168	1,167
C15-C16	1,429	1,422	1,422	1,422	1,422	1,425
C15-C17	1,430	1,424	1,423	1,423	1,423	1,426
C17-N19	1,166	1,169	1,169	1,169	1,168	1,167
C4-C2	1,441	1,417	1,417	1,415	1,418	1,426
C2-C1	1,365	1,389	1,388	1,390	1,387	1,377
C1-C23	1,435	1,405	1,405	1,403	1,406	1,417
C4-C5	1,486	1,485	1,484	1,485	1,484	1,484
C12-N21	1,408	1,399	1,398	1,398	1,398	1,403
N21-N22	1,277	1,297	1,297	1,298	1,296	1,288
N22-C38	1,348	1,333	1,330	1,330	1,331	1,337
C39-N43	1,352	1,297	1,295	1,291	1,296	1,314
C40-C46	1,419	1,414	1,413	1,413	1,414	1,417
C46-N47	1,166	1,169	1,169	1,169	1,168	1,166
C42-C48	1,468	1,475	1,475	1,475	1,475	1,473
Bağ açıları (^{o})						
C15-C4-C2	119,81	119,85	119,78	119,91	119,84	119,60
C2-C1-C23	127,49	127,95	127,94	128,11	128,03	127,36
C15-C4-C5	119,49	118,62	118,66	118,59	118,67	118,85
C12-N21-N22	114,68	113,42	113,44	113,48	113,56	113,53
N21-N22-C38	116,23	117,03	117,09	117,01	116,90	116,87
Dihedral açıları (^{o})						
C15-C4-C2-C1	-169,55	-169,41	-169,25	-169,32	-169,26	-169,20
C4-C2-C1-C23	178,99	179,661	179,58	-179,89	179,83	179,10
C2-C1-C23-C25	-179,13	-178,68	-178,39	-178,62	-178,62	-178,31
C15-C4-C5-C6	-123,28	-129,46	-129,58	-129,62	-129,57	-128,35
C12-N21-N22-C38	178,76	-179,50	-179,30	-179,47	-179,34	-178,94
N21-N22-C38-C42	177,99	176,52	176,68	176,51	176,45	175,93

Buna göre, bileşiğin ilgili anyonlarla etkileşimi sonunda, önerilen deprotonasyonların gerçekleştiği ancak yapıda anlamlı değişimler oluşmadığı görülmektedir.

4.3.2. 1a bileşiğinin absorpsiyon spektrumu

1a bileşiğinin ve 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin absorpsiyon spektrumları B3LYP/631g(d,p) seviyesinde DMSO ortamında gerçekleştirilen TD-DFT hesaplamaları ile elde edildi. 1a bileşiği ve 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin absorpsiyon maksimum dalga boyu ($\lambda^{hes.}_{maks}$), osilatör kuvvetleri ve ilgili geçişler ve katkı değerleri (w) Çizelge 4.2'de yer almaktadır. Çizelgede deneysel absorpsiyon maksimum dalga boyu değerleri de verilmektedir (Özarslan, 2019).

Hesaplamalarda, 1a bileşiğinin DMSO içinde λ=497 nm (f=0,5163) değerinde bir absorpsiyon pikine sahip olduğu elde edildi. H, en büyük dolu orbital (HOMO) ve L, en küçük boş orbital (LUMO) olmak üzere, bu pike karşı gelen geçişlerden en büyük katkılar H-1→L ve H-2→L geçişlerinden gelmektedir. Bu geçişlerin katkısı sırasıyla, %57,9 ve %34,9 oranındadır. Hesaplanan dalga boyu değerlerinin deneysel absorpsiyon dalga boyu değeriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Bileşiğin F^- ile di-deprotonasyonu sonucunda (1a+F^-), absorpsiyon spektrumda 435 nm ve 580 nm'de iki pikin oluştuğu görülmektedir. 1a bileşiği için elde edilen 497 nm değerindeki pik etkileşmeden sonra 435 nm'ye kayarken, 580 nm değerinde ise yeni bir pik oluşmaktadır. Bu değerler, deneysel spektrumda gözlenen 438 nm ve 527 nm'deki piklere karşılık gelirken, deneysel spektrumda 608 nm'de gözlenen pik, hesaplanan spektrumda gözlenememiştir. Ayrıca, 435 nm'de gözlenen pike karşılık gelen geçiş, %87,5 katkı değeriyle H-1→L+1 geçişi; 580 nm'de gözlenen pike karşılık gelen geçiş, %95,3 katkı değeriyle H→L geçişidir.

1a+CN^- kompleksi için, absorpsiyon spektrumda 437 nm ve 584 nm'de iki pik görülmektedir. 1a bileşiği için elde edilen 497 nm değerindeki pik etkileşmeden sonra 437 nm'ye kayarken, 584 nm değerinde ise yeni bir pik oluşmaktadır. Bu değerler, deneysel spektrumda gözlenen 440 nm ve 527 nm'deki piklere karşılık gelirken, hesaplanan spektrumda daha yüksek dalga boyu değerlerinde bir pik gözlenmemiştir. Ayrıca, 437 nm'de gözlenen pike karşılık gelen geçiş %86,05 katkı değeriyle H-1→L+1 geçişi; 584 nm'de gözlenen pike karşılık gelen geçiş %95,2 katkı değeriyle H→L geçişidir.

1a+OH^- kompleksi için, absorpsiyon spektrumda 438 nm ve 585 nm'de iki pik görülmektedir. 1a bileşiği için elde edilen 497 nm değerindeki pik etkileşmeden sonra 438 nm'ye kayarken, 585 nm değerinde ise yeni bir pik oluşmaktadır. Bu değerler, deneysel

spektrumda gözlenen 441 nm ve 527 nm'deki piklere karşılık gelirken, hesaplanan spektrumda daha yüksek dalga boyu değerlerinde bir pik gözlenmemiştir. Ayrıca, 438 nm'de gözlenen pike karşılık gelen geçiş %82,5 katkı değeriyle H-1→L+1 geçişi; 585 nm'de gözlenen pike karşılık gelen geçiş %95,3 katkı değeriyle H→L geçişidir.

Çizelge 4.2. 1a bileşiği ve 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin absorpsiyon maksimum dalga boyu ($\lambda^{den.}_{maks}$), osilatör kuvvetleri ve ilgili geçişler ve katkı değerleri (w).

	$\lambda^{den.}_{maks}$ (nm)	$\lambda^{hes.}_{maks}$ (nm)	F	Geçişler	w (%)
1a	467	497	0,5163	H-2→L	34,9
				H-1→L	57,9
				H → L+1	3,9
1a+F^-	438,527,608	435	0,7393	H-1→L	2,3
				H-1→L+1	87,5
				H →L+2	7,3
		580	1,0339	H→L	95,3
1a+CN^-	440, 480, 527, 608	437	0,6976	H-4→L	2,3
				H-1→L	2,02
				H-1→L+1	86,05
				H→L+2	6,22
		584	1,0517	H→L	95,2
1a+OH^-	441, 475, 527, 610	438	0,6163	H-4→L	5,78
				H-2 →L	3,17
				H-1→L+1	82,5
				H→L+2	4,10
		585	1,0321	H→L	95,3
				H→L+2	2,00
1a+AcO^-	472, 527, 621	435	0,7574	H-1→ L	2,39
				H-1→L+1	88,14
				H→ L+2	6,84
		578	1,0650	H→L	95,10
1a+$H_2PO_4^-$	467, 659	492	0,4178	H-4→L	3,07
				H-2→L	78,99
				H-1→L	5,28
				H→L+1	6,33
		565	0,7402	H→L	95,31

1a+AcO^- kompleksi için, absorpsiyon spektrumda 435 nm, 578 nm'de iki pik görülmektedir. 435 nm'de gözlenen pike karşılık gelen geçiş %88,14 katkı değeriyle H-1→L+1 geçişi ve 578 nm'de gözlenen pike karşılık gelen geçiş %95,10 katkı değeriyle H→L geçişidir. Deneysel verilerde gözlenen 621 nm'deki pike karşılık gelen geçişler hesaplamalarda gözlenmedi.

1a+$H_2PO_4^-$ kompleksi için, 492 nm'de görülen pikler, %78,99 katkı değeriyle H-2→L geçişi; 565 nm'de gözlenen pik %95,31 katkı değeriyle H-1→L geçişinden kaynaklanmaktadır. Etkileşmeden sonra, 497 nm'nin 492 nm'ye kayması ihmal edilecebilecek bir değerdedir. Hesaplamalarda, 1a+$H_2PO_4^-$ için, 492 nm'deki pik ile birlikte daha yüksek dalga boyunda yeni bir pik (565 nm) oluştuğu elde edildi. Bu, dihidrojen fosfat ile 1a molekülün indol –NH protonu ve –NH_2 protonu ile zayıf etkileştiğini işaret etmektedir.

4.3.3. 1a ve 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ komplekslerinde NBO hesapları

1a bileşiği ile 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin taban durum geometrileri karşılaştırıldığında, etkileşme sonucunda geometri parametrelerinde anlamlı değişimler oluşmadığı görüldü. Etkileşme sonucunda, absorpsiyon spektrumlarında görülen değişimlerin sebebinin tespit edilmesi amacıyla, 1a bileşiği ile 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^- ve 1a+$H_2PO_4^-$ kompleksleri için DMSO içinde NBO (Natural Bond Orbital) hesapları yapıldı ve atomlar üzerindeki yük miktarları tespit edildi. Çizelge 4.3'de, bazı atomlar üzerindeki yük miktarları (Q) ile 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^- ve 1a+$H_2PO_4^-$ kompleksleri için 1a bileşiğine göre, negatif yük değişim değerleri (ΔQ) verilmektedir. Yük değişim miktarları Şekil 4.8-4.12'de de görülmektedir.

Bileşiğin anyonlarla di-deprotonasyonu yoluyla etkileşmesi sonucunda, amin azotu (N43) üzerindeki artan yük miktarı siyano azot atomu (C46≡N47), ve tiyofen üzerinden azo köprüsü ve fenil halkası üzerinden disiyano grubuna dağılmakta; indol azotu (N37) üzerindeki artan yük miktarı ise vinil köprüsü üzerinden disiyano grubuna dağılmaktadır. Böylece, elektron çeken tiyofene bağlı CN grubu ve disiyano grubu üzerindeki yük daha negatif olmaktadır.

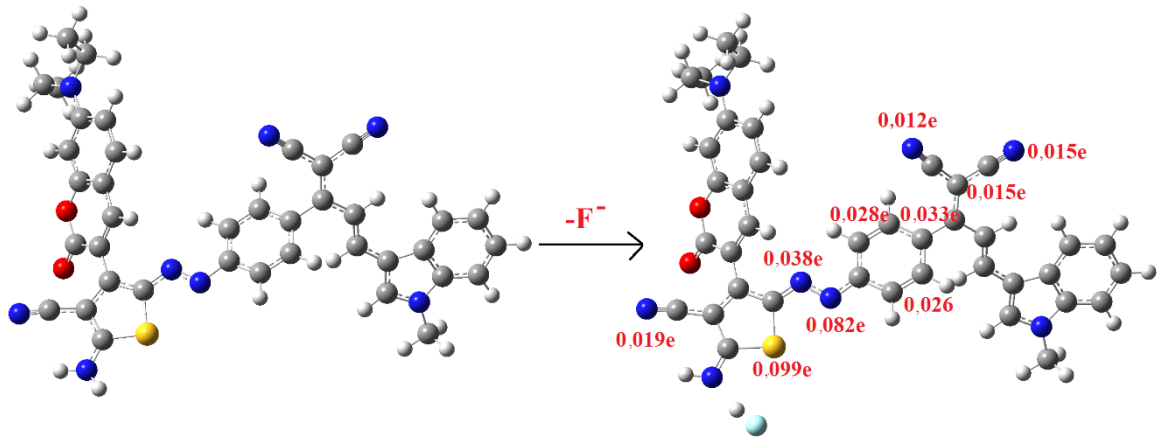
Yüklerdeki bu değişimler, komplekslerde, 1a bileşiğine göre elektron verme ve elektron çekme özelliğinin arttığını dolayısıyla di-deprotonasyondan sonra, indol ve tiyofen halkasından siyano ve disiyano gruplarına doğru olan yük akışının arttığını göstermektedir. Yük analizleri sonucu elde edilen bu sonuçlar, di-deprotonasyonu sonucunda absorpsiyon spektrumlarında görülen değişimi desteklemektedir.

Çizelge 4.3. 1a ile 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ kompleksleri için bazı atomlar üzerindeki negatif yük (Q) miktarları ve 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^-, 1a+AcO^-, 1a+$H_2PO_4^-$ kompleksleri için yük değişim değerleri (ΔQ).

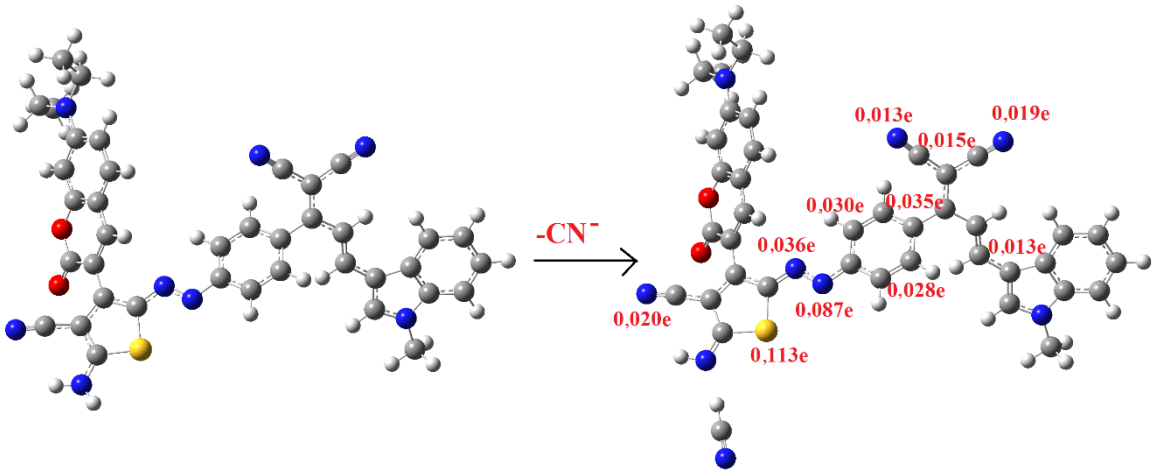
	1a	1a+F^-	1a+CN^-	1a+OH^-	1a+AcO^-	1a+$H_2PO_4^-$
Atom				Q (e)		
C2	-0,285	-0,315	-0,316	-0,318	-0,314	-0,299
C5	-0,085	-0,096	-0,097	-0,097	-0,096	-0,088
C8	-0,224	-0,244	-0,246	-0,247	-0,244	-0,232
C10	-0,237	-0,259	-0,261	-0,262	-0,258	-0,246
C15	-0,313	-0,366	-0,368	-0,372	-0,364	-0,336
N18	-0,372	-0,419	-0,421	-0,425	-0,417	-0,392
N19	-0,371	-0,416	-0,418	-0,421	-0,414	-0,390
N21	-0,272	-0,332	-0,338	-0,340	-0,331	-0,294
N22	-0,211	-0,242	-0,244	-0,246	-0,240	-0,222
C23	-0,163	-0,185	-0,186	-0,186	-0,184	-0,173
C27	-0,220	-0,234	-0,234	-0,235	-0,234	-0,229
C30	-0,255	-0,267	-0,268	-0,269	-0,267	-0,259
C33	-0,242	-0,263	-0,264	-0,265	-0,263	-0,253
N37	-0,534	-0,581	-0,569	-0,569	-0,569	-0,536
C40	-0,273	-0,299	-0,299	-0,300	-0,297	-0,284
N43	-0,791	-0,806	-0,797	-0,792	-0,797	-0,784
N47	-0,381	-0,412	-0,414	-0,415	-0,410	-0,389
Atom				ΔQ		
C2		0,030	0,031	0,032	0,029	0,014
C5		0,010	0,012	0,012	0,010	0,003
C8		0,021	0,022	0,023	0,020	0,008
C10		0,022	0,023	0,024	0,021	0,008
C15		0,053	0,055	0,059	0,051	0,022
N18		0,047	0,049	0,052	0,045	0,020
N19		0,045	0,047	0,050	0,043	0,019
N21		0,060	0,066	0,068	0,059	0,022
N22		0,031	0,033	0,035	0,029	0,010
C23		0,022	0,024	0,024	0,022	0,011
C27		0,014	0,014	0,015	0,014	0,008
C30		0,012	0,013	0,014	0,012	0,004
C33		0,020	0,021	0,022	0,021	0,011
N37		0,047	0,036	0,035	0,035	0,002
C40		0,026	0,026	0,027	0,024	0,011
N43		0,015	0,006	0,001	0,006	0,007
N47		0,032	0,033	0,035	0,029	0,008

4.3.4. 1b bileşiğinin anyon etkileşim çalışmaları

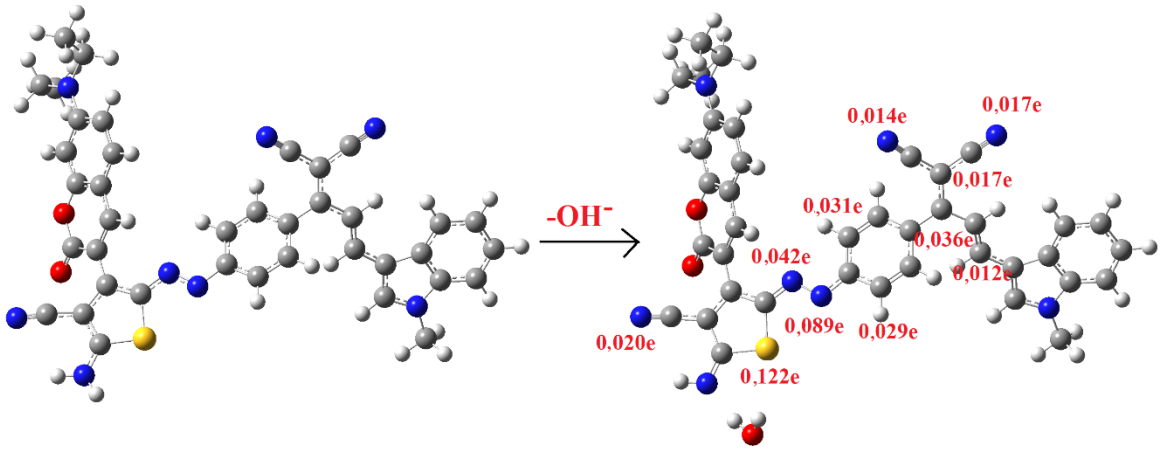
1b bileşiğinin F^-, CN^-, AcO^-, OH^- ve $H_2PO_4^-$ anyonları ile Şekil 4.7'de verilen mekanizmaya göre, amid protonunun deprotonasyonu yoluyla oluşan 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin B3LYP/631g(d,p) seviyesinde gaz fazında elde edilen taban durum geometrileri Şekil 4.13-4.17'de verilmektedir.



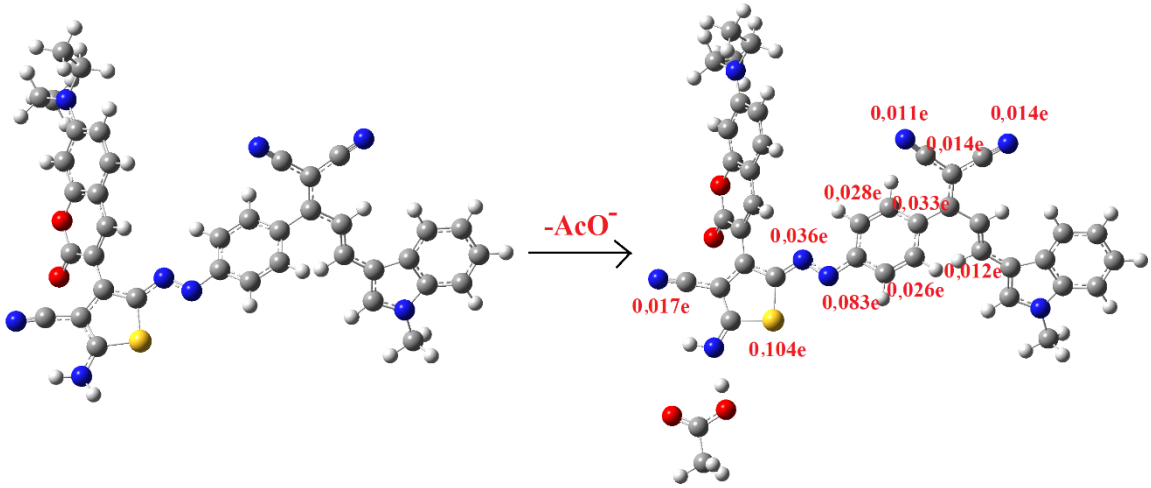
Şekil 4.13. 1b ile 1b+F^- kompleksinin taban durum geometrileri ve deprotonasyon sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler



Şekil 4.14. 1b ile 1b+CN^- kompleksinin taban durum geometrileri ve deprotonasyon sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler



Şekil 4.15. 1b ile 1b+OH^- kompleksinin taban durum geometrileri ve deprotonasyon sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler

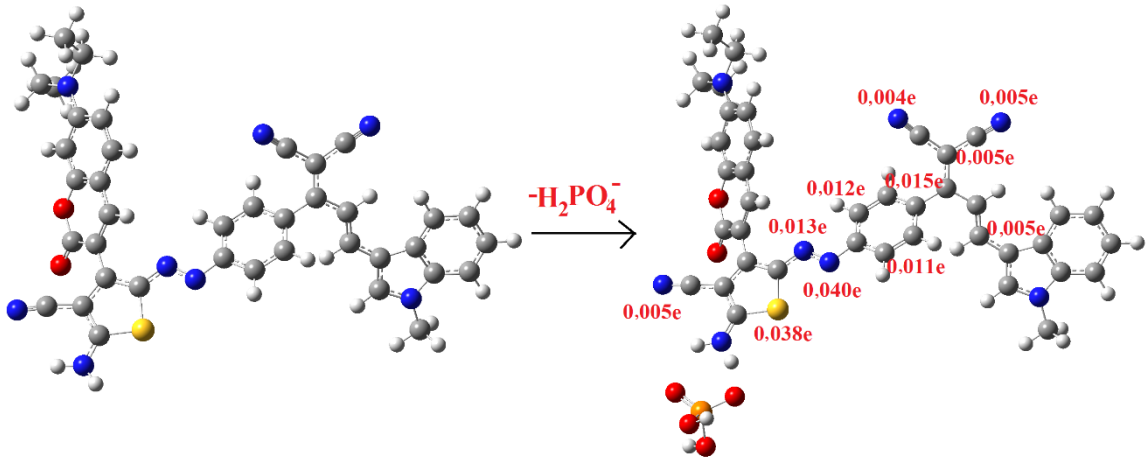


Şekil 4.16. 1b ile 1b+AcO^- kompleksinin taban durum geometrileri ve deprotonasyon sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler

1b bileşiğinin ve 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin taban durum geometrilerinde seçilmiş bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri Çizelge 4.4'de verilmektedir. Atom numaraları Şekil 4.4'de verilmektedir. Bileşiğin anyonlarla etkileşiminden sonra, tiyofene bağlı $–NH_2$ protonu için bağ uzunluğunun arttığı görülmektedir.

Ayrıca, bileşiğin F^- anyonu ile etkileşmesi sonucunda bağ uzunluklarında oluşan en büyük değişimler, C4-C5, C12-N21, N21-N22, N22-C37 ve C38-N42 bağ uzunlukları için sırasıyla 0,024 Å, 0,028 Å, 0,035 Å, 0,027 Å ve 0,059 Å olarak gözlendi. Verilen bağ açısı değerlerinde en büyük değişimler C15-C4-C2 ve C15-C4-C5 açı değerlerindeki, sırasıyla

2,32º ve 2,37º'dir. Dihedral açılarındaki en büyük değişim ise C15-C4-C2-C1 ve C15-C4-C5-C6 dihedral açılarında sırasıyla 9,62º ve 14,01º'dir.



Şekil 4.17. 1b ile 1b+$H_2PO_4^-$ kompleksinin taban durum geometrileri ve deprotonasyon sonucu atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarındaki değişimler

Bileşiğin CN^- anyonu ile etkileşmesi sonucunda bağ uzunluklarında oluşan en büyük değişimler, C4-C5, C12-N21, N21-N22, N22-C37 ve C38-N42 bağ uzunlukları için sırasıyla 0,023 Å, 0,028 Å, 0,035 Å, 0,029 Å ve 0,061 Å olarak gözlendi. Verilen bağ açısı değerlerinde en büyük değişimler C15-C4-C2 ve C15-C4-C5 açı değerlerindeki sırasıyla 2,25º ve 2,29º'dir. Dihedral açılarındaki en büyük değişim ise C15-C4-C2-C1 ve C15-C4-C5-C6 dihedral açılarında sırasıyla 9,45º ve 13,55º'dir.

Bileşiğin OH^- anyonu ile etkileşmesi sonucunda bağ uzunluklarında oluşan en büyük değişimler, C4-C5, C12-N21, N21-N22, N22-C37 ve C38-N42 bağ uzunlukları için sırasıyla, 0,025 Å, 0,030 Å, 0,037 Å, 0,029 Å ve 0,063 Å olarak gözlendi. Verilen bağ açısı değerlerinde en büyük değişimler C15-C4-C2 ve C15-C4-C5 açı değerlerindeki sırasıyla 2,39º ve 2,44º'dir. Dihedral açılarındaki en büyük değişim ise C15-C4-C2-C1 ve C15-C4-C5-C6 dihedral açılarında sırasıyla 10,08º ve 14,39º'dir.

Bileşiğin AcO^- anyonu ile etkileşmesi sonucunda bağ uzunluklarında oluşan en büyük değişimler, C4-C5, C12-N21, N21-N22, N22-C37 ve C38-N42 bağ uzunlukları için sırasıyla, 0,023 Å, 0,028 Å, 0,035 Å, 0,028 Å ve 0,061 Å olarak gözlendi. Verilen bağ açısı değerlerinde en büyük değişimler C15-C4-C2 ve C15-C4-C5 açı değerlerindeki sırasıyla 2,23º ve 2,31º'dir. Dihedral açılarındaki en büyük değişim ise sırasıyla C15-C4-C2-C1 ve C15-C4-C5-C6 dihedral açılarında 9,31º ve 13,44º'dir.

Çizelge 4.4. 1b bileşiği ile ilgili anyonların di-deprotonasyon yoluyla etkileşimi sonucu oluşan 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin taban durum geometrileri için seçilmiş bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri.

	1b	1b+F^-	1b+CN^-	1b+OH^-	1b+AcO^-	1b+$H_2PO_4^-$
Bağ uzunlukları(Å)						
N42-H44	1,007	1,611	1,910	1,911	1,627	1,069
F-H44	-	0,969	-	-	-	-
C-H44	-	-	1,104	-	-	-
O-H44	-	-	-	0,982	1,028	1,587
C16-N18	1,165	1,167	1,167	1,167	1,167	1,166
C15-C16	1,428	1,426	1,426	1,426	1,427	1,427
C15-C17	1,429	1,428	1,428	1,427	1,428	1,429
C17-N19	1,165	1,167	1,167	1,168	1,167	1,167
C4-C2	1,439	1,454	1,454	1,455	1,454	1,449
C2-C1	1,364	1,356	1,358	1,358	1,358	1,360
C1-C23	1,433	1,441	1,441	1,442	1,441	1,438
C4-C5	1,485	1,461	1,462	1,460	1,462	1,472
C12-N21	1,405	1,377	1,377	1,375	1,377	1,389
N21-N22	1,279	1,314	1,314	1,316	1,314	1,299
N22-C37	1,346	1,319	1,317	1,317	1,318	1,329
C38-N42	1,350	1,291	1,289	1,287	1,289	1,308
C39-C45	1,420	1,416	1,416	1,416	1,417	1,418
C45-N46	1,166	1,168	1,168	1,168	1,167	1,166
C41-C47	1,467	1,473	1,474	1,474	1,474	1,472
Bağ açıları (°)						
C15-C4-C2	119,56	117,24	117,31	117,17	117,33	118,21
C2-C1-C23	127,36	127,34	127,37	127,36	127,26	127,45
C15-C4-C5	119,70	122,07	121,99	122,14	122,01	121,22
C12-N21-N22	114,58	113,79	113,81	113,81	113,92	114,17
N21-N22-C37	115,62	115,73	115,86	115,73	115,67	115,64
Dihedral açıları (°)						
C15-C4-C2-C1	-168,87	-159,25	-159,42	-158,79	-159,56	-163,47
C4-C2-C1-C23	178,89	178,22	178,02	178,06	177,98	178,44
C2-C1-C23-C25	-179,15	173,19	173,57	173,37	172,57	175,33
C15-C4-C5-C6	-126,24	-140,25	-139,79	-140,63	-139,68	-134,89
C12-N21-N22-C37	178,74	178,66	178,84	178,92	178,69	177,89
N21-N22-C37-C41	178,07	177,93	178,3	178,10	178,74	178,65

Bileşiğin $H_2PO_4^-$ anyonu ile etkileşmesi sonucunda bağ uzunluklarında oluşan en büyük değişimler, C4-C5, C12-N21, N21-N22, N22-C37 ve C38-N42 bağ uzunlukları için sırasıyla, 0,013 Å, 0,016 Å, 0,020 Å, 0,017 Å ve 0,042 Å olarak gözlendi. Verilen bağ açısı değerlerinde en büyük değişimler C15-C4-C2 ve C15-C4-C5 açı değerlerindeki sırasıyla 1,35° ve 1,52°'dir. Dihedral açılarındaki en büyük değişim ise C15-C4-C2-C1 ve C15-C4-C5-C6 dihedral açılarında sırasıyla 5,40° ve 8,65°'dir.

4.3.5. 1b Bileşiğinin absorpsiyon spektrumu

1b bileşiğinin ve 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^- ve 1b+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin absorpsiyon spektrumları B3LYP/631g(d,p) seviyesinde DMSO ortamında gerçekleştirilen TD-DFT hesaplamaları ile elde edildi. Absorpsiyon maksimum dalga boyu ($\lambda^{hes.}_{maks}$), osilatör kuvvetleri ve ilgili geçişler ve katkı değerleri (w) Çizelge 4.5'de yer almaktadır. Çizelgede deneysel absorpsiyon maksimum dalga boyu değerleri karşılaştırma yapmak amacıyla verildi (Özarslan, 2019). Hesaplamalarda, 1b bileşiğinin λ=482 nm (f=0,6023) değerlerinde absorpsiyon pikine sahip olduğu elde edildi. Bu dalga boyunda, en büyük katkı %71,3 oranında H-2→L geçişinden gelmektedir. Hesaplanan dalga boyu değerlerinin deneysel absorpsiyon dalga boyu değeriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5. 1b bileşiği ve 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin absorpsiyon maksimum dalga boyu ($\lambda^{den.}_{maks}$), osilatör kuvvetleri ve ilgili geçişler ve katkı değerleri (w).

	$\lambda^{den.}_{maks}$(nm)	$\lambda^{hes.}_{maks}$ (nm)	F	Geçişler	w (%)
1b	473	482	0,6023	H-4→L	9,29
				H-2→L	71,3
				H-1→L	4,54
				H-1→L+1	2,45
				H→L+1	7,98
1b+F^-	463, 660	468	0,3232	H-3→L	3,86
				H-2→L	92,85
		644	1,0275	H→L	95,63
1b+CN^-	458, 670	464	0,3485	H-3→L	3,74
				H-2→L	92,29
		649	1,0231	H→L	95,93
1b+OH^-	465, 660	465	0,3310	H-3→L	6,38
				H-2→L	89,38
		653	1,0417	H→L	96,01
1b+AoC^-	460, 670	467	0,3315	H-2→L	94,99
		641	1,0412	H→L	95,52
1b+$H_2PO_4^-$	463, 671	486	0,2226	H-2→L	94,01
		595	0,8012	H-1→L	2,16
				H→L	94,51

Bileşiğin F^- ile etkileşmesinden sonra, λ=468 nm (f=0,3232) ve λ=644 nm (f=1,0275) değerlerinde absorpsiyon pikleri görüldü. Benzer sonuçlar, bileşiğin CN^-, OH^-, AcO^- ve $H_2PO_4^-$ anyonları ile etkileşmesi sonucunda da elde edildi. Çizelgeden de görüldüğü gibi, hesaplanan absorpsiyon maksimum dalga boyu değerleri deneysel sonuçlar ile uyumludur.

4.3.6. 1b ve 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ komplekslerinde NBO hesapları

1b bileşiği ile 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ komplekslerinin taban durum geometrileri karşılaştırıldığında, etkileşme sonucunda geometri parametrelerinde anlamlı değişimler oluşmadığı görüldü. Etkileşme sonucunda, absorpsiyon spektrumlarında görülen değişimlerin sebebinin tespit edilmesi amacıyla, 1b bileşiği ile 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ kompleksleri için DMSO içinde NBO (Natural Bond Orbital) hesapları yapıldı ve atomlar üzerindeki yük miktarları tespit edildi. Çizelge 4.6.'da, bazı atomlar üzerindeki yük miktarları (Q) ile 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ kompleksleri için 1b bileşiğine göre, negatif yük değişim değerleri (ΔQ) verilmektedir. Yük değişim miktarları Şekil 4.13-4.17'de de görülmektedir.

Çizelge 4.6. 1b ile 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ kompleksleri için bazı atomlar üzerindeki negatif yük (Q) miktarları ve 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ kompleksleri için yük değişim değerleri (ΔQ).

	1b	1b+F^-	1b+CN^-	1b+OH^-	1b+AcO^-	1b+$H_2PO_4^-$
Atom				Q (e)		
C1	-0,125	-0,138	-0,138	-0,139	-0,137	-0,131
C5	-0,084	-0,117	-0,119	-0,120	-0,117	-0,099
C8	-0,223	-0,249	-0,251	-0,252	-0,249	-0,234
C10	-0,237	-0,266	-0,267	-0,268	-0,265	-0,249
C15	-0,316	-0,331	-0,331	-0,333	-0,330	-0,321
N18	-0,375	-0,387	-0,387	-0,389	-0,386	-0,379
N19	-0,373	-0,389	-0,389	-0,390	-0,388	-0,379
N21	-0,271	-0,354	-0,358	-0,361	-0,354	-0,311
N22	-0,211	-0,249	-0,251	-0,253	-0,247	-0,224
N46	-0,381	-0,399	-0,400	-0,401	-0,398	-0,386
Atom				ΔQ		
C1		0,013	0,013	0,014	0,012	0,005
C5		0,033	0,035	0,036	0,033	0,015
C8		0,026	0,028	0,029	0,026	0,011
C10		0,028	0,029	0,031	0,028	0,012
C15		0,015	0,015	0,017	0,014	0,005
N18		0,012	0,013	0,014	0,011	0,004
N19		0,014	0,015	0,017	0,014	0,005
N21		0,082	0,087	0,089	0,083	0,040
N22		0,038	0,039	0,042	0,036	0,013
N46		0,018	0,020	0,019	0,017	0,005

Bileşiğin anyonlarla etkileşiminden sonra amin azotu (N42) üzerinde artan negatif yük, hem siyano azot atomu (C46≡N47), hem de tiyofen üzerinden azo köprüsü ve fenil halkası üzerinden disiyano grubuna dağılmaktadır. Buna göre, 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^-, 1b+AcO^-, 1b+$H_2PO_4^-$ kompleksinde, 1b bileşiğine göre elektron verme ve elektron çekme özelliğinin arttığını dolayısıyla deprotonasyondan sonra siyano ve disiyano gruplarına doğru olan yük akışının arttığını göstermektedir.

-NH_2 protonunun $H_2PO_4^-$ anyonu ile etkileşmesi sonucunda (1b+$H_2PO_4^-$), molekülde bazı atomlar üzerindeki artan negatif yük miktarları Şekil 4.17'de ve Çizelge 4.6'da verilmektedir. İlgili anyon ile NH_2 protonunun deprotonasyonu gerçekleşmemekte, sadece zayıf etkileşme söz konudur. Dolayısıyla, etkileşim sonunda negatif yük miktarındaki değişim, 1b+F^-, 1b+CN^-, 1b+OH^- ve 1b+AcO^- komplekslerine göre daha azdır. Yük analizleri sonucu elde edilen bu sonuçlar, 1b bileşiğinin anyonlarla etkileşmesi sonucu absorpsiyon spektrumlarında görülen değişimi desteklemektedir.

4.4. Bileşiklerin NLO Özelliklerinin İncelenmesi

Bileşiklerin NLO özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, dipol momentleri (μ), polarizebilite (α) ve hiperpolarizebilite (β) bileşenleri gaz fazında YFT/631G(d,p) metodu ile hesaplandı. Her bir bileşiğin μ, α ve β değerleri Eşitlikler (2.3), (2.4) ve (2.5) kullanılarak belirlendi. Elde edilen μ, α ve β değerleri ve her bir niceliğin bileşenleri Çizelge 4.7'de verilmektedir. 1a bileşiği için μ= 5,62 Debye, α= $99{,}4\times10^{-24}$ esu ve β=$132{,}8\times10^{-30}$ esu; 1b bileşiği için μ= 6,37 Debye, α= $102{,}2\times10^{-24}$ esu ve β=$119{,}2\times10^{-30}$ esu'dır. Çizelgeden görüldüğü üzere, β_{xyy}, en büyük değere sahip olan bileşendir. Bunun anlamı, her iki bileşik için, xyy-doğrultusunda elektron dağılımının fazla olduğudur.

Genel olarak, bileşiklerin NLO cevaplarının karşılaştırılmasında üre prototip bileşik olarak kullanılır. 1a ve 1b bileşiklerinin ürenin β değeri ile karşılaştırıldığında, sırasıyla, 347 ve 311 kat daha büyük olduğu görüldü. Buna göre 1a ve 1b bileşikleri, NLO uygulamaları için iyi birer NLO adayı olarak önerilebilir.

Çizelge 4.7. Elektrik dipole momenti (μ), polarizebilite (α) ve birinci hiperpolarizebilite (β) ve bileşenleri. Bileşenler a.u birimindedir.

	1a	1b
μ_x	-2,240265	1,6130059
μ_y	-0,103851	1,3239009
μ_z	-0,1244186	1,3850596
μ (D)	5,62	6,37
α_{xx}	944,569809	961,8832113
α_{xy}	-20,376912	-12,1537924
α_{yy}	748,910782	766,3930349
α_{xz}	5,4807497	6,1544754
α_{yz}	67,8266458	69,2122437
α_{zz}	319,208134	339,8778052
α ($x10^{-24}$) esu	99,4	102,2
β_{xxx}	6759,26597	4993,515015
β_{xxy}	-2243,1202	-2235,01885
β_{xyy}	8475,90645	8220,939626
β_{yyy}	3786,51899	3227,328133
β_{xxz}	-3857,4435	-4555,302
β_{xyz}	-1659,9651	-2007,41763
β_{yyz}	-1344,015	-1479,16445
β_{xzz}	-977,33282	-1020,03113
β_{yzz}	147,78365	262,241064
β_{zzz}	-288,18959	-305,145621
β ($x10^{-30}$) esu	132,8	119,2

5. SONUÇ

Tez çalışmasında, D-π-A-π-D molekül yapısına sahip olan, 2-((E)-1-(4-((E)-(5-amino-4-siyano-3-(7-(N,N-dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-2-il)diazenil)fenil)-3-(1H-indol-3-il)alliliden)malononitril (1a) ve 2-((E)-1-(4-((E)-(5-amino-4-siyano-3-(7-(N,N-dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-2-il)diazenil)fenil)-3-(1-metil-1H-indol-3-il) alliliden)malononitril (1b) bileşiklerinin anyon duyarlılıkları kuantum kimyasal hesaplamalar çerçevesinde incelendi. Hesaplamalar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak gerçekleştirildi. Bileşiklerin ve anyonlarla etkileşim mekanizmaları üzerinden elde edilen kompleks formlarının optimizasyonları B3LYP/631g(d,p) seviyesinde yapıldı. Belirlenen taban durum geometrileri üzerinden absorpsiyon spektrumları zamana bağlı YFT hesapları ile aynı metot ve temel set kullanılarak DMSO ortamında elde edildi. Her iki bileşik için, anyonlarla etkileşmesi sonucu yapı üzerinden NBO hesapları yine aynı seviyede DMSO çözücüsü kullanılarak yapıldı ve atomlar üzerindeki yük miktarları belirlendi. Çalışmanın son aşamasında, bileşiklerin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri incelendi.

Bileşiklerin anyonlarla etkileşmesi sonunda, atomlar üzerindeki negatif yük miktarlarının arttığı tespit edildi. Etkileşme sonunda artan yük miktarlarının etkisi, absorpsiyon spektrumlarında da gözlendi.

1a ve 1b bileşiklerinin, absorpsiyon spektrumlarında, sırasıyla, 497 nm (f=0,516) ve 482 nm (f=0,6023) değerlerinde bir maksimum oluşmaktadır. 1a+F^-, 1a+CN^-, 1a+OH^- ve 1a+AcO^- için, absorpsiyon maksimumunun 435-438 nm'ye kaymakta ve aynı zamanda 578-584 nm'de yeni bir pik oluşmaktadır. 1a+$H_2PO_4^-$ için, 492 nm'deki maksimumun kayması ihmal edilebilir olduğu, 565 nm'de yeni bir pikin oluştuğu tespit edildi. Buna göre, 1a bileşiği, dihidrojenfosfat anyonu ile etkileştiğinde, $H_2PO_4^-$ anyonu indol –NH protonunu uzaklaştırır (deprotonasyon), -NH_2 protonu ile zayıf etkileşir. Elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlar ile uyum içindedir, ancak deneysel spektrumda daha yüksek dalga boylarında (610-620 nm) görülen geniş pikler hesaplanan spektrumda gözlenemedi.

1b bileşiği için, bileşik anyonlarla etkileştiğinde, -NH_2 protonunun deprotonasyonu sonucunda amin azotu (N42) üzerindeki negatif yük miktarı artmaktadır. Artan bu yük, siyano azotu (C46-N47) ve azo köprüsü boyunca tiyofen ve fenil halkası boyunca disiyano

grubu üzerine dağılmaktadır. Bileşiğin absorpsiyon spektrumda 482 nm'de görülen maksimum, 464-468 nm'ye kaymakta, 595-653 nm'de yeni bir pik oluşmaktadır.

Elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlar ile uyum içindedir, ancak 1a için deneysel spektrumda daha yüksek dalga boylarında (610-620 nm) görülen geniş pikler hesaplanan spektrumda gözlenemedi.

Tez çalışmasında incelenen 1a ve 1b bileşiklerinin anyon duyarlılıklarının yanı sıra doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri de incelendi. 1a bileşiği için birinci hiperpolarizebilite değeri, $\beta=132{,}8\times10^{-30}$ esu; 1b bileşiği için $\beta=119{,}2\times10^{-30}$ esu'dir. Buna göre, bileşikler oldukça yüksek β değerlerine sahiptir ve NLO uygulamaları için iyi birer NLO adayı olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

Adamo., C. ve Barone, V. T. (1999). Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13), 6158-6170.

Alheety, K. A., Jamel, N. M. ve Ahmed, B. J. (2019). Synthesis of coumarin by Pechman reaction - A Review. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research,* 11(9), 3344-3347.

Aljarilla, A., Arrechea, S., Atienzar, P., Cruz, P., Garcia, H., Langa, F. ve Ponce, C. (2013). Push-Pull triphenylamine based chromophores as photosensitizers and electron donors for molecular solar cells. *Tetrahedron,* 69, 6875-6883.

Allain, C., Bordeau, G., Charra, F., Fiorini-Debuisschert, C., Lartia, R. S., Tauc, P. ve Teulade-Fichou, M. P. (2007). Vinyl-Pyridinium Triphenylamines: Novel Far Red Emitters with High Photostability and TwoPhoton Absorption Properties for Staining DNA. *ChemBioChem,* 8, 424-433.

Ayare, N. N., Ramugade, S. H. ve Sekar, N. (2019). Photostable coumarin containing azo dyes with multifunctional property. *Dyes and Pigments*, 163, 692-699.

Babür, B., Seferoğlu, N. ve Seferoğlu, Z. (2015). a ratiometric fluorescence chemosensor based on a coumarin–pyrazolone hybrid: the synthesis and an investigation of the photophysical, tautomeric and anion binding properties by spectroscopic techniques and DFT calculations. *Tetrahedron Letters,* 56, 2149-2154.

Babür, B., Seferoğlu, N. ve Seferoğlu, Z. (2018). A coumarin-pyrazolone based fluorescent probe for selective colorimetric and fluorimetric fluoride detection: Synthesis, spectroscopic properties and DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1161, 218-225.

Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A,* 38(6), 3098-3100.

Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 1372-1377.

Becke, A. D. (1993). The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652.

Bendre, S., Bineesh, P., Kanetkar, V., Rajule, R. ve Satam, V. (2009). Synthesis and application of novel styryl dyes derived from 1,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxyquinoxaline. *Journal of Heterocyclic Chemistry,* 46, 221-225.

Bolger, B., Heesink, G. T., Ruiter, A. ve Van Hulst, N. F. (1993). Determination of hyperpolarizability tensor components by depolarized hyper Rayleigh scattering. *Physical Review Letters,* 71, 999-1002.

Boyd, R. W. (1992). *Nonlinear Optics*, Boston: Academic Pres Inc.

Breukers, R. D. ve Janssens S. (2015). Synthesis and Characterization of Strongly Two Photon Absorbing and Photoswitchable Azo Molecules. *Dyes and Pigments*, 112, 17-23.

Chemchem, M., Yahaya, I., Aydıner, B., Seferoğlu, N., Doluca, O., Merabet, N. ve Seferoğlu, Z. (2018). A novel and synthetically facile coumarin-thiophene-derived Schiff base for selective fluorescent detection of cyanide anions in aqueous solution: Synthesis, anion interactions, theoretical study and DNA-binding properties. *Tetrahedron*, 74, 6897-6906.

Chemchem, M., Yahaya, I., Aydıner, B., Doluca, O., Seferoğlu, N. ve Seferoğlu, Z. (2019). Substituent dependent selectivity of fluorescent chemosensors derived from coumarin for biologically relevant DNA structures and anions. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 305, 127316.

Chen, J., Wu, H. ve Qian, H. (2016). Groundwater nitrate contamination and associated health risk for the rural communities in an agricultural area of Ningxia, northwest China. *Exposure and Health*, 8(3), 349-359.

Cho, D. G., Kim, J. H. ve Sessler, J. L. (2008). The Benzil-Cyanide Reaction and Its Application to the Development of a Selective Cyanide Anion Indicator. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 12163-12167.

Christie, R. M. (1993). Fluorescent dyes. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 23, 1-18.

Cramer, C. J. (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models.* Chichester, England: John Wiley&Sons, 233-271.

Deligeorgiev, T., Kaloyanova, S., Vaquero, J. ve Vasilev, A., (2010). Styryl dyes – synthesis and applications during the last 15 years. *Coloration Technology*, 126, 55-80.

Doddamani, R. V., Rachipudi, P. S., Pattanashetti, N. A. ve Kariduraganavar, M. Y. (2019). Synthesis, structural characterization and computational study of NLO-responsive chromophores and second-order coefficients of thermally crosslinked polymers. *The Royal Society of Chemistry*, 43, 15723 - 15735.

El-Kemary, M. ve Rettig, W. (2003). Multiple emission in coumarins with heterocyclic substituents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(23), 5221-5228.

El-Shishtawy, M. (2009). *Functional Dyes and Some Hi-Tech Applications, İnternational Journal of Photoenergy.* Egypt: Hindawi Publishing Corporation.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E.,

Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J. ve Fox, D.J. (2010) Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.

Garner, R. ve Nutman, C. (1977). Testing of some azo dyes and their reduction products for mutagenicity using salmonella typhimurium TA1538. *Mutation Research*, 44, 9-19.

Ghosh, K., Masanta, G., Parish, C. A., Saha, İ. ve Wang, E. (2010). Triphenylamine based receptor for selective recognition of dicarboxylates. *Tetrahedron Letters*, 51, 343-347.

Gordon, P. ve Gregory, P. (1983). *Organic Chemistry in Colour*, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 95-162.

Gu, D., Yang, G., He, Y., Qia, B., Wang, G. ve Su, Z. (2009). Triphenylamine-based pH chemosensor: Synthesis, crystal structure, photophysical properties and computational studies. *Synthetic Metals*, 159, 2497-2501.

Guo, K., Hao, J., Zhang, T., Zu, F., Zhai, J., Qiu, L. ve Shen, Y. (2007). The synthesis and properties of novel diazo chromophores based on thiophene conjugating spacers and tricyanofuran acceptors. *Dyes and Pigments*, 77, 657-664.

Gupta, V. P. (2015). *Principles and applications of quantum chemistry.* London: Academic Press.

Hannachi, D., Haroun, M. F., Khireddine, A. ve Chermette, H. (2019). Optical and nonlinear optical properties of Ln(Tp)2, where Ln = La,. . .,Lu and Tp =tris(pyrazolyl)borate: a DFT+TD-DFT study. *Royal Society Of Chemistry*, 43, 14377-14389.

Herrmann, A. ve Müllen, K. (2006). From Industrial Colorants to Single Photon Sources and Biolabels: The Fascination and Function of Rylene Dyes. *Chemistry Letters*, 35, *9*, 978-985.

Hohenberg, P. ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Pyhsical Review B*, 136, 864-1138.

Hu, H., Liu, C., Liu, Y., Liu, Y. ve Zhang, D. (2001). Theoretical investigation on second-order nonlinear optical properties of (dicyanomethylene)-pyran derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 570, 43-51.

Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes Chemistry, Properties and Applications.* Weinheim: John Wiley & Sons.

Jensen, F. (2013). *Introduction to computational chemistry*, Chichester: John Wiley&Sons. Chapter 5, page 192-299.

Jones II, G. ve Jimenez, J. A. (2001). Azole-linked coumarin dyes as fluorescence probes of domain-forming polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 65(1), 5-12.

Kamboj, A. ve Randhawa, H. (2012). Pharmacological action and sar of thiophene derivatives: A review. *Journal of Pharmacy Research*, 5(5), 2676-2682.

Kanis, D. R., Ratner, M. A. ve Marks, T. J. (1994). Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. *Chemical Reviews,* 94, 195-242.

Kim, S. H. (2006). *Functional Dyes.* Daegu, South Korea: Elsevier.

Koenig, R. (2000). Wildlife deaths are a grim wake-up call in Eastern EuropeScience. *Environmental disasters.*, 287, 1737-1738.

Kohn, W. ve Sham, L. (1956). Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. *Physical Review A*, 137, 1697-1705.

Kohn, W. ve Sham, L. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review A*, 140, 1133-1138.

Kotchapradist, P., Prachumrak, N., Sunonnam, T., Tarsang, R., Namuangruk, S., Sudyoadsuk, T. ve Promarak, V. (2015). N-coumarin derivatives as hole-transporting emitters for high efficiency solution-processed pure green electroluminescent devices. *Dyes and Pigments*, 112, 227-235.

Lee, C. ve Yang, W. A. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785-789.

Lee, C. L., Lee, W. H., Yang, C. H., Yang, H. H., ve Chang, J. Y. (2013). Triazoloisoquinoline-based dual functional dyestuff for dye-sensitized solar cells. *Materials Research Bulletin,* 48, 146-150.

Li, H., Cai, L. ve Chen, Z. (2012). Coumarin-Derived Fluorescent Chemosensors. *Advances in Chemical Sensors*, 121 - 150.

Liang, M., Xu, W., Cai, F., Chen, P., Peng, B., Chen, J. ve Li, Z. (2007). New Triphenylamine-Based Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal Physical Chemistry C,* 111, 4465-4472.

Liu, X., Cole, J., Waddell, P., Lin, T., Radia, J. ve Zeidler, A. (2012). Molecular origins of optoelectronic properties in coumarin dyes: toward designer solar cell and laser applications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116, 727-737.

Marinescu, M. (2018). Synthesis and Nonlinear Optical Studies on Organic Compounds in Laser-Deposited Films. *Applied Surface Science.*

Merlin, A. P., Solomon, R. V., Vedha, S. A. ve Princy, J. (2019). Enhanced luminescence efficiency of structurally tailored new coumarin-based heterocyclic organic materials: a DFT/TD-DFT study. *Theoretical Chemistry Accounts,* 138(53), 1-10.

Miertus, R. S. (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilizaion of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Journal Of Chemical Physics,* 55, 117-129.

Mishra, R., Jha, K., Kumar, S. ve Tomer, I. (2011). Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review. *Der Pharma Chemica,* 3(4), 38-54.

Özarslan, A. (2019). *D-π-A-π-D Sistemini İçeren Yeni Fonksiyonel Boyar Maddelerin Sentezi, Fotofiziksel ve Isısal Özelliklerinin Araştırılması.* Yüksek Lisans Tezi Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Palacios, M. A., Nishiyabu, R., Marquez, M. ve Anzenbacher, P. (2007). Supramolecular Chemistry Approach to the Design of a High-Resolution Sensor Array for Multianion Detection in Water. *Journal of the American Chemical Society,* 129(24), 7538-7544.

Parr, R. G. (1980). Density Functional Theory of Atoms and Molecules. *Horizons of Quantum Chemistry,* 3, 5-15.

Penta, S. (2016). *Advances in Structure and Activity Relationship of Coumarin Derivatives.* India: Academic Press.

Perdew, J., Burke, K. ve Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters,* 77, 3865-3868.

Poumale, H. M., Hamm, R., Zang, Y., Shiono, Y. ve Kuete, V. (2013). Coumarins and Related Compounds from the Medicinal Plants of Africa. *Medicinal Plant Research in Africa,* 261-300.

Qiu, L., Shen, Y., Hao, J., Zhai, J., Zu, F. ve Zhang, T. (2004). Study on novel second-order NLO azo-based chromophores containing strong electron-withdrawing groups and different conjugated bridges. *Journal Of Materials Science,* 39, 2335-2340.

Qu, Y., Hua, J. ve Tian, H. (2010). Colorimetric and Ratiometric Red Fluorescent Chemosensor for Fluoride Ion Based on Diketopyrrolopyrrole. *Organic Letters,* 12(15), 3320-3323.

Rafii, F., Hall, J. ve Cernıglıa, C. (1997). Mutagenicity of Azo Dyes in Foods,,Drugs and Cosmetics Before and After Reduction by Clostridium Species from the Human Intestinal Tract. *Food and Chemical Toxicology,* 35, 897-901.

Rathikrishnan, K. R., Indirapriyadharshini, V. K., Ramakrishna, S. ve Murugan, R. (2011). 4,7-Diaryl indole-based fluorescent chemosensor for iodide ions. *Tetrahedron,* 67(22), 4025-4030.

Sanceno´, Martı´nez, R., Ma´n˜ez ve Fe´lix. (2003). Fluorogenic and Chromogenic Chemosensors and Reagents for Anions. *Chemical Reviews,* 103, 4419-4476.

Santos, C. H., Uchiyama, N. M. ve Bagatin, I. A. (2018). Selective azo dye-based colorimetric chemosensor for F-, CH3COO– and PO4-3. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 210, 1386-1425.

Saratale, R., Saratale, G., Chang, J. ve Govindwar, S. (2011). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* 42, 138-157.

Seferoğlu, N. ve Toprakçıoğlu, G. (2019). Detailed theoretical characterization of azo chromophores containing dicyanomethylene acceptor and various coupling components by DFT. *Journal of Molecular Structure,* 1181, 360-372.

Sessler, J. ve Gale, P. (2006). *Anion receptor chemistry.* London: RSC Publishing.

Sharma, D. (2013). Naphthalene based colorimetric sensor for bioactive anions: Experimental and. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 105, 477-482.

Shiraishi, Y., Sumiya, S. ve Hirai, T. (2011). Highly sensitive cyanide anion detection with a coumarin–spiropyran conjugate as a fluorescent receptor. *Chemical Communications,* 47, 4953-4955.

Sohail, M. ve Adeloju, S. B. (2016). Nitrate biosensors and biological methods for nitrate determination. *Talanta,* 153, 83-98.

Sun, X., Wang, Y., Zhang, X., Zhang, S. ve Zhang, Z. (2015). A new coumarin based chromo-fluorogenic probe for selective recognition of cyanide ions in an aqueous medium. *Royal Society Of Chemistry,* 5, 96905-96910.

Szabo, A. ve Ostlund, N. S. (1989). *Modern Quantum Chemistry İntroduction to Advanced Electronic Structure Theory.* New York: Courier Corporation.

Tathe, A. B. ve Sekar, N. (2016). Red Emitting Coumarin—Azo Dyes: Synthesis, Characterization, Linear and Non-linear Optical Properties-Experimental and Computational Approach. *Journal of Fluorescence,* 26, 1279-1293.

Türgay, O., Ersöz, G., Atalay, S., Forss, J. ve Welander, U. (2011). The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. *Separation and Purification Technology,* 79, 26-33.

Wagner, B. D. (2009). The Use of Coumarins as Environmentally-Sensitive Fluorescent Probes of Heterogeneous Inclusion Systems. *Molecules,* 14(1), 210-237.

Wang, H., Guo, L. E., Li, X. M., Zhang, L. M., Xu, Q. L., Wu, G. F. ve Zhang, J. F. (2015). Coumarin-Based Turn-On Fluorescence Probes for Highly Selective Detection of Pi in Cell Culture and Caenorhabditis elegans. *Dyes and Pigments,* 120, 293-298.

Wang, K., Liu, Z., Guan, R., Cao, D. ve Chen, H. (2015). Coumarin benzothiazole derivatives as chemosensors for cyanide anions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 144, 235-242.

Wang, Y., Tang, B. ve Zhang, S. (2011). A visible colorimetric pH sensitive chemosensor based on azo dye of benzophenone. *Dyes and Pigments,* 91, 294-297.

Waring, D. R. ve Hallas, G. (2013). *The Chemistry and Application of Dyes.* Leeds: Springer Science & Business Media.

Yahaya, I., Seferoğlu, N. ve Seferoğlu, Z. (2019). Improved one-pot synthetic conditions for synthesis of functionalized fluorescent coumarin-thiophene hybrids: Syntheses, DFT studies, photophysical and thermal properties. *Tetrahedron,* 75, 2143-2154.

Yalçın, E., Alkıs, M., Seferoğlu, N. ve Seferoğlu, Z. (2018). A novel coumarin-pyrazole-triazine based fluorescence chemosensor for fluoride detection via deprotonation process: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure,* 1155, 573-581.

Yanar, U., Babür, B., Pekyılmaz, D., Yahaya, I., Aydıner, B., Dede, Y. ve Seferoğlu, Z. (2015). A fluorescent coumarin-thiophene hybrid as a ratiometric chemosensor for anions: Synthesis, photophysics, anion sensing and orbital interactions. *Journal of Molecular Structure,* 1108, 269-277.

Yu, J., Cui, Y., Gao, J., Wang, Z. ve Qian, G. (2011). Preparation and nonlinear optical properties of hybrid films containing dicyanomethylenepyran-based chromophores. *Thin Solid Films,* 519, 5061-5065.

Zhou, L., Retailleau, P., Morel, M., Rudiuk, S. ve Baigl, D. (2019). Photoswitchable Fluorescent Crystals Obtained by the Photoreversible Coassembly of a Nucleobase and an Azobenzene Intercalator. *Journal O The American Chemical Society,* 141, 9321-9329.

Zollinger, H. (2003). *Color Chemistry, Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments,* Zürich: VHCA Verlag Helvetica Chimica Acta AG.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : EROĞLU, Ahmet Burak

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 24.09.1990, Ankara

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 505 203 03 17

e-mail : ahmetburak.eroglu@gmail.com.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / İleri Teknolojiler	Devam Ediyor
Lisans	Erciyes Üniversitesi / Biyomedikal Mühendisliği	2014
Lise	Malatya Turgut Özal Anadolu Lisesi	2008

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-Halen	Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu	Ürün Denetmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Aydıner, B., Çakmaz, D., Özarslan, A., Eroğlu, A. B., Seferoğlu, N., Şenöz, H. ve Seferoğlu, Z. (2020). The novel sensitive and selective chemosensors for determination multiple analytes. *Dyes and Pigment*, (revizyon).

Eroğlu, A. B., Özarslan, A., Çakmaz, D., Aydıner, B., Seferoğlu, N., Şenöz, H. ve Seferoğlu, Z. (2019). *Synthesis and investigation of anion sensitivity properties of two D-π-A-π-D type dyes bearing indole*. İstanbul International Organic Electronic Symposium, page: 74-75, İTÜ, İstanbul.



GAZİ GELECEKTİR...