



**ORGANİK VE SULU ORTAMLARDA SİYANÜRÜN NÜKLEOFİLİK  
AROMATİK YERDEĞİŞTİRME TEPKİMESİ İLE BELİRLENMESİ**

**Ebubekir KANDEMİR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2023**

## 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,

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

Ebubekir KANDEMİR

02/08/2023

ORGANİK VE SULU ORTAMLARDA SİYANÜRÜN NÜKLEOFİLİK AROMATİK  
YERDEĞİŞTİRME TEPKİMESİ İLE BELİRLENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ebubekir KANDEMİR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2023

ÖZET

Son yıllarda çevre için tehlikeli olan siyanür anyonunun hızlı, ucuz ve pratik yöntemlerle tespiti önem kazanmıştır. Bu amaçla bu tez kapsamında siyanür anyonunu seçici, hızlı ve ön işlemler gerektirmeksizin tespit etme potansiyeli olan dokuz bileşik sentezlenmiştir. Sentez yöntemlerinin geliştirilmesi ve sentez veriminin artırılması amacıyla mikrodalga ışıması (MDI) yöntemiyle sentezler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar geleneksel sentez yöntemleriyle karşılaştırılmıştır. Anyon duyarlılık çalışmaları hem DMSO hem de DMSO su çözücü çiftinde gerçekleştirilmiş ve bu çözücüler içerisindeki siyanür anyonu için tespit limit (LOD) değerleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen bileşiklerin siyanür için tespit limitleri nanomolar (nM) seviyelerinde olduğu absorpsiyon ve emisyon spektrum sonuçlarına göre hesaplanmıştır. Bileşiklerin anyonlarla olan etkileşim mekanizması ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin siyanür anyonu ile olan etkileşimlerinin NASH mekanizmasıyla gerçekleştiği görülmüştür. Bileşiklerin F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> anyonları ile deprotonasyon mekanizması üzerinden etkileştiği görülmüştür. Etkileşim mekanizmalarını aydınlatmak amacıyla <sup>1</sup>H NMR titrasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu : 20114  
Anahtar Kelimeler : Kolorimetrik kemosensör, florimetrik kemosensör, seçici siyanür tayini, hidrojenin nükleofilik aromatik yerdeğiştirmesi (nash)  
Sayfa Adedi : 103  
Danışman : Doç. Dr. Burcu AYDINER

DETERMINATION OF CYANIDE IN ORGANIC AND AQUEOUS MEDIA BY  
NUCLEOPHILIC AROMATIC SUBSTITUTION REACTION

(M. Sc. Thesis)

Ebubekir KANDEMİR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2023

ABSTRACT

In recent centuries, cyanide ion which is dangerous for the environment has become extremely important as fast, cheap, and practical. For this purpose, nine compounds have been synthesized that have the potential to detect cyanide ions selectively, quickly, and without requiring pre-processing. Syntheses were carried out by microwave irradiation (MDI) method for the purpose of developing synthesis methods and increasing the yield of synthesis, and the results obtained were compared with traditional synthesis methods. Anion sensitivity studies were performed in both DMSO and DMSO water solvent pairs, and limit of detection (LOD) values were found for cyanide anion in these solvents. According to the results obtained, the limit of detection for cyanide of synthesized compounds was calculated at nanomolar (nM) levels based on absorption and emission spectrum results. The interaction mechanism of compounds with anions has been studied in detail. The interaction of synthesized compounds with cyanide anion was observed to occur through the NASH mechanism. The compounds were observed to interact with  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$ , and  $OH^-$  anions through the deprotonation mechanism.  $^1H$  NMR titration was performed to elucidate the interaction mechanisms.

Science Code : 20114

Key Words : Colorimetric chemosensor, fluorimetric chemosensor, selective cyanide determination, Nucleophilic aromatic substitution of hydrogen (NASH)

Page Number : 103

Supervisor : Assoc. Dr. Burcu AYDINER

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım boyunca bana her zaman yol gösteren, tez çalışmalarım boyunca bana gerekli bütün yardım ve yönlendirmeleri yapan danışmanım Doç. Dr. Burcu AYDINER'e teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisansa başlamama vesile olan ve bana her türlü desteği sağlayan Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU'na çok teşekkür ederim. Laboratuvar arkadaşlarım olan Ergin KELEŞ, Deniz ÇAKMAZ, Ezgi Zöhre ERKAN, Dr. Ayman ZOUITINI, Rumeysa METİN ve çalışma grubumuzda bulunan diğer bütün arkadaşlarıma dostlukları ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Tez çalışmalarına 120Z762 nolu 1002 projesi ile destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım. Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, maddi ve manevi her türlü yardımını yapan annem Günay ÇEPNİ, babam Himmet KANDEMİR, ablam Sevde KURU'ya ve bana her zaman destek olan sevgili eşim Elif Begüm KANDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Kemosensörler.....	3
2.2. Kemosensör Tasarımda Kullanılan Yöntemler .....	4
2.2.1. Bağlanma bölgesi-sinyal yöntemi .....	4
2.2.2. Yer değiştirme yöntemi .....	5
2.2.3. Kemodozimetre yöntemi .....	5
2.3. Literatürde siyanür belirlenmesinde kullanılan başlıca yöntemler .....	6
3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	13
4. DENEYSEL KISIM .....	15
4.1. Materyal ve Araçlar.....	15
4.2. Deneylede Kullanılan Cihazlar .....	15
4.3. Yöntem.....	15
4.3.1. Deneysel yöntem .....	15
5. HEDEF BİLEŞİKLERİN SENTEZİ.....	17
5.1. Nötr Bileşiklerin Sentezi .....	17
5.1.1. Geleneksel sentez yöntemi .....	17

	<b>Sayfa</b>
5.1.2. MDI sentez yöntemi .....	17
5.2. Katyonik Bileşiklerin Sentezi .....	21
5.2.1. Geleneksel sentez yöntemi .....	21
5.2.2. MDI sentez yöntemi .....	21
<b>6. BİLEŞİKLERİN SENTEZİ ÜZERİNE ELDE EDİLEN SONUÇLAR.</b>	<b>23</b>
<b>7. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>25</b>
7.1. Bileşiklerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi .....	25
7.1.1. Anyon duyarlılık çalışmaları .....	25
7.1.2. DMSO:H <sub>2</sub> O çözücü çiftinde anyon titrasyon çalışmaları.....	34
7.2. Bileşiklerin Tespit Limit (LOD) Değerlerinin Belirlenmesi.....	42
7.3. Bileşiklerin Anyon Etkileşim Mekanizmalarının Belirlenmesi .....	43
7.4. Sentezlenen Bileşiklerin Uygulama Çalışması .....	53
<b>8. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	<b>55</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>57</b>
<b>EKLER</b> .....	<b>61</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>103</b>

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 6.1. Sentezlenen hedef bileşiklerin geleneksel ve MDI sentez yöntemleri ile elde edilen verimleri.....	23
Çizelge 7.1. DMSO ve DMSO:H <sub>2</sub> O çözücü çifti içerisindeki bileşiklerin LOD değerleri (nM cisinden verilmiştir). .....	42
Çizelge 7.2. LOD değerlerinin kıyaslanması .....	43
Çizelge 7.3. Filtre kağıdına emdirilen bileşiklerin siyanür anyonu ile etkileştirilmesi ..	54

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Literatürde kullanılan kemosenör türleri.....	3
Şekil 2.2. Bağlanma bölgesi – sinyal yöntemi temelli anyon kemosenörü.....	4
Şekil 2.3. Yer değiştirme temelli anyon kemosenörü .....	5
Şekil 2.4. Kemodozimetre temelli anyon kemosenörü.....	5
Şekil 2.5. Kemosenörün siyanür anyonuyla etkileşim mekanizması ve emisyon spektrumu.....	6
Şekil 2.6. Fenantraimidazol türevli kemosenörün siyanür ile etkileşim mekanizması ve emisyon spektrumu .....	7
Şekil 2.7. Kemosenörün siyanür anyonuyla etkileşim mekanizması ve DMSO:H <sub>2</sub> O (7:3, v/v) çözücü çifti içindeki floresans spektrumu.....	7
Şekil 2.8. Fenantren temelli kemosenörün siyanür anyonuyla etkileşim mekanizması ve MeCN:H <sub>2</sub> O (9:1, v/v) çözücü çiftinde floresans spektrumu.....	8
Şekil 2.9. Ftalimit temelli kemosenörün siyanür anyonuyla olan etkileşim mekanizması ve floresans spektrumu. ....	9
Şekil 2.10. Enzo-hemisianin temelli kemosenörün siyanür anyonuyla etkileşim mekanizması ve gün ışığı altındaki görünimleri .....	9
Şekil 2.11. Tiyobarbütirik asit temelli kemosenörün siyanür anyonu ile etkileşim mekanizması ve UV ışığı altındaki görünimleri .....	10
Şekil 2.12. İmidazol ve meldrum asiti içeren kemosenörün siyanür anyonuyla olan etkileşim mekanizması.....	10
Şekil 2.13. 3,5-dinitrobenzamid temelli kemosenörün siyanür anyonu ile etkileşim mekanizması.....	11
Şekil 3.1. Tez kapsamında sentezlenecek hedef bileşiklerin yapısı.....	13
Şekil 4.1. Tez kapsamında sentezlenen nötr bileşiklerin sentez şeması. ....	16
Şekil 4.2. Tez kapsamında sentezlenen katyonik bileşiklerin sentez şeması.....	16
Şekil 5.1. 3,5-dinitro- <i>N</i> -(piridin-2-il)benzamid (1) bileşiğinin yapısı.....	17
Şekil 5.2. 3,5-dinitro- <i>N</i> -(piridin-3-il)benzamid (2) bileşiğinin yapısı.....	18
Şekil 5.3. 3,5-dinitro- <i>N</i> -(piridin-4-il)benzamid (3) bileşiğinin yapısı.....	18
Şekil 5.4. 3,5-dinitro- <i>N</i> -(pirimidin-2-il)benzamid (4) bileşiğinin yapısı.....	19

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 5.5. 3,5-dinitro- <i>N</i> -(4,6-dimetilpirimidin-2-il)benzamid (5) bileşiğinin yapısı. ....	19
Şekil 5.6. 3,5-dinitro- <i>N</i> -(pirazin-2-il)benzamid (6) bileşiğinin yapısı.....	20
Şekil 5.7. 3,5-dinitro- <i>N</i> -(4-metil-6-morfolinopirimidin-2-il)benzamid (7) bileşiğinin yapısı. ....	20
Şekil 5.8. 3-(3,5-dinitrobenzamido)-1-metilpiridinyum (8) molekül yapısı.....	21
Şekil 5.9. 4-(3,5-dinitrobenzamido)-1-metilpiridinyum (9) molekül yapısı.....	22
Şekil 7.1. 1 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 1 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri.....	25
Şekil 7.2. 2 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 2 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri.....	26
Şekil 7.3. 3 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 3 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri.....	27
Şekil 7.4. 4 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 4 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri.....	28
Şekil 7.5. 5 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 5 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri.....	29
Şekil 7.6. 6 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 6 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri.....	30

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 7.7. 7 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 7 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri.....	31
Şekil 7.8. 8 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 8 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri.....	32
Şekil 7.9. 9 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 9 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri.....	33
Şekil 7.10. 1 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H <sub>2</sub> O çözücü çiftlerinde tetrabütülamonyum siyanür ile gerçekleştirilen etkileşimlerin absorpsiyon spektrumları .....	35
Şekil 7.11. 1 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H <sub>2</sub> O çözücü çiftlerinde tetrabütülamonyum siyanür ile gerçekleştirilen etkileşimlerin floresans spektrumları .....	36
Şekil 7.12. 1 kodlu bileşiğin DMSO:H <sub>2</sub> O (7:3, v/v) ikili çözücü içerisinde CN <sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları .....	37
Şekil 7.13. 2 kodlu bileşiğin DMSO:H <sub>2</sub> O (7:3, v/v) ikili çözücü içerisinde CN <sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları .....	37
Şekil 7.14. 3 kodlu bileşiğin DMSO:H <sub>2</sub> O (7:3, v/v) ikili çözücü içerisinde CN <sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları .....	38
Şekil 7.15. 4 kodlu bileşiğin DMSO:H <sub>2</sub> O (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde CN <sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları .....	38
Şekil 7.16. 5 kodlu bileşiğin DMSO:H <sub>2</sub> O (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde CN <sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları .....	39
Şekil 7.17. 6 kodlu bileşiğin DMSO:H <sub>2</sub> O (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde CN <sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları .....	39

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 7.18. 7 kodlu bileşiğin DMSO:H <sub>2</sub> O (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde CN <sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları .....	40
Şekil 7.19. 8 kodlu bileşiğin DMSO:H <sub>2</sub> O (9:1, v/v) ikili çözücü içerisinde CN <sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları .....	40
Şekil 7.20. 9 kodlu bileşiğin DMSO:H <sub>2</sub> O (9:1, v/v) ikili çözücü içerisinde CN <sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları .....	41
Şekil 7.21. 1 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.....	44
Şekil 7.22. 2 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.....	44
Şekil 7.23. 3 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.....	45
Şekil 7.24. 4 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.....	46
Şekil 7.25. 5 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.....	46
Şekil 7.26. 6 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.....	47
Şekil 7.27. 7 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.....	48
Şekil 7.28. 8 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.....	48
Şekil 7.29. 9 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.....	49

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 7.30. 2 kodlu bileşiğe ait tetrabütülamonyum florür (TBAF) ile gerçekleşen etkileşim mekanizması ve DMSO- $d_6$ ( $c = 10$ mM) çözücüsü içerisinde TBAF ( $c = 1$ M) ile yapılan $^1\text{H}$ NMR titrasyonu .....	51
Şekil 7.31. 2 kodlu bileşiğin ( $c = 10$ mM) DMSO- $d_6$ çözücüsü içerisinde TBACN ( $c = 1$ M) ile yapılan $^1\text{H}$ NMR titrasyonu .....	52
Şekil 7.32. Tetrabütülamonyum siyanür anyonu ile 2 kodlu bileşiğin etkileşimi sonucunda oluşabilecek katılma ürünleri .....	53

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

<b>cm</b>	Santimetre
<b>g</b>	Gram
<b>J</b>	Eşleşme sabiti
<b>mL</b>	Mililitre
<b>mmol</b>	Milimol
<b>nm</b>	Nanometre

### Kısaltmalar

<b>b</b>	Birli
<b>ç</b>	Çoklu
<b>DMSO</b>	Dimetilsülfoksit
<b>E.N.</b>	Erime noktası
<b>FT-IR</b>	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
<b>HR-MS</b>	Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi
<b>i</b>	İkili
<b>ii</b>	İkilinin ikilisi
<b>İTK</b>	İnce tabaka kromatografisi
<b>MDI</b>	Mikrodalga ışıması
<b>MYT</b>	Molekül içi yük transferi
<b>NMR</b>	Nükleer manyetik rezonans
<b>TBACN</b>	Tetrabütilamonyum siyanür
<b>TBAF</b>	Tetrabütilamonyum florür
<b>TFA</b>	Trifloroasetik asit
<b>UV-GB</b>	Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi
<b>ü</b>	Üçlü



## 1. GİRİŞ

Anyonlar biyoloji, tıp, çevre, tarım ve endüstri gibi birçok alanda önemli rol oynamaktadırlar. Bu yüzden, anyonları tanımlamak ve algılamak son yıllarda popüler araştırma konusu haline gelmiştir. Canlı organizmalar da dahil olmak üzere doğanın birçok farklı yerinde bulunmaktadır. Tarım ve sanayi endüstrisinde kullanılan fosfat, nitrat ve siyanür gibi anyonlar çevremiz için büyük tehlikeler oluşturmalarına rağmen yaşamın sürdürülebilirliği için çok önemlidir [1]. İnsan vücudunda ve doğada bulunması gereken miktardan daha fazla ya da daha eksik anyon bulunması, çeşitli sorunlara sebebiyet vermektedir. Toprağın verimliliğini arttırmak amacıyla kullanılan nitratlı gübreler yeraltı sularını kirletmektedir [2,3]. Nitrat ve sülfat anyonları asit yağmurlarının içerisinde yer almaktadır [4]. Klor anyonu dünyada bolca bulunan bir anyondur. Okyanuslarda büyük miktarda bulunmaktadır [5]. Anyonlar özellikle biyokimyasal süreçlerde çok önemli rol oynamaktadırlar. Yaşamın devamlılığı için kritik öneme sahip olan enzimlerin yapılarında ve genetik kalıtımımızı sağlayan RNA veya DNA arasındaki etkileşimlerde bulunmaktadır [6-8]. Hücrede anyon kanalları ile taşınan klor, fosfat ve sülfat gibi anyonlar hücrelerin osmotik basıncını dengelemesi açısından önemlidir [9].

Siyanür anyonu canlı organizmalar için aşırı derece toksik olmasından dolayı en korkulan kimyasallardandır [10]. İnsanlar da dahil olmak üzere birçok hayvan için tehlike arz eder. Bu nedenle siyanürün çevresel örneklerde maksimum bulunma düzeyi olmalıdır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme sularındaki bulanabilecek maksimum siyanür miktarı 1,9 mM olarak verilmiştir [11]. Siyanür tuzları, bazı endüstriyel işlemlerde gerekli olduğu için dünya genelinde fazla miktarda kullanılmaktadır. Başta altın madenciliği olmak üzere elektro kaplama, tekstil, plastik üretiminde ve metalürjide sıklıkla kullanılmaktadır [12,13]. Alınan güvenlik önlemlerine ve artan kontrol seviyelerine rağmen, siyanürün yaygın şekilde kullanılmasının sonucunda bazı kazalar yaşanmaktadır [10]. Siyanürün çok kısa sürede ciddi hasara neden olması ve kötü çevresel etkileri nedeniyle, hızlı ve hassas bir şekilde tayin edilmesi büyük önem taşımaktadır. Son zamanlarda araştırmacılar zaman alıcı ve pahalı analitiksel yöntemlerin aksine, yüksek seçiciliğe ve kısa tespit sürelerine sahip florimetrik ve kolorimetrik yöntemlerle siyanür anyonunu tespit etmeye çalışmaktadır.

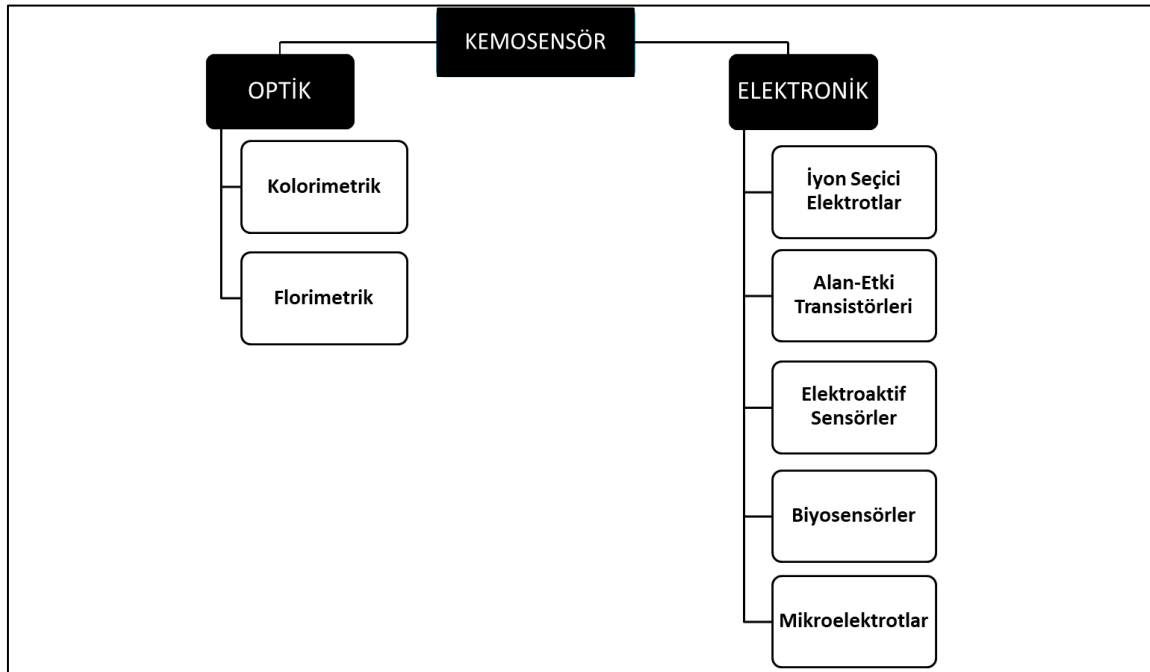
Sunulan tez kapsamında yeni bir yöntemle, yüksek seçicilikle siyanür anyonunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında reseptör olarak 3,5-dinitrobenzamid içeren

bileşiklerle siyanür anyonunu NASH (Hidrojenin Nükleofilik Aromatik Yerdeğiştirme) mekanizması üzerinden yüksek seçicilikle ve hızlı bir şekilde tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, 3,5-dinitrobenzamid temelli bir seri kemosensör sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin diğer anyonlara olan etkileşimleri hem DMSO hem de DMSO:H<sub>2</sub>O ortamlarında incelenmiş ve fotofiziksel özellikleri ultraviyole görünür bölge (UV-GB) ve floresans spektroskopisi ile incelenmiştir. Bileşiklerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve HRMS gibi spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Kemosensörler

Kemosensörler analitin tespitinde kimyasal bir reaksiyon sonucunda gerçekleşen floresans renginde veya gün ışığı altında gösterdiği renk değişimi sayesinde sensör olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Anthoyn W. Czarnik'in yaptığı tanıma göre kemosensörler; madde ve enerjinin varlığını işaret eden abiyotik kökenli moleküller [14] olarak tanımlanabilir.



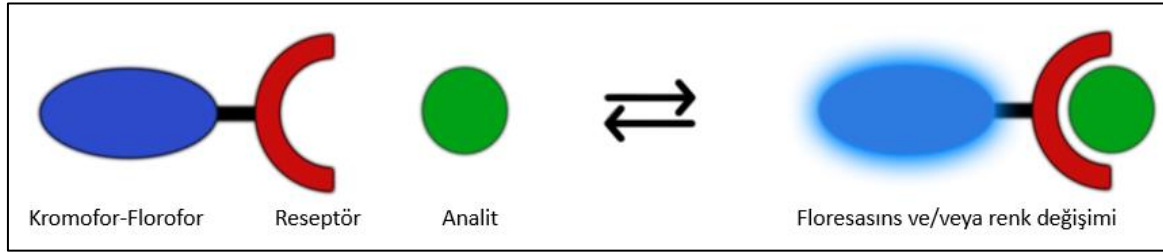
Şekil 2.1. Literatürde kullanılan kemosensör türleri

Kemosensörler, ürettikleri sinyale göre elektronik ve optik sensörler olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir (Şekil 2.1). Optik kemosensörler kendi içerisinde kolorimetrik ve florimetrik olarak iki alt grubu ayrılmaktadır. Florimetrik kemosensörler hedef analit ile etkileşime girdiğinde floresans bir sinyal gözlemlenmektedir. Bu sinyal, ultraviyole lamba altında, çıplak göz veya florimetre ile kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Kolorimetrik kemosensörlerin ise hedef analit ile etkileşmesi sonucunda verdiği sinyal renk değişimidir ve çıplak göz ile veya UV-GB absorpsiyon spektroskopisi ile kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Etkileşim sonucunda kemosensörün ürettiği sinyal, sinyal üreten yapının

(kromofor-florofor) yani kemosensörün yapısında meydana gelen fotofiziksel değişimden kaynaklanmaktadır [15].

## 2.2. Kemosensör Tasarımında Kullanılan Yöntemler

Literatürde bulunan optik kemosensör çalışmalarının çoğunda üç yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin kendi aralarında bazı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu üç yöntemde de analit ile etkileşen bir reseptör kısmı bulunmaktadır. Analit ile etkileşen kemosensör, bir sinyal üretir. Bu sinyal, gün ışığı altındaki çözeltinin renginin değişmesi, floresans değil iken floresans olması ya da var olan floresansın sönümlenmesi ve/veya var olan floresans renginde değişim meydana gelmesiyle görülür [15,16].

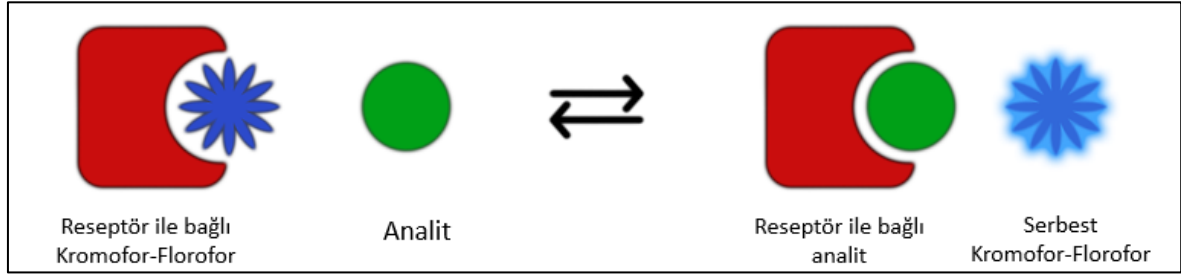


Şekil 2.2. Bağlanma bölgesi – sinyal yöntemi temelli anyon kemosensörü

### 2.2.1. Bağlanma bölgesi-sinyal yöntemi

Anyon kemosensörlerinin tasarımlarında sıklıkla kullanılan bu yöntemde, kemosensörün sinyal bölgesi (kromofor-florofor grubu) ile analitin bağlandığı reseptör (bağlanma bölgesi) birbirlerine kovalent bağ ile bağlandığı sistemlerden meydana gelmektedir. Şekil 2.2’de görüldüğü üzere, reseptör kısmı ile analit arasında; hidrojen bağı, elektrostatik veya koordinasyon gibi etkileşimlerin olmasının sonucunda sensörün, fotofiziksel özelliklerinde değişim meydana gelerek bir sinyal oluşturmaktadır. Bu sinyal, kemosensörün floresansında veya gün ışığı altındaki görünür renginde değişim olabileceği gibi var olan floresansın artması veya azalması da olabilmektedir. Floresans sensörlerde analit ile etkileşim olması amacıyla kemosensörün bağlanma bölgesinde üre, tiyoüre, pirol ve sülfonamid gibi gruplar sıklıkla kullanılmaktadır [16-18].

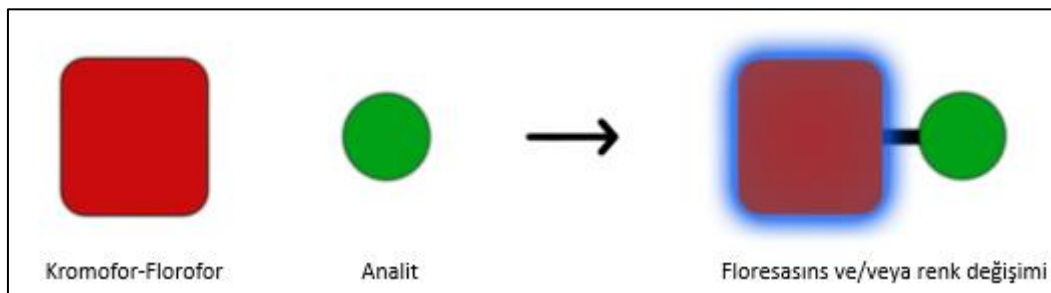
### 2.2.2. Yer değiştirme yöntemi



şekil 2.3. Yer değiştirme temelli anyon kemosenşörü

Bu yöntemde sinyal bölgesi ile anyon bağlanma bölgesi birbirlerine kovalent bağ ile bağlı değildir. Bu yaklaşımda analit, sensörün bulunduğu çözeltiliye koyulduğunda analit reseptör kısmıyla etkileşirken, sinyal bölgesi çözeltiliye geçerek yer değiştirme meydana gelir (şekil 2.3). Sinyal kısmını içeren bileşiğin fotofiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimden dolayı bir sinyal gözlemlenir. Bu yöntemle kemosenşör tasarlanırken, anyon bağlanma bölgesi ve sinyal bölgesinin oluşumunun kararlılık sabiti, anyon bağlanma bölgesi ve hedef analitin kararlılık sabitinden küçük olmalıdır. Bu şart sağlanmadıkça analit kemosenşör ile etkileşmeyecektir [16,19].

### 2.2.3. Kemodozimetre yöntemi



şekil 2.4. Kemodozimetre temelli anyon kemosenşörü

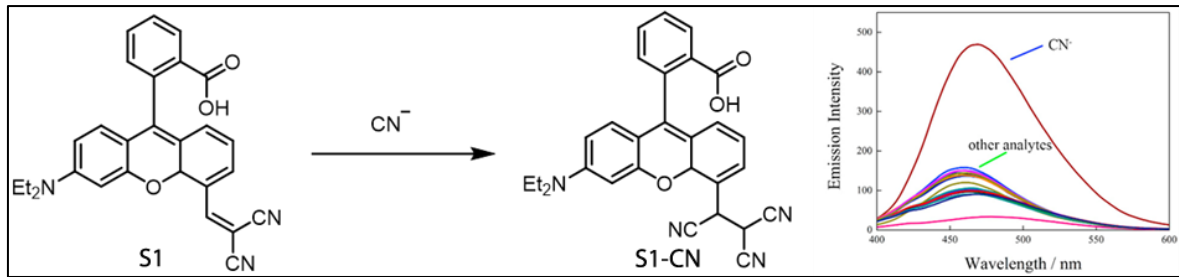
Diğer iki yöntemin aksine bu yöntemde analit ve sensörün etkileşimi tersinmez bir reaksiyonla gerçekleşmektedir (şekil 2.4). Bağlanma bölgesi-sinyal yöntemi ve yer değiştirme yöntemlerinde analit ve bağlanma bölgesi arasında zayıf etkileşimler olduğundan dolayı bu iki reaksiyon tersinir özellik gösterirken, kemodozimetre yönteminde analit ve bağlanma bölgesi arasında kovalent bağ oluştuğu için bu yöntem tersinmezdir [16].

### 2.3. Literatürde siyanür belirlenmesinde kullanılan başlıca yöntemler

Siyanür anyonunun belirlenmesi üzerine birçok yayın bulunmaktadır. Literatürde kullanılan başlıca yöntemler şu şekilde özetlenebilir:

- NH, OH gibi asidik proton içeren moleküllerin deprotonasyonu veya hidrojen bağı kompleksi oluşturması
- Cu gibi siyanür ile tepkime verebilecek metallere bulunması
- Schiff bazı içeren kromofor ve floroforlarda azometin (-C=N-) veya karbonil (C=O) fonksiyonel gruplarına siyanür katılması
- Micheal akseptörü içeren moleküllerde  $\alpha,\beta$ -doymamış yapıya siyanürün  $\beta$ - katılması
- Spiropiran gibi kararsız halkalara siyanürün katılmasıyla daha kararlı bir yapı oluşması

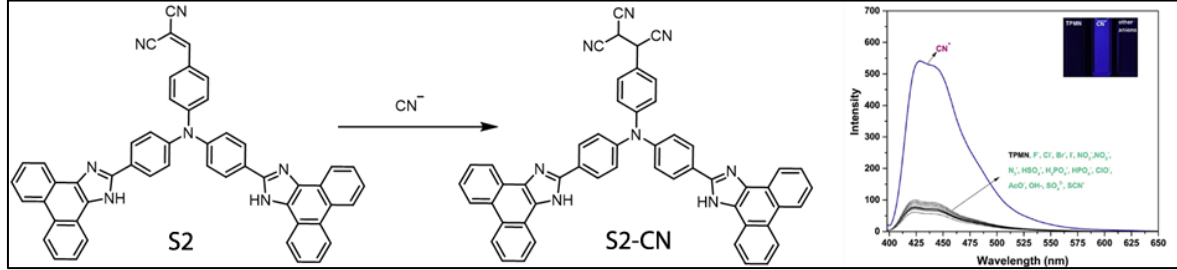
Yukarıdaki maddelerden ve bunlara benzeyen mekanizmalar üzerinden siyanür belirlenmesi yapılmaktadır [20,21]. Siyanürün tespitinde kemosensörün seçiciliğini arttırmak amacıyla kemodozimetre yöntemi kullanmak diğer yöntemlere göre daha etkin sonuçlar vermektedir.



Şekil 2.5. Kemosensörün siyanür anyonuyla etkileşim mekanizması ve emisyon spektrumu

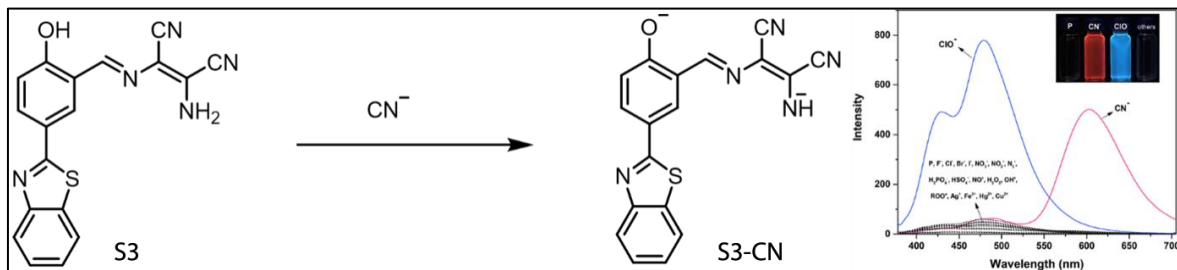
Mu ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada geliştirilen kemosensör hem siyanür anyonunu hem de hidrazin anyonunu yüksek seçicilikle tayin edebilmektedir (Şekil 2.5). Bileşiğin yapısında bulunan dietilamino grubu bileşiğe elektron sağlarken, disiyanovinil grubu elektron çekmektedir. Siyanürün yapıya katılarak molekül içi yük transferini bozmasıyla bileşiğin fotofiziksel özelliklerinde değişime neden olur. Tasarlanan kemosensör (S1) siyanür anyonuyla etkileştirilmesinin (S1-CN) sonucunda 470 nm'de emisyon yapmaya başlamıştır. Yani bileşiğin floresansı ortama siyanür koyulmadan önce kırmızı iken siyanür eklendikten sonra mavi floresans olmuştur. Kemosensör ile sulu ortamda yapılan tespit limit

(LOD) çalışmaları göstermiştir ki kemosensör siyanürü sulu ortamda 0,33  $\mu\text{M}$  seviyelerinde tespit edebilmektedir [22].



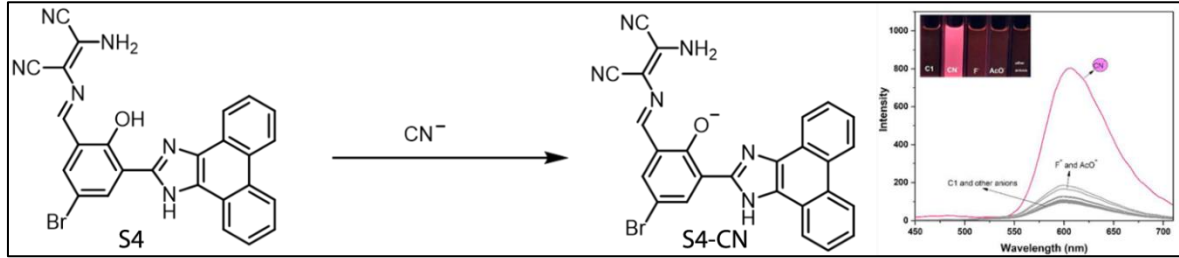
Şekil 2.6. Fenantraimidazol türevli kemosensörün siyanür ile etkileşim mekanizması ve emisyon spektrumu

Özdemir ve Erdemir tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada, fenantraimidazol ve disiyanovinil yapılarını içeren trifenilamin türevli kemosensör sentezlenmiştir. Molekülün yapısı D- $\pi$ -A olarak dizayn edilmiştir (S2) (Şekil 2.6). Molekülün yapısındaki disiyanovinil grubu yapıdan elektron çekerken (A), trifenilamin ve fenantraimidazol grupları yapıya elektron sağlamaktadır (D). Ortama eklenen siyanür anyonu disiyanovinil yapısındaki ikili bağa Micheal katılması sonucunda (S2-CN) molekül içi yük transferi (MYT) bozularak bileşiğin fotofiziksel özelliklerinde değişime neden olmaktadır. Bundan dolayı bileşiğin floresans özelliği yokken ortama siyanür anyonu eklenmesinin sonucunda floresans özelliği kazanmaktadır. Kemosensör ile siyanür anyonu arasındaki bu etkileşim mekanizması <sup>1</sup>H NMR titrasyonu yapılarak desteklenmiştir. Siyanür tespit limiti 0,23  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur [23].



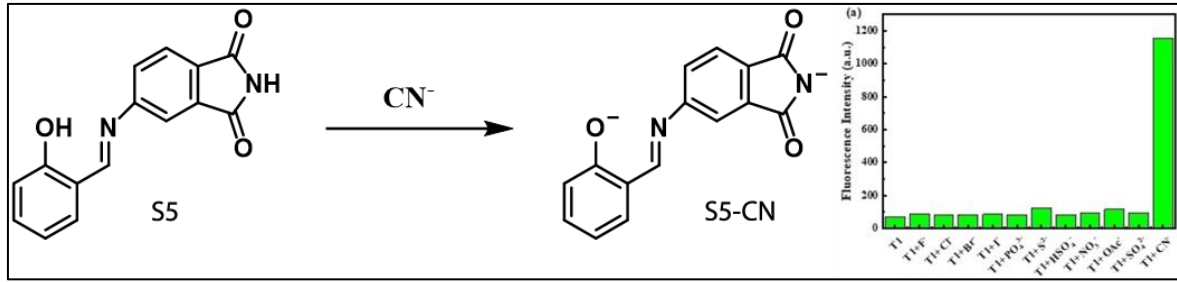
Şekil 2.7. Kemosensörün siyanür anyonuyla etkileşim mekanizması ve DMSO:H<sub>2</sub>O (7:3, v/v) çözücü çifti içerisindeki floresans spektrumu.

Malkondu ve diğeri tarafından yapılan bu çalışmada, benzotiyazol ve diaminonitril yapılarını içeren bileşik sentezlenmiştir (S3). Kemosensörün, siyanürü yüksek seçicilikle tespit ettiği görülmüştür. Siyanür kemosensör ile etkileştirildiğinde  $-NH_2$  ve  $-OH$  gruplarındaki hidrojenlerin deprotonasyonu (S3-CN) uğradığı ve bileşiğin fotofiziksel özelliklerinde değişim meydana geldiği görülmüştür (Şekil 2.7). Bu etkileşim mekanizması  $^1H$  NMR titrasyonu yardımıyla desteklenmiştir. Bileşik siyanür ile etkileştirilmeden önce floresans özelliği göstermezken, siyanürle etkileştirilmesinin ardından molekül içi yük transferini bozulmasının sonucunda kırmızı floresans olmuştur. Ayrıca sensörün, hücrelerde anyonların biyolojik görüntülenmesinde kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla DLD-1 hücreleri ile çalışmalar yapılmıştır [24].



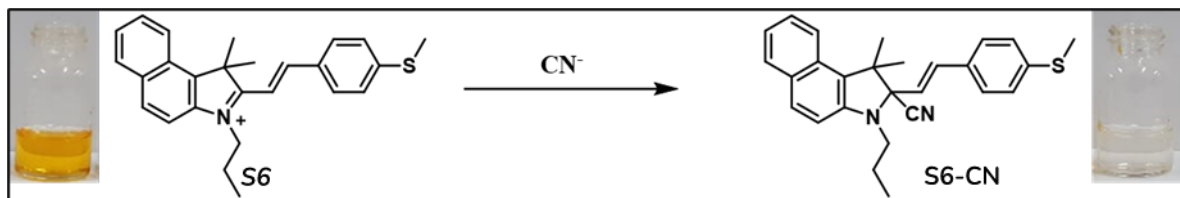
Şekil 2.8. Fenantren temelli kemosensörün siyanür anyonuyla etkileşim mekanizması ve MeCN:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v) çözücü çiftinde floresans spektrumu.

Erdemir ve Malkondu tarafından yapılan bu çalışmada, fenantren temelli yeni bir kemosensör (S4) sentezlenmiştir (Şekil 2.8). Kemosensörün, siyanür anyonunu yüksek seçicilikle tespit ettiği görülmüştür. Kemosensör siyanür ile etkileştirildiğinde, kemosensörün yapısındaki hidroksil ve amino gruplarındaki hidrojenlerin deprotonasyona uğradığı görülmüştür. Deprotonasyon sonucunda molekül içi yük transferinin bozulmasıyla bileşiğin floresans özelliğinde artış gözlenmiştir. Siyanürle olan bu etkileşim mekanizması  $^1H$  NMR titrasyonu ile desteklenmiştir. Siyanür anyonu için tespit limit değeri MeCN:H<sub>2</sub>O (9:1 v/v) içerisinde  $0,45 \mu M$  olarak bulunmuştur [25].



Şekil 2.9. Ftalimit temelli kemosensörün siyanür anyonuyla olan etkileşim mekanizması ve floresans spektrumu.

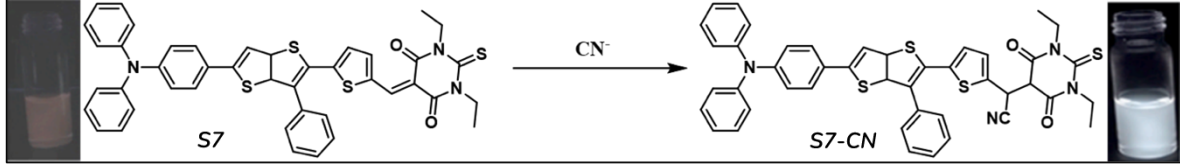
Sultana ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, ftalimit temelli yeni bir bileşik sentezlenmiştir (Şekil 2.9). Bileşik (S5) siyanür anyonuyla etkileştirildiğinde 250 nm ve 350 nm'deki absorbands bandlarında belirgin bir şekilde azalma gösterirken maksimum dalga boyunda kırmızıya kayma görülmüştür. Ayrıca bileşik siyanür anyonuyla etkileştirildiğinde floresansında belirgin bir artış olduğu görülmüştür. Fotofiziksel özelliklerinde gözlemlenen değişimin nedeninin deprotonasyon sonucu (S5-CN) olduğu gösterilmiş ve bu mekanizma <sup>1</sup>H NMR titrasyonu ile desteklenmiştir. Diğer anyonlarla yapılan etkileşim çalışmaları, bileşiğin sadece siyanür anyonuna karşı seçici olduğunu göstermiştir [26].



Şekil 2.10. Enzo-hemisiyanin temelli kemosensörün siyanür anyonuyla etkileşim mekanizması ve gün ışığı altındaki görünümleri

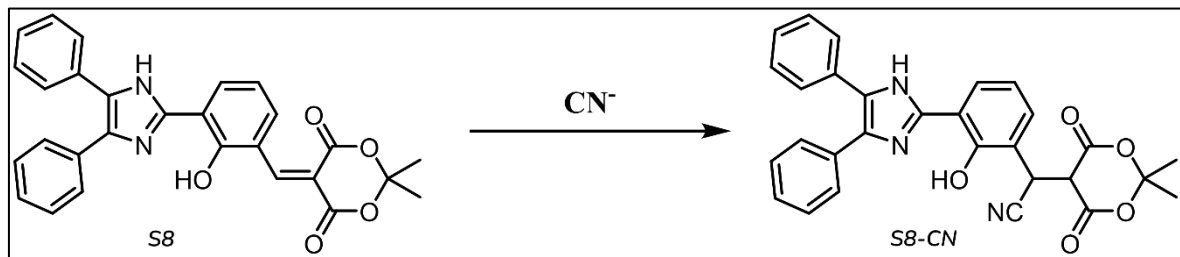
Magesh ve diğerleri tarafından yapılan bu çalışmada benzo-hemisiyanin temelli yeni bir bileşik (S6) sentezlenmiştir (Şekil 2.10). Sentezlenen bileşiğin hem siyanür hem de hidrojen sülfür anyonunu tespit edebilen bir sensör olduğu belirtilmiştir. Bileşiğin yapısındaki imin grubuna siyanürün nükleofilik katılmasının sonucunda (S6-CN) molekül içi yük transferi bozulmaktadır. Bileşiğin siyanür ile olan bu etkileşimi <sup>1</sup>H NMR titrasyonu ile desteklenmiştir. Bileşiğin DMSO içerisinde 450 nm ve 275 nm'de absorbands bandları varken siyanür anyonu ile etkileştirilmesi ile 450 nm'deki absorbands bandı sönümlenmekte ve 293 nm'de yeni bir absorbands bandı oluşmaktadır. Bundan dolayı bileşik gün ışığı altında sarı renkteyken siyanürle etkileştirilmesinin sonucunda renksiz olmaktadır. Bileşik az miktarda

toksik etki gösterdiğinden dolayı canlı hücrelerde, siyanür anyonu tespit edilebileceği yapılan çalışmalarla gösterilmiştir [27].



Şekil 2.11. Tiyobarbütirik asit temelli kemosensörün siyanür anyonu ile etkileşim mekanizması ve UV ışığı altındaki görünümleri

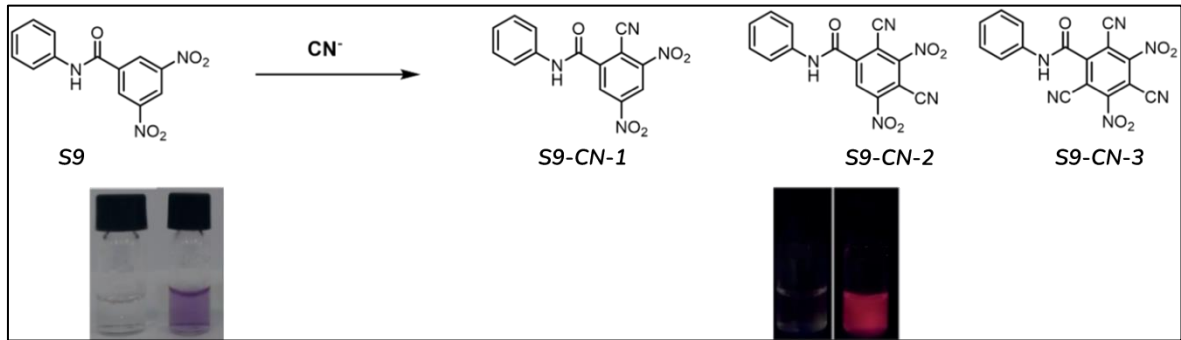
Garen ve diğerleri tarafından yapılan bu çalışmada siyanür, hidrazin ve hipoklorit anyonlarını tespit edebilen bir kemosensör sentezlenmiştir (Şekil 2.11). Kemosensörün yapısındaki tiyobarbütirik asit akseptör kısmıyken trifenilamin kısmı donör olarak tasarlanmıştır (S7). Siyanür anyonu ile etkileştirilmeden önce absorpsiyon spektrumunda 373 ve 550 nm’de iki adet band bulunmaktadır. Siyanür ile etkileştirilmesi ile 550 nm’deki band sönümlenirken 381 nm’de yeni bir band oluşmakta ve belirgin bir pembe renk gözlemlenmektedir. Bunun nedeni siyanür anyonu bileşiğin yapısında bulunan tiyobarbütirik asitin ikili bağına nükleofilik katılmasıyla molekül içi yük transferini bozmaktadır (S7-CN). Bu etkileşim mekanizması HR-MS spektroskopik yöntemiyle ve teorik hesaplamalarla desteklenmiştir. Aynı zamanda bileşik, floresans özellik göstermezken siyanür ile etkileştirilmesinin sonucunda beyaz floresans olduğu gözlemlenmiştir [28].



Şekil 2.12. İmidazol ve meldrum asiti içeren kemosensörün siyanür anyonuyla olan etkileşim mekanizması

Kumar ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada imidazol ve meldrum asiti içeren bir kemosensör tasarlanmıştır (Şekil 2.12). İmidazol grubu donör grup olarak kullanırken meldrum asiti akseptör grup olarak kullanılmaktadır (S8). Bileşik, siyanür ile etkileştirildiğinde meldrum asitine bağlı bulunan ikili bağa siyanürün nükleofilik

katılmasıyla molekül içi yük transferini bozmaktadır (S8-CN). Kemosensörün etkileşim mekanizması  $^1\text{H}$  NMR titrasyonu, HR-MS ve teorik çalışmalarla desteklenmiştir. Bileşik, siyanür anyonu ile etkileştirilmeden önce renksizken siyanür ile etkileştirildikten sonra yeşil renkli olmuştur. Diğer anyonlarla yapılan çalışmalar kemosensörün, sadece siyanür anyonuna duyarlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca Escherichia coli hücreleri ile yapılan çalışmalar, bu kemosensörün biyolojik görüntüleme yöntemlerinde kullanılabileceğini göstermiştir[29].

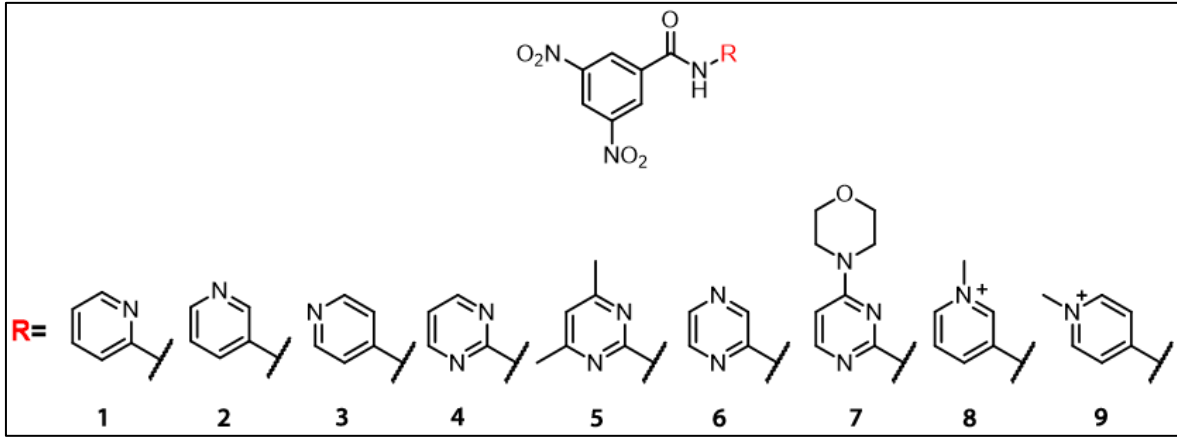


Şekil 2.13. 3,5-dinitrobenzamid temelli kemosensörün siyanür anyonu ile etkileşim mekanizması

Keleş ve diğerleri tarafından yapılan bu çalışmada 3,5-dinitrobenzamid temelli iki tane kemosensör sentezlenmiştir (Şekil 2.13). Bileşik, siyanür anyonu ile hidrojenin nükleofilik yerdeğiştirme mekanizması (NASH) üzerinden etkileşmektedir. Oluşan ürünler ve etkileşim mekanizması  $^1\text{H}$  NMR titrasyonu ve HR-MS gibi yöntemlerle incelenmiştir. Kemosensör (S9) siyanür anyonuna karşı DMSO ve DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftindeki kısa tepki süreleriyle ve yüksek seçicilikle etkileşim göstermiştir. Bileşik siyanür anyonu ile etkileştirilmeden önce floresans özellik göstermezken katılma sonucunda 671 nm’de kırmızı floresans özellik göstermektedir. Absorpsiyon spektrumlarında siyanür anyonu eklenmesi ile üç yeni bant oluşmaktadır. Oluşan bu bantlardan 399 nm’de olan siyanürün tekli katılma yapmış haline, 550 nm’de görülen bant siyanürün ikili katılmış haline ve 627’de görülen bant ise siyanürün üç kez katılmış olduğu ürüne karşılık gelebileceği önerilmiştir. Aynı zamanda kemosensörlerde yapılan tersinirlik çalışmalarında flor anyonu ile etkileştirilen bileşiğin üzerine TFA eklenmesiyle beraber eski fotofiziksel özelliklerini kazanırken, aynı işlem siyanür anyonuyla yapıldığında bileşiğin eski fotofiziksel özelliklerini geri kazanmadığı görülmüştür. Yapılan bu tersinirlik çalışması göstermektedir ki siyanür anyonu ile katılma ürünü oluşurken, florür anyonu ile sadece deprotonasyon ürünü oluşmaktadır.

Kemosensörün siyanüre karşı tespit limit değeri DMSO çözücüsünde 0,8  $\mu\text{M}$  olarak hesaplanırken bu değer DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çifti içerisinde 1,5  $\mu\text{M}$  olarak hesaplanmıştır [30].

### 3. ÇALIŞMANIN AMACI



Şekil 3.1. Tez kapsamında sentezlenecek hedef bileşiklerin yapısı

Sunulan tez kapsamında 3,5-dinitrobenzamid grubu içeren yeni siyanür kemosenörü sentezlenmesi ve bunların çeşitli özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bileşiğin suda daha etkin çalışması amacıyla bileşiklerin tasarımlarında heterosiklik halkalar (pirindin, pirimidin ve pirazin) tercih edilmiş ve bunların sulu ortamda siyanür iyonuna karşı etkileşimleri incelenmiştir. 7 tane nötr ve 2 tane katyonik olmak üzere 9 yeni siyanür kemosenörü sentezlenmiştir (Şekil 13).

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve HR-MS yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Anyon duyarlılık çalışmaları UV-GB ve floresans spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kemosensörlerin anyonlarla olan etkileşim mekanizmalarını incelemek amacıyla  $^1\text{H}$  NMR titrasyonu ve tersinirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde siyanür anyonunun çeşitli ortamlarda, yüksek seçicilikle ve ön hazırlama işlemleri gerektirmeden hızlıca tespit edilebilmesi büyük önem kazanmıştır. Bu nedenle tez kapsamında sentezlenmesi ucuz ve pratik olan yeni kemosensörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Anyonların sulu ortamda çalışabilirliğini araştırmak amacıyla DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çifti içerisinde anyon duyarlılık çalışmaları yapılarak kemosensörlerin sulu ortamda çalışabilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir.



## 4. DENEYSEL KISIM

### 4.1. Materyal ve Araçlar

Sunulan tez kapsamında kullanılan bütün kimyasallar Aldrich Chemical Company (USA) yüksek saflıkta temin edilmiş ve herhangi ekstra saflaştırma işlemi uygulamadan kullanılmıştır.  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümleri için kullanılan DMSO- $d_6$  ve Kloroform- $d_1$  çözücülerini Merck Germany şirketinden temin edilerek kullanılmıştır. Ultraviyole-Görünür bölge ve Floresans ölçümlerinde kullanılan anyonlar alkilamonyum (tetrabütülamonyum, TBA) tuzları şeklinde temin edilerek kullanılmıştır.

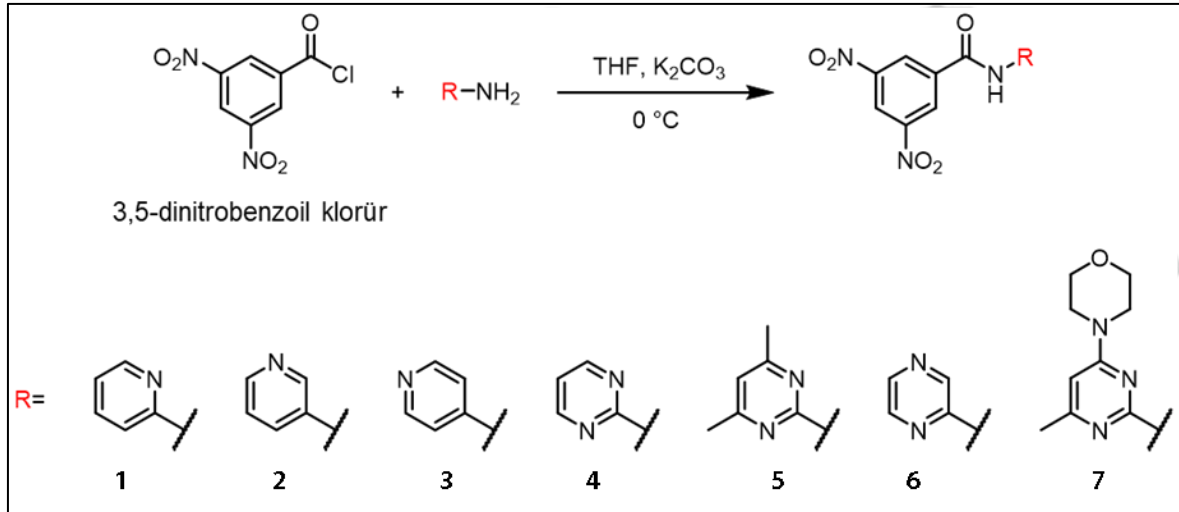
### 4.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) spektrumları Bruker NMR spektrofotometresi ile alınmış ve kimyasal kaymaları  $\delta$  birimiyle (ppm) ifade edilmiştir. Erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazı ile ölçülmüştür  $^{\circ}\text{C}$  birimde verilmiştir. FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet İS5 ATR cihazı ile alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumları (HRMS) Waters LCT Premier XE (Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Kimya laboratuvarı) cihazı ile alınmıştır. Ultraviyole ve görünür bölge (UV-GB) absorpsiyon ve floresans spektrumları Horiba duetta spektrometresi ile alınmıştır. Bileşiklerin mikrodalga yöntemi ile sentezinin gerçekleştirilmesinde Milestone Start cihazı kullanılmıştır.

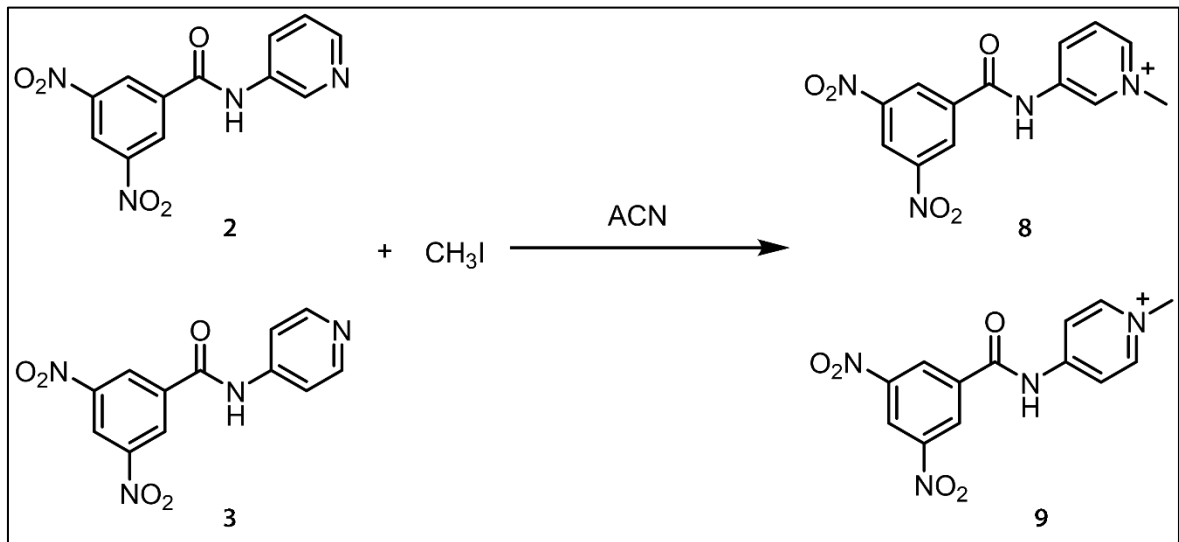
### 4.3. Yöntem

#### 4.3.1. Deneysel yöntem

Tez kapsamında sentezlenmesi hedeflenen nötr ve katyonik bileşiklerin sentez şemaları sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'da verilmiştir.



Şekil 4.1. Tez kapsamında sentezlenen nötr bileşiklerin sentez şeması.



Şekil 4.2. Tez kapsamında sentezlenen katyonik bileşiklerin sentez şeması.

## 5. HEDEF BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

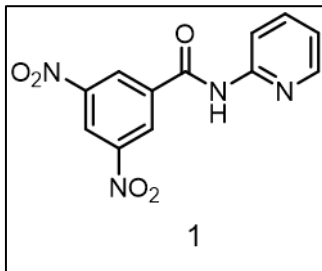
### 5.1. Nötr Bileşiklerin Sentezi

#### 5.1.1. Geleneksel sentez yöntemi

50 mL'lik bir balona uygun amin türevli bileşikten 2,4 mmol ve 10 mL THF koyuldu ve çözülene kadar karıştırıldı. Balonun içerisine 2,20 mmol potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) yavaş yavaş eklendi. Balon buz banyosuna koyuldu ve çözücü sıcaklığının  $0\text{ }^\circ\text{C}$  düşmesi beklendi. Balona 5 mL THF çözücüsünde çözülmüş olan 2 mmol 3,5-dinitrobenzoil klorür damla damla eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 4 saat boyunca karıştırıldı. 4 saat sonra ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Balonun içerisine 15 mL saf su eklendi ve oluşan katılar süzüldü. Elde edilen ürün aseton/su (1:1) çözücü çiftinde kristallendirilerek saflaştırıldı[31].

#### 5.1.2. MDI sentez yöntemi

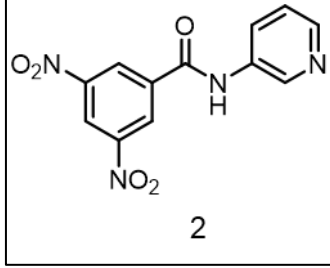
50 mL'lik mikrodalga tüpünün içerisine 1 mmol amino türevli bileşik ve 3,5-dinitrobenzoil klorür koyuldu ve 3 mL THF ilave edildi. MDI ile 260 W  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika boyunca gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına soğuması beklenen reaksiyona doymuş  $NaHCO_3$  çözeltisi ilave edildi. Oluşan beyaz katı süzüldü ve 5 mL su ile yıkandı.



Şekil 5.1. 3,5-dinitro-*N*-(piridin-2-il)benzamid (1) bileşiğinin yapısı.

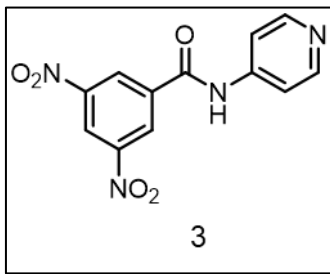
3,5-dinitro-*N*-(piridin-2-il)benzamid (1): Verim: A yöntemi %67, B yöntemi: %59, E.N. : 198,5-199,5  $^\circ\text{C}$ . FT-IR (ATR,  $\nu_{\text{maks}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3094, 3031 (Aromatik C-H gerilmesi), 1677 (C=O gerilmesi), 1626-1573 (C=C gerilmesi), 1535, 1514, 1428 ( $\text{NO}_2$  gerilmesi).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 11,62 (s, 1H); 9,21 (d,  $J = 2,0$  Hz, 2H); 9,01 (t,  $J = 1,9$  Hz, 1H);

8,45 (d,  $J = 4,9$  Hz, 1H); 8,21 (d,  $J = 8,3$  Hz, 1H); 7,91 (t,  $J = 7,9$  Hz, 1H); 7,24 (t, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 204,5; 162,4; 162,1; 151,5; 148,3; 148,1; 138,5; 136,8; 128,6; 121,4. HR-MS (m/e),  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$  hesaplanan: 289.0528; bulunan: 289,0565.



Şekil 5.2. 3,5-dinitro-*N*-(piridin-3-il)benzamid (2) bileşiğinin yapısı.

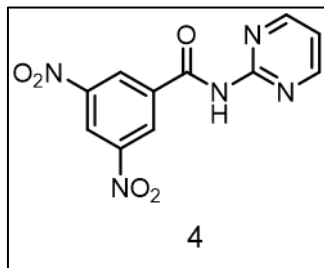
3,5-dinitro-*N*-(piridin-3-il)benzamid (2): Verim: A yöntemi %85, B yöntemi %48 E.N. :238,8-239,3 °C. FT-IR (ATR,  $\nu_{\text{maks}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3242 (N-H gerilmesi), 3095, 3082 (Aromatik C-H gerilmesi), 1675 (C=O gerilmesi), 1628-1585 (C=C gerilmesi), 1541, 1419 (NO<sub>2</sub> gerilmesi).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 11,00 (s, 1H); 9,17 (d,  $J = 2,1$  Hz, 2H); 9,02 (t,  $J = 2,1$  Hz, 1H); 8,95 (d,  $J = 2,6$  Hz, 1H); 8,38 (d,  $J = 4,7$  Hz, 1H); 8,20 (d,  $J = 8,3$ Hz, 1H); 7,45 (dd,  $J = 8,3$  ve 4,7 Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 161,6; 148,2; 145,3; 142,3; 136,8; 135,1; 128,2; 127,7; 123,8; 121,4. HR-MS (m/e),  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$  hesaplanan: 289.0528; bulunan: 289,0567.



Şekil 5.3. 3,5-dinitro-*N*-(piridin-4-il)benzamid (3) bileşiğinin yapısı.

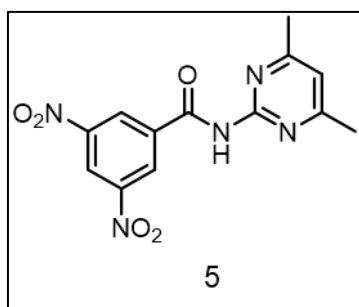
3,5-dinitro-*N*-(piridin-4-il)benzamid (3): Verim: A yöntemi %59, B yöntemi %36, E.N. :273,1-274,2 °C. FT-IR (ATR,  $\nu_{\text{maks}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3228 (N-H gerilmesi), 3095, 3082 (Aromatik C-H gerilmesi), 1676 (C=O gerilmesi), 1625-1595 (C=C gerilmesi), 1533, 1421 (NO<sub>2</sub> gerilmesi).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 11,16 (s, 1H); 9,16 (d,  $J = 2,1$  Hz, 2H); 9,02 (t,  $J = 2,0$  Hz, 1H); 8,55 (d,  $J = 5,9$  Hz, 2H); 7,81 (d,  $J = 6,2$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,

DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 162,8; 150,9; 148,5; 145,6; 137,2; 128,6; 122,0; 114,7. HR-MS (m/e),  $[M+H]^+$ :  $C_{12}H_8N_4O_5$  hesaplanan: 289,0528; bulunan: 289,0573.



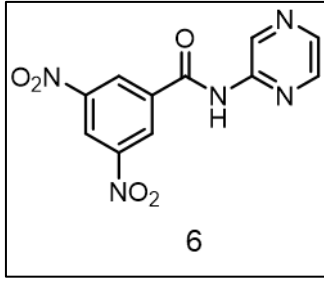
Şekil 5.4. 3,5-dinitro-*N*-(pirimidin-2-il)benzamid (4) bileşiğinin yapısı.

3,5-dinitro-*N*-(pirimidin-2-il)benzamid (4): Verim: A yöntemi %66, B yöntemi %53, E.N. :235,6-236,4 °C. FT-IR (ATR,  $\nu_{maks}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3230 (N-H gerilmesi), 3112, 3041 (Aromatik C-H gerilmesi), 1681 (C=O gerilmesi), 1633-1571 (C=C gerilmesi), 1531, 1432 (NO<sub>2</sub> gerilmesi). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 11,74 (s, 1H); 9,12 (d,  $J = 2,7$  Hz, 2H); 9,00 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H); 8,78 (d,  $J = 4,8$  Hz, 2H); 7,3 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 161,5; 158,4; 157,5; 148,1; 137,1; 128,5; 121,5; 117,8. HR-MS (m/e),  $[M+H]^+$ :  $C_{11}H_8N_5O_5$  hesaplanan: 290,0530; bulunan: 290,0525.



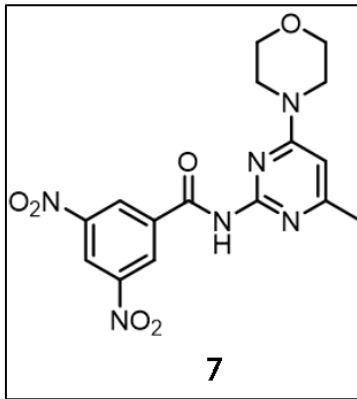
Şekil 5.5. 3,5-dinitro-*N*-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)benzamid (5) bileşiğinin yapısı.

3,5-dinitro-*N*-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)benzamid (5): Verim: A yöntemi %59, B yöntemi %51, E.N. :191,1-192,1 °C. FT-IR (ATR,  $\nu_{maks}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3246 (N-H gerilmesi), 3102 (Aromatik C-H gerilmesi), 1667 (C=O gerilmesi), 1624-1605 (C=C gerilmesi), 1522, 1422 (NO<sub>2</sub> gerilmesi). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 11,56 (s, 1H); 9,12 (d,  $J = 2,0$  Hz, 2H); 9,01 (t,  $J = 2$  Hz, 1H); 7,08 (s, 1H); 2,42 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 167,9; 161,6; 157,2; 147,8; 137,2; 128,4; 121,4; 116,4; 23,2. HR-MS (m/e),  $[M+H]^+$ :  $C_{13}H_{11}N_5O_5$  hesaplanan: 318,0794; bulunan: 318,0846.



Şekil 5.6. 3,5-dinitro-*N*-(pirazin-2-il)benzamid (6) bileşiğinin yapısı.

3,5-dinitro-*N*-(pirazin-2-il)benzamid (6): Verim: A yöntemi %59, B yöntemi %60, E.N. :267,8-268,4 °C. FT-IR (ATR,  $\nu_{\text{maks}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3175 (N-H gerilmesi), 3104 (Aromatik C-H gerilmesi), 1675 (C=O gerilmesi), 1626-1596 (C=C gerilmesi), 1536, 1338 (NO<sub>2</sub> gerilmesi). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 11,87 (s, 1H); 9,43 (d,  $J = 1,4$  Hz, 1H); 9,1 (t,  $J = 2,0$  Hz, 2H); 9,01 (t,  $J = 2,0$  Hz, 1H); 8,61-8,52 (m, 1H); 8,48 (d,  $J = 2,5$ , 1H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 162,5; 148,6; 148,1; 142,7; 140,7; 137,57; 136,5; 128,5; 121,4. HR-MS (m/e), [M+H]<sup>+</sup>: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub> hesaplanan: 290,0481 bulunan: 290,0516.



Şekil 5.7. 3,5-dinitro-*N*-(4-metil-6-morfolinopirimidin-2-il)benzamid (7) bileşiğinin yapısı.

3,5-dinitro-*N*-(4-metil-6-morfolinopirimidin-2-il)benzamid (7): Verim: A yöntemi %49, B yöntemi %51, E.N. :244,6-245,5 °C. FT-IR (ATR,  $\nu_{\text{maks}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3103 (N-H gerilmesi), 3008 (Aromatik C-H gerilmesi), 2957-2867 (Alifatik C-H bağ gerilmesi) 1727 (C=O gerilmesi), 1632-1592 (C=C gerilmesi), 1524, 1337 (NO<sub>2</sub> gerilmesi). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 11,18 (s, 1H); 9,05 (d,  $J = 2,2$  Hz, 2H); 8,95 (d,  $J = 2,2$  Hz, 1H); 6,51 (s, 1H); 3,63 (s, 4H); 3,58 (s, 4H); 2,29 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 166,7; 163,2; 162,2; 157,2; 148,5; 128,7; 121,6; 98,4; 66,3; 44,2; 40,4; 24,1. HR-MS (m/e), [M+H]<sup>+</sup>: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> hesaplanan:389,1210; bulunan: 389,1223.

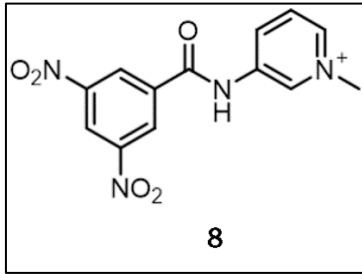
## 5.2. Katyonik Bileşiklerin Sentezi

### 5.2.1. Geleneksel sentez yöntemi

100 mL'lik reaksiyon balonunun içerisine 2 mmol sentezlenen uygun piridin türevi, 5 mmol iyodometan ve 15 mL asetonitril ilave edildi. Reaksiyon 4 saat boyunca geri soğutucu altında 82 °C'de ısıtılarak karıştırıldı. İTK sonucuna göre sonlandırılan reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Balonun içerisindeki asetonitril çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen katı etanolden kristallendirildi.

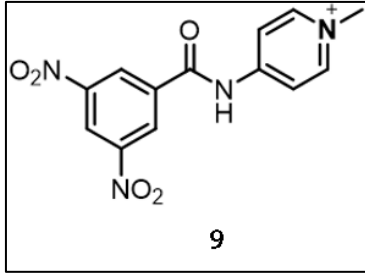
### 5.2.2. MDI sentez yöntemi

50 mL'lik kapalı mikrodalga tüpü içerisine 1 mmol sentezlenen uygun piridin türevi, 5 mmol iyodometan ve 3 mL ACN ilave edilerek tepkime MDI ile 200 W 120 °C'de 20 dakika boyunca gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına gelen karışımın üzerine 10 mL dietil eter eklendi ve süzüldü. Elde edilen katı etanolden kristallendirildi.



Şekil 5.8. 3-(3,5-dinitrobenzamido)-1-metilpiridinyum (8) molekül yapısı.

3-(3,5-dinitrobenzamido)-1-metilpiridinyum (8): Verim: A yöntemi %71, B yöntemi %86, E.N. :244,4-245,2 °C. FT-IR (ATR,  $\nu_{maks}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3332 (N-H gerilmesi), 3008 (Aromatik C-H gerilmesi), 2958-2867 (Alifatik C-H bağ gerilmesi) 1674 (C=O gerilmesi), 1624-1502 (C=C gerilmesi), 1502, 1321 (NO<sub>2</sub> gerilmesi).<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 11,72 (s, 1H); 9,46 (s, 1H); 9,17 (d,  $J = 2,0$  Hz, 2H) 9,06 (t,  $J = 2,1$  Hz, 1H); 8,82 (d,  $J = 5,9$  Hz, 1H); 8,67 (d,  $J = 8,6$  Hz, 1H), 8,18 (dd,  $J = 8,7$  ve 5,9 Hz, 1H); 4,45 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 162,2; 148,1; 141,1; 138,2; 136,7; 135,5; 135,3; 128,3; 128,1; 122,1; 48,7. HR-MS (m/e), [M+H]<sup>+</sup>: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> hesaplanan:303,0729; bulunan: 303,0720.



Şekil 5.9. 4-(3,5-dinitrobenzamido)-1-metilpiridinyum (9) molekül yapısı.

4-(3,5-dinitrobenzamido)-1-metilpiridinyum (9): Verim: A yöntemi %58, B yöntemi 72, E.N. :244,4-245,4 °C. FT-IR (ATR,  $\nu_{\text{maks}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3332 (N-H gerilmesi), 3092 (Aromatik C-H gerilmesi), 2955 (Alifatik C-H bağ gerilmesi) 1702 (C=O gerilmesi), 1635-1528 (C=C gerilmesi), 1514, 1321 ( $\text{NO}_2$  gerilmesi).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ ): 11,98 (s, 1H); 9,16 (d,  $J = 1,6$  Hz, 2H), 9,07 (t,  $J = 1,8$  Hz, 1H); 8,83 (d,  $J = 6,9$  Hz, 2H), 8,28 (d,  $J = 7,0$  Hz, 2H); 4,24 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ ): 163,4; 151,3; 148,2; 146,3; 135,7; 128,5; 122,3; 115,8; 46,6. HR-MS (m/e),  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_6$  hesaplanan:303,0724; bulunan: 303,0723.

## 6. BİLEŞİKLERİN SENTEZİ ÜZERİNE ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Tez kapsamında gerçekleştirilen amit sentez reaksiyonları ve katyonik bileşiklerin sentezleri hem geleneksel sentez yöntemiyle hem de MDI sentez yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen hedef bileşiklerin yapı karakterizasyonları FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve HR-MS yöntemleri kullanılarak yapılmıştır (Ek-1 ve Ek-2). Sentezlenen nötr ve katyonik bileşiklerin geleneksel ve MDI sentez yöntemleri kullanılarak yapılan sentezlerin verimleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Amit sentez reaksiyonlarının verimlerini arttırmak amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda amin türevlerinin reaksiyon ortamına 3,5-dinitrobenzoil klorür’e göre 1:1,2 oranında olacak şekilde yapılması reaksiyonun veriminin %10 civarında arttırdığı görülmüştür. Sübstitüent gruplarının sentez verimlerine veya zamanına bir etkisi görülmemiştir.

Çizelge 6.1. Sentezlenen hedef bileşiklerin geleneksel ve MDI sentez yöntemleri ile elde edilen verimleri.

Bileşik	Geleneksel Sentez yöntemi verimi (%)	MDI Sentez Yöntemi Verimi (%)
1	67	59
2	85	48
3	59	36
4	66	53
5	59	51
6	59	60
7	49	51
8	71	86
9	58	72

Geleneksel sentez yönteminde reaksiyon süresi 12 saat iken MDI sentez yöntemiyle bu süre 20 dakika gibi çok kısa bir sürede gerçekleşmiştir. Amit reaksiyonların sentezinin tersine metilleme reaksiyon (8 ve 9) verimlerinde dikkate değer bir artış (~%16) görülmüştür. Ayrıca metilleme reaksiyonlarında MDI sentez yöntemiyle reaksiyon süresi belirgin şekilde kısalmıştır. Hedef bileşiklerin (1-9) geleneksel ve MDI yöntemi ile yapılan sentezlerinin sonuçlarına göre piridin ve pirimidin içeren 1-5 kodlu bileşiklerin verimlerinde düşme olurken piperazin (6), morfolinopirimidin (7) ve katyonik türevlerin (8-9) verimlerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Ayrıca, tepkime süreleri MDI yöntemi ile 20 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştirilmiştir.

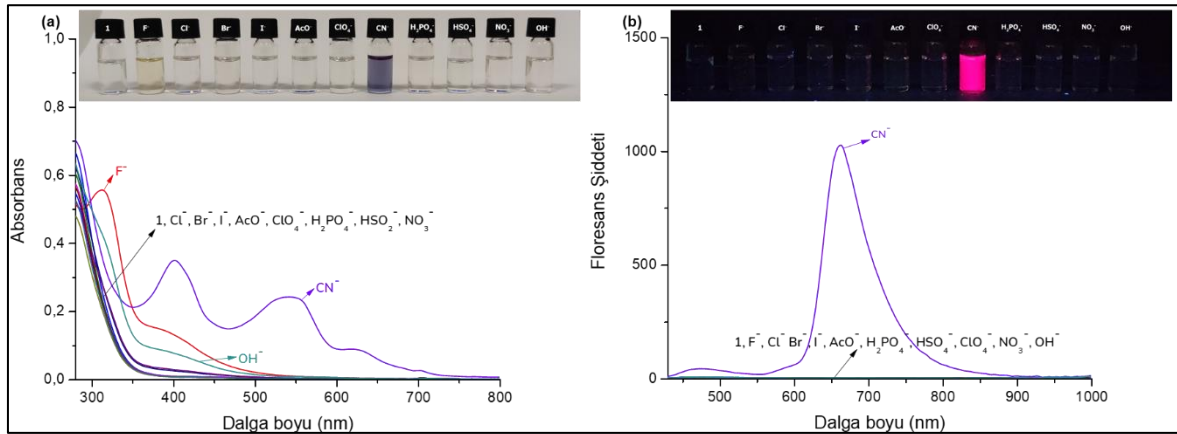


## 7. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 7.1. Bileşiklerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

#### 7.1.1. Anyon duyarlılık çalışmaları

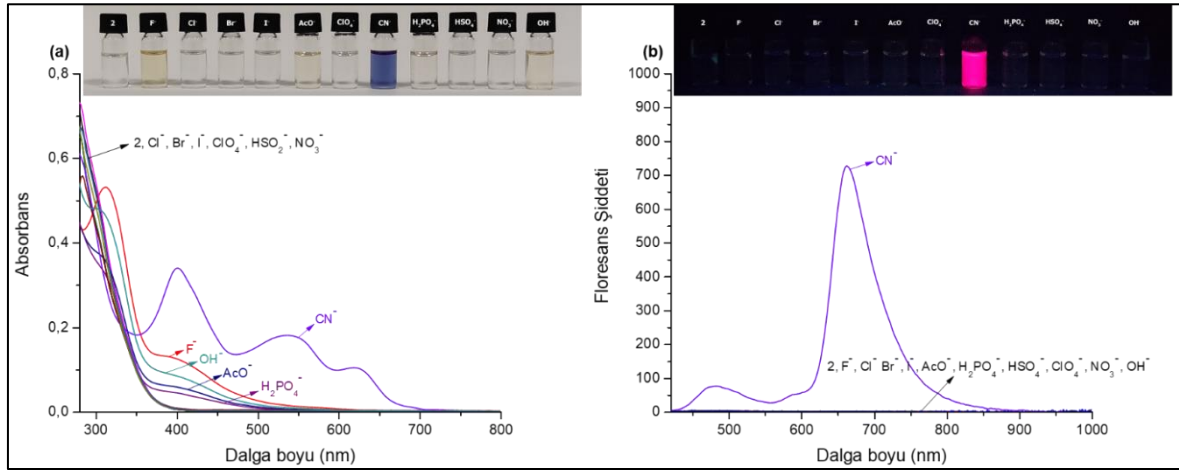
Tez kapsamında sentezlenen hedef bileşiklerin anyon etkileşim çalışmalarında hem absorpsiyon hem de emisyon spektrumları 40  $\mu\text{M}$  DMSO çözeltisi içerisinde çalışılmıştır. Bu doğrultuda bileşiklerin DMSO içerisinde 1 mM stok çözeltileri taze hazırlanarak kullanılmıştır. Benzer şekilde etkileşim çalışmalarında kullanılan anyonlar 10 mM tetrabutilamonyum (TBAX;  $X^-$ :  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) tuzlarının taze olarak DMSO içerisinde hazırlanmıştır.



Şekil 7.1. 1 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabutilamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 1 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri

1 kodlu bileşiği için DMSO içerisinde TBA tuzları ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.1). 1 kodlu bileşik için yapılan etkileşim çalışmalarının absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 20 eşdeğer mol tetrabutilamonyum florür (TBAF) anyonu eklenmesi ile 312 nm'de baskın ve 390 nm'de zayıf bir bant olduğu görülmüştür. 1 kodlu bileşik tetrabutilamonyum hidroksit (TBAOH) anyonuyla etkileştirilmesi ile 390 nm'de zayıf bir bant olduğu görülmüştür. Bileşik tetrabutilamonyum siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde absorpsiyon spektrumunda 404 nm, 556 nm ve 630 nm'de üç yeni bant olduğu görülmüştür.

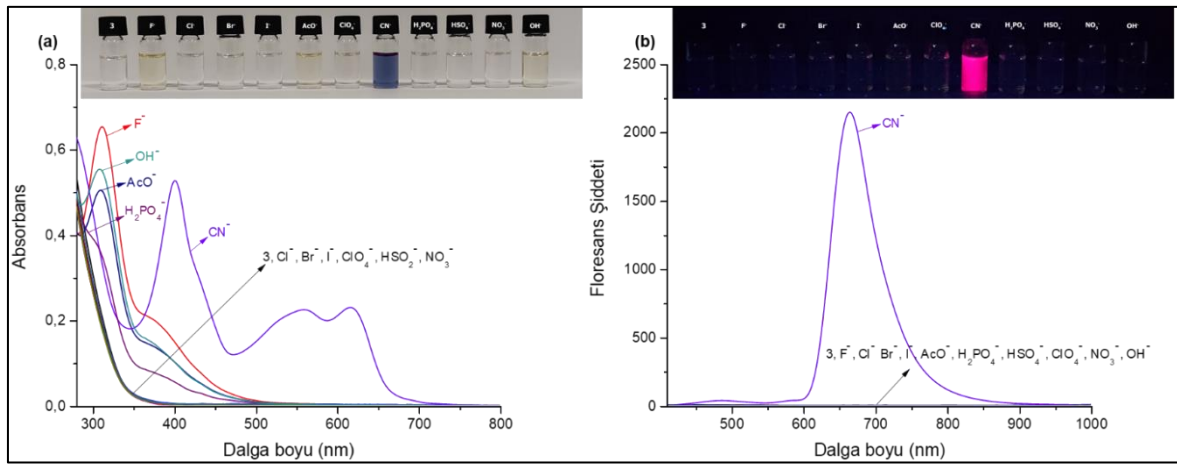
Bileşik 20 eşdeğer mol siyanür anyonu ile etkileştirilmesinin sonucunda emisyon spektrumunda 663 nm’de şiddetli bir emisyon bantı olduğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak absorpsiyon spektrumunda  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $AcO^-$  ve  $H_2PO_4^-$  anyonları ile etkileşim gösteren 1 kodlu bileşiğin emisyon spektrumunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, bileşiğin gün ışığı altında renksiz bir görünümü varken,  $F^-$  ve  $OH^-$  anyonlarıyla etkileştirilmesinin sonucunda açık sarı renk gözlenmiş ve siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde belirgin mavi renkli çözelti gözlenmiştir. Bileşik UV ışığı ( $\lambda_{ex}$ . 365 nm) altında herhangi bir floresans yapmazken, sadece siyanür anyonuyla etkileştirilmesinin ardından pembe floresans ışımaya yaptığı gözlemlenmiştir. Bu değişimlere ait fotoğraflar Şekil 7.1’te verilmiştir.



Şekil 7.2. 2 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu M$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu M$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 2 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{ex}$ . 365 nm) altında oluşan renk değişimleri

2 kodlu bileşiği için DMSO içerisinde TBAX ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.2). 2 kodlu bileşik için yapılan etkileşim çalışmalarının absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 20 eşdeğer mol tetrabütülamonyum florür (TBAF) anyonu eklenmesi ile 304 nm’de baskın ve 396 nm’de zayıf bir bant olduğu tespit edilmiştir. 2 kodlu bileşik  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $OH^-$  anyonlarıyla etkileştirilmesi ile 396 nm’de zayıf bir bant olduğu tespit edilmiştir. Bileşik tetrabütülamonyum siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde absorpsiyon spektrumunda 404 nm, 532 nm ve 624 nm’de üç yeni bant olduğu görülmüştür. Bileşik 20 eşdeğer mol siyanür anyonu ile etkileştirilmesinin sonucunda emisyon spektrumunda 663 nm’de şiddetli bir emisyon bantının olduğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak absorpsiyon

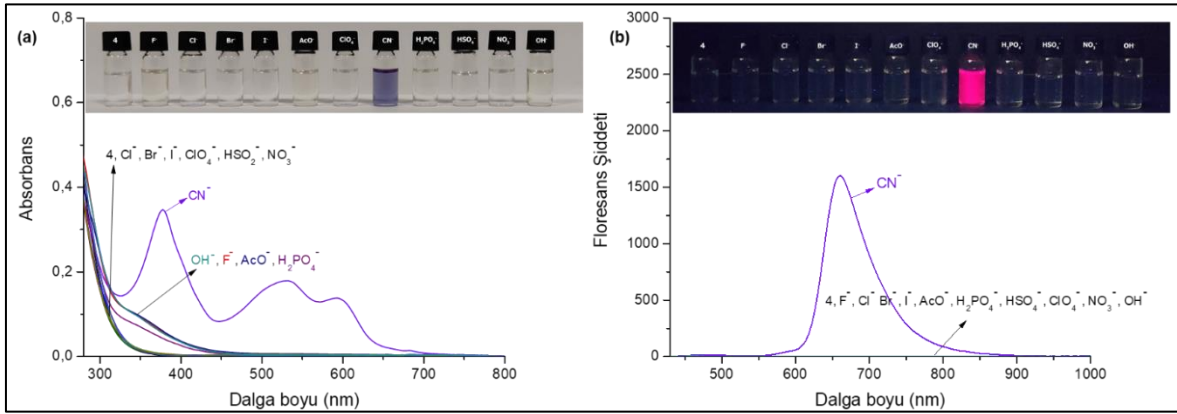
spektrumunda  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $AcO^-$  ve  $H_2PO_4^-$  anyonları ile etkileşim gösteren **2** kodlu bileşiğin emisyon spektrumunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, bileşiğin gün ışığı altında renksiz bir görünümü varken,  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $AcO^-$  ve  $H_2PO_4^-$  anyonlarıyla ile etkileştirilmesinin sonucunda açık sarı renk gözlenmiş ve siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde belirgin mavi renkli çözelti gözlenmiştir. Bileşik UV ışığı ( $\lambda_{ex}$ . 365 nm) altında herhangi bir floresans yapmazken, sadece siyanür anyonuyla etkileştirilmesinin ardından şiddetli pembe floresans yaptığı gözlemlenmiştir. Bu değişimlere ait fotoğraflar Şekil 7.2’te verilmiştir.



Şekil 7.3. 3 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabutilamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu M$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu M$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 3 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{ex}$ . 365 nm) altında oluşan renk değişimleri

3 kodlu bileşiği için DMSO içerisinde TBAX ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.3). 3 kodlu bileşik için yapılan etkileşim çalışmalarının absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 20 eşdeğer mol tetrabutilamonyum florür (TBAF) anyonu eklenmesi ile 310 nm’de baskın ve 381 nm’de zayıf bir bant oluştuğu tespit edilmiştir. 3 kodlu bileşik  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $OH^-$  anyonlarıyla etkileştirilmesi ile 308 nm’de baskın bir bant ve 380 nm’de zayıf bir bant oluştuğu tespit edilmiştir. Bileşik tetrabutilamonyum siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde absorpsiyon spektrumunda 378 nm, 532 nm ve 594 nm’de üç yeni bant oluştuğu görülmüştür. Bileşik 20 eşdeğer mol siyanür anyonu ile etkileştirilmesinin sonucunda emisyon spektrumunda 682 nm’de şiddetli bir emisyon bantı oluştuğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak absorpsiyon spektrumunda  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $AcO^-$  ve  $H_2PO_4^-$  anyonları ile etkileşim gösteren 3 kodlu bileşiğin emisyon spektrumunda herhangi bir değişim

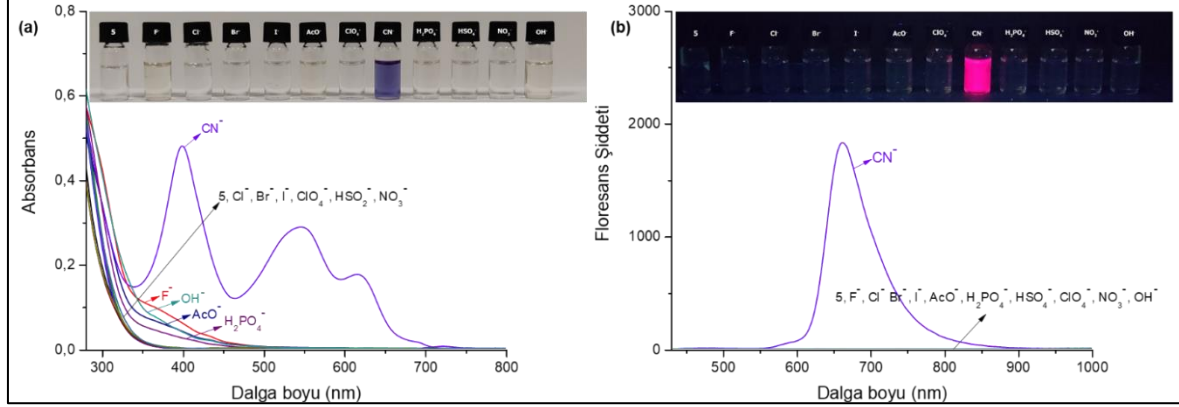
gözlenmemiştir. Ayrıca, bileşiğin gün ışığı altında renksiz bir görünümü varken,  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $AcO^-$  ve  $H_2PO_4^-$  anyonlarıyla ile etkileştirilmesinin sonucunda açık sarı renk gözlenmiş ve siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde belirgin mavi renkli çözelti gözlenmiştir. Bileşik UV ışığı ( $\lambda_{ex}$ . 365 nm) altında herhangi bir floresans yapmazken, sadece siyanür anyonuyla etkileştirilmesinin ardından şiddetli pembe floresans yaptığı gözlemlenmiştir. Bu değişimlere ait fotoğraflar Şekil 7.3'te verilmiştir.



Şekil 7.4. 4 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabutilamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu M$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu M$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 4 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{ex}$ . 365 nm) altında oluşan renk değişimleri

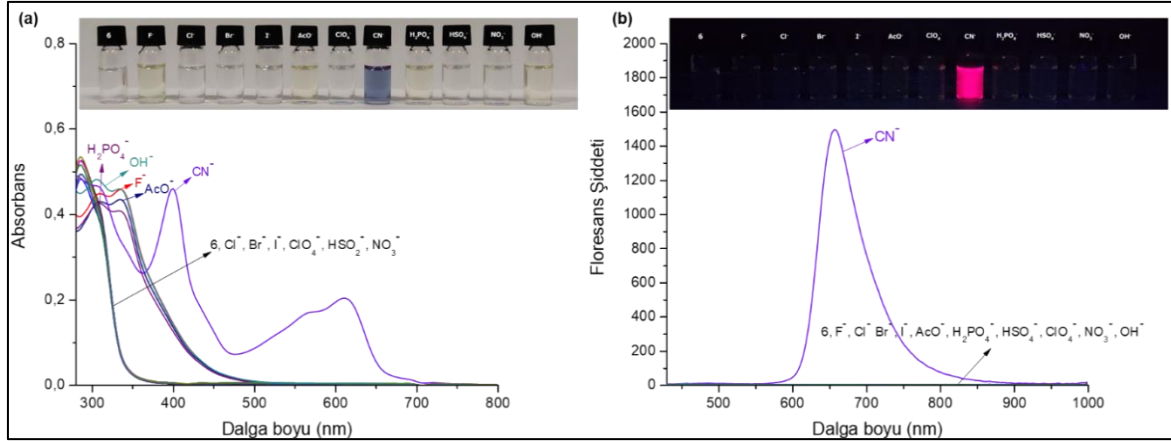
4 kodlu bileşiği için DMSO içerisinde TBAX ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.4). 4 kodlu bileşik için yapılan etkileşim çalışmalarının absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 20 eşdeğer mol  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $OH^-$  anyonlarının eklenmesi ile 374 nm'de zayıf bir bant olduğu tespit edilmiştir. Bileşik tetrabutilamonyum siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde absorpsiyon spektrumunda 398 nm, 552 nm ve 614 nm'de üç yeni bant olduğu görülmüştür. Bileşik 20 eşdeğer mol siyanür anyonu ile etkileştirilmesinin sonucunda emisyon spektrumunda 660 nm'de şiddetli bir emisyon bantı olduğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak absorpsiyon spektrumunda  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $AcO^-$  ve  $H_2PO_4^-$  anyonları ile etkileşim gösteren 4 kodlu bileşiğin emisyon spektrumunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, bileşiğin gün ışığı altında renksiz bir görünümü varken,  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $AcO^-$  ve  $H_2PO_4^-$  anyonlarıyla ile etkileştirilmesinin sonucunda açık sarı renk gözlenmiş ve siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde belirgin mavi renkli çözelti gözlenmiştir. Bileşik UV ışığı ( $\lambda_{ex}$ . 365 nm) altında herhangi bir floresans yapmazken, sadece siyanür anyonuyla

etkileştirilmesinin ardından şiddetli pembe floresans yaptığı gözlemlenmiştir. Bu değişimlere ait fotoğraflar Şekil 7.4'te verilmiştir.



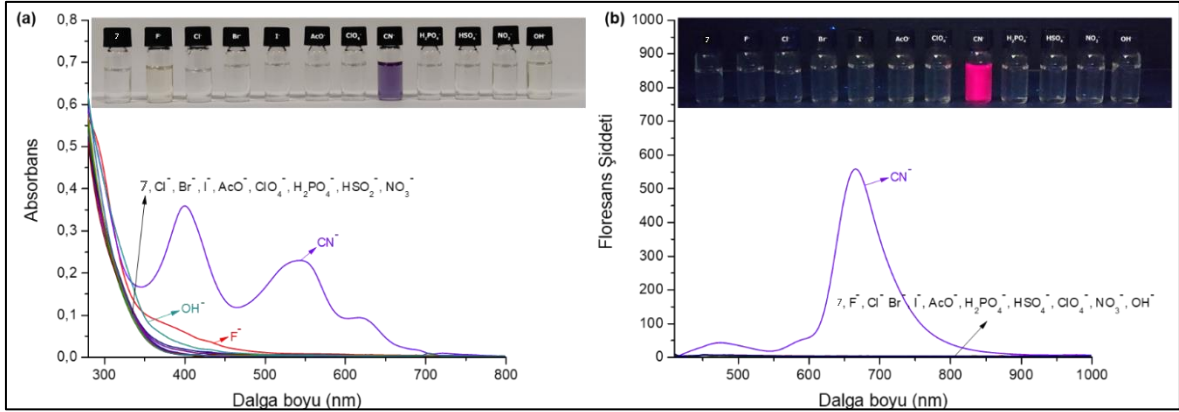
Şekil 7.5. 5 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabutylamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 5 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri

5 kodlu bileşiği için DMSO içerisinde TBAX ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.5). 5 kodlu bileşik için yapılan etkileşim çalışmalarının absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 20 eşdeğer mol  $\text{F}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ve  $\text{OH}^-$  anyonlarının eklenmesi ile 368 nm'de zayıf bir bant oluştuğu tespit edilmiştir. Bileşik tetrabutylamonyum siyanür (TBACN) anyonu ile etkileştirildiğinde absorpsiyon spektrumunda 398 nm, 544 nm ve 618 nm'de üç yeni bant oluştuğu görülmüştür. Bileşik 20 eşdeğer mol siyanür anyonu ile etkileştirilmesinin sonucunda emisyon spektrumunda 663 nm'de şiddetli bir emisyon bantı oluştuğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak absorpsiyon spektrumunda  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{AcO}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonları ile etkileşim gösteren 5 kodlu bileşiğin emisyon spektrumunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, bileşiğin gün ışığı altında renksiz bir görünümü varken,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{AcO}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonlarıyla etkileştirilmesinin sonucunda açık sarı renk gözlenmiş ve siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde belirgin mor renkli çözelti gözlenmiştir. Bileşik UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında herhangi bir floresans yapmazken, sadece siyanür anyonuyla etkileştirilmesinin ardından şiddetli pembe floresans yaptığı gözlemlenmiştir. Bu değişimlere ait fotoğraflar Şekil 7.5'te verilmiştir.



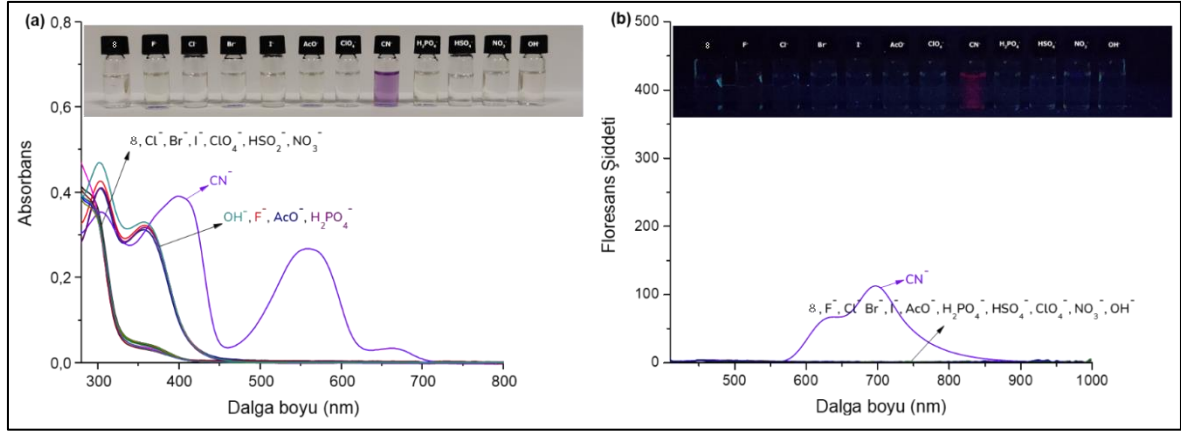
Şekil 7.6. 6 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 6 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex}}$ , 365 nm) altında oluşan renk değişimleri

6 kodlu bileşiği için DMSO içerisinde TBAX ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.6). 6 kodlu bileşik için yapılan etkileşim çalışmalarının absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 20 eşdeğer mol  $\text{F}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ve  $\text{OH}^-$  anyonların eklenmesi ile 312 nm'de baskın ve 332 nm'de yeni bir bant oluştuğu tespit edilmiştir. Bileşik tetrabütülamonyum siyanür (TBACN) anyonu ile etkileştirildiğinde absorpsiyon spektrumunda 398 nm, 566 nm ve 606 nm'de üç yeni bant oluştuğu görülmüştür. Bileşik 20 eşdeğer mol siyanür anyonu ile etkileştirilmesinin sonucunda emisyon spektrumunda 657 nm'de şiddetli bir emisyon bantı oluştuğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak absorpsiyon spektrumunda  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{AcO}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonları ile etkileşim gösteren 6 kodlu bileşiğin emisyon spektrumunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, bileşiğin gün ışığı altında renksiz bir görünümü varken,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{AcO}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonlarıyla ile etkileştirilmesinin sonucunda açık sarı renk gözlenmiş ve siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde açık mavi renkli çözelti gözlenmiştir. Bileşik UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex}}$ , 365 nm) altında herhangi bir floresans yapmazken, sadece siyanür anyonuyla etkileştirilmesinin ardından şiddetli pembe floresans yaptığı gözlemlenmiştir. Bu değişimlere ait fotoğraflar Şekil 7.6'te verilmiştir.



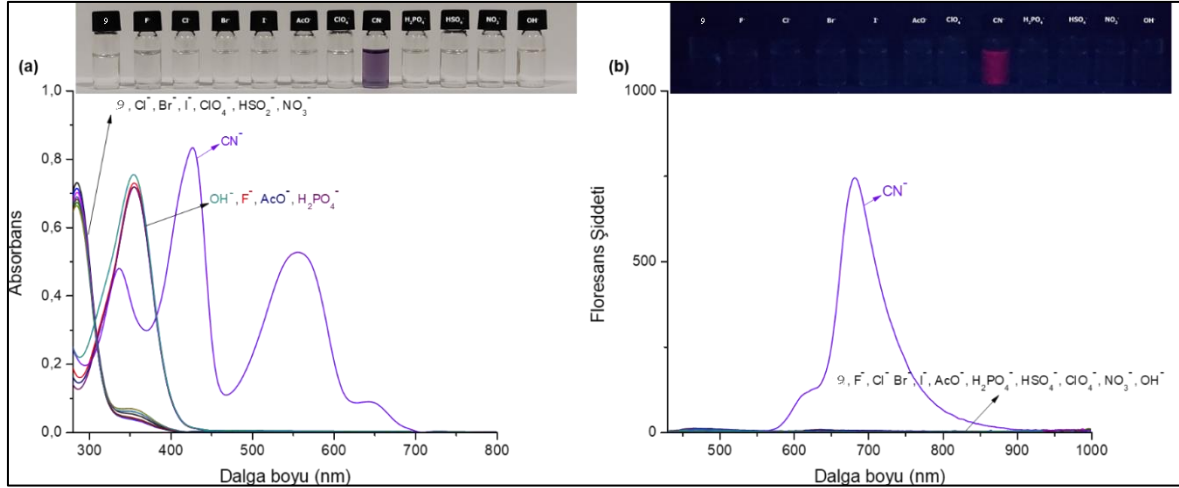
Şekil 7.7. 7 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 7 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri

7 kodlu bileşiği için DMSO içerisinde TBAX ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.7). 7 kodlu bileşik için yapılan etkileşim çalışmalarının absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 20 eşdeğer mol tetrabütülamonyum florür (TBAF) ve tetrabütülamonyum hidroksit (TBAOH) anyonlarının eklenmesi ile 380 nm’de zayıf bir bant olduğu tespit edilmiştir. Bileşik tetrabütülamonyum siyanür (TBACN) anyonu ile etkileştirildiğinde absorpsiyon spektrumunda 402 nm, 538 nm ve 626 nm’de üç yeni bant olduğu görülmüştür. Bileşik 20 eşdeğer mol siyanür anyonu ile etkileştirilmesinin sonucunda emisyon spektrumunda 538 nm’de zayıf 669 nm’de şiddetli bir emisyon bantlarının olduğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak absorpsiyon spektrumunda  $\text{F}^-$  ve  $\text{OH}^-$  anyonları ile etkileşim gösteren 7 kodlu bileşiğin emisyon spektrumunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, bileşiğin gün ışığı altında renksiz bir görünümü varken,  $\text{F}^-$  ve  $\text{OH}^-$  anyonlarıyla etkileştirilmesinin sonucunda açık sarı renk gözlenmiş ve siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde belirgin mor renkli çözelti gözlenmiştir. Bileşik UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında herhangi bir floresans yapmazken, sadece siyanür anyonuyla etkileştirilmesinin ardından şiddetli pembe floresans yaptığı gözlemlenmiştir. Bu değişimlere ait fotoğraflar Şekil 7.7’te verilmiştir.



Şekil 7.8. 8 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 8 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri

8 kodlu bileşiği için DMSO içerisinde TBAX ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.8). 8 kodlu bileşik için yapılan etkileşim çalışmalarının absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 20 eşdeğer mol  $\text{F}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ve  $\text{OH}^-$  anyonlarının eklenmesi ile 304 nm ve 356 nm'de yeni bantların oluştuğu tespit edilmiştir. Bileşik tetrabütülamonyum siyanür (TBACN) anyonu ile etkileştirildiğinde absorpsiyon spektrumunda 398 nm, 556 nm ve 668 nm'de üç yeni bant oluştuğu görülmüştür. Bileşik 20 eşdeğer mol siyanür anyonu ile etkileştirilmesinin sonucunda emisyon spektrumunda 633 nm ve 697 nm'de yeni emisyon bantlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak absorpsiyon spektrumunda  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{AcO}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonları ile etkileşim gösteren 8 kodlu bileşiğin emisyon spektrumunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, bileşiğin gün ışığı altında renksiz bir görünümü varken,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{AcO}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonlarıyla etkileştirilmesinin sonucunda açık sarı renk gözlenmiş ve siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde açık mor renkli çözelti gözlenmiştir. Bileşik UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında herhangi bir floresans yapmazken, sadece siyanür anyonuyla etkileştirilmesinin ardından zayıf pembe floresans yaptığı gözlemlenmiştir. Bu değişimlere ait fotoğraflar Şekil 7.8'te verilmiştir.



Şekil 7.9. 9 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsünde tetrabütülamonyum tuzları (TBAX) (20 eşdeğer mol) ile etkileşimi sonucu (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları. Fotoğraflar: 9 kodlu bileşiğe ait ( $c = 100 \text{ mM}$ ) DMSO çözücüsünde 20 eşdeğer mol anyon ilavesi ile gün ışığı ve UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında oluşan renk değişimleri

9 kodlu bileşiği için DMSO içerisinde TBAX ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.9). 9 kodlu bileşik için yapılan etkileşim çalışmalarının absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 20 eşdeğer mol F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> anyonlarının eklenmesi ile 354 nm'de baskın yeni bir bant oluştuğu tespit edilmiştir. Bileşik tetrabütülamonyum siyanür (TBACN) anyonu ile etkileştirildiğinde absorpsiyon spektrumunda 426 nm, 554 nm ve 648 nm'de üç yeni bant oluştuğu görülmüştür. Bileşik 20 eşdeğer mol siyanür anyonu ile etkileştirilmesinin sonucunda emisyon spektrumunda 682 nm'de şiddetli bir emisyon bantı oluştuğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak absorpsiyon spektrumunda F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup> ve H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> anyonları ile etkileşim gösteren 9 kodlu bileşiğin emisyon spektrumunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, bileşiğin gün ışığı altında renksiz bir görünümü varken, F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup> ve H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> anyonlarıyla etkileştirilmesinin sonucunda açık sarı renk gözlenmiş ve siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde belirgin mor renkli çözelti gözlenmiştir. Bileşik UV ışığı ( $\lambda_{\text{ex.}} 365 \text{ nm}$ ) altında herhangi bir floresans yapmazken, sadece siyanür anyonuyla etkileştirilmesinin ardından zayıf pembe floresans yaptığı gözlemlenmiştir. Bu değişimlere ait fotoğraflar Şekil 7.9'te verilmiştir.

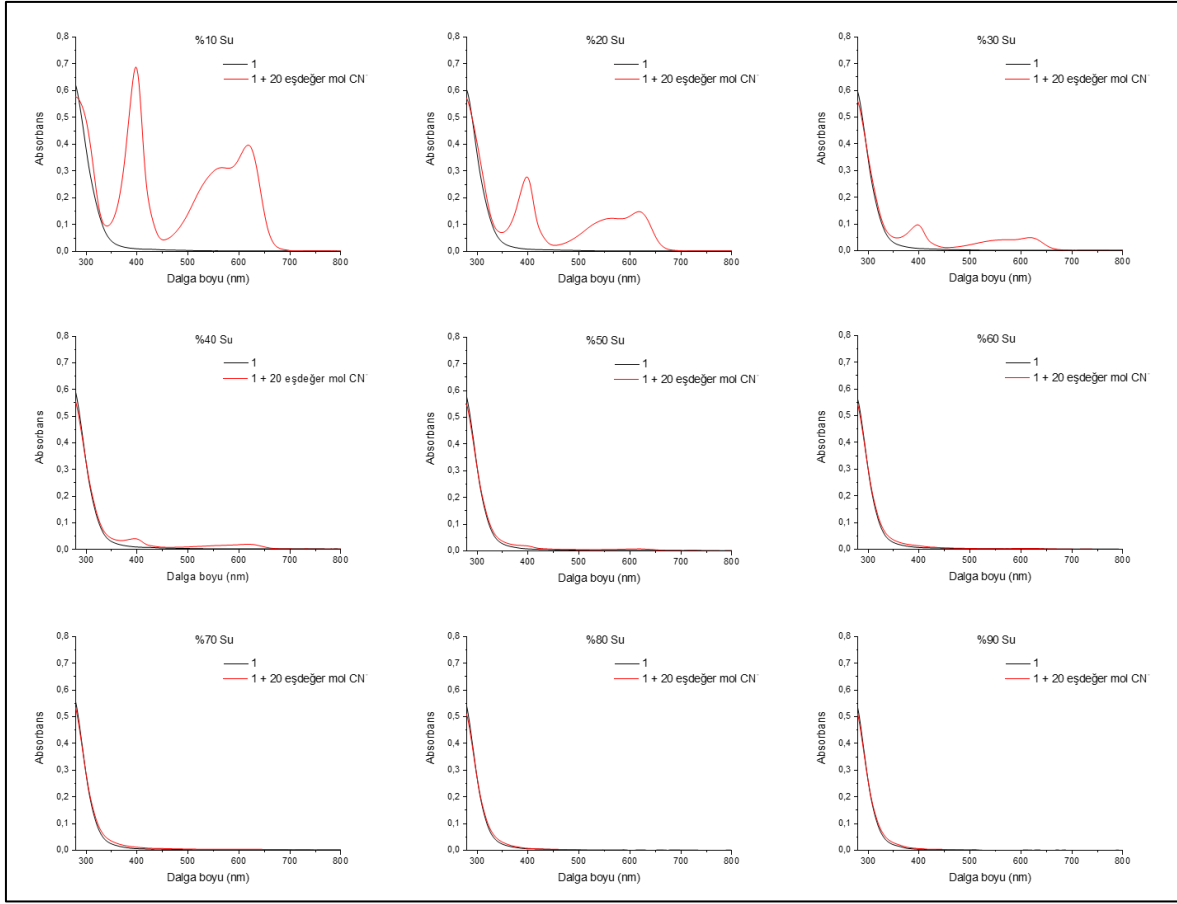
#### DMSO içerisinde yapılan anyon duyarlılık çalışmalarının genel yorumu

Tez kapsamında sentezlenen hedef bileşiklerin DMSO çözücüsü içerisinde yapılan anyon etkileşim çalışmaları sonucunda F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> anyonlarının ilavesi sonucunda

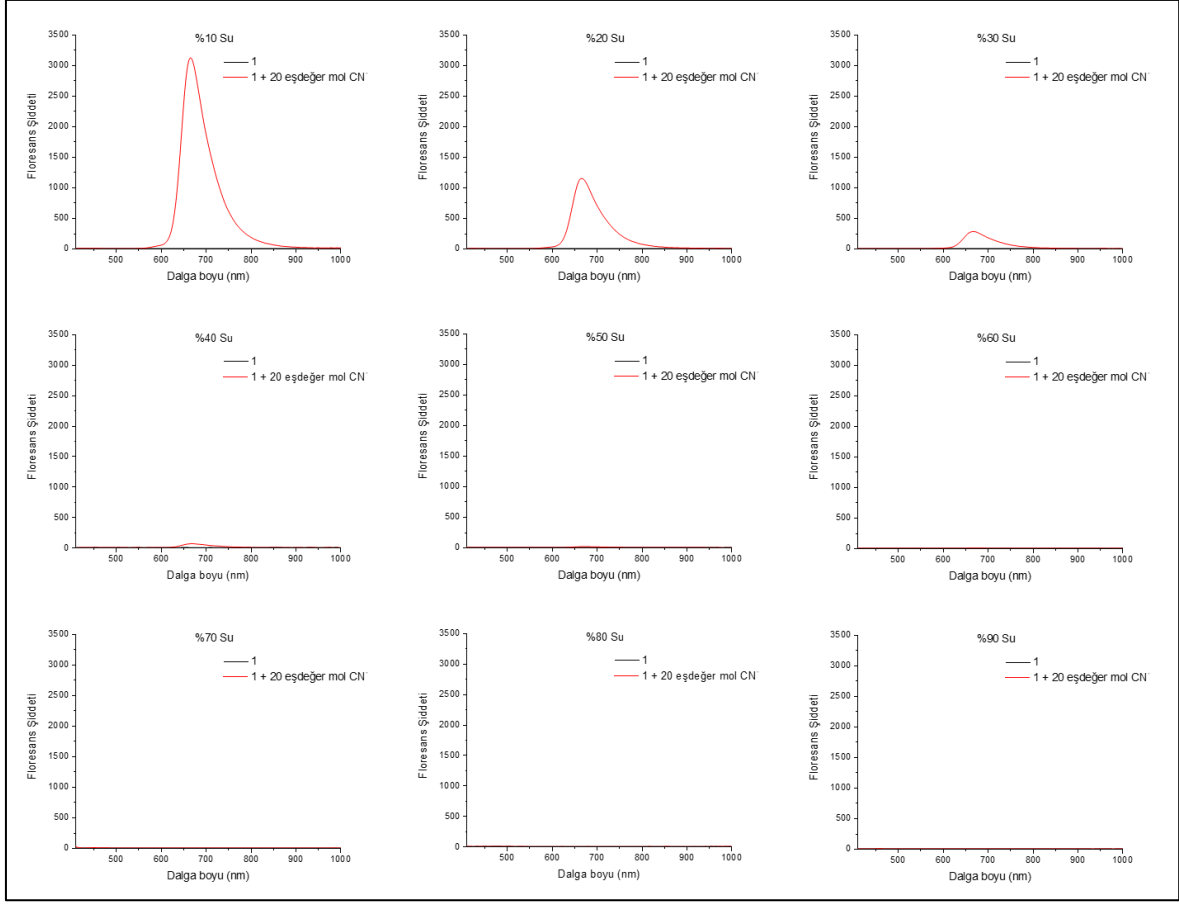
absorpsiyon spektrumunda batokromik bölgede yeni bir bant oluştuğu veya bandın genişlemesi gibi değişimler gözlenirken, bileşiklerin siyanür anyonu ile etkileştirilmesinin sonucunda batokromik bölgede farklı üç yeni absorpsiyon bantları gözlemlenmiştir. Titrasyonların floresans spektrumlarına bakıldığında ise absorpsiyon spektrumlarından farklı olarak sadece siyanür anyonu ile yapılan etkileşimler sonucunda yakın IR bölgesinde şiddetli yeni bir emisyon bantı gözlemlenmiştir. Anyon uygulama çalışmalarında anyonun gün ışığı ve UV ışık kaynağı altında belirgin bir şekilde tespit edilmesi hızlı tespit yapılması için önemli bir parametredir. Bu sebeple, çekilen fotoğraflar incelendiğinde, gün ışığı altında renksiz olan kemosensörün siyanür anyonu ile etkileştirilmesi ile mavi veya mor renkli çözeltiler elde edildiği gözlemlenmiştir. Aynı şekilde floresans özelliği göstermeyen kemosensörlerin, UV ışığı altında siyanür anyonu ile etkileşimi sonrasında şiddetli pembe floresans ışımaya yaptığı gözlemlenmiştir. Bileşiklerin bu özelliklerinden dolayı siyanür anyonunun tespitinde seçici bir kemosensör olabileceği düşünülmektedir. Uygulamaya yönelik çalışmaların belirlenmesi için bileşiklerin sulu ortamda anyonlara karşı duyarlılık çalışmaları da yapılmıştır ve sonuçları bir sonraki bölümde incelenmiştir.

### **7.1.2. DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde anyon titrasyon çalışmaları**

Anyonların gerçek numunelerde belirlenebilmesi için kemosensörün su içerisinde veya su içeren ikili çözücü karışımlarında anyonları tespit edebilmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla kemosensörlerin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü oranlarında siyanür anyonuyla etkileşim çalışması gerçekleştirildi. Bu çalışmada DMSO çözücüsü bileşiğin çözünmesini sağlamak amacıyla yardımcı çözücü olarak kullanıldı. Yapılan bu çalışmalar sonucunda en uygun DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çifti belirlenerek siyanür titrasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bileşikler için ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) en uygun DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü oranını bulmak amacıyla belirli oranlarda çözücü karışımlarına 20 eşdeğer mol tetrabutilamonyum siyanür eklenerek hem absorpsiyon hem de emisyon spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlardan uygulama için en uygun olacak DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü oranı belirlendi. Şekil 7.10 ve Şekilde 7.11'den görüldüğü üzere 1 kodlu kemosensör için en uygun DMSO:H<sub>2</sub>O oranı 7:3 (v/v) olarak belirlendi. Bu işlemler diğer kemosensörler için tekrar edildi (Ek-3).

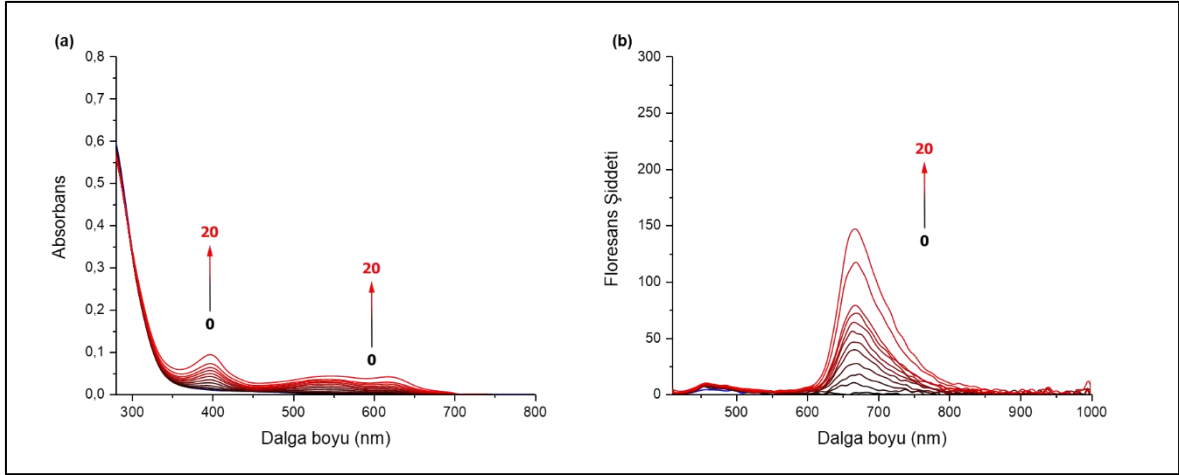


Şekil 7.10. 1 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftlerinde tetrabutülamonyum siyanür ile gerçekleştirilen etkileşimlerin absorpsiyon spektrumları



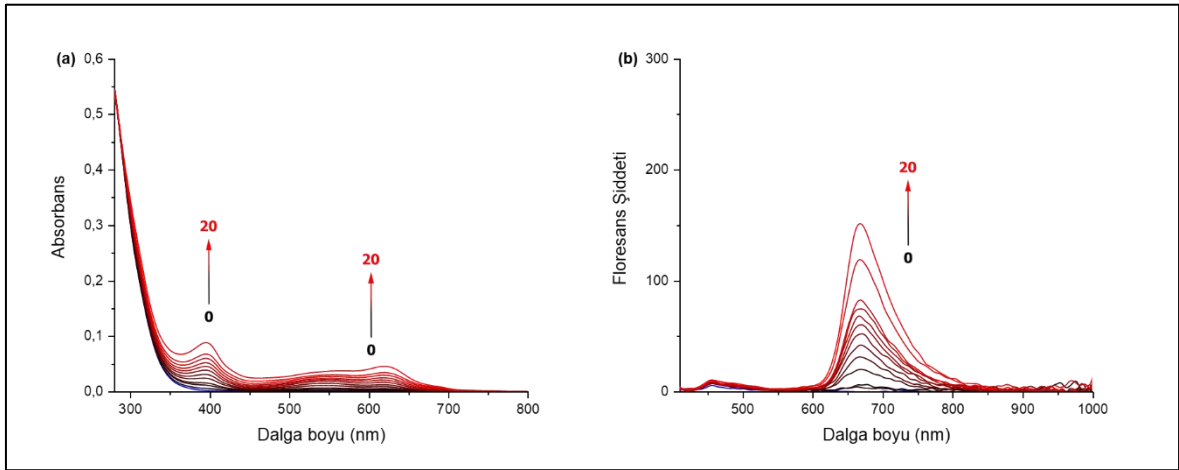
Şekil 7.11. 1 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftlerinde tetrabutilamonyum siyanür ile gerçekleştirilen etkileşimlerin floresans spektrumları

Bileşikler için seçilen uygun DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü oranlarında, DMSO ortamında etkileşim gösteren CN<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> anyonlarının eklenmesi ile uygulama çalışmaları gerçekleştirildi (Ek-3). Bu sonuçlar incelendiğinde bileşiklerin sulu ortamda sadece siyanür anyonu ile etkileştiklerini göstermiştir. Bu amaç doğrultusunda yapılan titrasyon çalışmalarına ait absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 7.12 – 7.20’de görülmektedir.



Şekil 7.12. 1 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (7:3, v/v) ikili çözücü içerisinde CN<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları

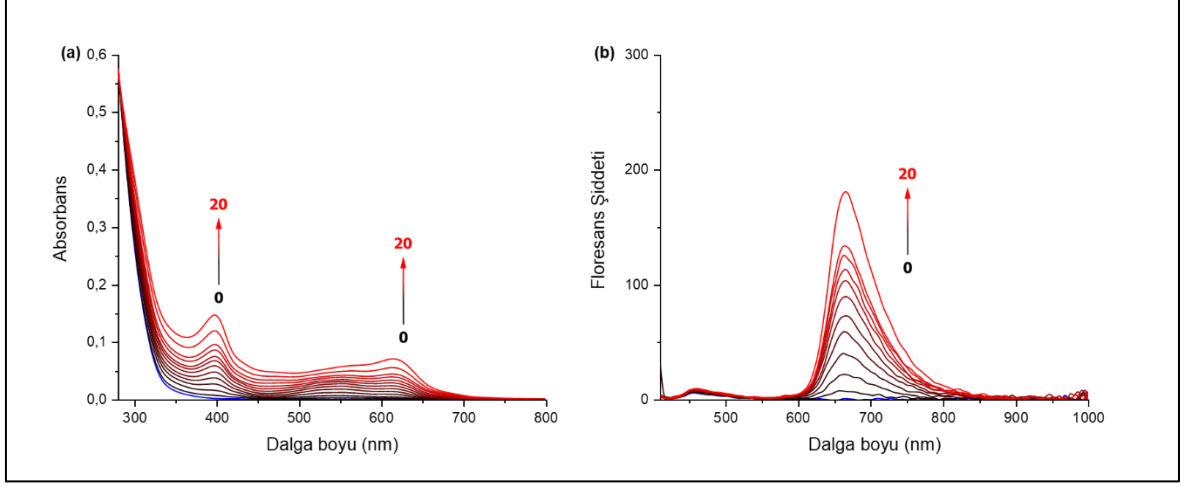
1 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (7:3, v/v) çözücü çiftinde tetrabutilamonyum siyanür anyonu ile gerçekleştirilen titrasyon sonucunda absorpsiyon spektrumun 400 nm, 548 nm ve 620 nm'de üç yeni bant gözlemlendi. 1 kodlu bileşiğe 20 eşdeğer mol siyanür anyonu eklemesinin sonucunda emisyon spektrumun 666 nm'de baskın bir bant oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 7.12).



Şekil 7.13. 2 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (7:3, v/v) ikili çözücü içerisinde CN<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları

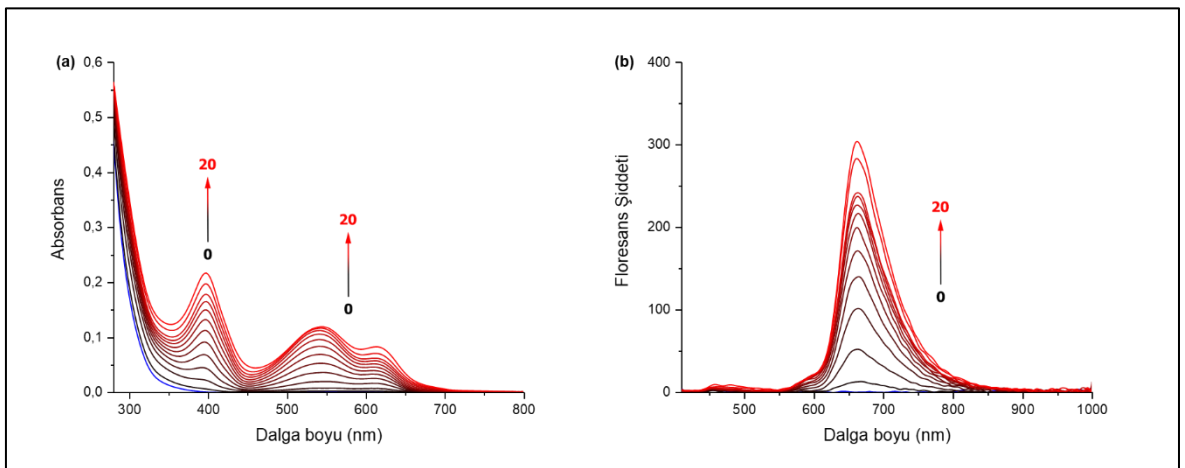
2 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (7:3, v/v) çözücü çiftinde tetrabutilamonyum siyanür anyonu ile gerçekleştirilen titrasyon sonucunda absorpsiyon spektrumun 398 nm, 550 nm ve 620 nm'de üç yeni bant gözlemlendi. 2 kodlu bileşiğe 20 eşdeğer mol siyanür anyonu

eklemesinin sonucunda emisyon spektrumunun 669 nm’de baskın bir bant oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 7.13).



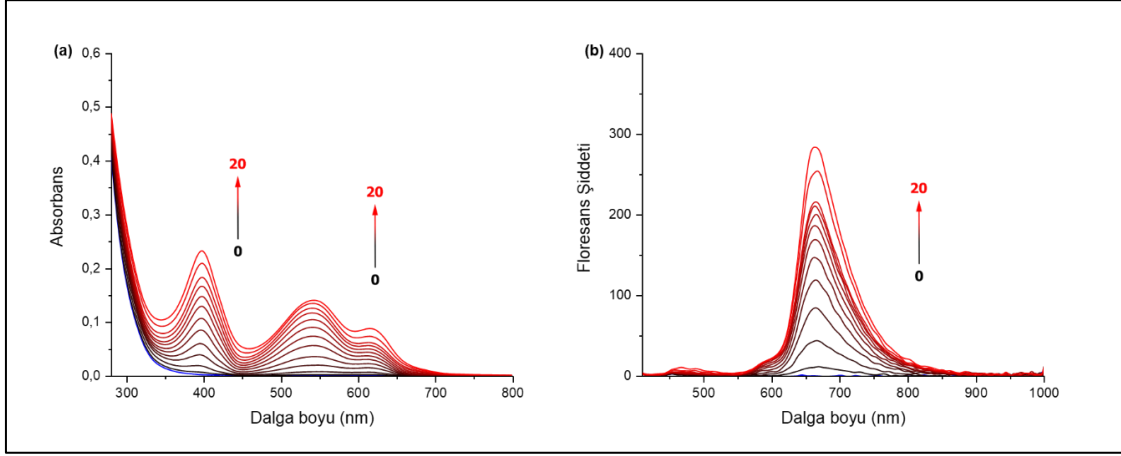
Şekil 7.14. 3 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (7:3, v/v) ikili çözücü içerisinde CN<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları

3 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (7:3, v/v) çözücü çiftinde tetrabutylamonyum siyanür anyonu ile gerçekleştirilen titrasyon sonucunda absorpsiyon spektrumunun 400 nm, 552 nm ve 616 nm’de üç yeni bant gözlemlendi. 3 kodlu bileşiğe 20 eşdeğer mol siyanür anyonu eklemesinin sonucunda emisyon spektrumunun 666 nm’de baskın bir bant oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 7.14).



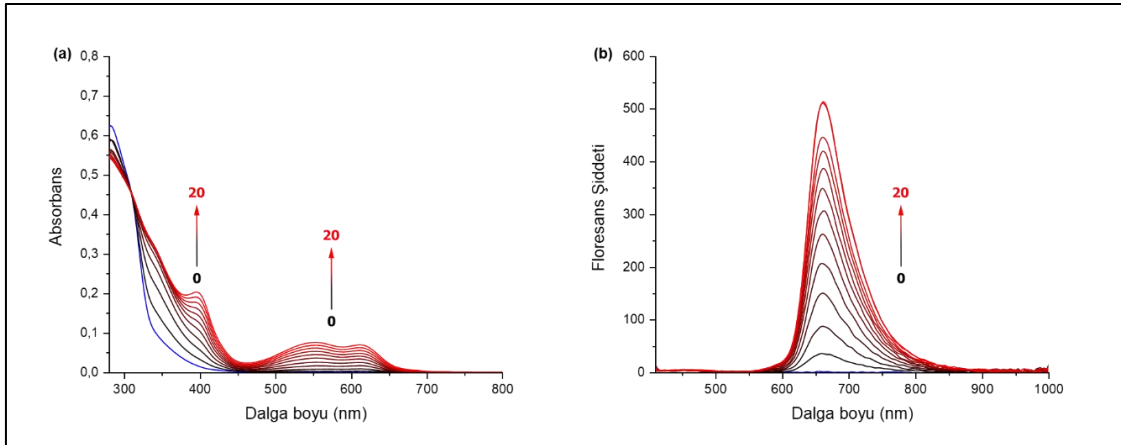
Şekil 7.15. 4 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde CN<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları

4 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) çözücü çiftinde tetrabütülamonyum siyanür anyonu ile gerçekleştirilen titrasyon sonucunda absorpsiyon spektrumun 398 nm, 544 nm ve 616 nm'de üç yeni bant gözlemlendi. 4 kodlu bileşiğe 20 eşdeğer mol siyanür anyonu eklemesinin sonucunda emisyon spektrumun 663 nm'de baskın bir bant oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 7.15).



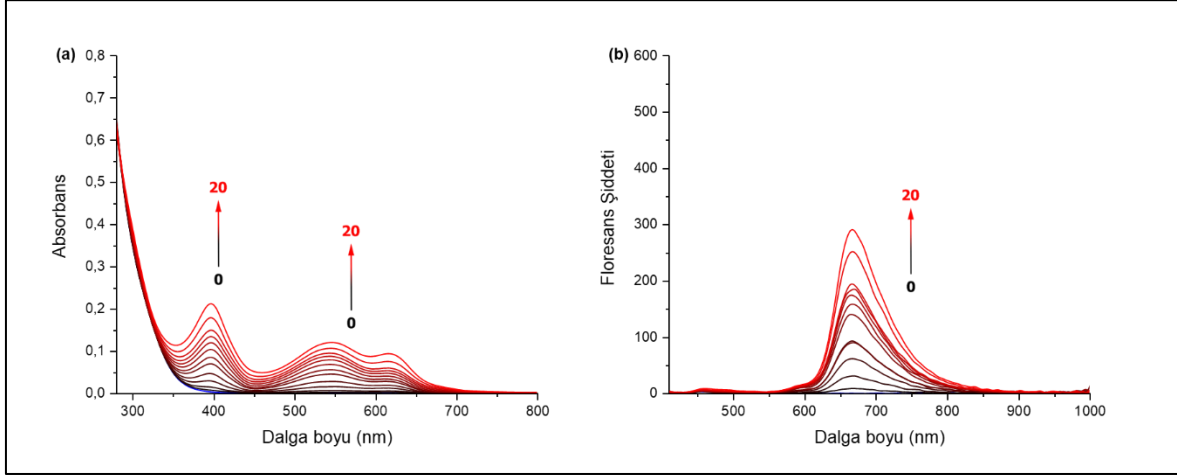
Şekil 7.16. 5 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde CN<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları

5 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) çözücü çiftinde tetrabütülamonyum siyanür anyonu ile gerçekleştirilen titrasyon sonucunda absorpsiyon spektrumun 398 nm, 544 nm ve 616 nm'de üç yeni bant gözlemlendi. 5 kodlu bileşiğe 20 eşdeğer mol siyanür anyonu eklemesinin sonucunda emisyon spektrumun 646 nm'de baskın bir bant oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 7.16).



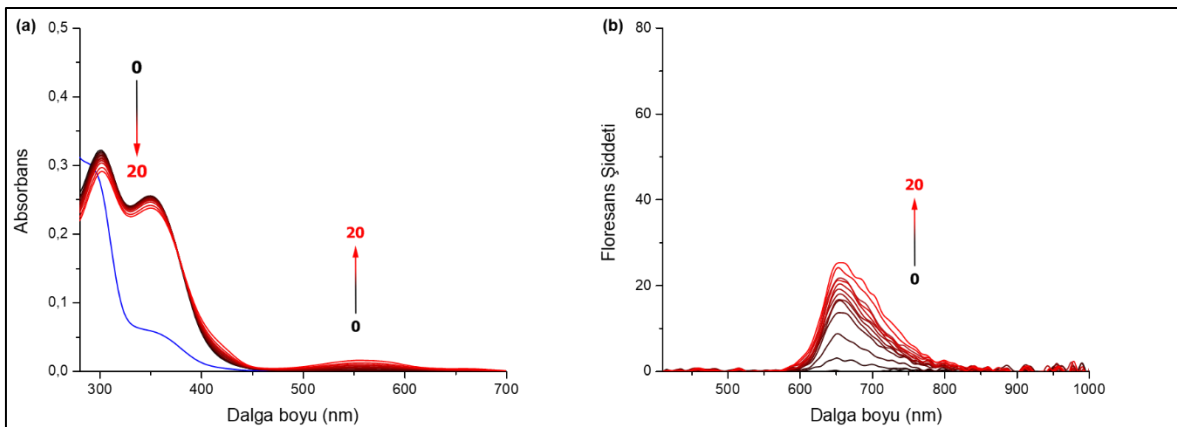
Şekil 7.17. 6 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde CN<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları

6 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) çözücü çiftinde tetrabutilamonyum siyanür anyonu ile gerçekleştirilen titrasyon sonucunda absorpsiyon spektrumun 400 nm, 550 nm ve 612 nm'de üç yeni bant gözlemlendi. 6 kodlu bileşiğe 20 eşdeğer mol siyanür anyonu eklemesinin sonucunda emisyon spektrumun 660 nm'de baskın bir bant oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 7.17).



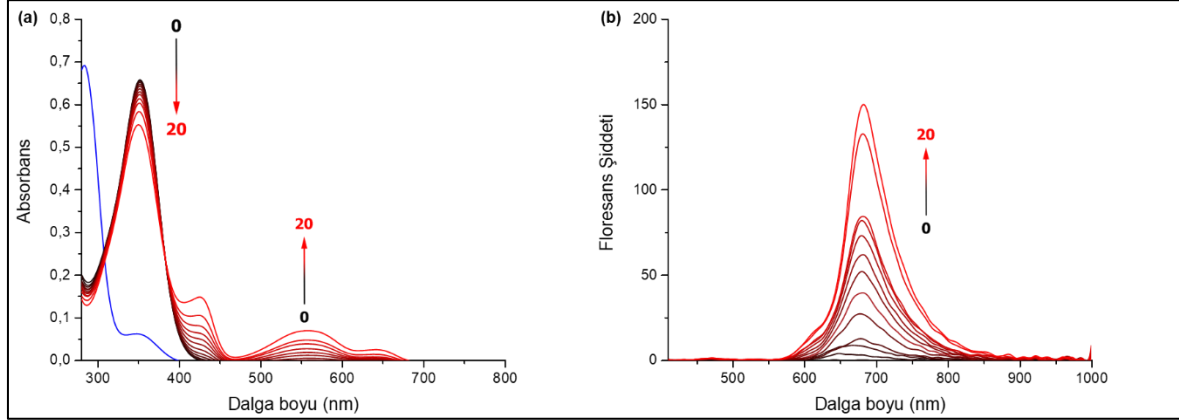
Şekil 7.18. 7 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde CN<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları

7 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) çözücü çiftinde tetrabutilamonyum siyanür anyonu ile gerçekleştirilen titrasyon sonucunda absorpsiyon spektrumun 398 nm, 546 nm ve 618 nm'de üç yeni bant gözlemlendi. 7 kodlu bileşiğe 20 eşdeğer mol siyanür anyonu eklemesinin sonucunda emisyon spektrumun 665 nm'de baskın bir bant oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 7.18).



Şekil 7.19. 8 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v) ikili çözücü içerisinde CN<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları

8 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v) çözücü çiftinde tetrabutilamonyum siyanür anyonu ile gerçekleştirilen titrasyon sonucunda absorpsiyon spektrumun 302 nm, 352 nm ve 558 nm'de üç yeni bant gözlemlendi. 8 kodlu bileşiğe 20 eşdeğer mol siyanür anyonu eklemesinin sonucunda emisyon spektrumun 656 nm'de zayıf bir bant oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 7.19).



Şekil 7.20. 9 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v) ikili çözücü içerisinde CN<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucundaki (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları

9 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v) çözücü çiftinde tetrabutilamonyum siyanür anyonu ile gerçekleştirilen titrasyon sonucunda absorpsiyon spektrumun 352 nm, 426 nm ve 558 nm'de üç yeni bant gözlemlendi. 9 kodlu bileşiğe 20 eşdeğer mol siyanür anyonu eklemesinin sonucunda emisyon spektrumun 682 nm'de baskın bir bant oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 7.20).

#### DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde anyon titrasyon çalışmalarının genel yorumu

Sentezlenen hedef bileşiklerinin uygun DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çifti içerisinde F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> anyonları ile etkileşim çalışmaları gerçekleştirildi. Bu çalışmanın sonucunda F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> anyonları ile etkileşim sonrasında absorpsiyon spektrumunda herhangi bir değişim görülmezken, siyanür anyonuyla yapılan etkileşim çalışmasında batokromik bölgede üç tane yeni absorpsiyon bantlarının oluştuğu gözlemlendi. Floresans spektrumları incelendiğinde sadece siyanür anyonuyla etkileşimi sonrasında yakın IR bölgesinde yeni bir emisyon bantı gözlemlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları kıyaslandığında katyonik yapıda olan 8 ve 9 kodlu bileşiklerin siyanür anyonu ile etkileşimleri sonrasında hem absorpsiyon hem de emisyon spektrumundaki değişimlerin

nötr bileşiklere göre daha zayıf olduğu görülmüştür. Belirlenen bu özellikler nötr bileşiklerin sulu ortamda siyanür anyonunu belirlemede seçici bir kemosensör olabileceklerini göstermektedir.

## 7.2. Bileşiklerin Tespit Limit (LOD) Değerlerinin Belirlenmesi

Sentezlenen hedef bileşiklerin siyanür anyonunun tespitinde kullanılması için tespit sınırlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda bileşiklerin DMSO ve DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftindeki tespit limit (LOD) değerlerini yapılan titrasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar ile  $LOD = 3\sigma/k$  denklemi kullanılarak hesaplandı [33]. Denklemden bulunan  $\sigma$  işareti beş tane boş çözücünün standart sapmasını ifade ederken, k kalibrasyon grafiğinden (Ek-4) elde edilen eğimi ifade etmektedir. Bu işlem hem absorpsiyon hem de emisyon spektrumlarından alınan sonuçlar için uygulanmıştır. Elde edilen LOD değerleri Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. DMSO ve DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çifti içerisindeki bileşiklerin LOD değerleri (nM cisinden verilmiştir).

Bileşik	Metod	Çözücü		
		DMSO	DMSO:H <sub>2</sub> O	(v/v)
1	Absorpsiyon	99	235	7:3
	Floresans	14	211	
2	Absorpsiyon	81	554	7:3
	Floresans	9	311	
3	Absorpsiyon	49	271	7:3
	Floresans	10	227	
4	Absorpsiyon	159	187	8:2
	Floresans	24	123	
5	Absorpsiyon	135	219	8:2
	Floresans	7	41	
6	Absorpsiyon	182	246	8:2
	Floresans	8	37	
7	Absorpsiyon	62	191	8:2
	Floresans	23	127	
8	Absorpsiyon	452	5232	9:1
	Floresans	369	2357	
9	Absorpsiyon	377	1716	9:1
	Floresans	133	665	

Çizelge 7.1’de verilen LOD değerleri incelendiğinde, 5 ve 6 bileşiklerinin hem DMSO içerisinde hem de DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çifti içerisinde en düşük tespit limitine (37 ve 41 nM)

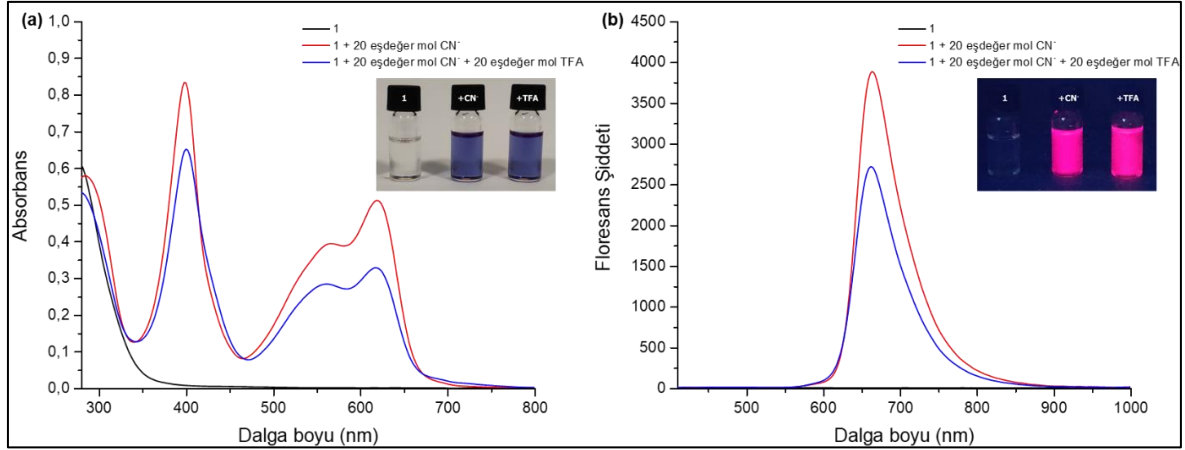
sahip olduğu görüldü. Nötr bileşiklerin LOD değerleri katyonik bileşiklere kıyasla daha düşük değerlerde olduğu görüldü. Elde edilen bu sonuçlar nötr bileşikler siyanür anyonunu katyonik bileşiklere kıyasla daha düşük siyanür seviyelerinde tespit edebileceğini göstermektedir. Ayrıca, 5 ve 6 bileşiklerinin literatürdeki bazı güncel çalışmalara kıyasla .daha düşük tespit limitinin olduğu görülmüştür (Çizelge 7.2).

Çizelge 7.2. LOD değerlerinin kıyaslanması

Kemosensör	Çözücü (v/v)	Metod	LOD (nM)	Referans
Kumarin	MeCN:PBS (4:6)	Floresans	220	[34]
İndolinyum	ACN:H <sub>2</sub> O (6:4)	Absorpsiyon	480	[35]
Tiyazolinyum	DMSO:H <sub>2</sub> O (95:5)	Floresans	320	[36]
Disyanovinil	PBS:DMSO (1:9)	Floresans	330	[22]
Benzotiyazol	MeOH:H <sub>2</sub> O (1:1)	Absorpsiyon	3600	[37]
Trifenilamin	DMSO:H <sub>2</sub> O (8:2)	Floresans	240	[28]
3,5-dinitrobenzamid	DMSO:H <sub>2</sub> O (8:2)	Absorpsiyon	1500	[30]
3,5-dinitrobenzamid (5)	DMSO:H <sub>2</sub> O (8:2)	Floresans	41	Bu Çalışma
3,5-dinitrobenzamid (6)	DMSO:H <sub>2</sub> O (8:2)	Floresans	37	Bu Çalışma

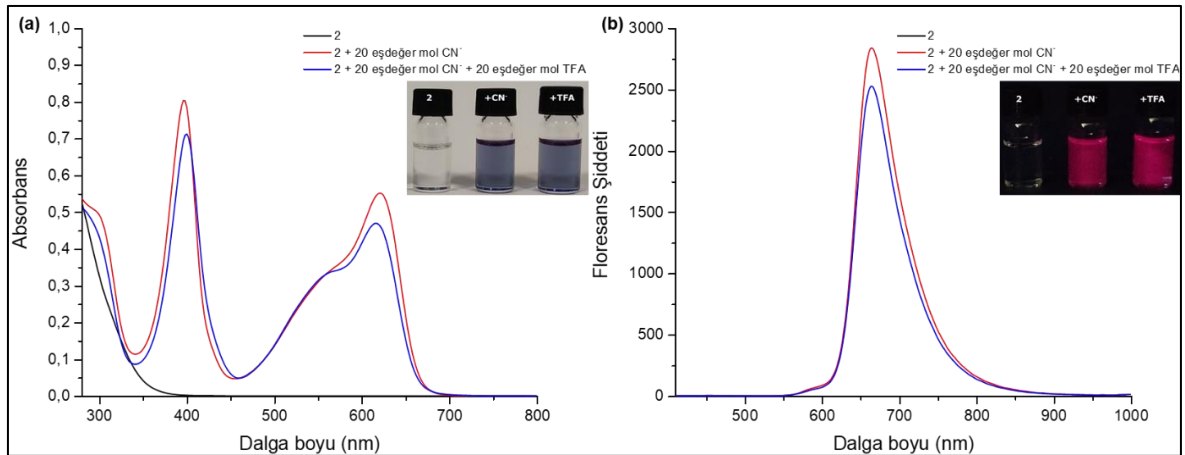
### 7.3. Bileşiklerin Anyon Etkileşim Mekanizmalarının Belirlenmesi

Sentezlenen hedef bileşiklerinin anyonlarla olan etkileşim mekanizmalarını incelemek amacıyla öncelikle tersinirlik çalışması yapıldı. Bunun için DMSO içerisinde çözülmüş bileşiklerin üzerine 20 eşdeğer mol F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> anyonları eklendi ve üzerine 20 eşdeğer mol trifloroasetik asit (TFA) eklenerek fotofiziksel özelliklerindeki değişim incelendi. F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> ile yapılan çalışmalar eklerde verilmiştir (Ek-5).



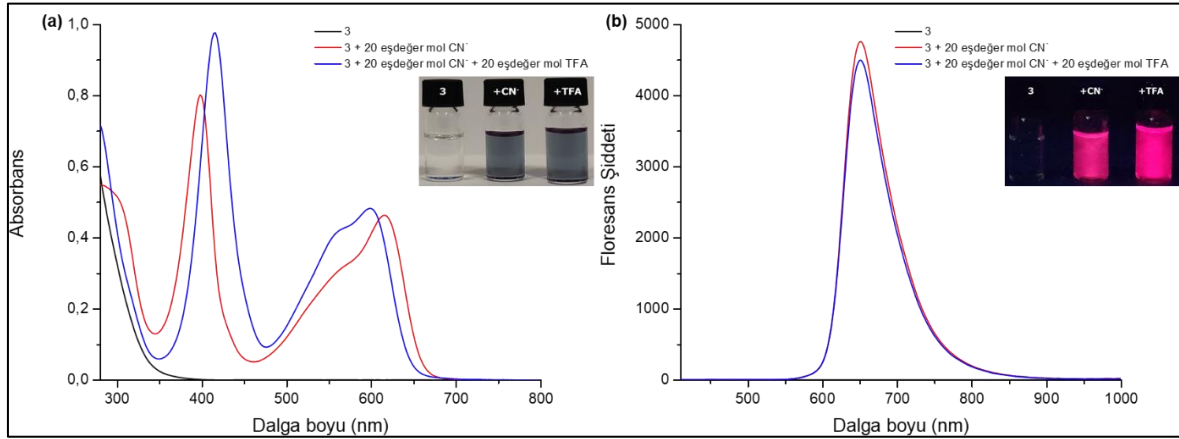
Şekil 7.21. 1 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN<sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

1 kodlu bileşiği 20 eşdeğer mol tetrabutylamonyum siyanür anyonu ile etkileşiminin sonucunda absorpsiyon spektrumunda 404 nm, 556 nm ve 630 nm’de üç yeni bant oluştuğu gözlemlendi (Şekil 7.21). Aynı şekilde floresans spektrumunda 663 nm’de belirgin bir bant oluştuğu gözlemlendi. Bu çözelti ortamına 20 eşdeğer mol trifloroasetik asit ilavesi sonucunda absorpsiyon ve floresans spektrumlarındaki bantların şiddetlerinde az miktarda azalma gözlemlendi. Maksimum dalga boylarında herhangi bir değişim gözlenmedi. Ayrıca, 1 kodlu bileşiğin absorpsiyon ve floresans renklerinde de geri dönüş gözlenmedi.



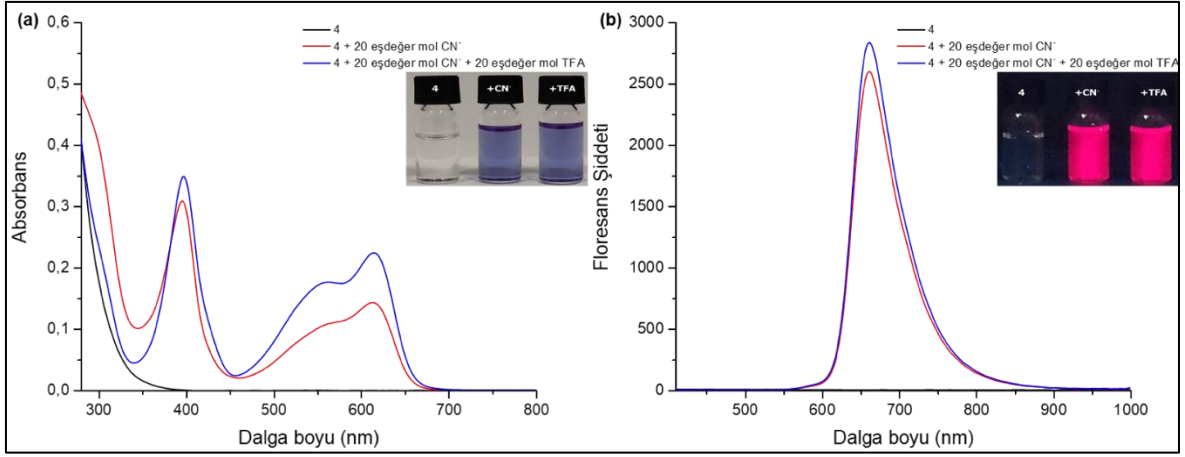
Şekil 7.22. 2 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN<sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

2 kodlu bileşiği 20 eşdeğer mol tetrabütülamonyum siyanür anyonu ile etkileşiminin sonucunda absorpsiyon spektrumunda 404 nm, 532 nm ve 624 nm’de üç yeni bant oluştuğu gözlemlendi (Şekil 7.22). Aynı şekilde floresans spektrumunda 665 nm’de belirgin bir bant oluştuğu gözlemlendi. Bu çözelti ortamına 20 eşdeğer mol trifloroasetik asit ilavesi sonucunda absorpsiyon ve floresans spektrumlarındaki bantların şiddetlerinde az miktarda azalma gözlemlendi. Maksimum dalga boylarında herhangi bir değişim gözlenmedi. Ayrıca, 2 kodlu bileşiğin absorpsiyon ve floresans renklerinde de geri dönüş gözlenmedi.



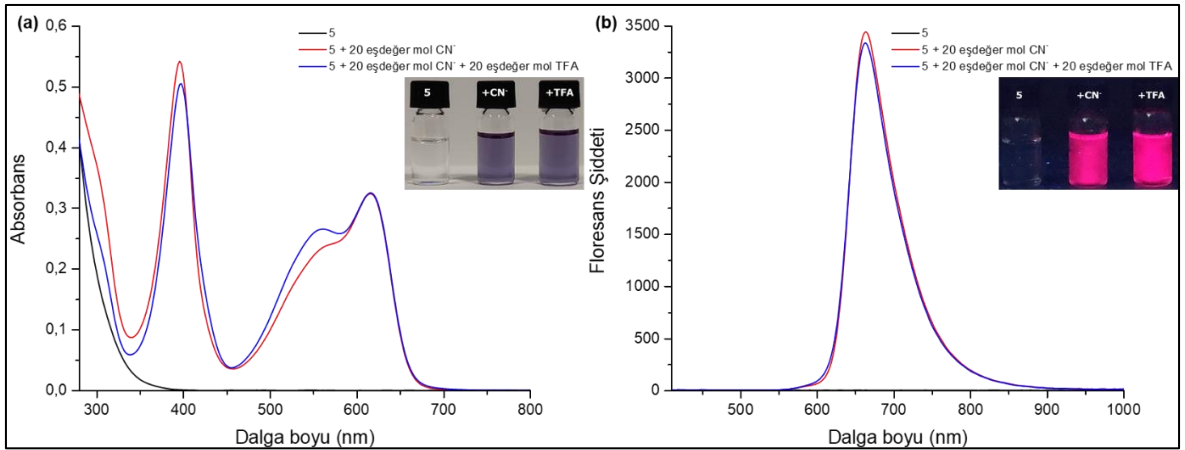
Şekil 7.23. 3 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN<sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

3 kodlu bileşiği 20 eşdeğer mol tetrabütülamonyum siyanür anyonu ile etkileşiminin sonucunda absorpsiyon spektrumunda 378 nm, 532 nm ve 594 nm’de üç yeni bant oluştuğu gözlemlendi (Şekil 7.23). Aynı şekilde floresans spektrumunda 682 nm’de belirgin bir bant oluştuğu gözlemlendi. Bu çözelti ortamına 20 eşdeğer mol trifloroasetik asit ilavesi sonucunda absorpsiyon ve floresans spektrumlarındaki bantların şiddetlerinde az miktarda azalma gözlemlendi. Maksimum dalga boylarında herhangi bir değişim gözlenmedi. Ayrıca, 3 kodlu bileşiğin absorpsiyon ve floresans renklerinde de geri dönüş gözlenmedi.



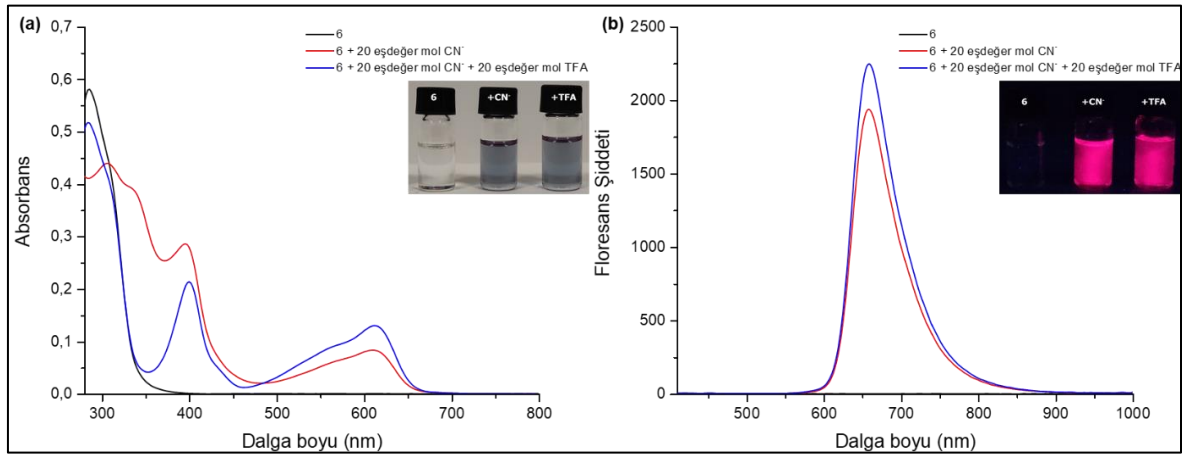
Şekil 7.24. 4 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN<sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

4 kodlu bileşiği 20 eşdeğer mol tetrabutilamonyum siyanür anyonu ile etkileşiminin sonucunda absorpsiyon spektrumunda 398 nm, 552 nm ve 614 nm’de üç yeni bant oluştuğu gözlemlendi (Şekil 7.24). Aynı şekilde floresans spektrumunda 660 nm’de belirgin bir bant oluştuğu gözlemlendi. Bu çözelti ortamına 20 eşdeğer mol trifloroasetik asit ilavesi sonucunda absorpsiyon ve floresans spektrumlarındaki bantların şiddetlerinde az miktarda azalma gözlemlendi. Maksimum dalga boylarında herhangi bir değişim gözlenmedi. Ayrıca, 4 kodlu bileşiğin absorpsiyon ve floresans renklerinde de geri dönüş gözlenmedi.



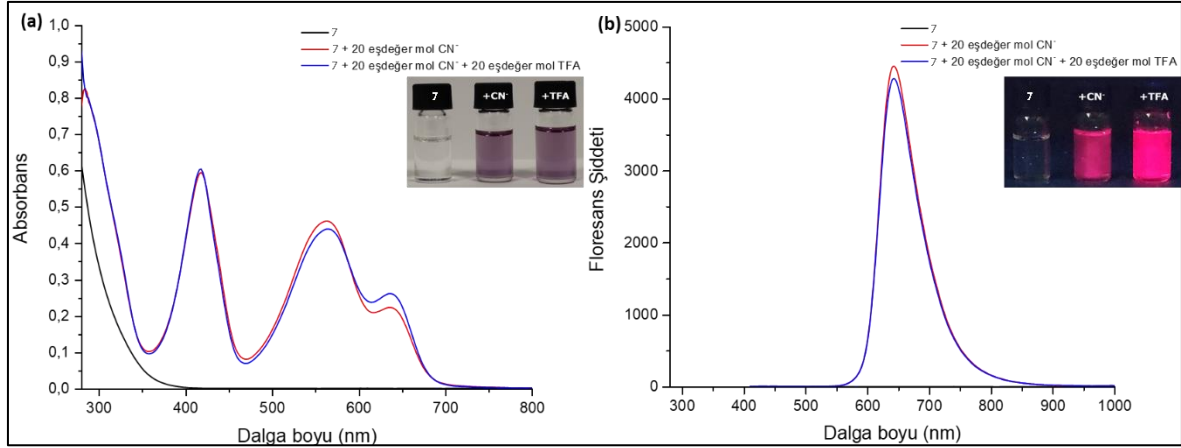
Şekil 7.25. 5 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN<sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

5 kodlu bileşiği 20 eşdeğer mol tetrabütülamonyum siyanür anyonu ile etkileşiminin sonucunda absorpsiyon spektrumunda 398 nm, 544 nm ve 618 nm’de üç yeni bant oluştuğu gözlemlendi (Şekil 7.25). Aynı şekilde floresans spektrumunda 618 nm’de belirgin bir bant oluştuğu gözlemlendi. Bu çözelti ortamına 20 eşdeğer mol trifloroasetik asit ilavesi sonucunda absorpsiyon ve floresans spektrumlarındaki bantların şiddetlerinde az miktarda azalma gözlemlendi. Maksimum dalga boylarında herhangi bir değişim gözlemlenmedi. Ayrıca, 5 kodlu bileşiğin absorpsiyon ve floresans renklerinde de geri dönüş gözlemlenmedi.



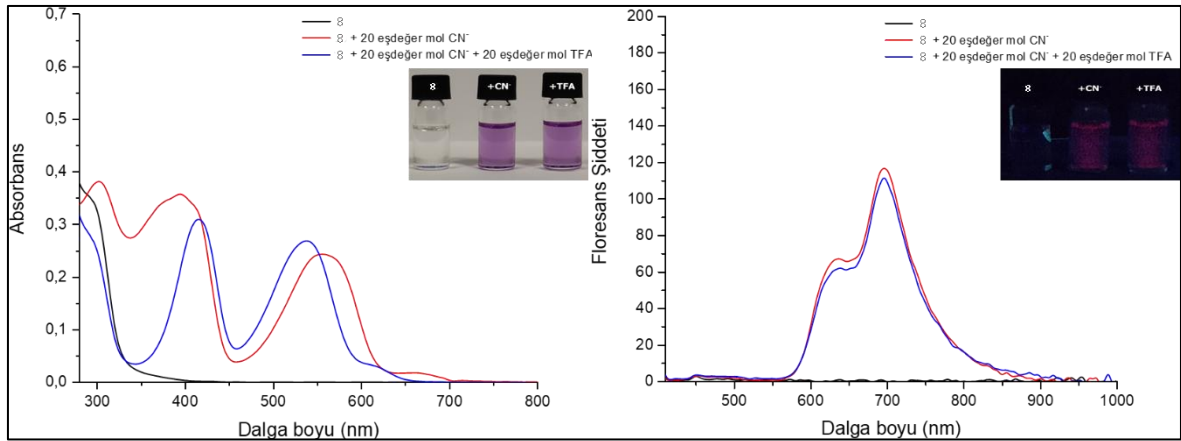
Şekil 7.26. 6 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN<sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

6 kodlu bileşiği 20 eşdeğer mol tetrabütülamonyum siyanür anyonu ile etkileşiminin sonucunda absorpsiyon spektrumunda 332 nm, 398 nm, 566 nm ve 606 nm’de üç yeni bant oluştuğu gözlemlendi (Şekil 7.26). Aynı şekilde floresans spektrumunda 657 nm’de belirgin bir bant oluştuğu gözlemlendi. Bu çözelti ortamına 20 eşdeğer mol trifloroasetik asit ilavesi sonucunda absorpsiyon ve floresans spektrumlarındaki bantların şiddetlerinde az miktarda azalma gözlemlendi ve 332 nm’deki bant sönümlenirken 398 nm, 566 nm ve 606 nm’deki bantlarda bir değişim gözlemlenmedi. Ayrıca, 6 kodlu bileşiğin absorpsiyon ve floresans renklerinde de geri dönüş gözlemlenmedi.



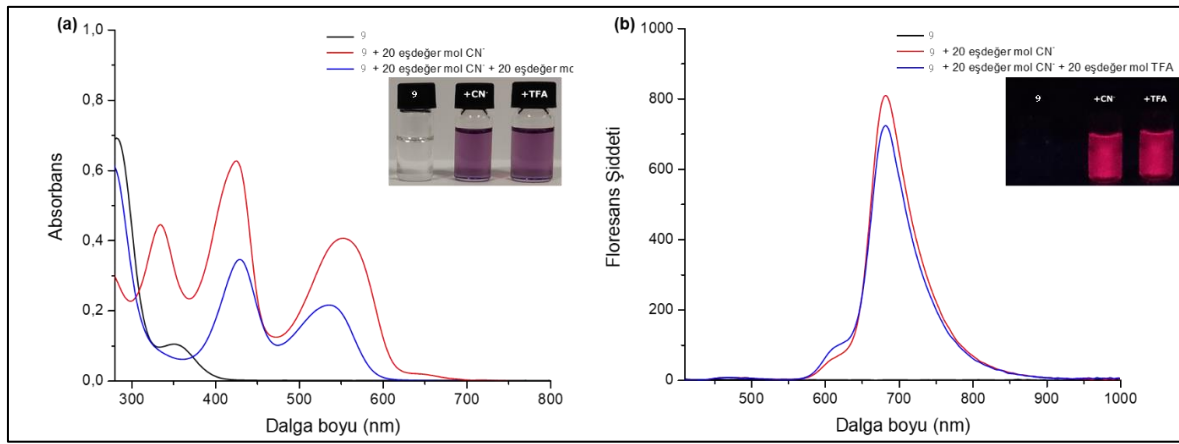
Şekil 7.26. 7 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol  $\text{CN}^-$  ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

7 kodlu bileşiği 20 eşdeğer mol tetrabutylamonyum siyanür anyonu ile etkileşiminin sonucunda absorpsiyon spektrumunda 402 nm, 538 nm ve 626 nm’de üç yeni bant oluştuğu gözlemlendi (Şekil 7.27). Aynı şekilde floresans spektrumunda 669 nm’de belirgin bir bant oluştuğu gözlemlendi. Bu çözelti ortamına 20 eşdeğer mol trifloroasetik asit ilavesi sonucunda absorpsiyon ve floresans spektrumlarındaki bantların şiddetlerinde az miktarda azalma gözlemlendi. Maksimum dalga boylarında herhangi bir değişim gözlenmedi. Ayrıca, 7 kodlu bileşiğin absorpsiyon ve floresans renklerinde de geri dönüş gözlenmedi.



Şekil 7.27. 8 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol  $\text{CN}^-$  ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

8 kodlu bileşiği 20 eşdeğer mol tetrabütülamonyum siyanür anyonu ile etkileşiminin sonucunda absorpsiyon spektrumunda 312 nm, 408 nm, 566 nm ve 668 nm’de üç yeni bant oluştuğu gözlemlendi (Şekil 7.28). Aynı şekilde floresans spektrumunda 663 nm ve 697 nm’de belirgin bir bant oluştuğu gözlemlendi. Bu çözelti ortamına 20 eşdeğer mol trifloroasetik asit ilavesi sonucunda absorpsiyon ve floresans spektrumlarındaki bantların şiddetlerinde az miktarda azalma gözlemlendi ve 312 nm’deki bant sönümlenirken 398 nm, 566 nm ve 606 nm’deki bantlarda bir miktar batokromik kayma gözlemlendi. Ayrıca, 8 kodlu bileşiğin absorpsiyon ve floresans renklerinde de geri dönüş gözlemlenmedi.



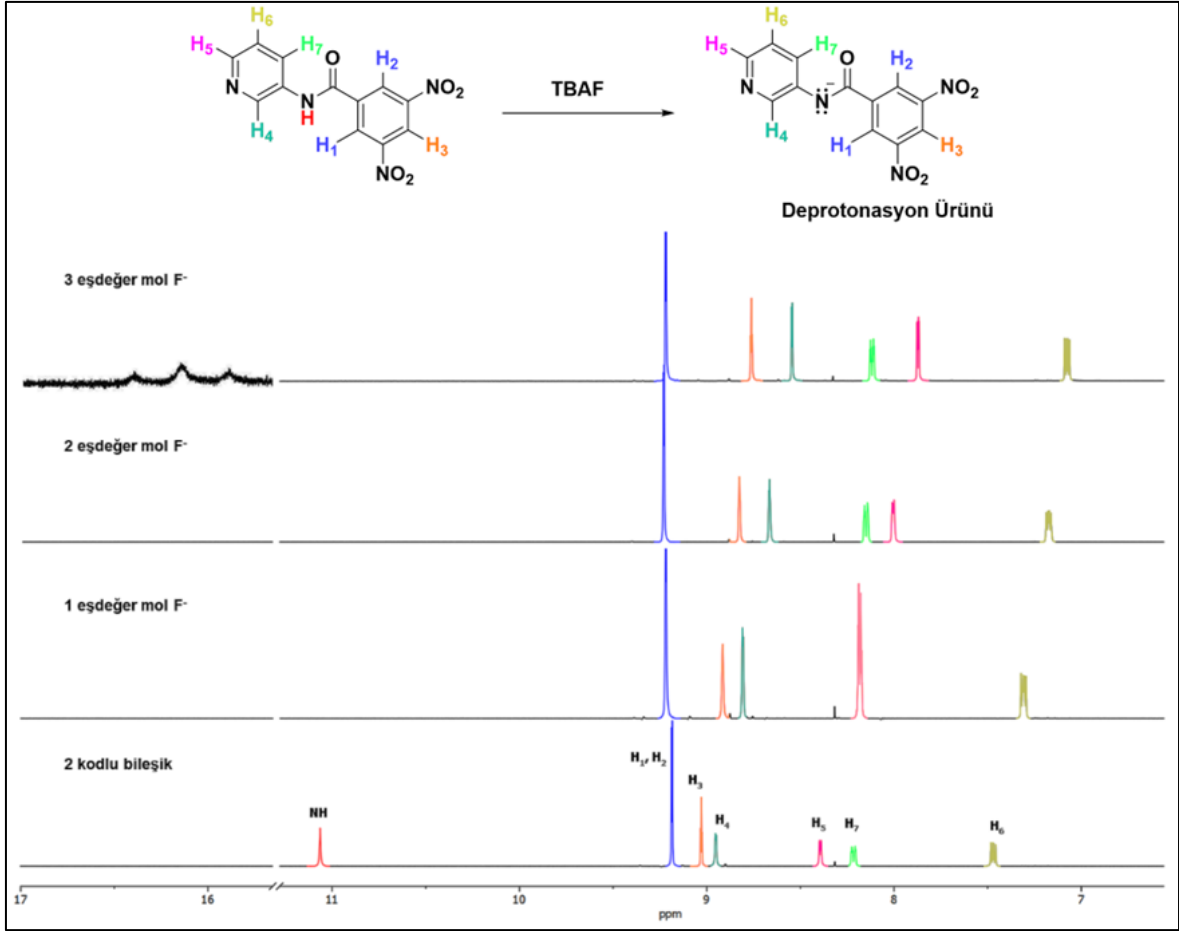
Şekil 7.28. 9 kodlu bileşiğin DMSO çözücüsü içerisinde 20 eşdeğer mol CN<sup>-</sup> ve 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait spektrumlar (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

9 kodlu bileşiği 20 eşdeğer mol tetrabütülamonyum siyanür anyonu ile etkileşiminin sonucunda absorpsiyon spektrumunda 354 nm, 426 nm, 554 nm ve 658 nm’de üç yeni bant oluştuğu gözlemlendi (Şekil 7.29). Aynı şekilde floresans spektrumunda 682 nm’de belirgin bir bant oluştuğu gözlemlendi. Bu çözelti ortamına 20 eşdeğer mol trifloroasetik asit ilavesi sonucunda absorpsiyon ve floresans spektrumlarındaki bantların şiddetlerinde az miktarda azalma gözlemlendi ve 354 nm’deki bant sönümlenirken 566 nm ve 606 nm’deki bantlarda bir miktar batokromik kayma gözlemlendi. Ayrıca, 9 kodlu bileşiğin absorpsiyon ve floresans renklerinde de geri dönüş gözlemlenmedi.

#### Tersinirlik çalışmalarının genel yorumu

Sentezlenen hedef bileşikler DMSO çözücüsü içerisinde F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> anyonlarının ilavesi sonrasında trifloroasetik asit (TFA) eklenmesi ile tersinirlik çalışmaları

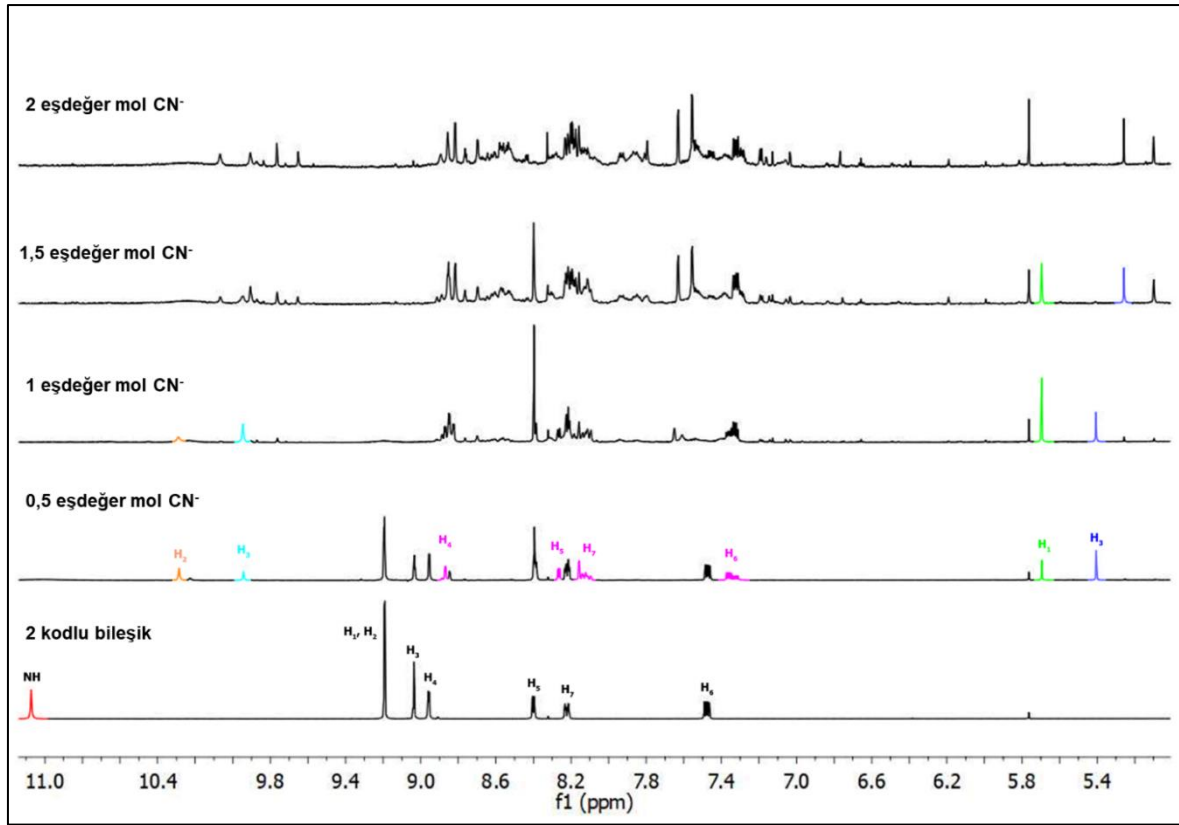
gerçekleştirilmiştir.  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $OH^-$  anyonlarının eklenmiş çözeltilerin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde TFA eklenmesinin ardından absorpsiyon bantlarının başlangıç dalga boyuna döndüğü görülmüştür (Ek-5). Ancak siyanür anyonu ile yapılan örneklerde spektrumlardaki bantlarda geri dönüş görülmemiştir. Siyanür anyonunu üzerine TFA eklenmesi ile 6, 8 ve 9 kodlu bileşiklerde sadece 310 nm’lerde gözlemlenen bant eski haline geri gelmiştir. TFA eklenmesi ile bantların başlangıç dalga boylarına geri dönmesi  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $OH^-$  anyonlarının etkileşim mekanizmalarının amit hidrojeninin deprotonasyonu sonucunda olabileceğini göstermektedir. Aynı şekilde siyanür anyonunu üzerine TFA eklenmesiyle 310 nm’deki bantların sönümlenmesinin nedeni de deprotonasyon nedeniyle olmaktadır. Ortama TFA eklenmesinin sonucunda deprotonlanmış amit iyonunun tekrar protonlandığı anlaşılmaktadır. Siyanür ile olan etkileşim mekanizması ise geri dönüşümü olmayan katılma reaksiyonuyla olmaktadır. Mekanizmanın daha derinlemesine incelenmesi için  $^1H$  NMR titrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda  $^1H$  NMR titrasyon çalışmaları için bileşiğin DMSO- $d_6$  çözücüsünde 10 mM’lık çözeltileri hazırlanmıştır. Çalışılan anyonların ise 1 M’lık çözeltileri yine DMSO- $d_6$  çözücüsünde hazırlanmıştır. Yapılan  $^1H$  NMR titrasyonları absorbans ve floresans spektrumlarının sonuçları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.



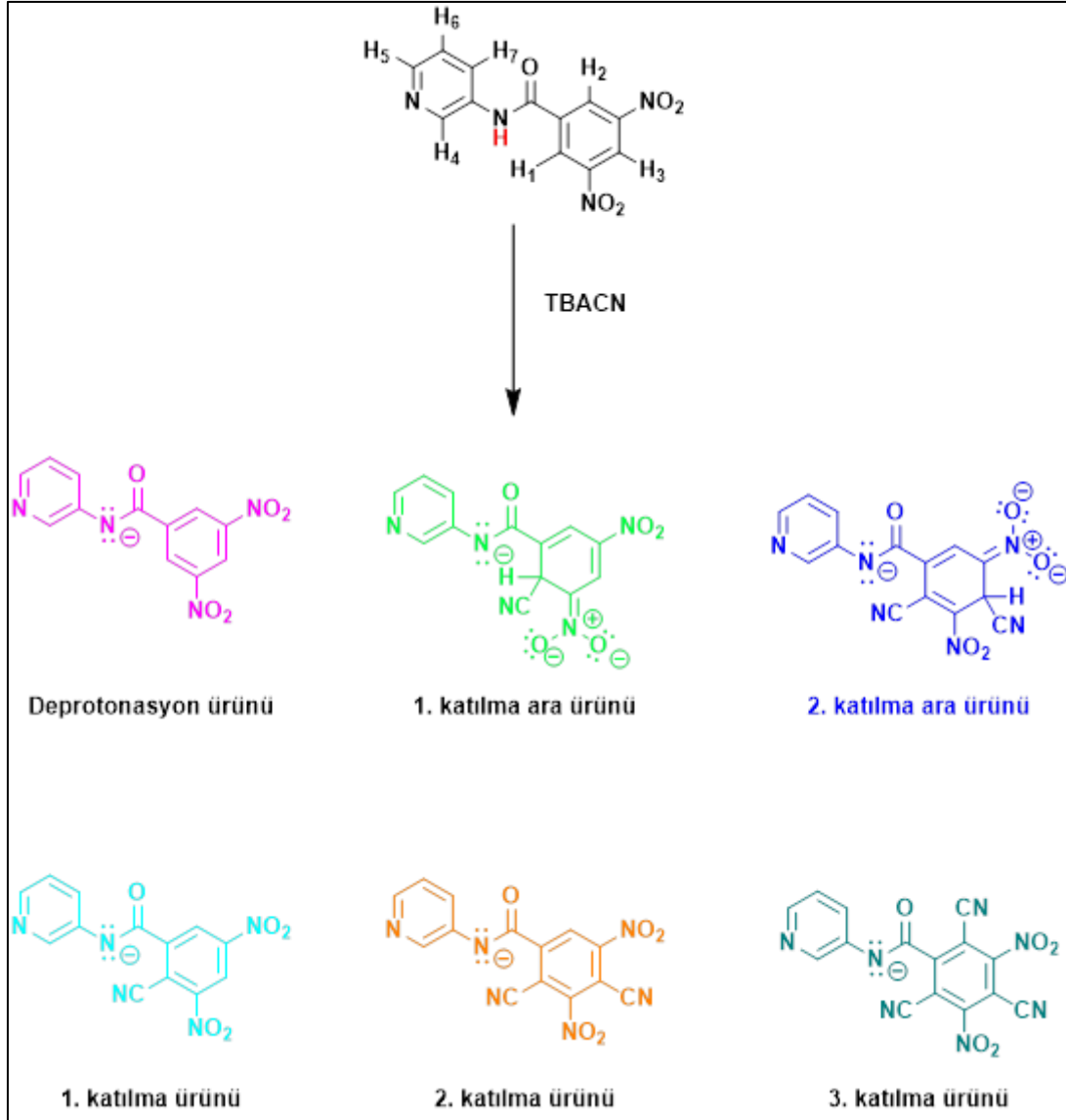
Şekil 7.29. 2 kodlu bileşiğe ait tetrabutilamonyum florür (TBAF) ile gerçekleşen etkileşim mekanizması ve DMSO- $d_6$  ( $c = 10$  mM) çözücüsü içerisinde TBAF ( $c = 1$  M) ile yapılan  $^1\text{H}$  NMR titrasyonu

Tez kapsamında sentezlenen hedef bileşiklerin anyonlarla olan etkileşim mekanizmasını daha detaylı incelemek amacıyla  $^1\text{H}$  NMR titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda 2 kodlu bileşik örnek olarak seçilmiştir. Bileşiğin TBAF ve TBACN ile olan etkileşimleri  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile DMSO- $d_6$  çözücüsü içerisinde incelenmiştir. Şekil 7.30'de görüldüğü üzere 2 kodlu bileşiğin üzerine 1 eşdeğer mol TBAF eklenmesiyle 11,06 ppm'de görülen NH pikinin kaybolduğu ve deprotonasyon olmasıyla molekülün yapısındaki yük değişiminden dolayı piridin halkasında bulunan bütün protonların genel olarak yüksek alana kaydığı gözlemlenmiştir. 2 kodlu bileşiğin TBACN ile etkileşimi incelendiğinde deprotonasyona ek olarak siyanürüm dinitro gruplarını içeren halkaya katıldığı görülmektedir. Bileşiğin üzerine 0,5 eşdeğer mol TBACN eklenmesiyle yeni pikler oluştuğu ve NH protonunun kaybolduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.31). Siyanür anyonunun hem bazik hem de nükleofilik özellik gösterdiği bilinmektedir.  $^1\text{H}$  NMR titrasyonu incelendiğinde siyanür anyonunun baz olarak davranarak amit grubundaki protonu koparmasıyla oluşan deprotonasyon ürününe ait pikler

yüksek alana kaymıştır ve bu pikler pembe ile boyanmıştır (Şekil 7.32 ve Şekil 7.31). Ardından siyanürün dinitrofenil halkasına nükleofilik olarak atak yapmasıyla yüksek alanda (5,59 ppm ve 5,40 ppm) ve düşük alanda (9,94 ppm ve 10,29 ppm) yeni pikler oluşmuştur. Oluşan ara ürünler (yeşil ve mavi) ve katılma ürünleri (turkuaz ve turuncu) meydana gelmiştir. TBACN anyonundan 1 eşdeğer mol ilavesi ile dinitro halkasındaki protonlarına ait piklerin kaybolduğu görülmüştür.  $^1\text{H}$  NMR titrasyonu sonucunda siyanür anyonunun elektron yoğunluğu düşük olan 3,5-dinitrofenil halkasına mono, di ve trisiyano grubu olarak katıldığı düşünülmektedir [30]. Bu katılma mekanizması tersinirlik çalışmaları ile desteklenmektedir.



Şekil 7.30. 2 kodlu bileşiğin ( $c = 10$  mM)  $\text{DMSO-}d_6$  çözücüsü içerisinde TBACN ( $c = 1$  M) ile yapılan  $^1\text{H}$  NMR titrasyonu







































Şekil 7.31. Tetrabutilamonyum siyanür anyonu ile 2 kodlu bileşiğin etkileşimi sonucunda oluşabilecek katılma ürünleri

#### 7.4. Sentezlenen Bileşiklerin Uygulama Çalışması

Siyanür anyonunun gözle görülebilir şekilde veya UV lambası altında gözle tespit edilebilmesi çevresel örneklerde anyon tespiti için oldukça önemlidir. Bu amaçla bileşikler filtre kağıdına emdirilerek anyon test kiti olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Tez kapsamında sentezlenen bileşikler ACN çözücüsünde çözülerek (1 mM) daire şeklinde kesilmiş olan filtre kağıtlarına emdirilerek açık havada kurumaya bırakılmıştır. Filtre kağıtlarının üzerine ACN çözücüsünde çözünmüş siyanür (1 mM) anyonundan 1 damla damlatılarak incelenmiştir (Çizelge 7.3). Siyanür ile etkileştirilmeden önce renksiz ve floresans özellik göstermezken, siyanür ile etkileştirilmesiyle kağıdın rengi mor/lacivert

olarak değiştiği ve kırmızı floresans olduğu gözlemlendi. 8 ve 9 kodlu bileşikler diğer bileşiklere göre daha sönük renk değişimi yaptığı görüldü. Elde edilen sonuçlar tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin siyanür için test kiti olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

Çizelge 7.3. Filtre kağına emdirilen bileşiklerin siyanür anyonu ile etkileştirilmesi

	Bileşik	Gün işığı altında	UV işığı altında
1	1 kodlu bileşik		
	1 kodlu bileşik + CN <sup>-</sup>		
2	2 kodlu bileşik		
	2 kodlu bileşik + CN <sup>-</sup>		
3	3 kodlu bileşik		
	3 kodlu bileşik + CN <sup>-</sup>		
4	4 kodlu bileşik		
	4 kodlu bileşik + CN <sup>-</sup>		
5	5 kodlu bileşik		
	5 kodlu bileşik + CN <sup>-</sup>		
6	6 kodlu bileşik		
	6 kodlu bileşik + CN <sup>-</sup>		
7	7 kodlu bileşik		
	7 kodlu bileşik + CN <sup>-</sup>		
8	8 kodlu bileşik		
	8 kodlu bileşik + CN <sup>-</sup>		
9	9 kodlu bileşik		
	9 kodlu bileşik + CN <sup>-</sup>		

## 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan 7 tane nötr ve 2 tane katyonik bileşik hem geleneksel hem de MDI sentez yöntemleriyle başarıyla sentezlenmiştir. MDI yöntemiyle yapılan hedef bileşiklerin sentezleri incelendiğinde 1-5 kodlu bileşiklerin verimlerinde azalma gözlemlenirken, piperazin (6), morfolinopirimidin (7) ve katyonik türevli (8-9) bileşiklerin sentez verimlerinde geleneksel yöntemle göre artış görüldü. Ayrıca, tepkime süresi MDI yöntemi ile 20 dakika gibi kısa sürelerde gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin hem DMSO çözücüsünde hem de DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde anyon etkileşim çalışmaları incelendi. Sentezlenen hedef bileşiklerin hepsi hem DMSO çözücüsünde hem de sulu ortamda siyanür anyonuna karşı yüksek seçicilik göstermiştir. Siyanür anyonu ile etkileşen bileşiklerin absorpsiyon spektrumunda üç yeni bant oluştuğu gözlemlenirken, emisyon spektrumunda şiddetli bir bant oluştuğu görülmüştür. Bu değişimler bileşiklerin gün ışığı altındaki çözeltilerinde renksizden mor veya lacivert renklerine dönmesi ve UV ışığı altında şiddetli pembe floresans ışıma yapmaya başlaması olarak hızlı bir şekilde gözlemlenmiştir.

Molekül tasarımında fenil halkası yerine heterosiklik halkaların kullanılması sulu ortam çalışmalarında bileşiklerin çözünürlüğüne öngörüldüğü üzere katkı sağlamıştır[30]. Kemosensörlerin sulu ortamdaki çözünürlüklerinde beklendiği gibi artış görülmüştür. Ancak, siyanür tespitinde ikili çözücü sistemindeki su oranının artışı hassasiyeti düşürmüştür.

Bileşiklerin hem DMSO hem de DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çifti içerisinde siyanür anyonuna karşı tespit limit (LOD) değerleri yapılan hesaplamalar ile nM seviyeleri gibi düşük değerlerde bulunmuştur. En düşük LOD değeri, floresans metodunda DMSO çözücüsünde 5 kodlu bileşik için 7 nM ve DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) çözücü çiftinde 41 nM olarak bulunmuştur. Sulu ortamda en düşük siyanür tayin limit değeri DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) çözücü çiftinde 37 nM olarak bulunmuştur (Çizelge 2). Bu değer Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme sularında izin verdiği maksimum siyanür miktarı olan 1,9 µM'dan daha düşük bir değerdir [38].

Bileşiklerin anyonlarla olan etkileşim mekanizmaları deneysel yöntemlerle incelenmiştir. Bu amaçla <sup>1</sup>H NMR titrasyonları ve tersinirlik çalışmaları yapılmış olup F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>

ve OH<sup>-</sup> anyonları ile olan etkileşimlerin amit protonunun deprotonasyonu üzerinden gerçekleştiği görülmüştür. Bunlara ek olarak elde edilen sonuçlar siyanür anyonunun bileşiğin 3,5-dinitrofenil halkasına nükleofilik atak yaparak yapıya katıldığını göstermektedir [30].

Sentezlenen bileşiklerin test kiti olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla uygulama çalışması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar bileşiklerin bir filtre kağıdına emdirilerek başka hiçbir ön işlem gerektirmeksizin siyanür tespitinde kullanılabilirliğini göstermiştir. Sonuç olarak, tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik kemosensör olarak kullanılma potansiyellerinin olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. Gale, P. A. (2011). Anion receptor chemistry. *Chemical Communications*, 47(1), 82-86.
2. Aber, J. D., Goodale, C. L., Ollinger, S. V., Smith, M. L., Magill, A. H., Martin, M. E. and Stoddard, J. L. (2003). Is nitrogen deposition altering the nitrogen status of northeastern forests?. *BioScience*, 53(4), 375-389.
3. Rabalais, N. N. (2002). Nitrogen in aquatic ecosystems. *AMBIO: a Journal of the Human Environment*, 31(2), 102-112.
4. Tanaka, K., Ohta, K., Fritz, J. S., Matsushita, S. and Miyanaga, A. (1994). Simultaneous ion-exclusion chromatography-cation-exchange chromatography with conductimetric detection of anions and cations in acid rain waters. *Journal of Chromatography A*, 671(1-2), 239-248.
5. Berend, K., van Hulsteijn, L. H. and Gans, R. O. (2012). Chloride: the queen of electrolytes?. *European Journal of Internal Medicine*, 23(3), 203-211.
6. Nozaki, Y. and Tanford, C. (1963). The solubility of amino acids and related compounds in aqueous urea solutions. *Journal of Biological Chemistry*, 238(12), 4074-4081.
7. Collu, M., Carucci, C. and Salis, A. (2020). Specific anion effects on lipase adsorption and enzymatic synthesis of biodiesel in nonaqueous media. *Langmuir*, 36(32), 9465-9471.
8. Bilanicová, D., Salis, A., Ninham, B. W. and Monduzzi, M. (2008). Specific anion effects on enzymatic activity in nonaqueous media. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(38), 12066-12072.
9. Ultee, A., Kets, E. P. W. and Smid, E. J. (1999). Mechanisms of action of carvacrol on the food-borne pathogen *Bacillus cereus*. *Applied and environmental microbiology*, 65(10), 4606-4610.
10. Koenig, R. (2000). Wildlife deaths are a grim wake-up call in Eastern Europe. *Science*, 287(5459), 1737-1738.
11. World Health Organization. (2004). *Guidelines for third edition recommendations drinking-water quality*. Geneva: World Health Organization, 22-25.
12. Logsdon, M. J., Hagelstein, K. and Mudder, T. (1999). *The management of cyanide in gold extraction*. Ottawa: International Council on Metals and the Environment, 10-12.
13. Coentrão, L. and Moura, D. (2011). Acute cyanide poisoning among jewelry and textile industry workers. *The American Journal of Emergency Medicine*, 29(1), 78-81.
14. Czarnik, A. W. (1993). Fluorescent chemosensors for ion and molecule recognition. In *ACS Symposium Series 538*. New York: ACS Press.

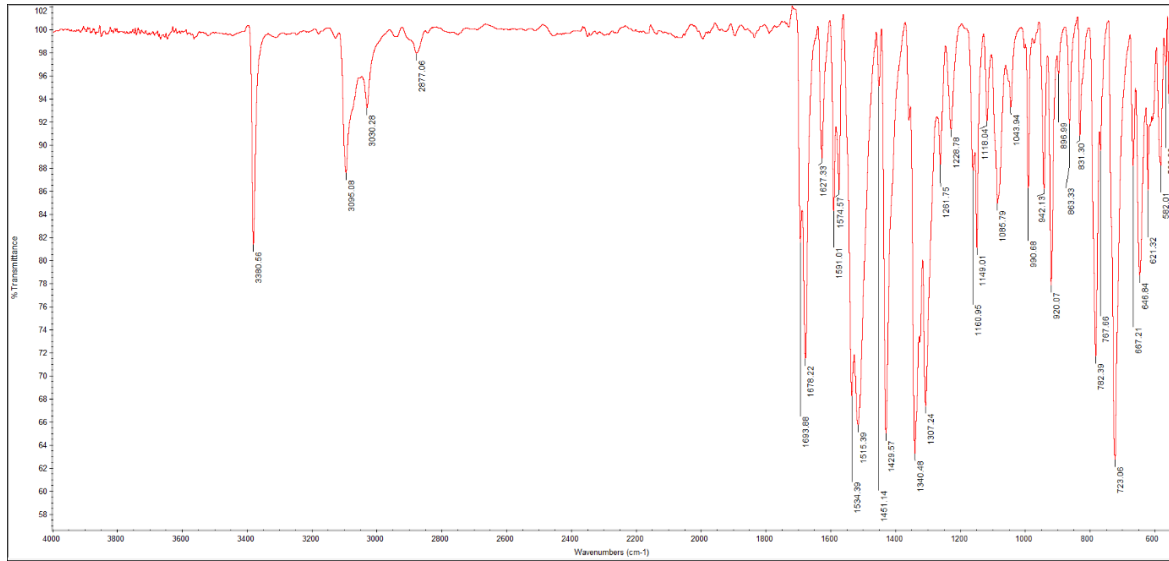
15. Wolfbeis, O. S. (2006). Fiber-optic chemical sensors and biosensors. *Analytical Chemistry*, 78(12), 3859-3874.
16. Sancenon, F. and Martinex-Manez, R. (2003). Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chemical Reviews*, 103, 4419-4476.
17. Olivari, M., Montis, R., Karagiannidis, L. E., Horton, P. N., Mapp, L. K., Coles, S. J., ... & Caltagirone, C. (2015). Anion complexation, transport and structural studies of a series of bis-methylurea compounds. *Dalton Transactions*, 44(5), 2138-2149.
18. Kretschmer, C., Dittmann, G. and Beck, J. (2014). Macrocyclic bis (ureas) as ligands for anion complexation. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 10(1), 1834-1839.
19. Lou, X., Mu, H., Gong, R., Fu, E., Qin, J. and Li, Z. (2011). Displacement method to develop highly sensitive and selective dual chemosensor towards sulfide anion. *Analyst*, 136(4), 684-687.
20. Xu, Z., Chen, X., Kim, H. N. and Yoon, J. (2010). Sensors for the optical detection of cyanide ion. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 127-137.
21. Mondal, A., Nag, S. and Banerjee, P. (2021). Coumarin functionalized molecular scaffolds for the effectual detection of hazardous fluoride and cyanide. *Dalton Transactions*, 50(2), 429-451.
22. Mu, S., Gao, H., Li, C., Li, S., Wang, Y., Zhang, Y. and Liu, X. (2021). A dual-response fluorescent probe for detection and bioimaging of hydrazine and cyanide with different fluorescence signals. *Talanta*, 221, 121606.
23. Ozdemir, A. and Erdemir, S. (2020). Phenanthroimidazole and dicyanovinyl-substituted triphenylamine for the selective detection of CN<sup>-</sup>: DFT calculations and practically applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 390, 112328.
24. Malkondu, S., Erdemir, S. and Karakurt, S. (2020). Red and blue emitting fluorescent probe for cyanide and hypochlorite ions: Biological sensing and environmental analysis. *Dyes and Pigments*, 174, 108019.
25. Erdemir, S. and Malkondu, S. (2020). On-site and low-cost detection of cyanide by simple colorimetric and fluorogenic sensors: smartphone and test strip applications. *Talanta*, 207, 120278.
26. Sultana, T., Mahato, M., Tohora, N., Das, A., Datta, P. and Das, S. K. (2023). Phthalimide-based off-on-off fluorosensor for cascade detection of cyanide ions and picric acid. *ChemistrySelect*, 8(13), e202204388.
27. Magesh, K., Vijay, N., Wu, S. P. and Velmathi, S. (2023). Dual-Responsive Benzo-Hemicyanine-Based Fluorescent Probe for Detection of Cyanide and Hydrogen Sulfide: Real-Time Application in Identification of Food Spoilage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2(5), 15-18.

28. Suna, G., Gunduz, S., Topal, S., Ozturk, T. and Karakuş, E. (2023). A unique triple-channel fluorescent probe for discriminative detection of cyanide, hydrazine, and hypochlorite. *Talanta*, 257, 124365.
29. Kumar, S. M., Jothi, D., Munusamy, S., Enbanathan, S. and Iyer, S. K. (2023). Imidazole-derived new colorimetric/fluorometric chemosensor for the sensitive recognition of CN<sup>-</sup> ions: Real-time application in food samples and fluorescence bio-imaging. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 434, 114269.
30. Keleş, E., Aydiner, B., Nural, Y., Seferoğlu, N., Şahin, E. and Seferoğlu, Z. (2020). A new mechanism for selective recognition of cyanide in organic and aqueous solution. *European Journal of Organic Chemistry*, 2(30), 4681-4692.
31. Kim, D. S., Chung, Y. M., Jun, M. and Ahn, K. H. (2009). Selective colorimetric sensing of anions in aqueous media through reversible covalent bonding. *The Journal of Organic Chemistry*, 74(13), 4849-4854.
32. Maggiolo, A. and Phillips, A. P. (1951). The reaction of alkylamines with chloroheterocyclic compounds. II. 1 2-amino-4-chloro-6-methylpyrimidine. *The Journal of Organic Chemistry*, 16(3), 376-382.
33. Shrivastava, A. and Gupta, V. B. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists*, 2(1), 21-25.
34. Pan, W., Han, L., Cao, X., Shen, S., Pang, X. and Zhu, Y. (2023). Dual-response near-infrared fluorescent probe for detecting cyanide and mitochondrial viscosity and its application in bioimaging. *Food Chemistry*, 407, 135163.
35. Maji, S., Chowdhury, B., Pal, S. and Ghosh, P. (2018). An indolium ion functionalized naphtha imide chemodosimeter for detection of cyanide in aqueous medium. *Inorganica Chimica Acta*, 483, 321-328.
36. Erdemir, S. and Malkondu, S. (2021). Visual and quantitative detection of CN<sup>-</sup> ion in aqueous media by an HBT-Br and thiazolium conjugated fluorometric and colorimetric probe: Real samples and useful applications. *Talanta*, 221, 121639.
37. Rao, P. G., Saritha, B. and Rao, T. S. (2019). Highly selective reaction based colorimetric and fluorometric chemosensors for cyanide detection via ICT off in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 372, 177-185.
38. World Health Organization. (2004). *Guidelines for third edition recommendations drinking-water quality*. Geneva: World Health Organization, 45-52.

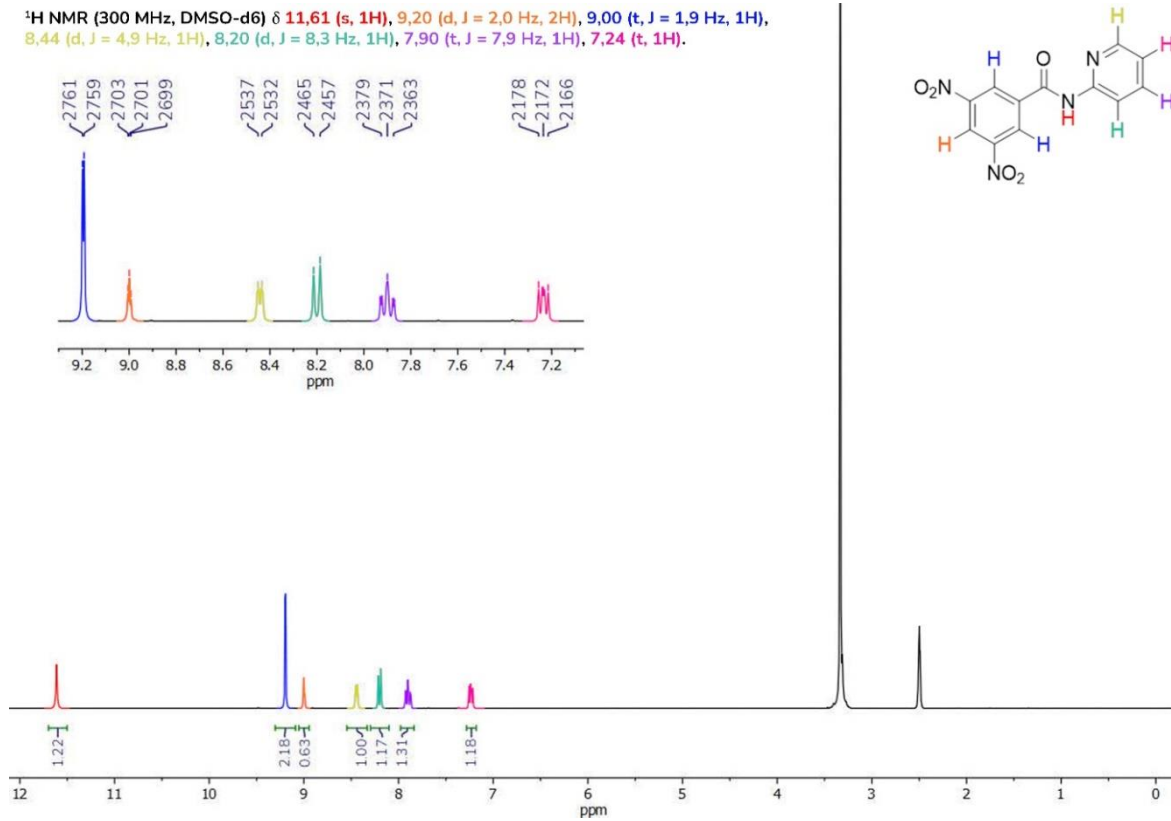


**EKLER**

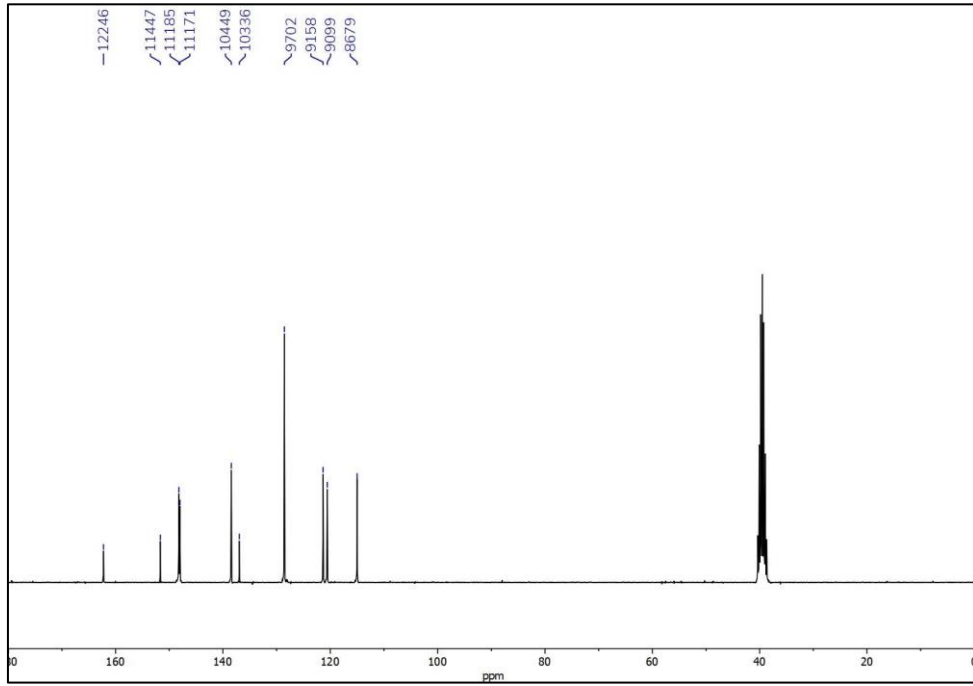
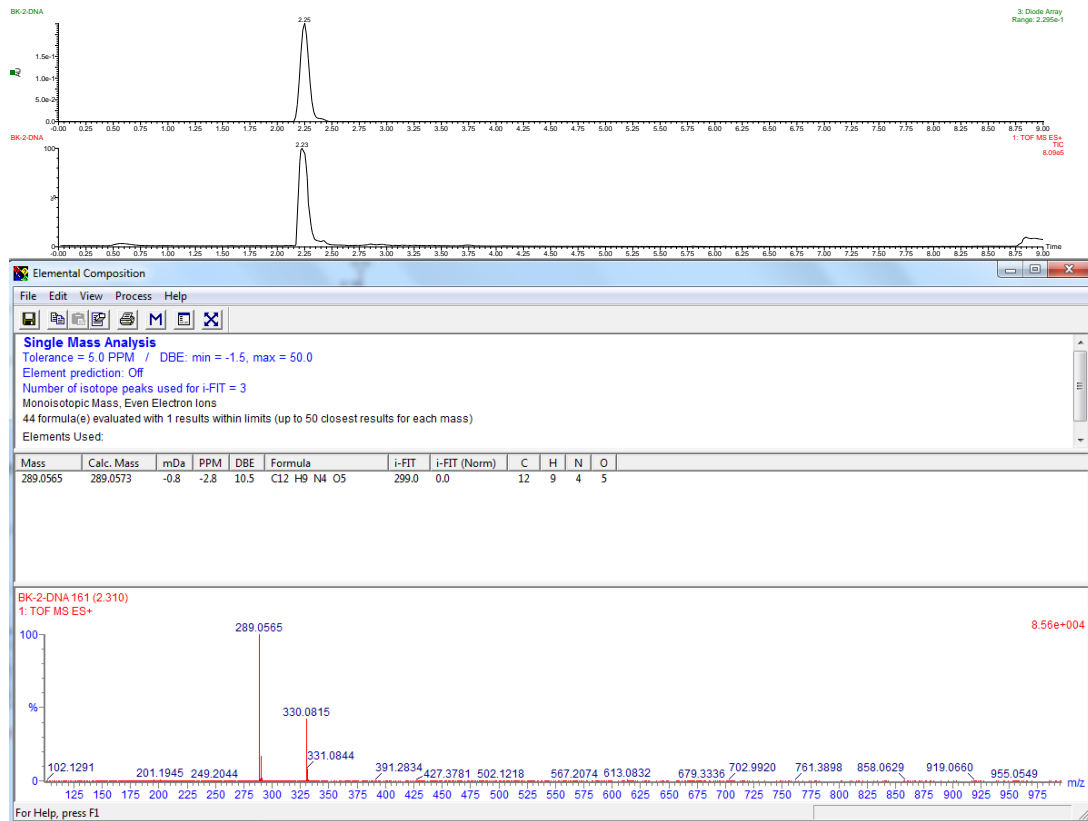
## EK-1. Nötr hedef bileşikleri



Şekil 1.1. 1 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu

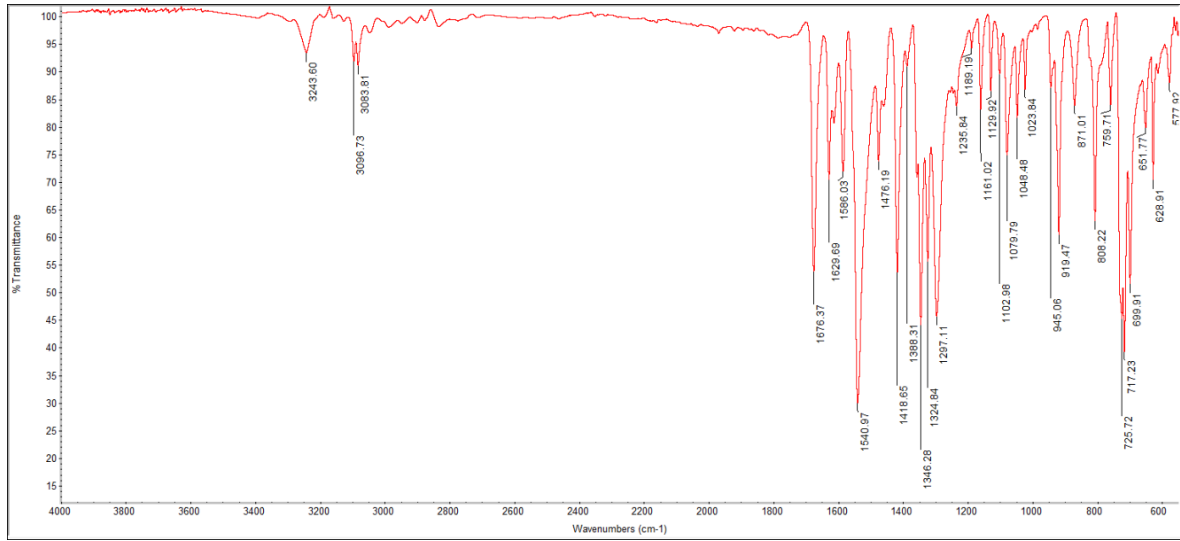
Şekil 1.2. 1 kodlu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikleri

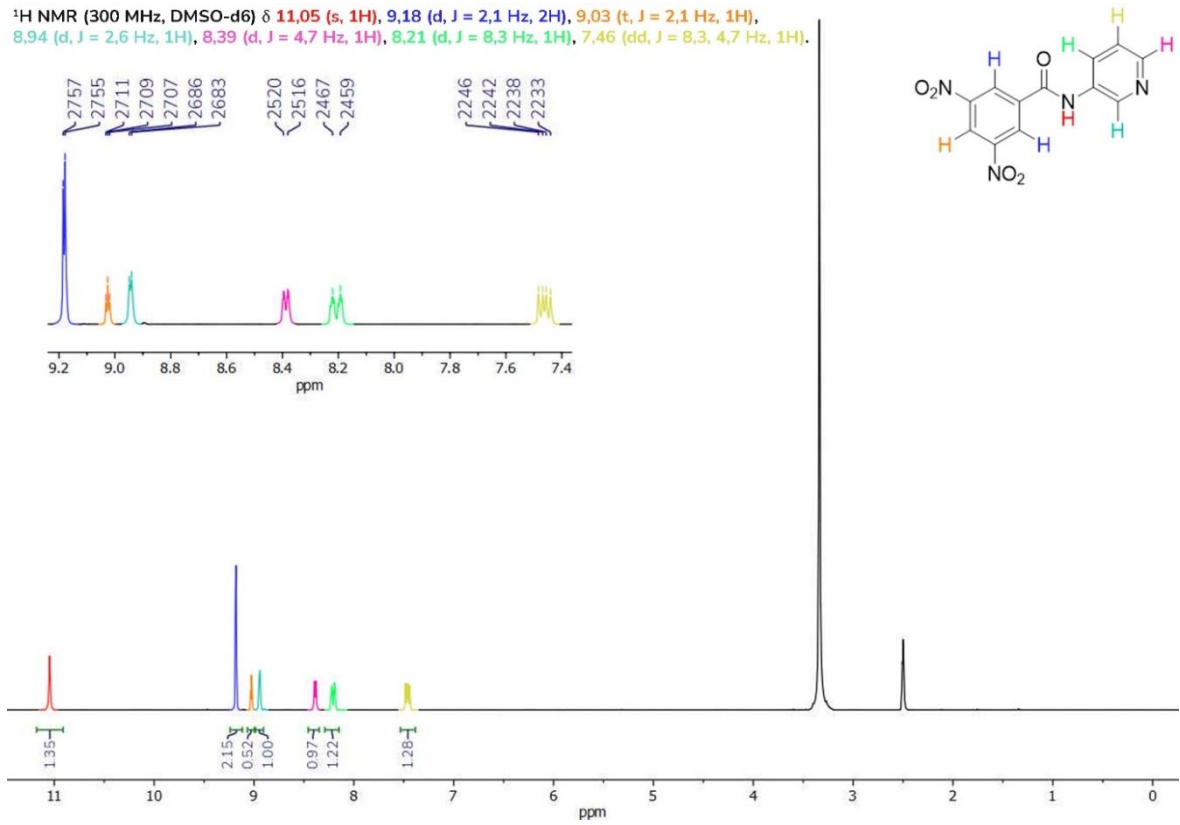
Şekil 1.3. 1 kodlu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Şekil 1.4. 1 kodlu bileşiğin HR-MS spektrumu

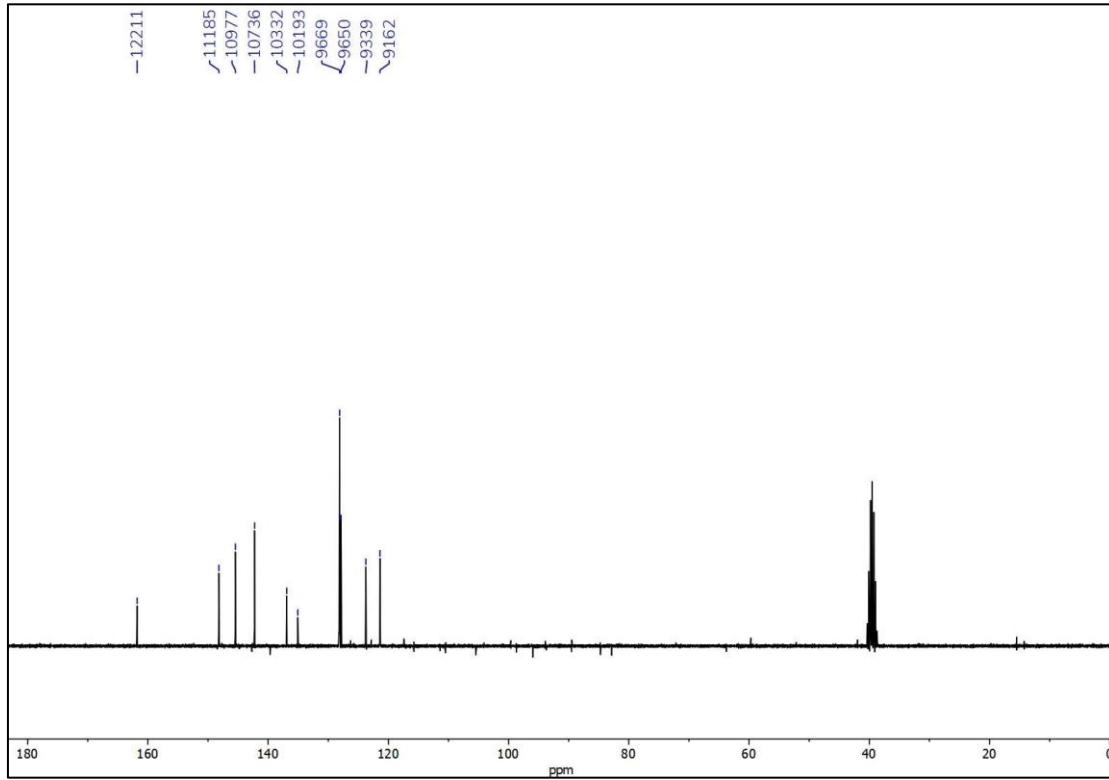
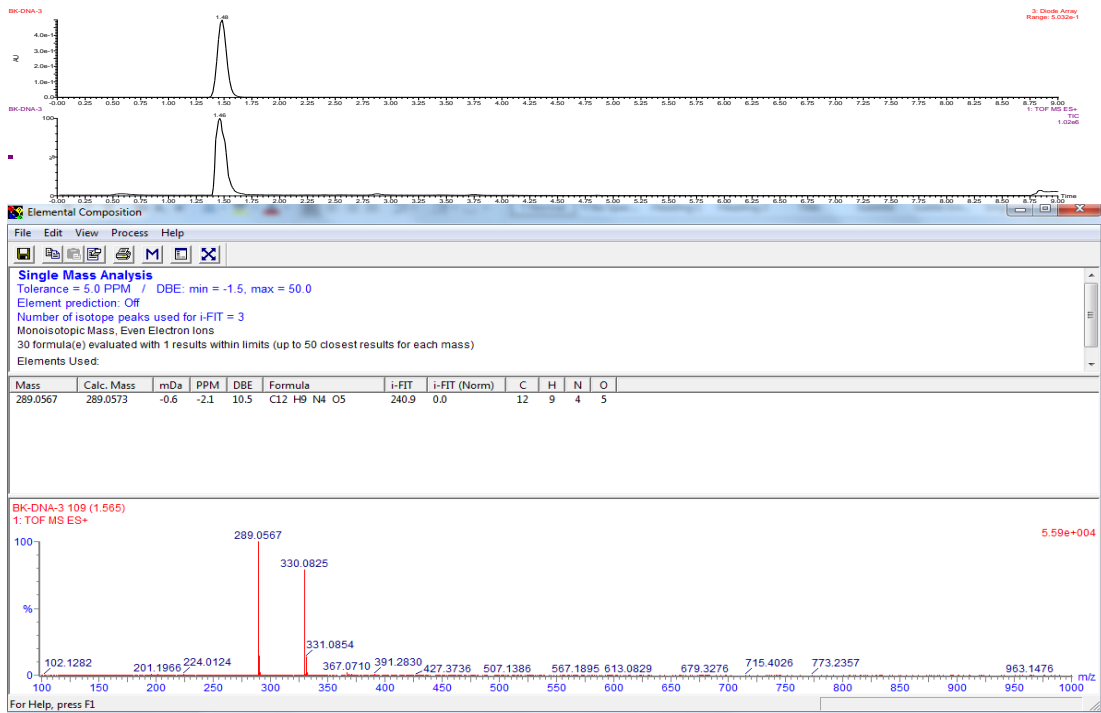
## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikleri



Şekil 1.5. 2 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu

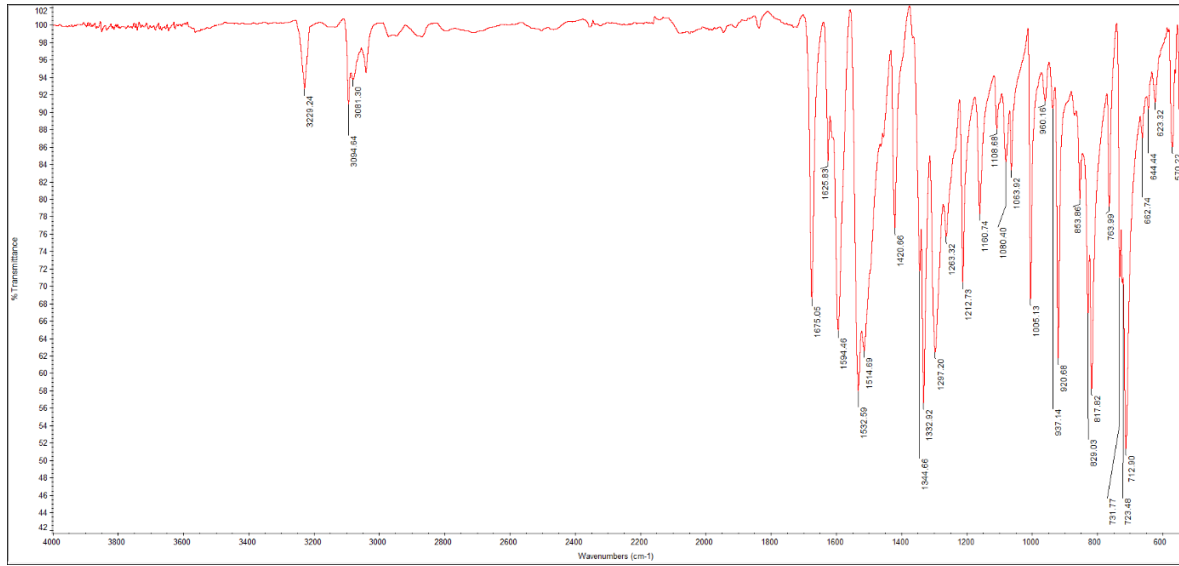
Şekil 1.6. 2 kodlu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikleri

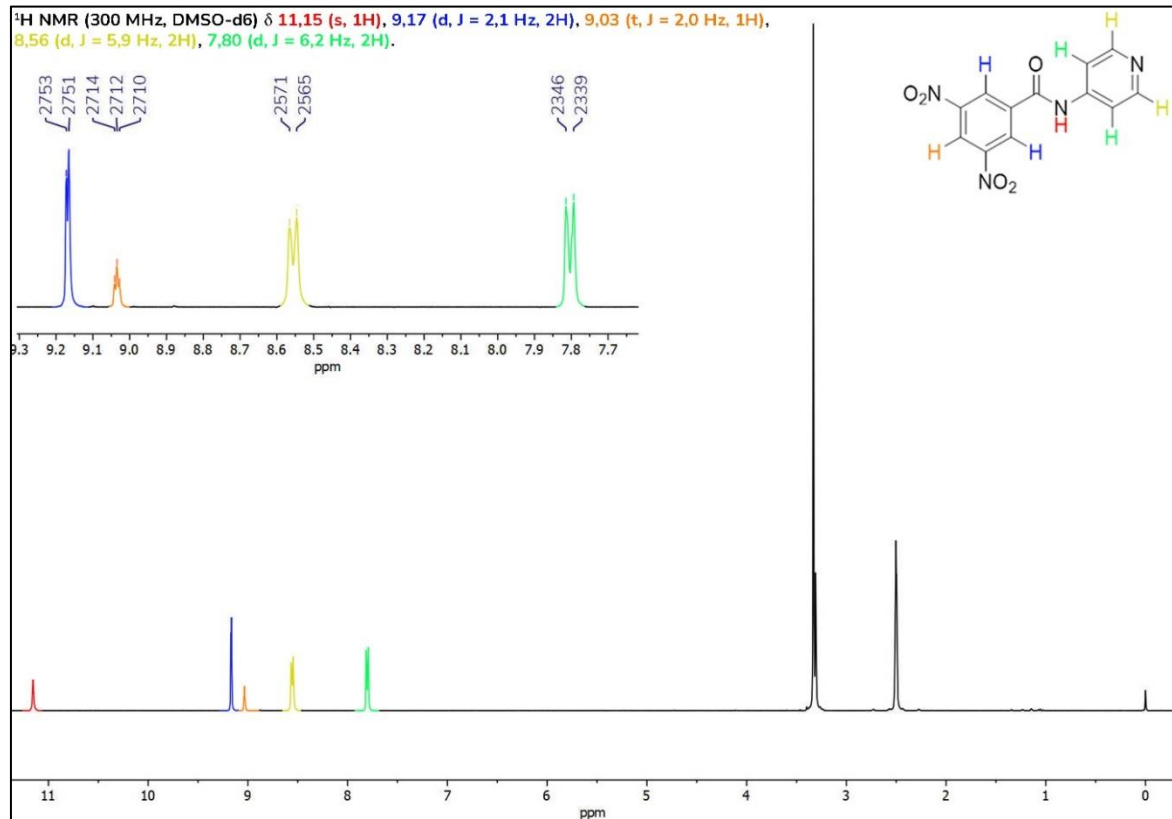
Şekil 1.7. 2 kodlu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Şekil 1.8. 2 kodlu bileşiğin HR-MS spektrumu

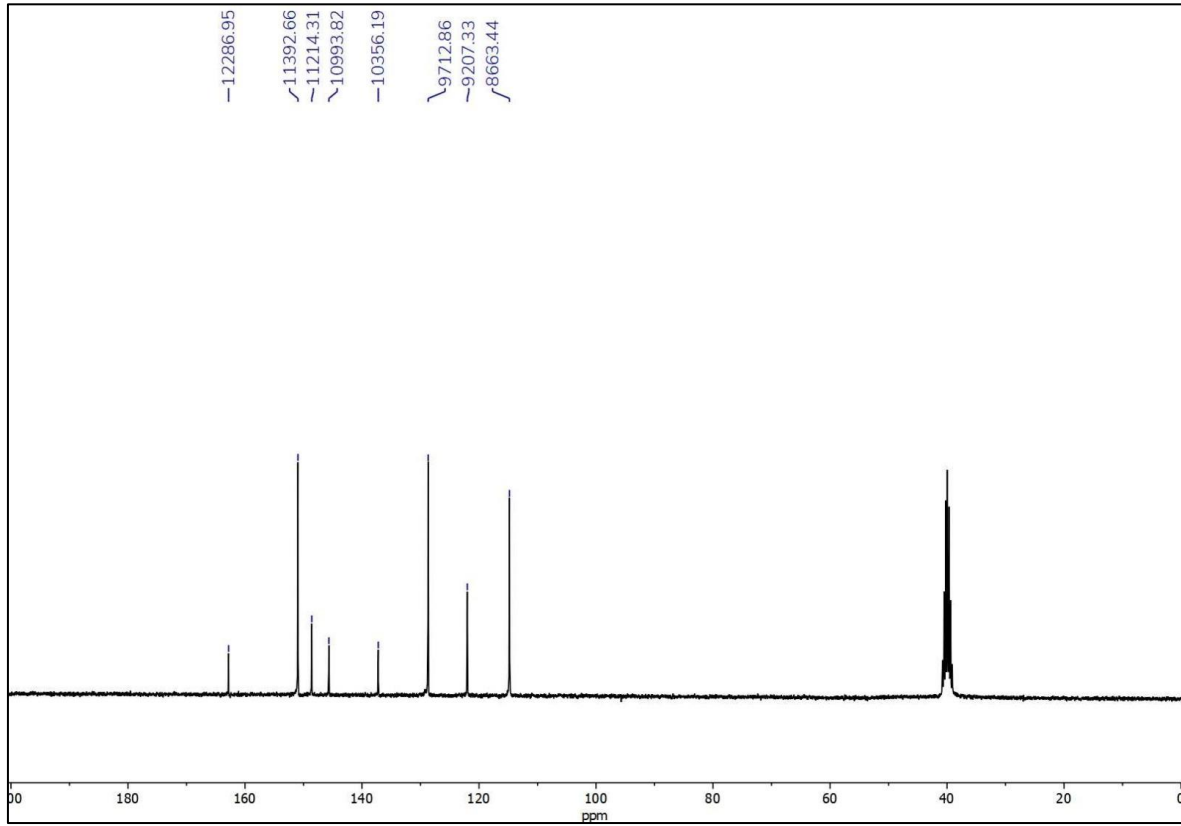
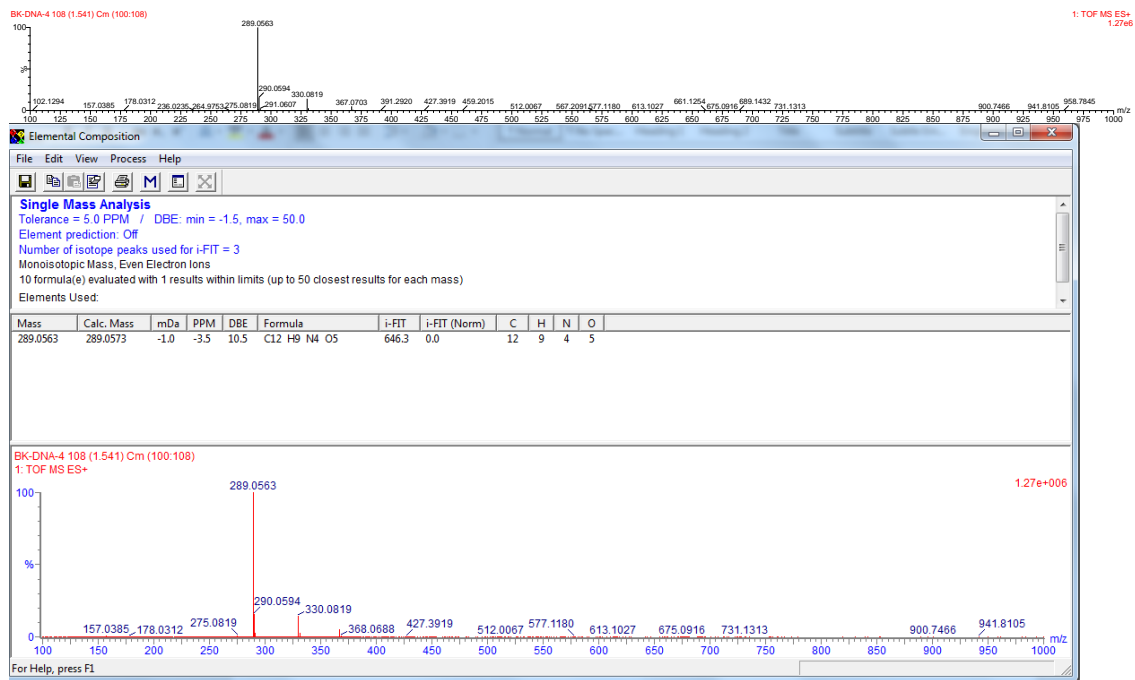
## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikleri



Şekil 1.9. 3 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu

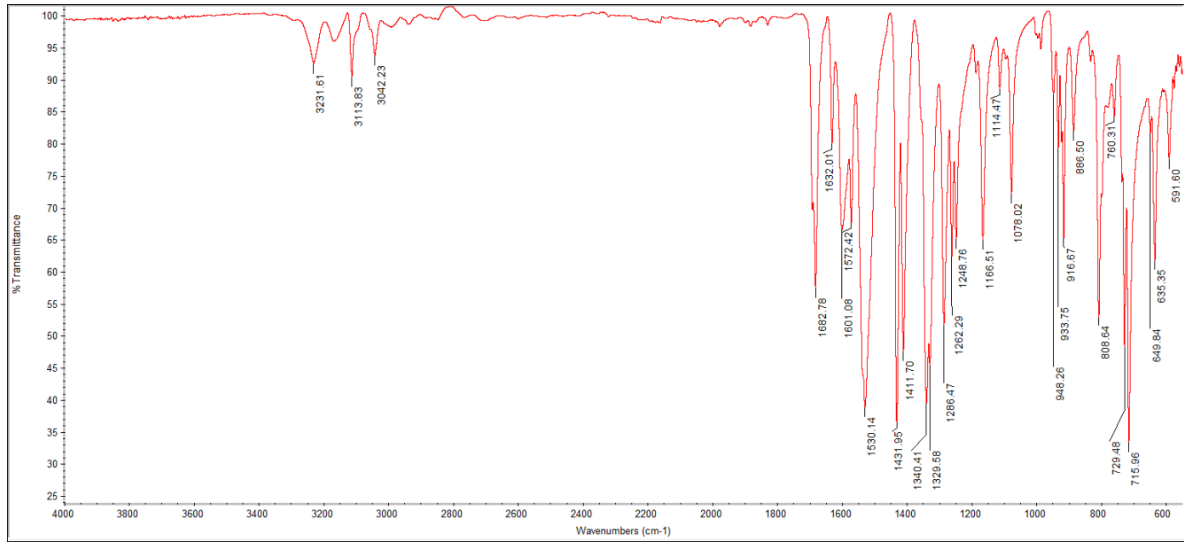
Şekil 1.10. 3 kodlu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikleri

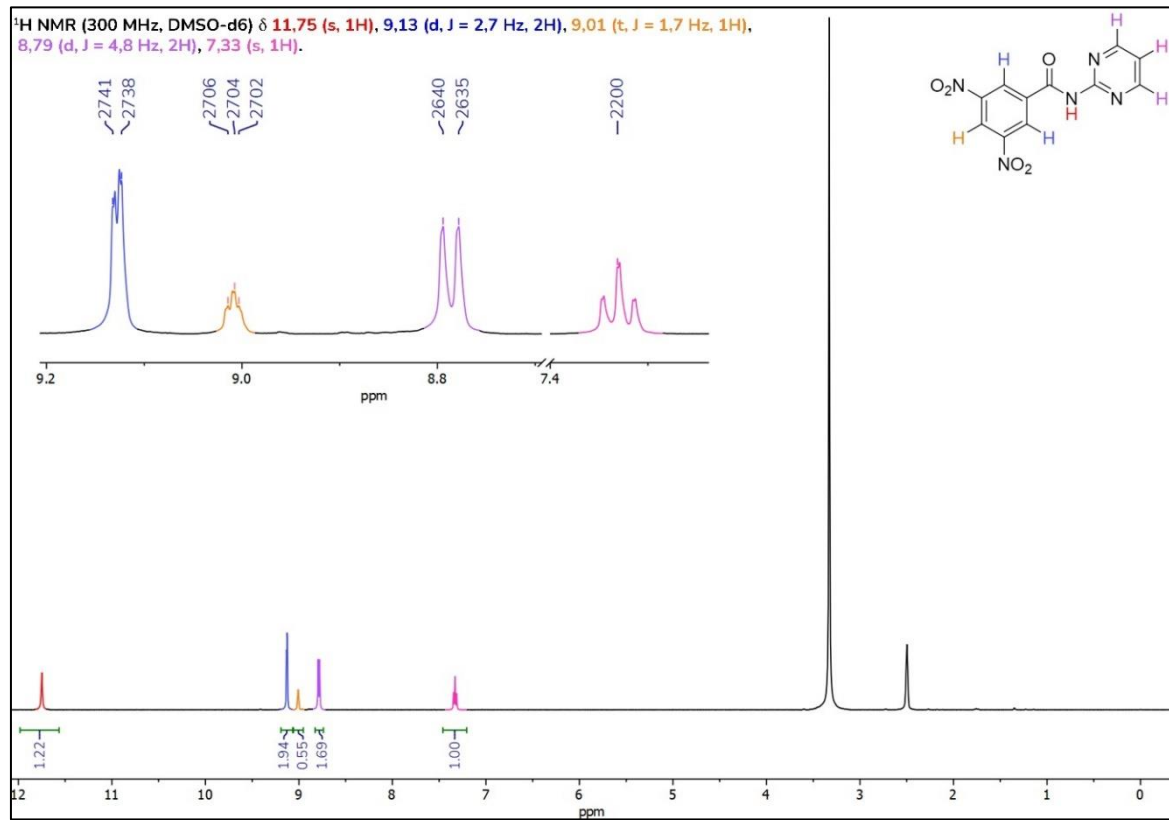
Şekil 1.11. 3 kodlu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -HNMR spektrumu

Şekil 1.12. 3 kodlu bileşiğin HR-MS spektrumu

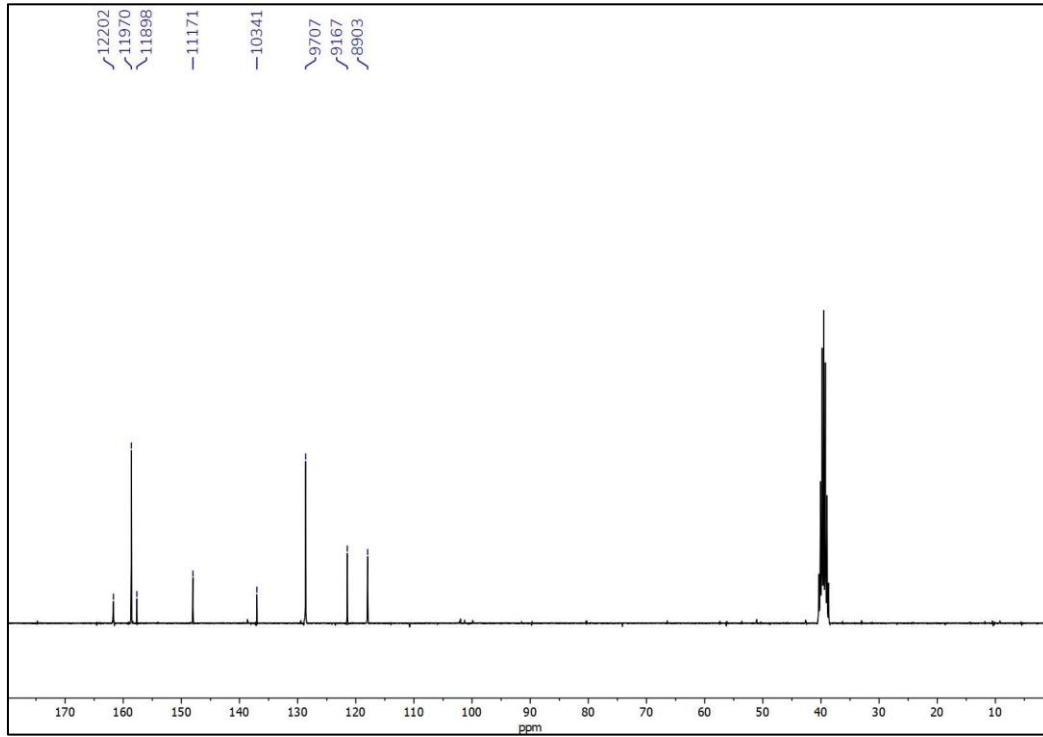
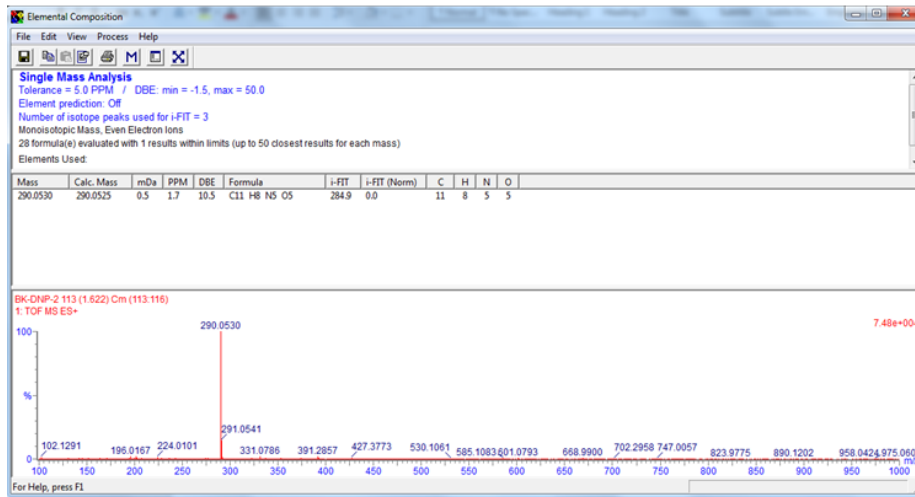
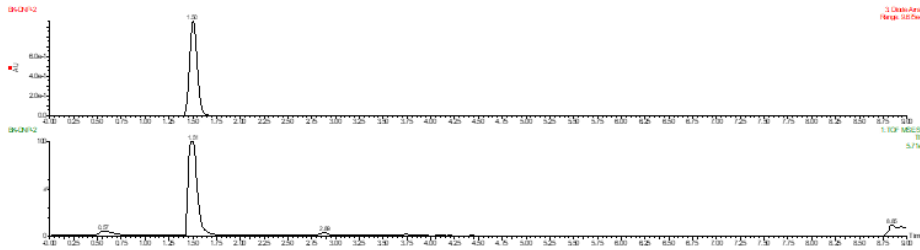
## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikleri



Şekil 1.13. 4 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu

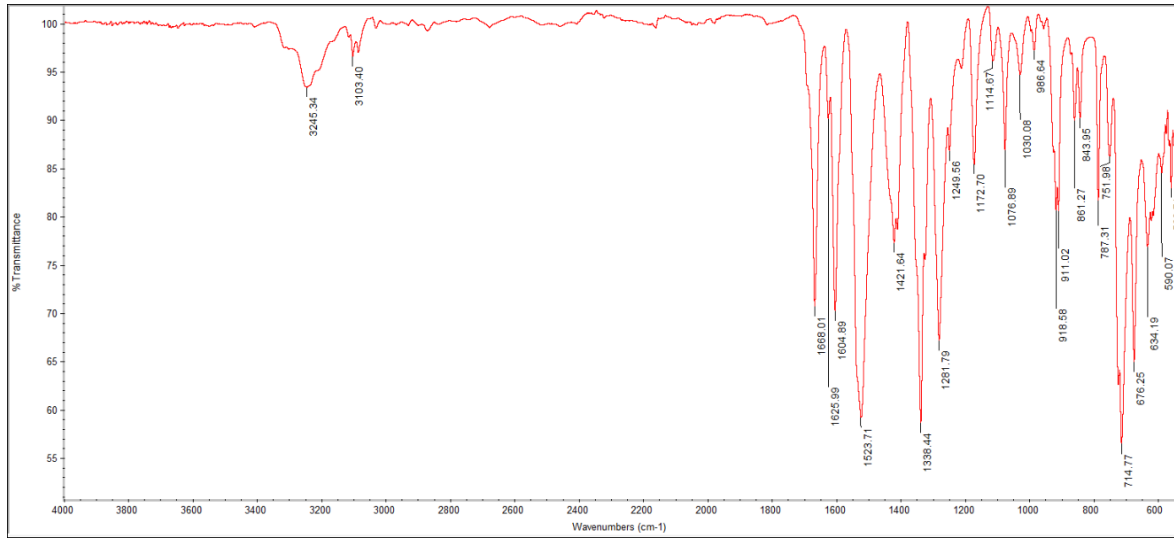
Şekil 1.14. 4 kodlu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikleri

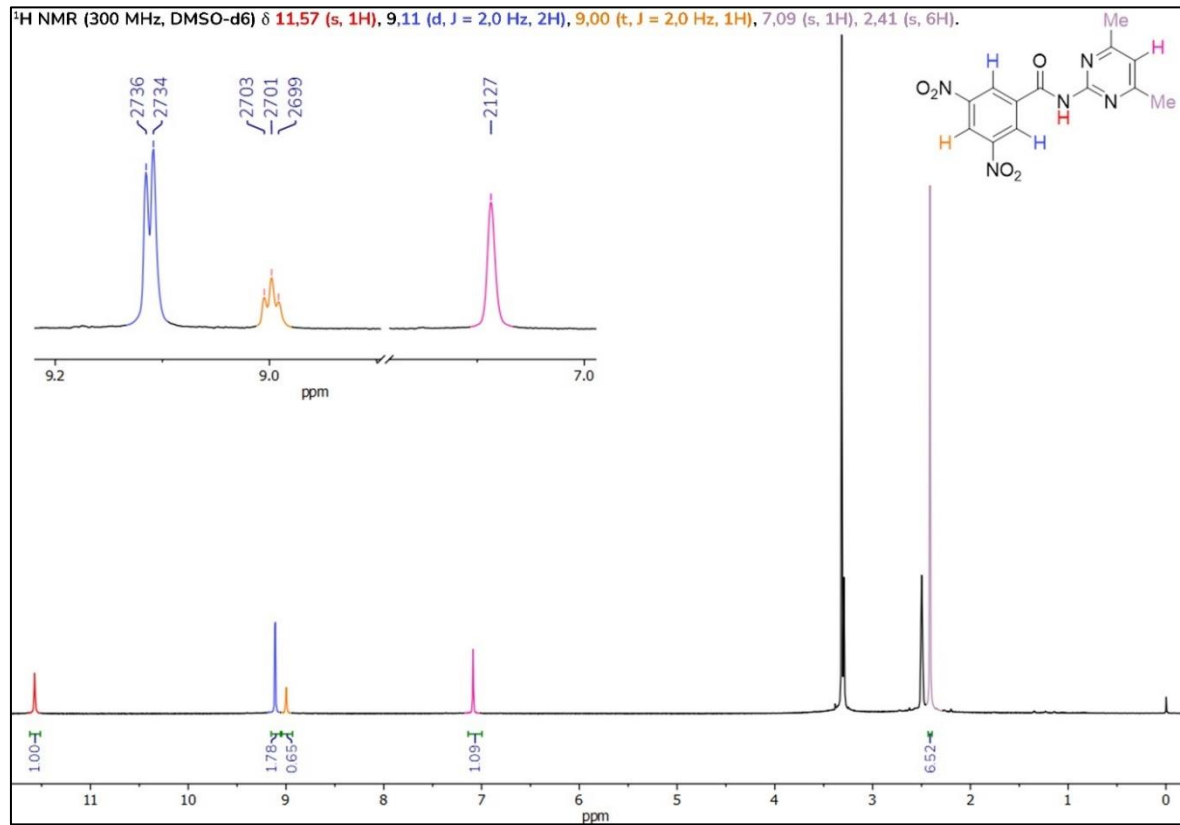
Şekil 1.15. 4 kodlu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Şekil 1.16. 4 kodlu bileşiğin HR-MS spektrumu

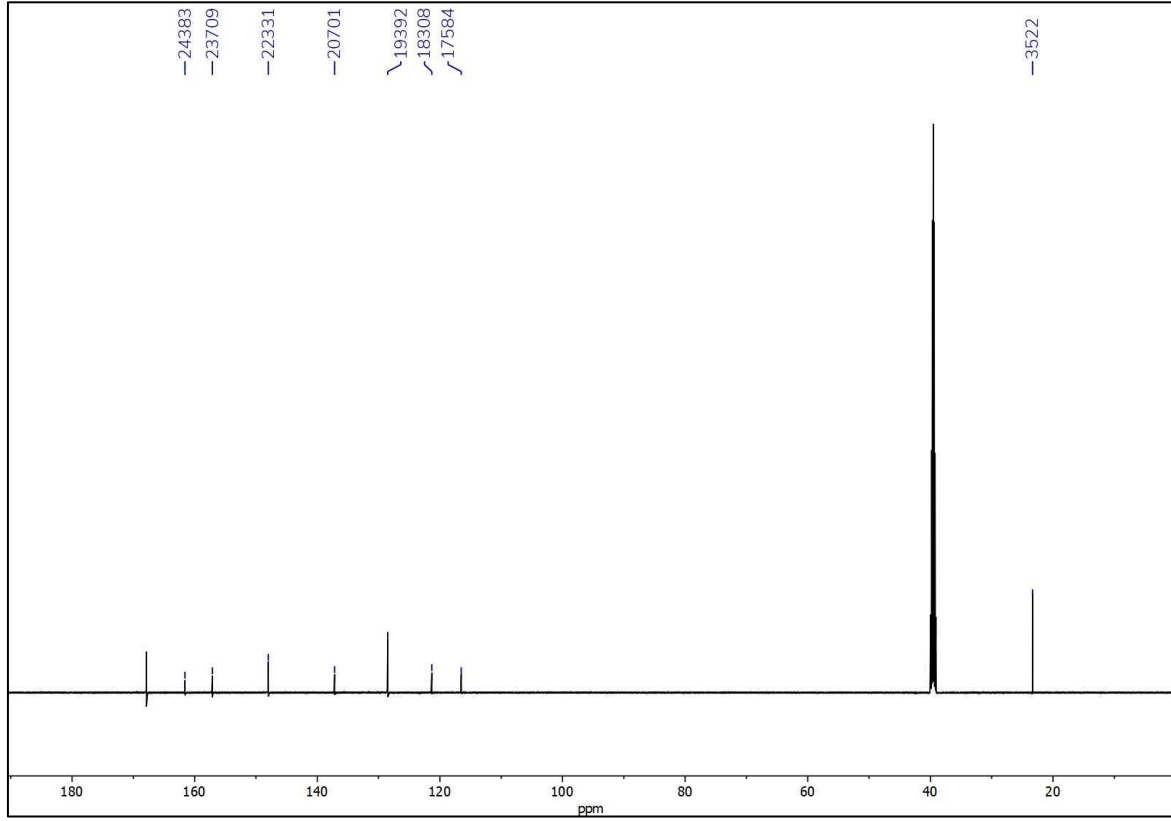
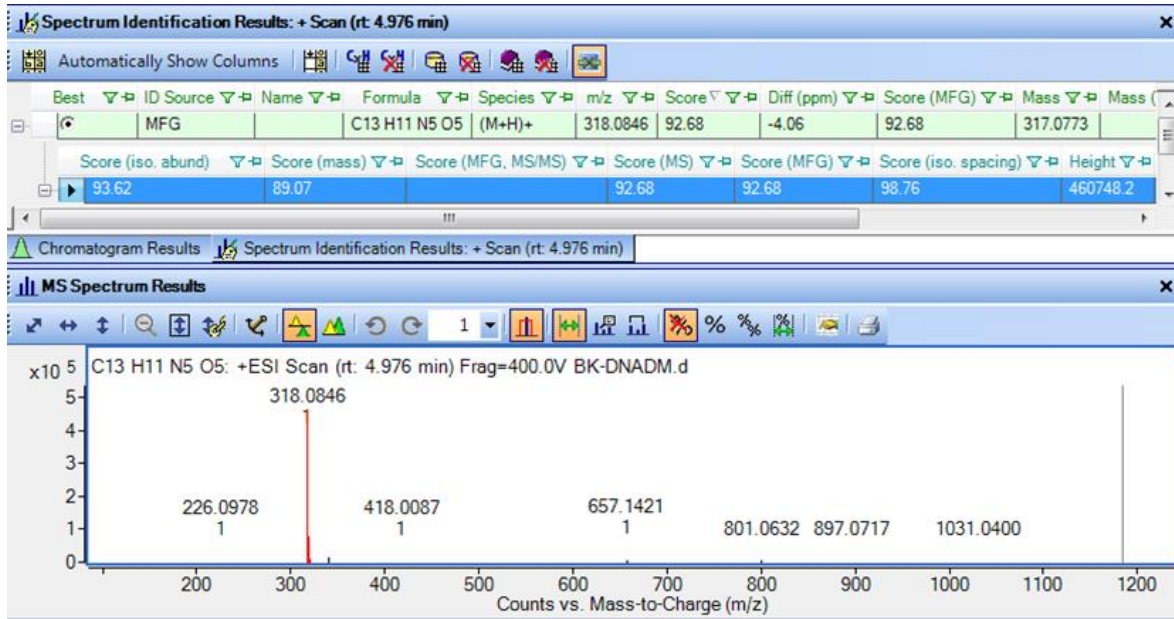
## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikler



Şekil 1.17. 5 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu

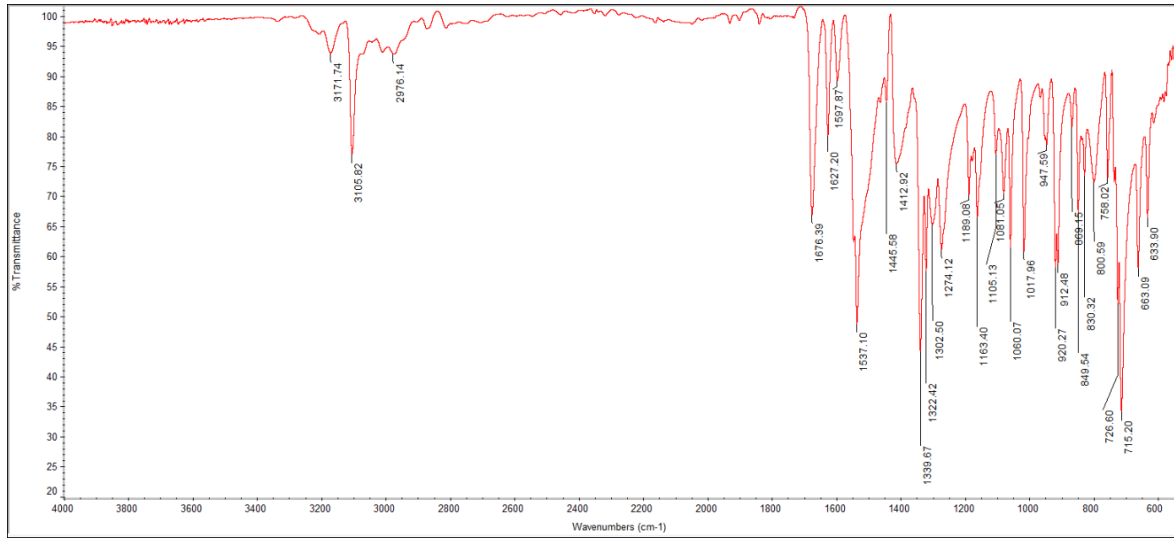
Şekil 1.18. 5 kodlu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikleri

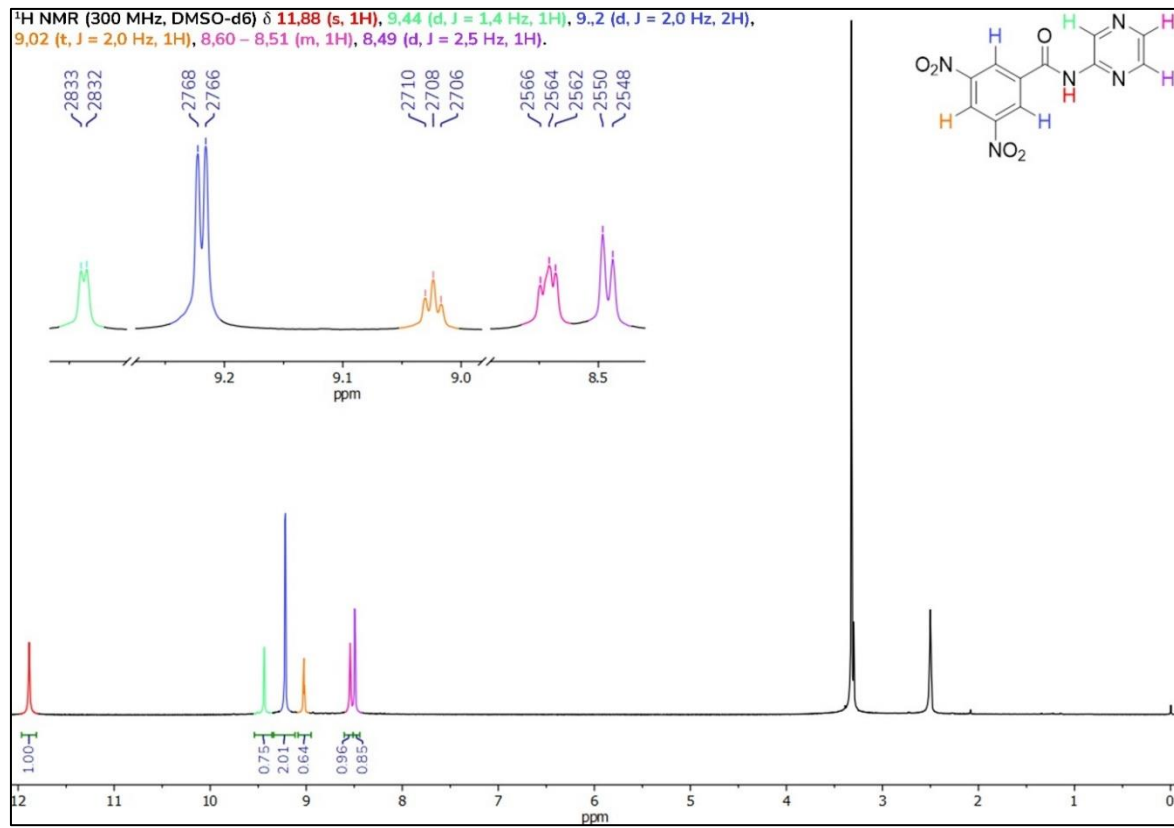
Şekil 1.19. 5 kodlu bileşiğin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

Şekil 1.20. 5 kodlu bileşiğin HR-MS spektrumu

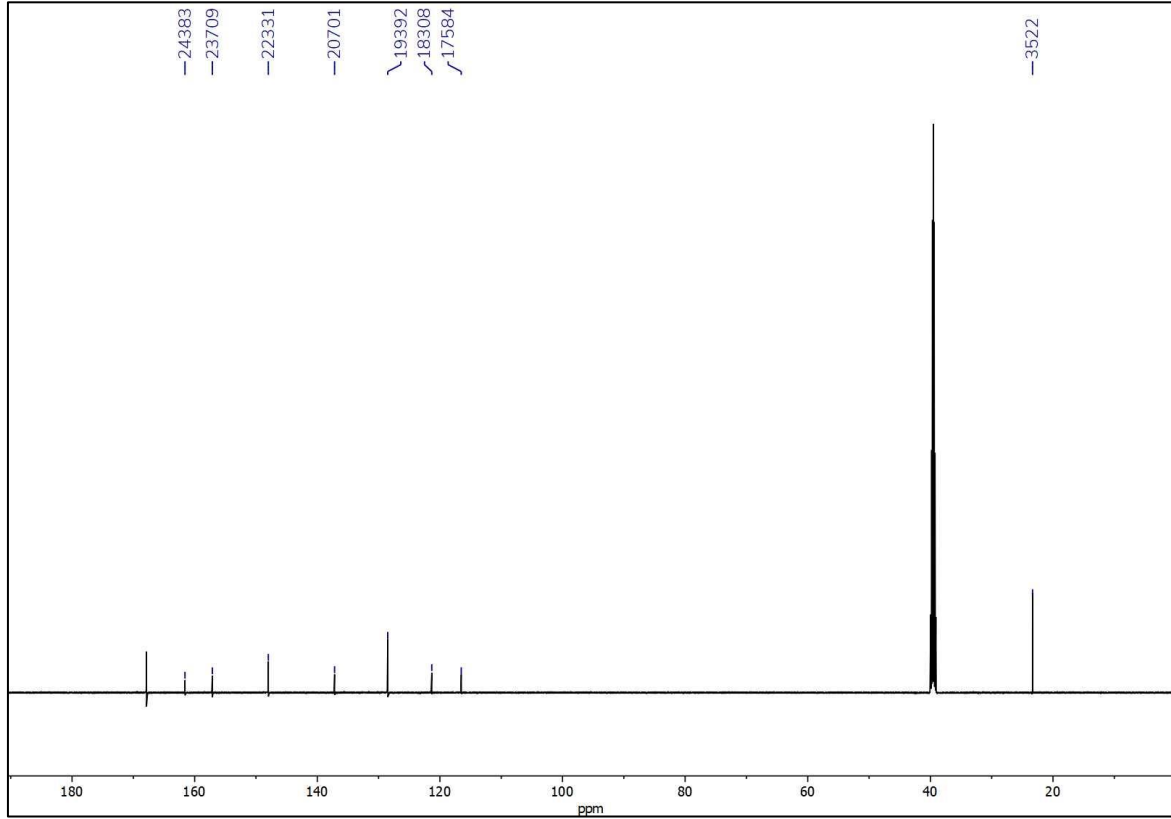
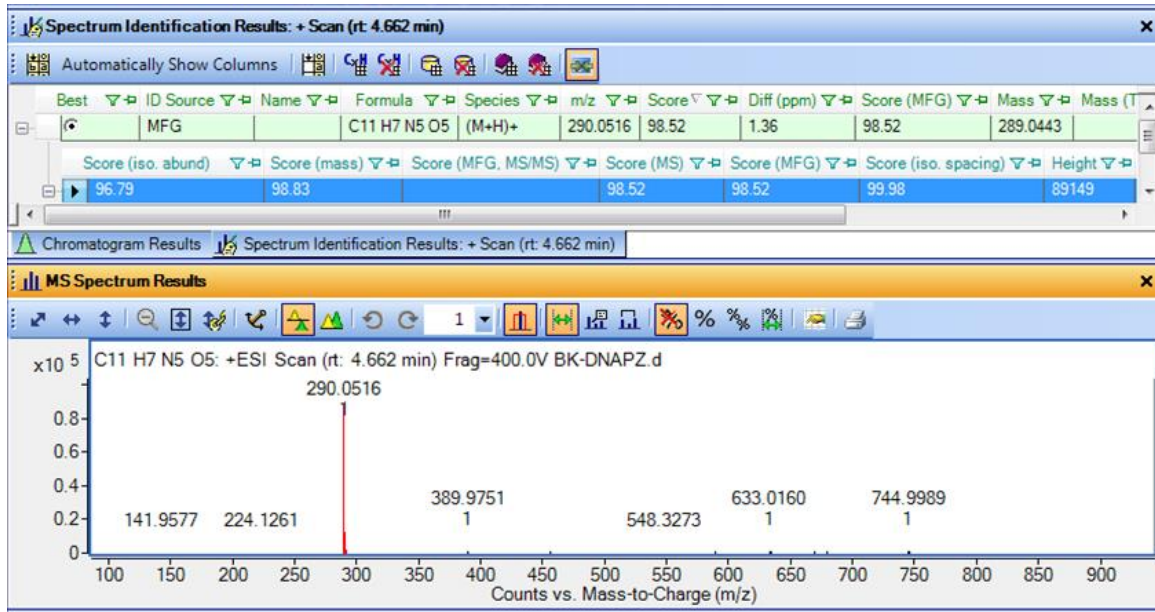
## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikleri



Şekil 1.21. 6 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu

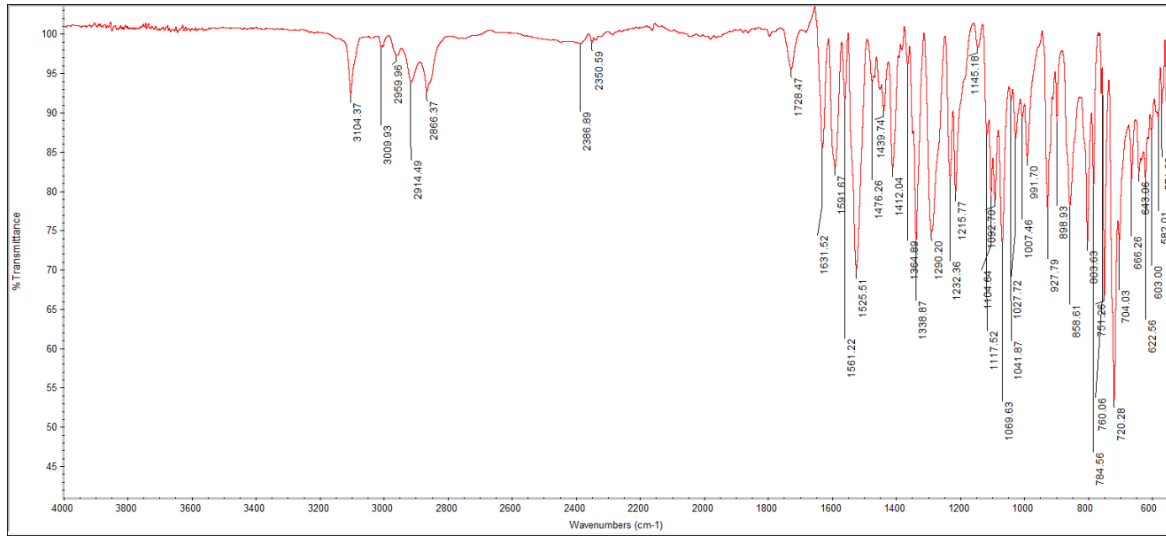
Şekil 1.22. 6 kodlu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikleri

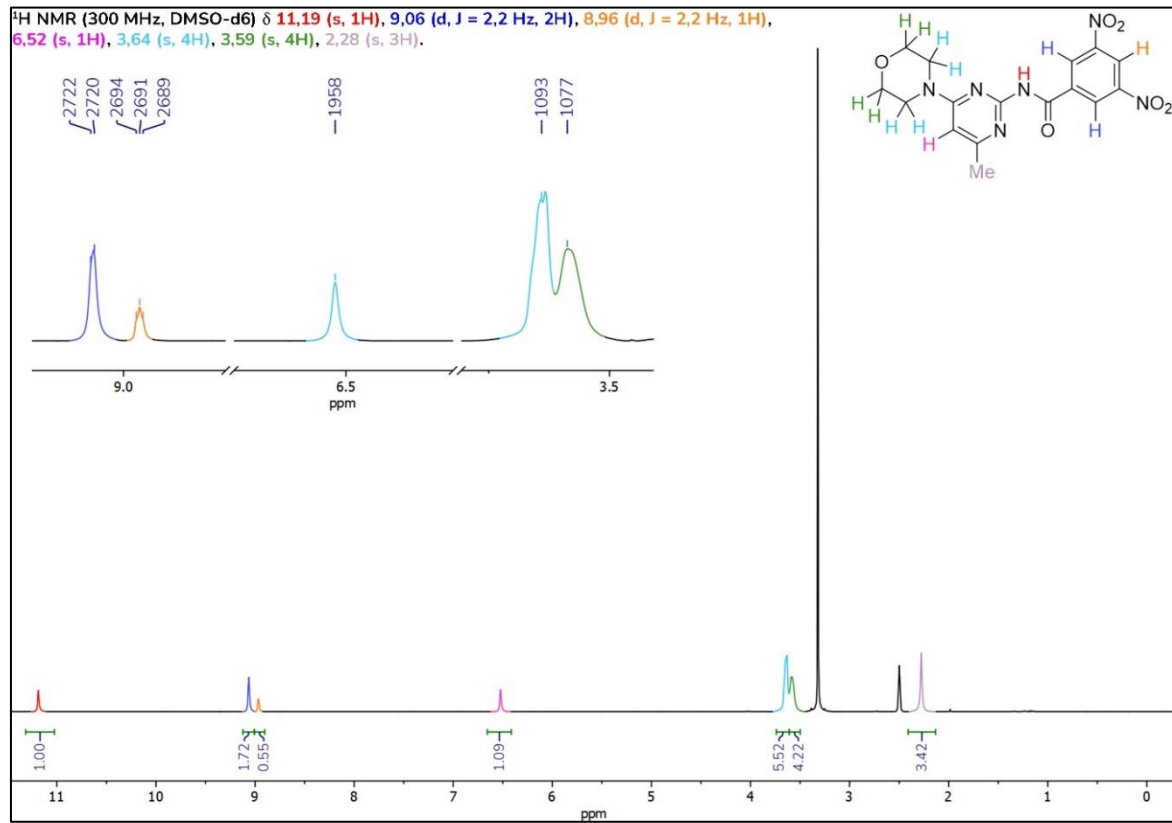
Şekil 1.23. 6 kodlu bileşiğin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

Şekil 1.24. 6 kodlu bileşiğin HR-MS spektrumu

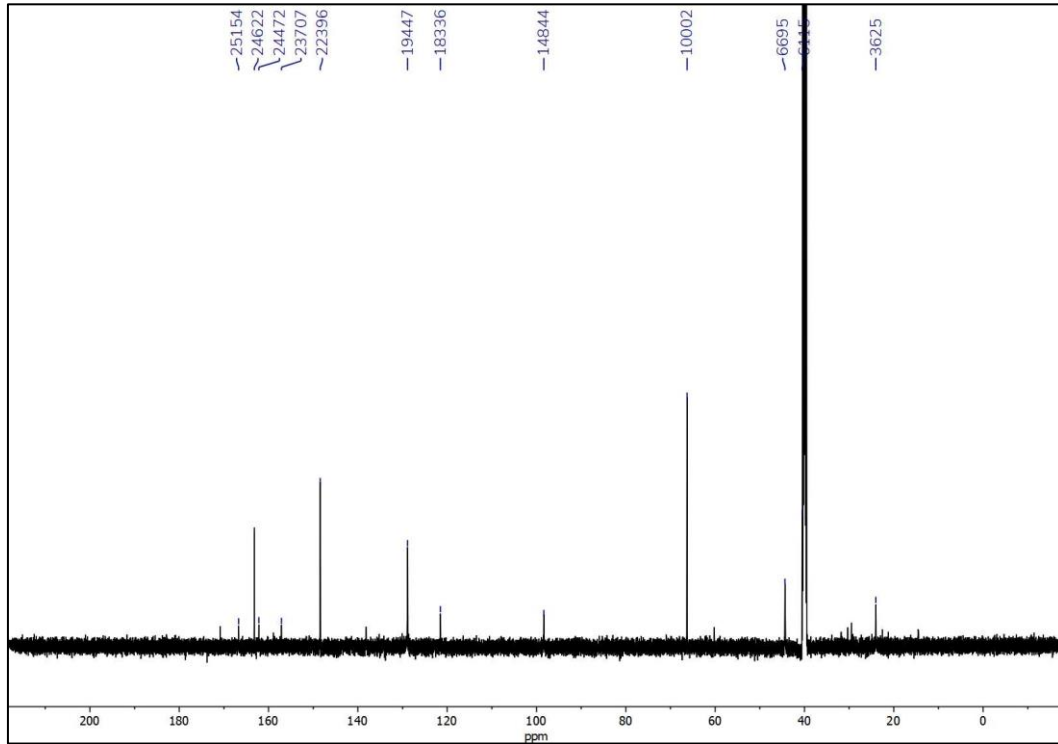
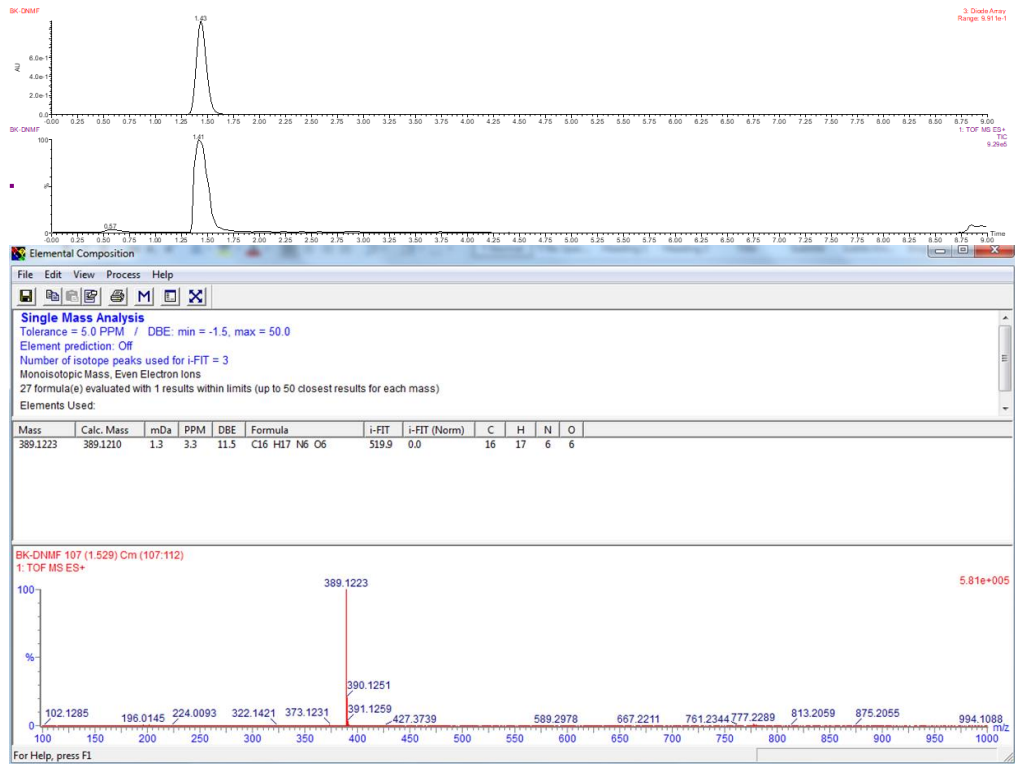
## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikleri



Şekil 1.25. 7 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu

Şekil 1.26. 7 kodlu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

## EK-1. (devam) Nötr hedef bileşikleri

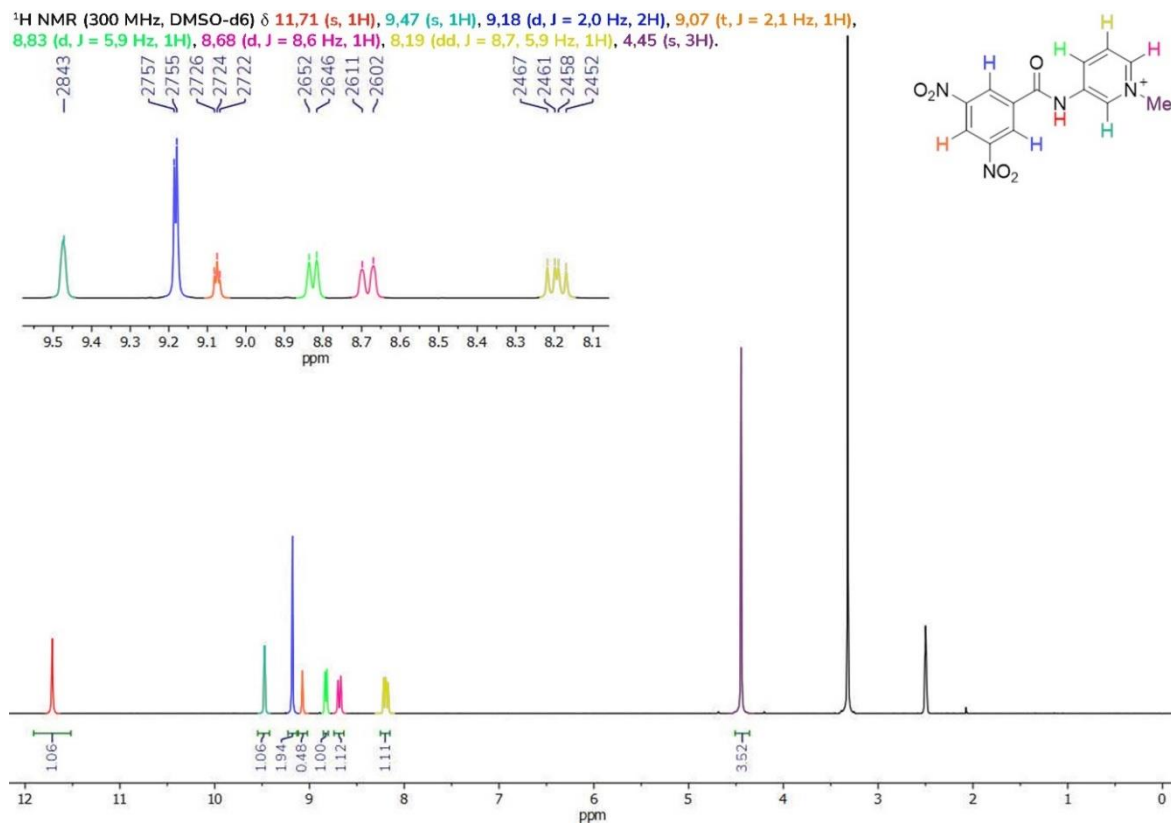
Şekil 1.27. 7 kodlu bileşimin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Şekil 1.28. 7 kodlu bileşimin HR-MS spektrumu

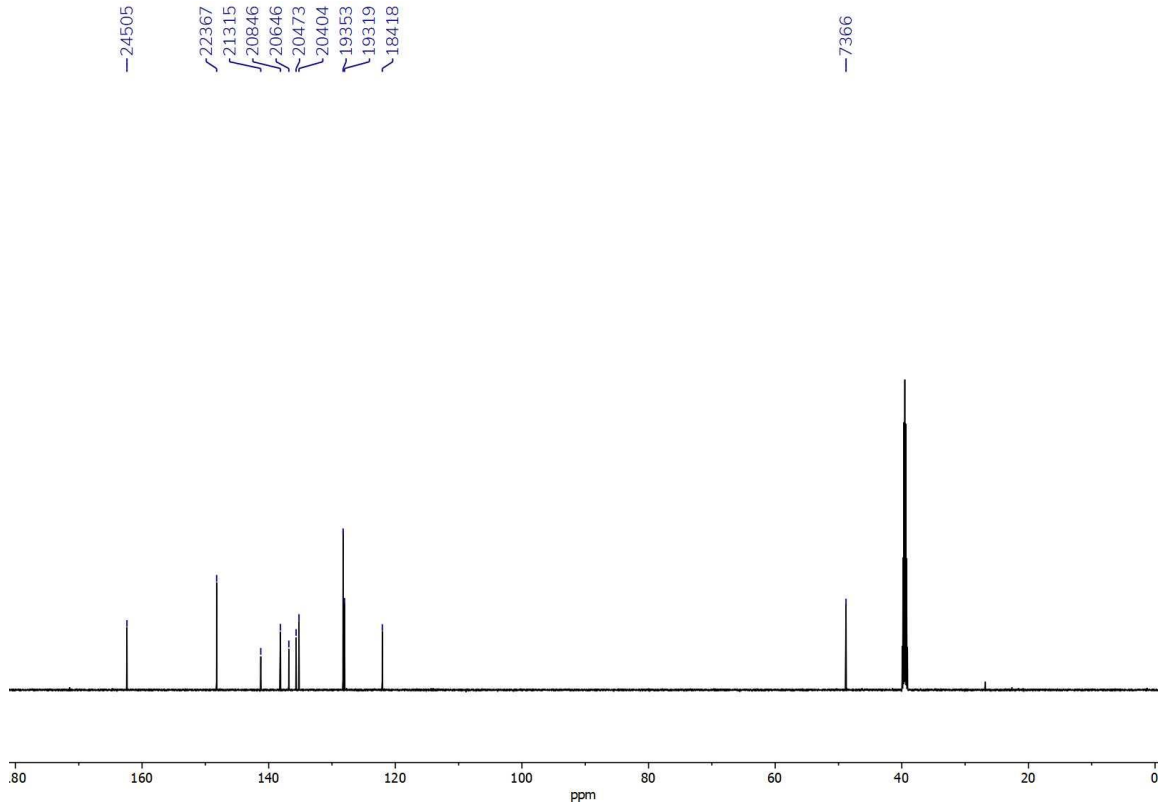
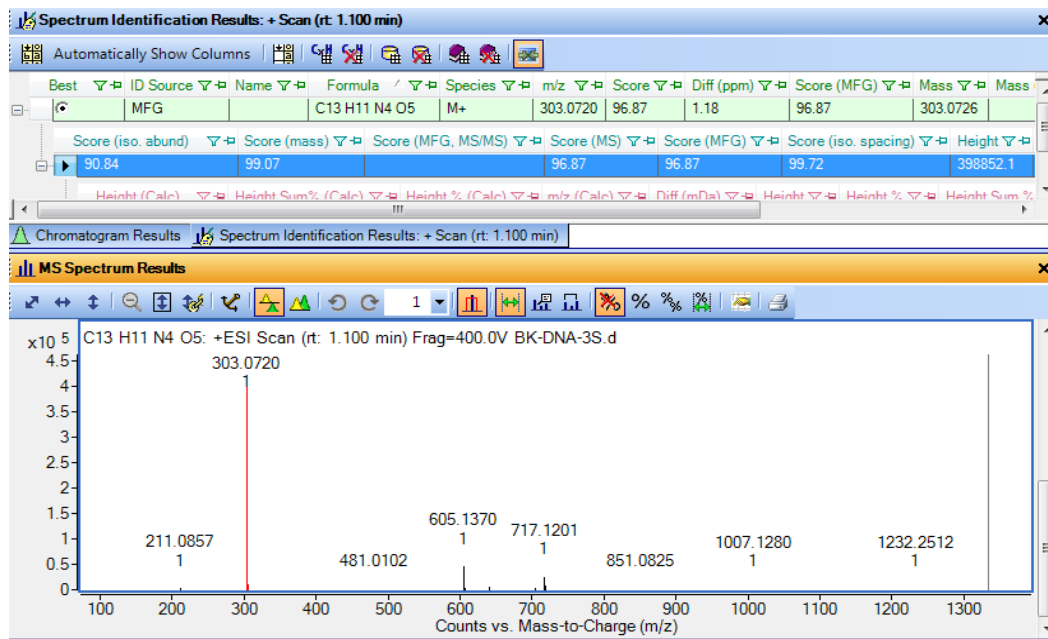
## EK-2. Katyonik hedef bileşikleri



Şekil 2.1. 8 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu

Şekil 2.2. 8 kodlu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

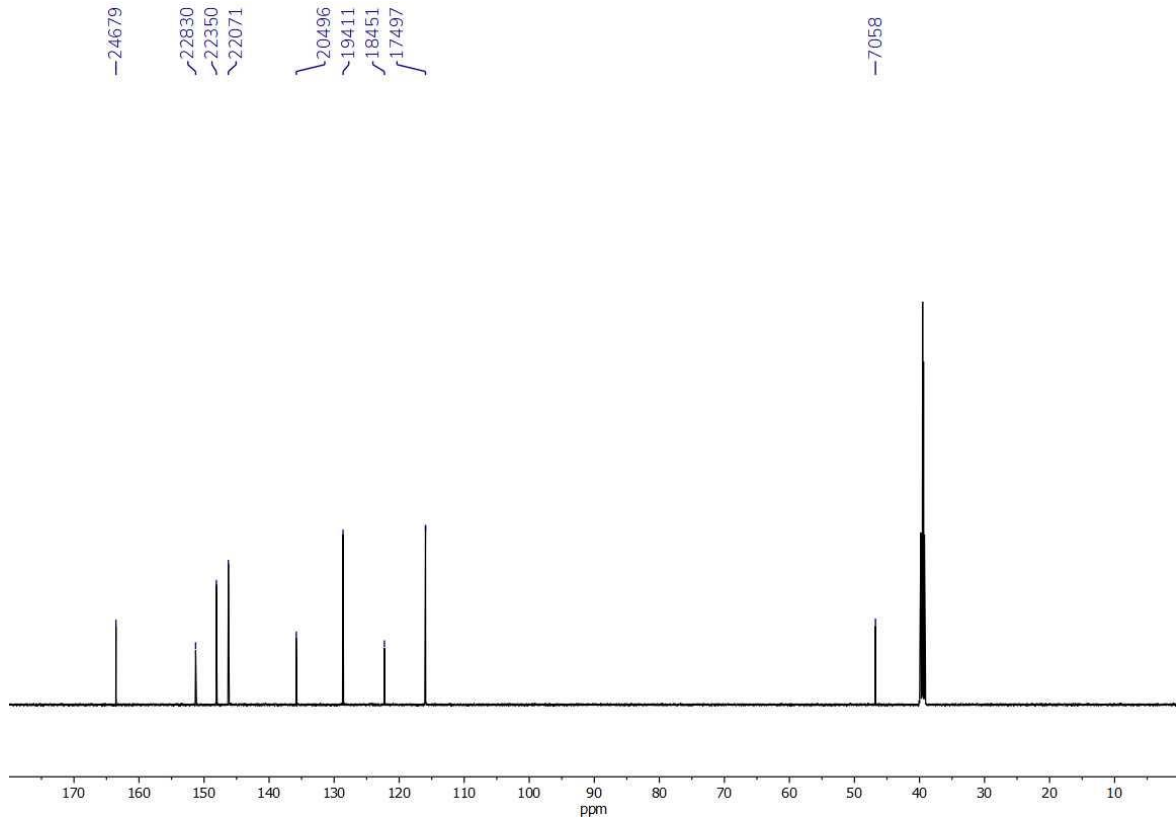
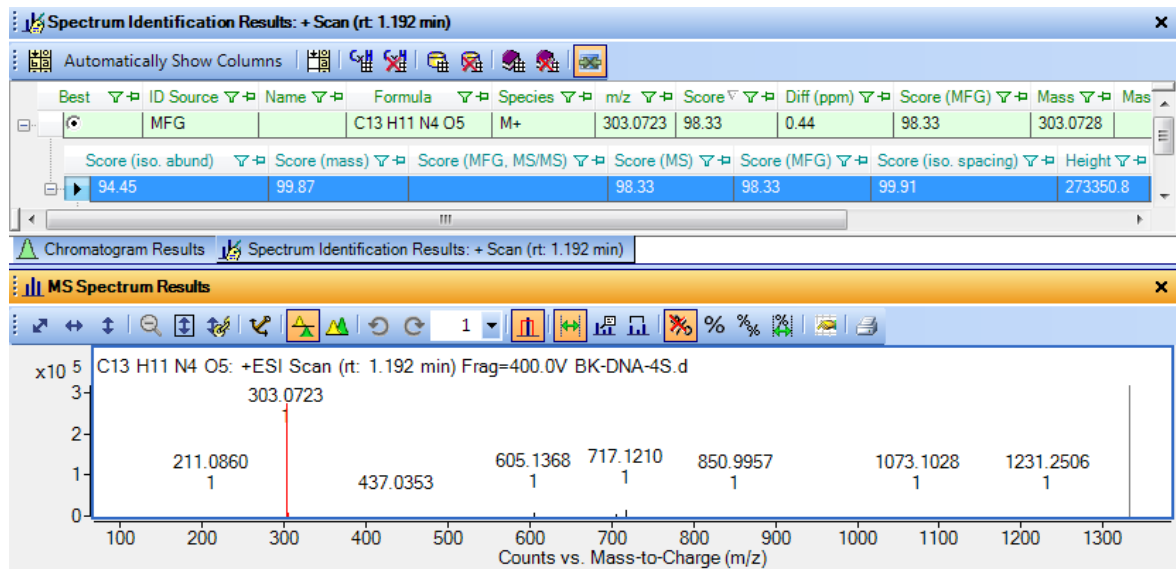
## EK-2. (devam) Katyonik hedef bileşikleri

Şekil 2.3. 8 kodlu bileşiğin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

Şekil 2.4. 8 kodlu bileşiğin HR-MS spektrumu

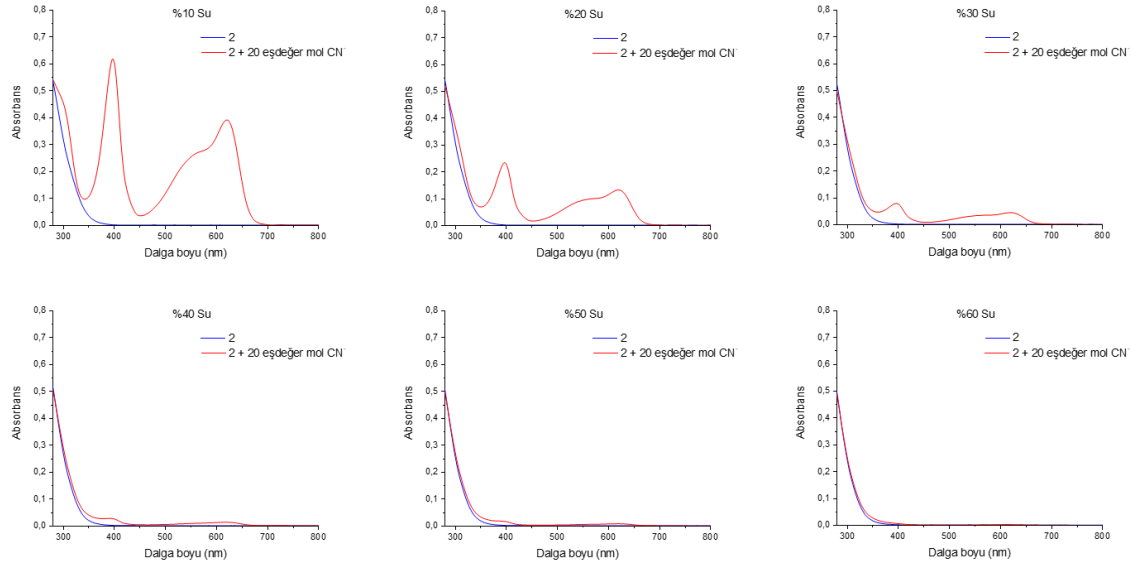


## EK-2. (devam) Katyonik hedef bileşikleri

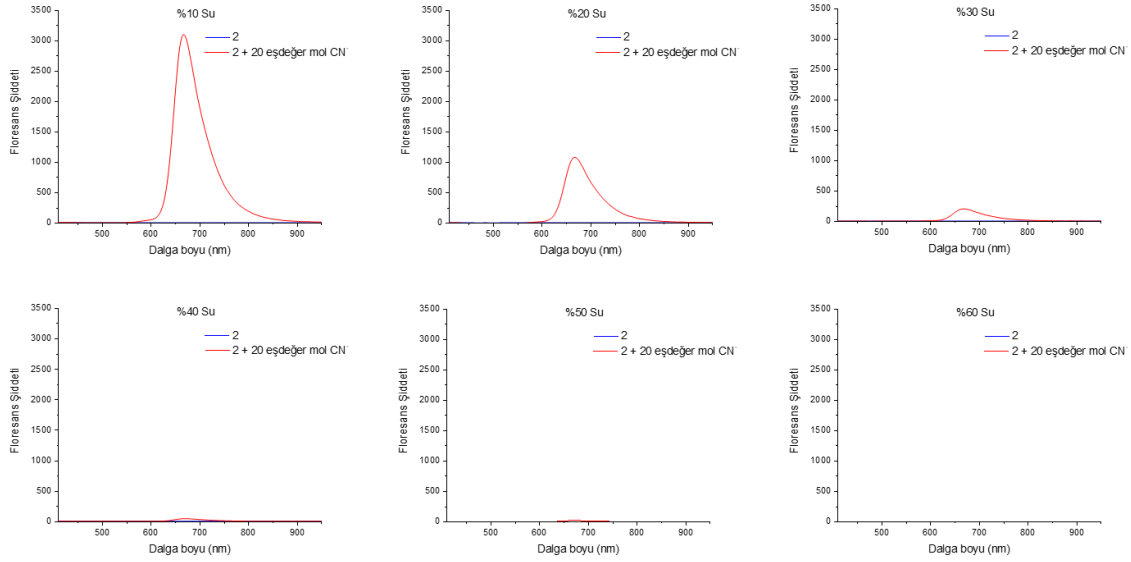
Şekil 2.7. 9 kodlu bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Şekil 2.8. 9 kodlu bileşiğin HR-MS spektrumu

### EK-3. Sulu ortam titrasyonları

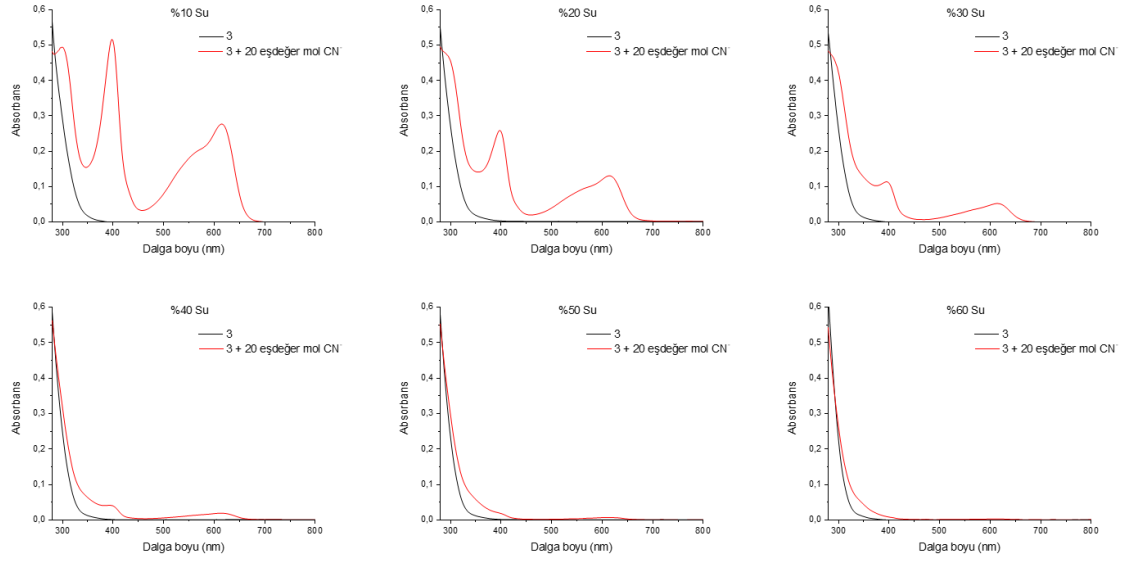


Şekil 3.1. 2 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun UV-GB spektrumları

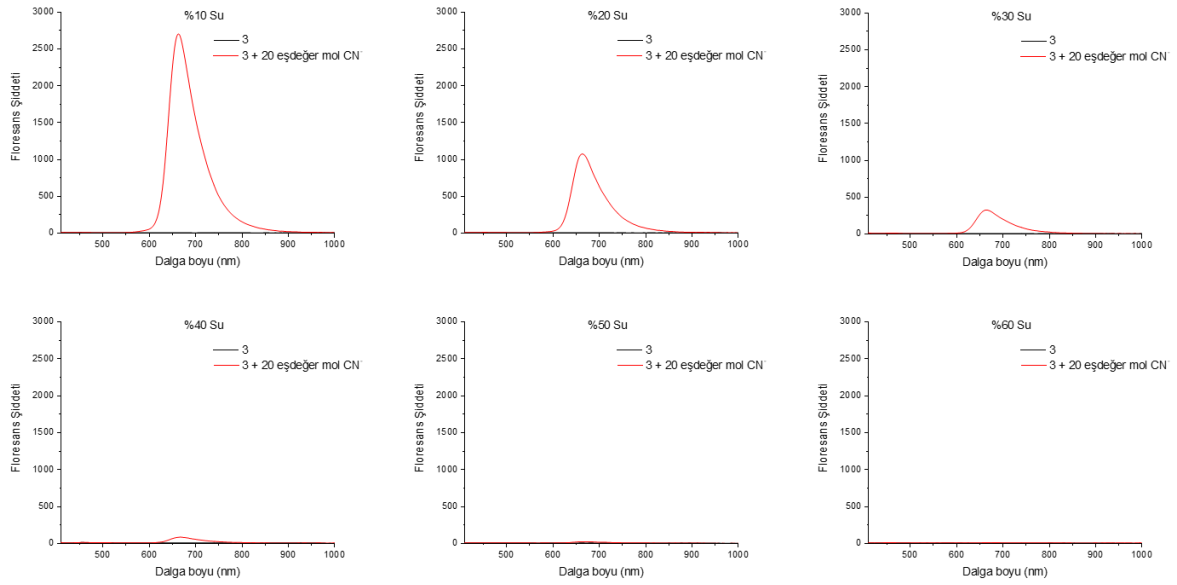


Şekil 3.2. 2 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun floresans spektrumları

### EK-3. (devam). Sulu ortam titrasyonları

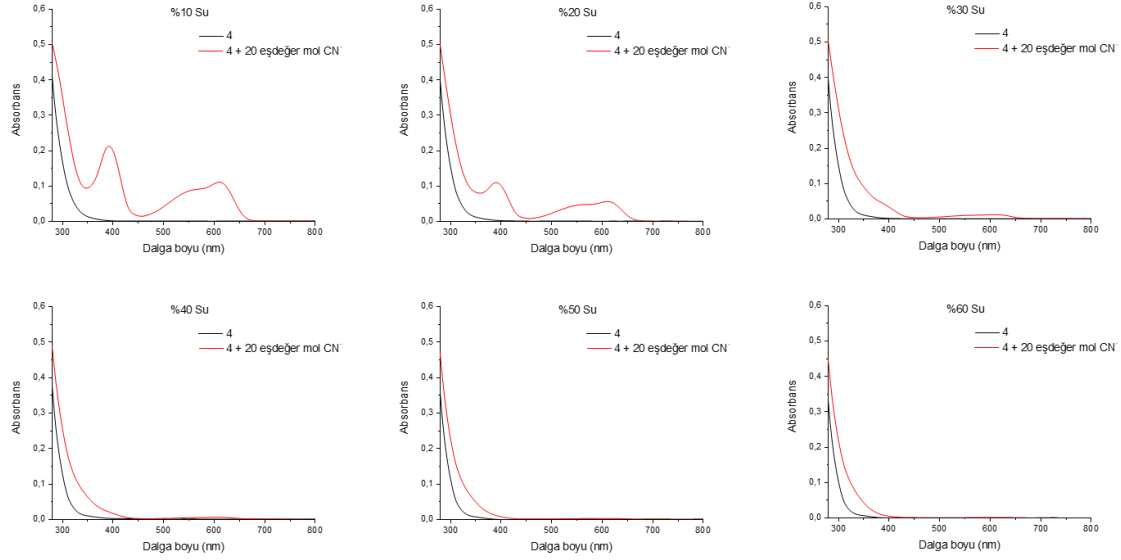


Şekil 3.3. 3 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun UV-GB spektrumları

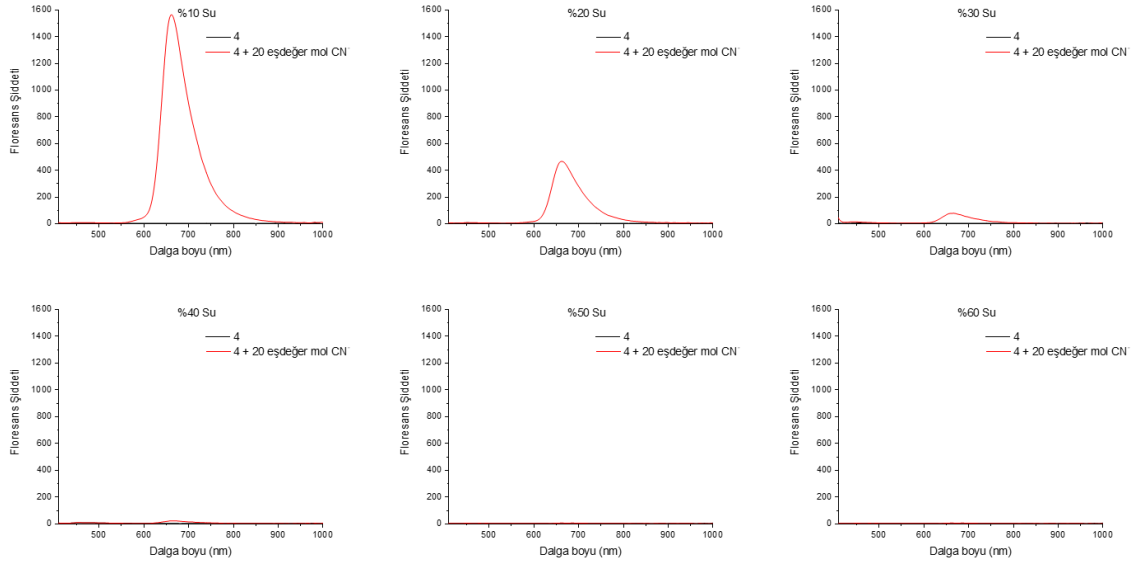


Şekil 3.4. 3 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun floresans spektrumları

### EK-3. (devam). Sulu ortam titrasyonları

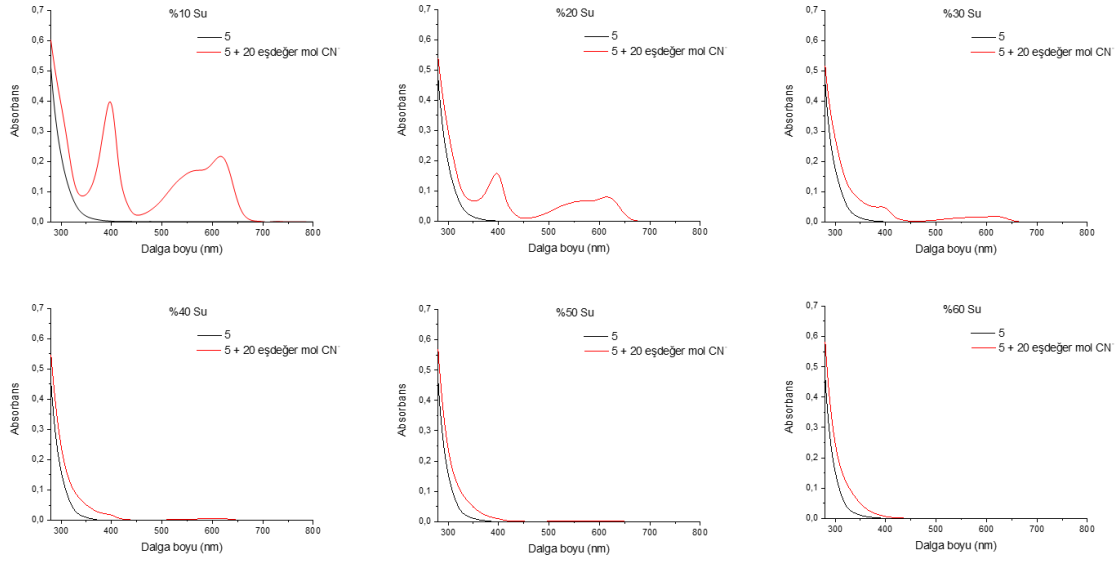


Şekil 3.5. 4 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun UV-GB spektrumları

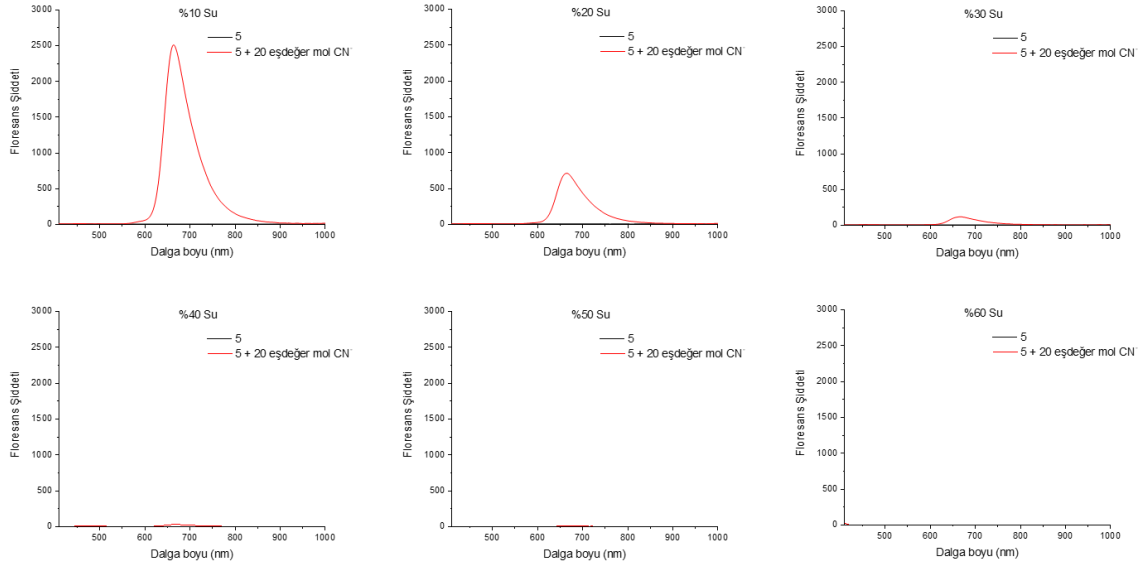


Şekil 3.6. 4 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun floresans spektrumları

### EK-3. (devam). Sulu ortam titrasyonları

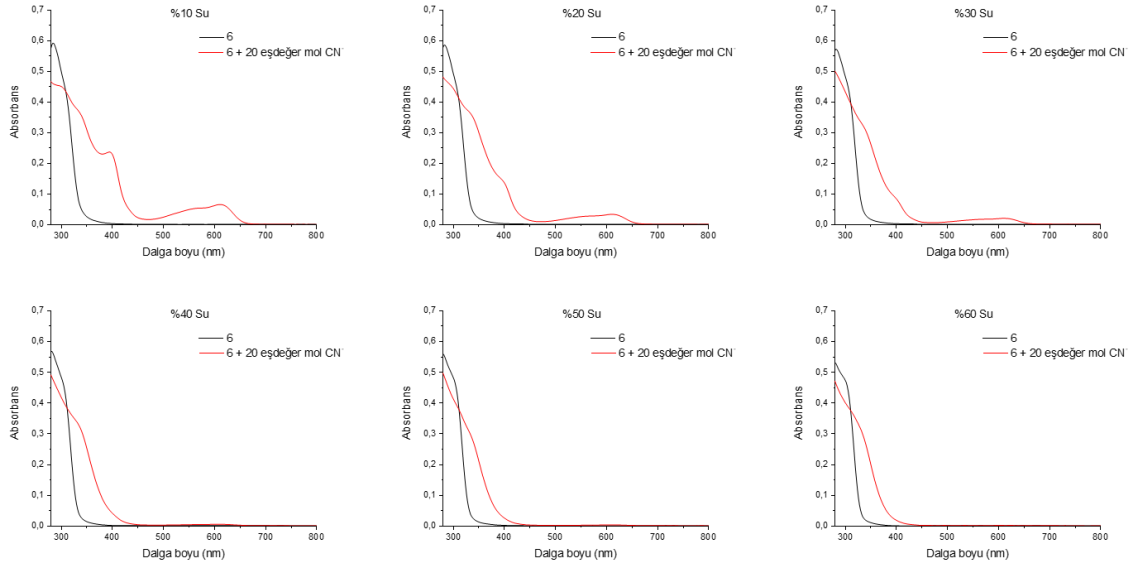


Şekil 3.7. 5 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun UV-GB spektrumları

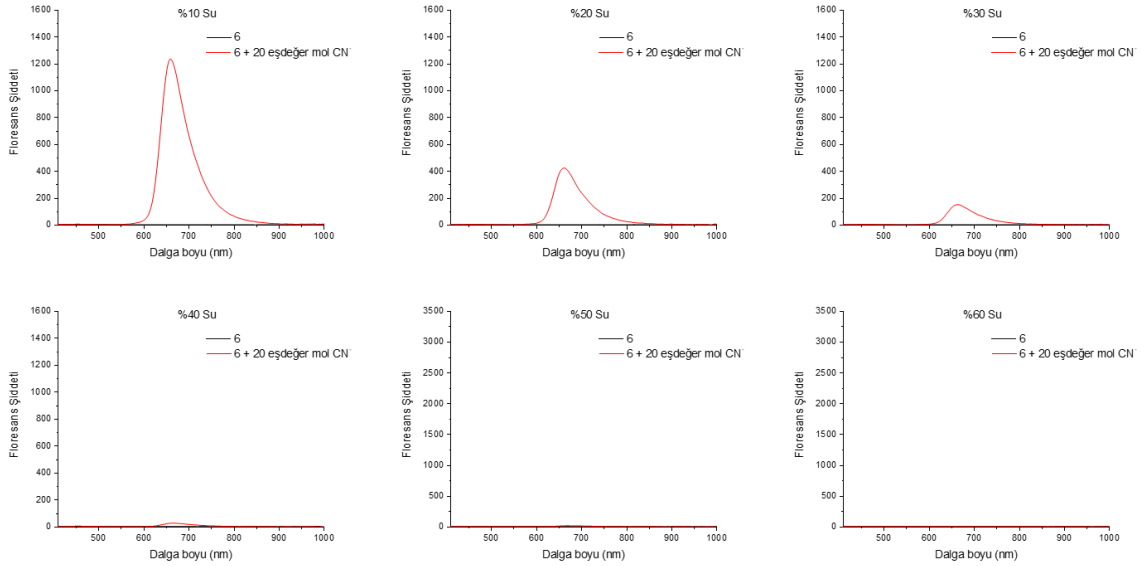


Şekil 3.8. 5 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun floresans spektrumları

### EK-3. (devam). Sulu ortam titrasyonları

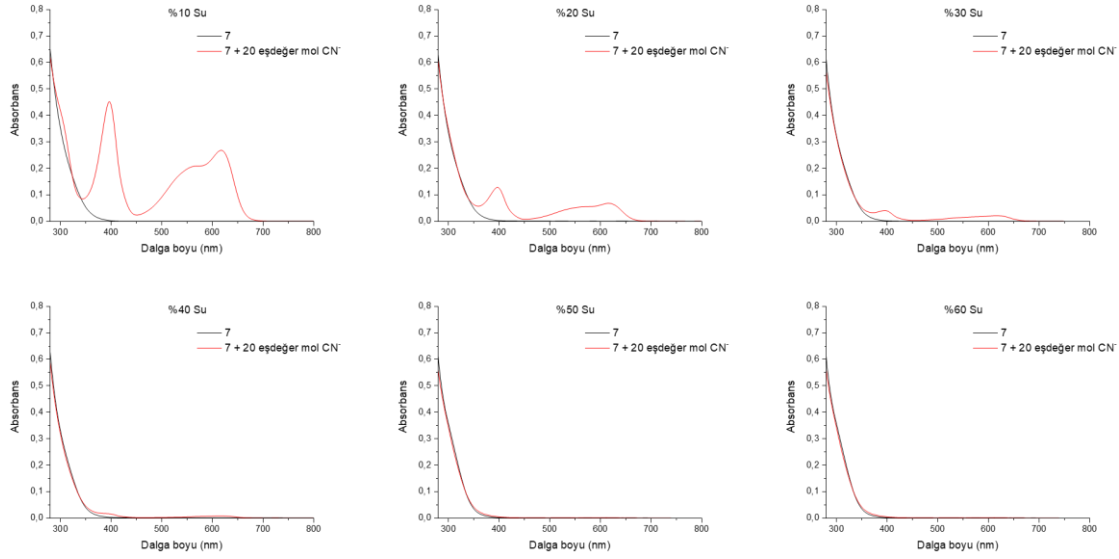


Şekil 3.9. 6 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun UV-GB spektrumları

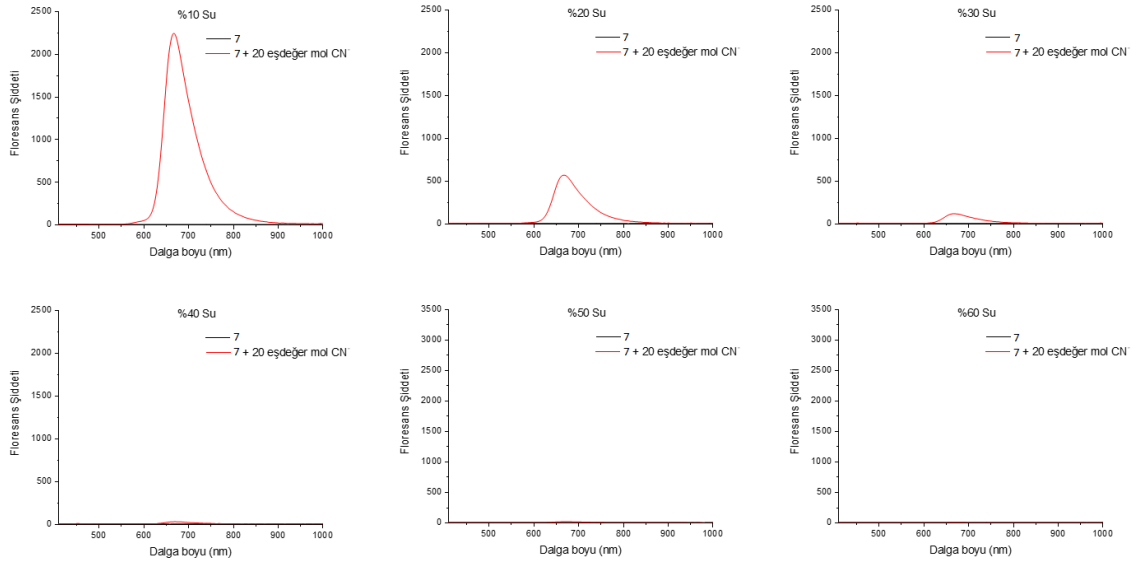


Şekil 3.10. 6 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun floresans spektrumları

### EK-3. (devam). Sulu ortam titrasyonları

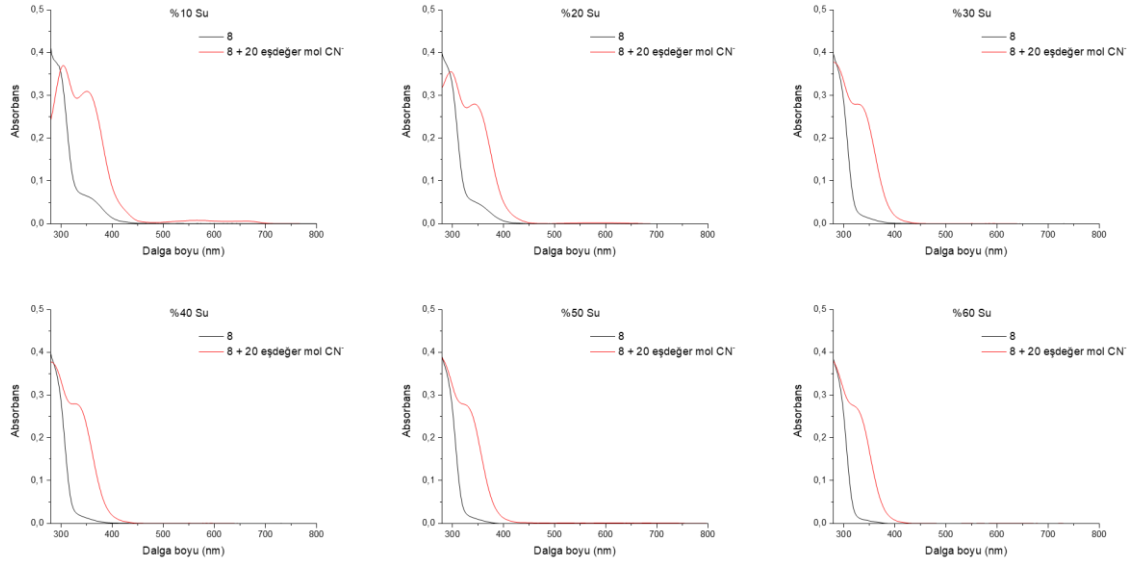


Şekil 3.11. 7 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun UV-GB spektrumları

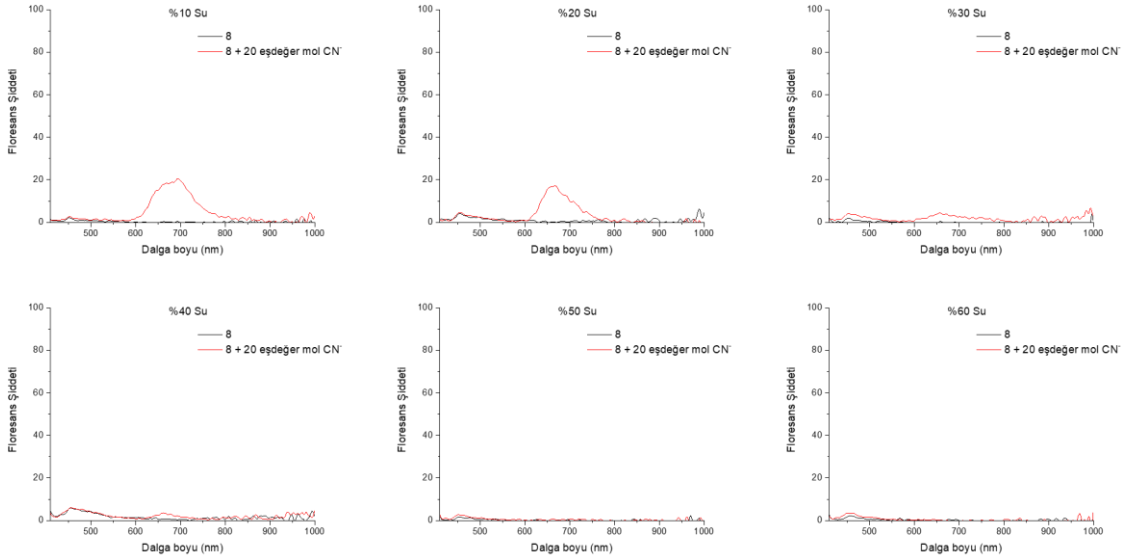


Şekil 3.12. 7 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun floresans spektrumları

### EK-3. (devam). Sulu ortam titrasyonları

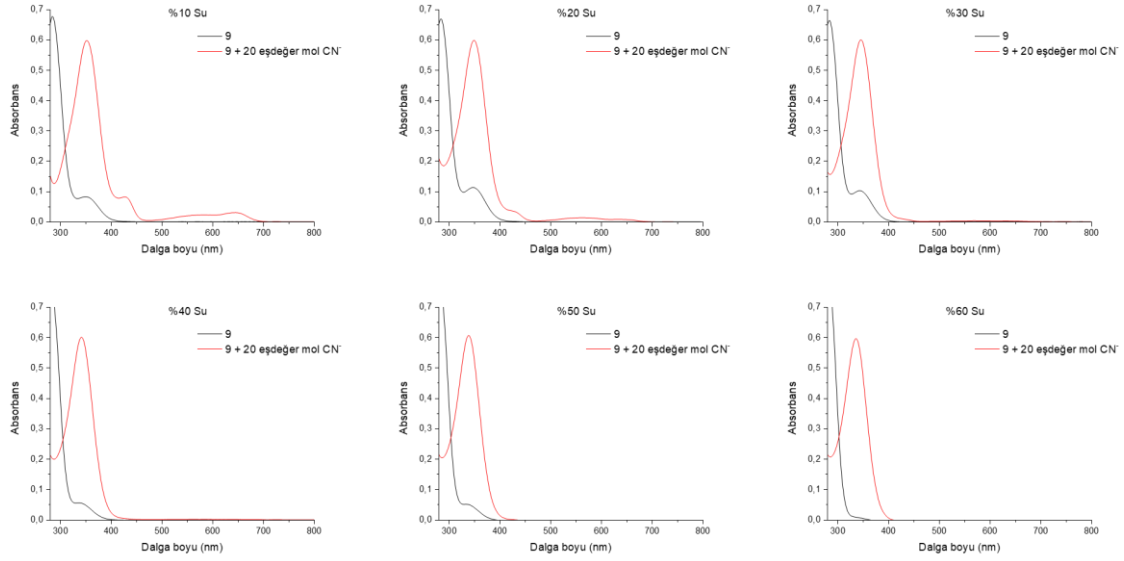


Şekil 3.13. 8 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun UV-GB spektrumları

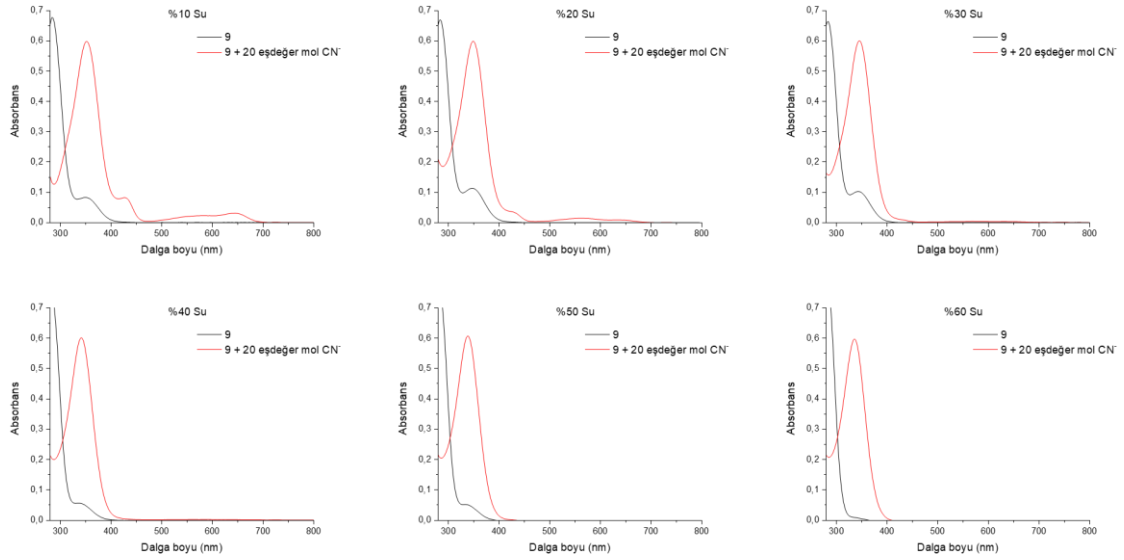


Şekil 3.14. 8 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun floresans spektrumları

### EK-3. (devam). Sulu ortam titrasyonları

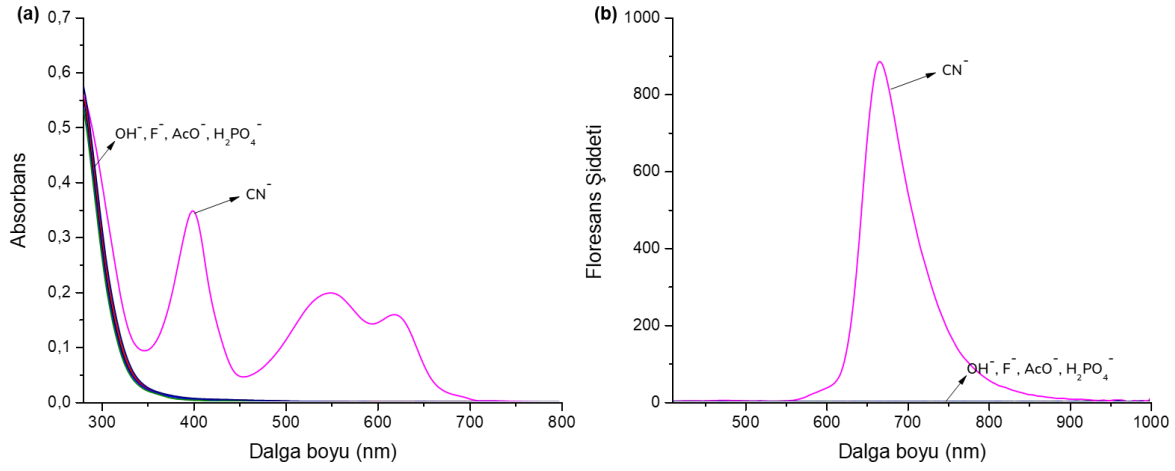


Şekil 3.15. 9 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun UV-GB spektrumları

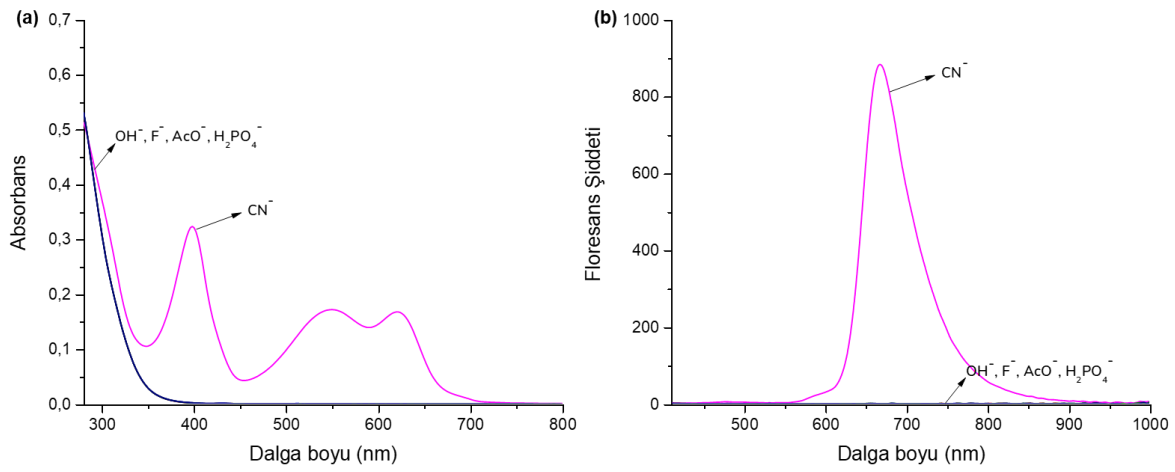


Şekil 3.16. 9 kodlu ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) bileşiğin farklı DMSO:H<sub>2</sub>O çözücü çiftinde TBACN ile gerçekleştirilen titrasyonun floresans spektrumları

## EK-3. (devam). Sulu ortam titrasyonları

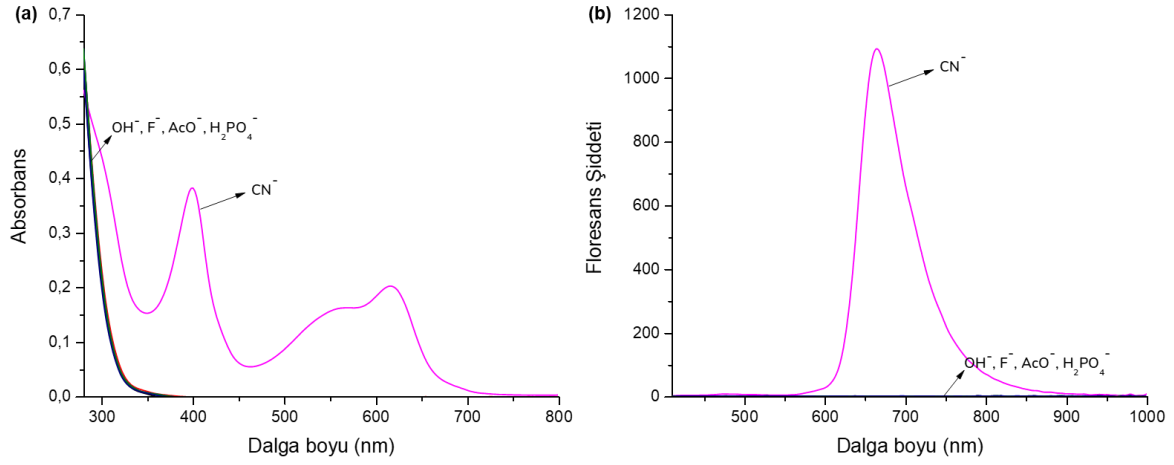


Şekil 3.17. 1 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucunda (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

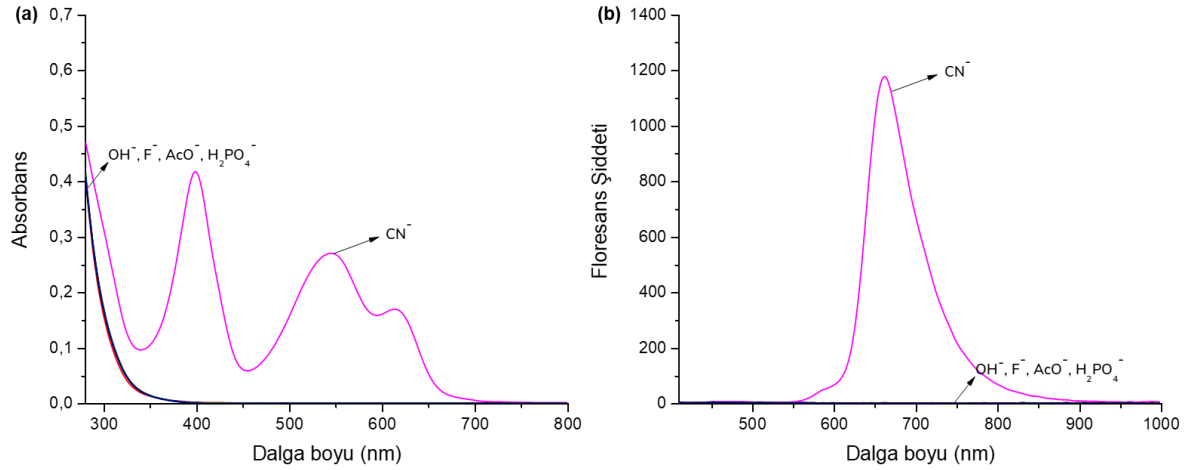


Şekil 3.18. 2 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucunda (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

## EK-3. (devam). Sulu ortam titrasyonları

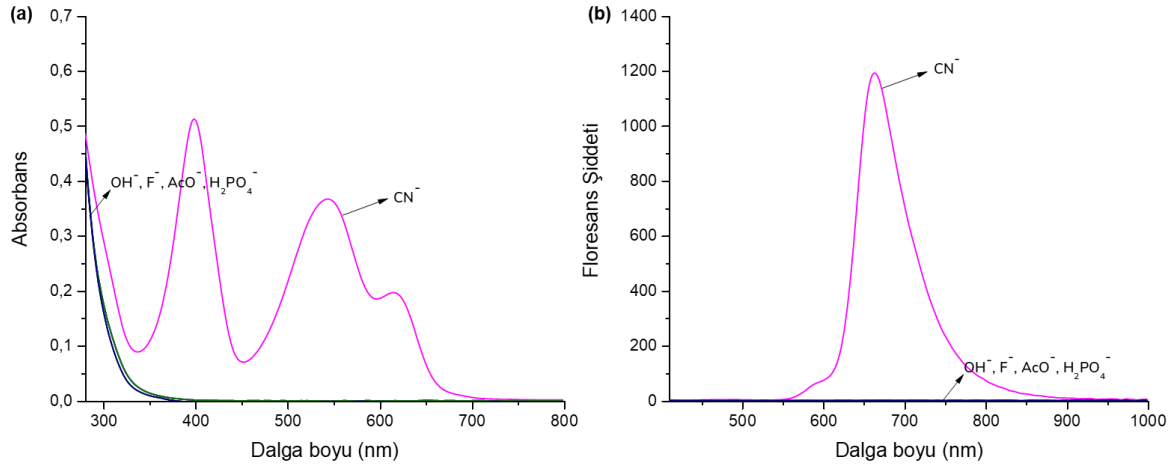


Şekil 3.19. 3 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucunda (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

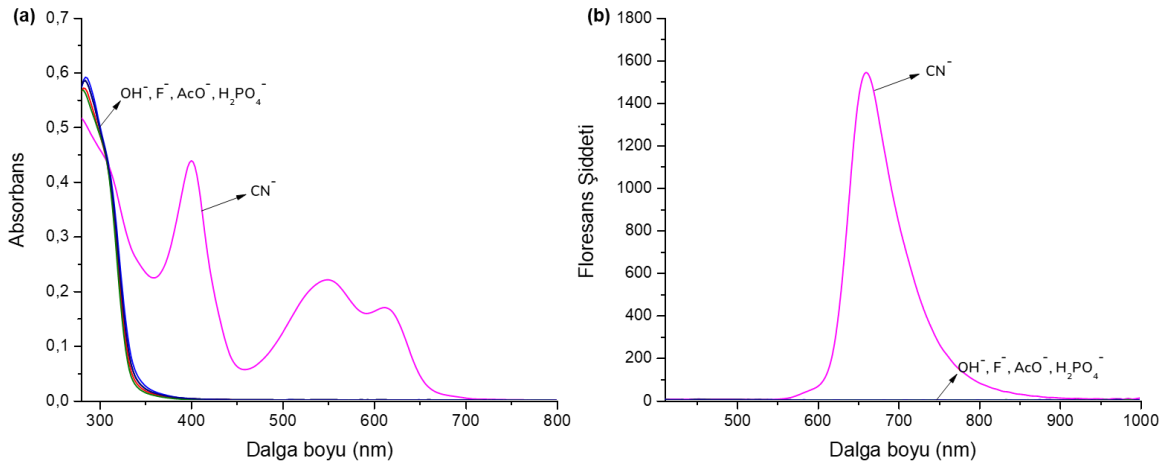


Şekil 3.20. 4 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v) ikili çözücü içerisinde F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucunda (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

## EK-3. (devam). Sulu ortam titrasyonları

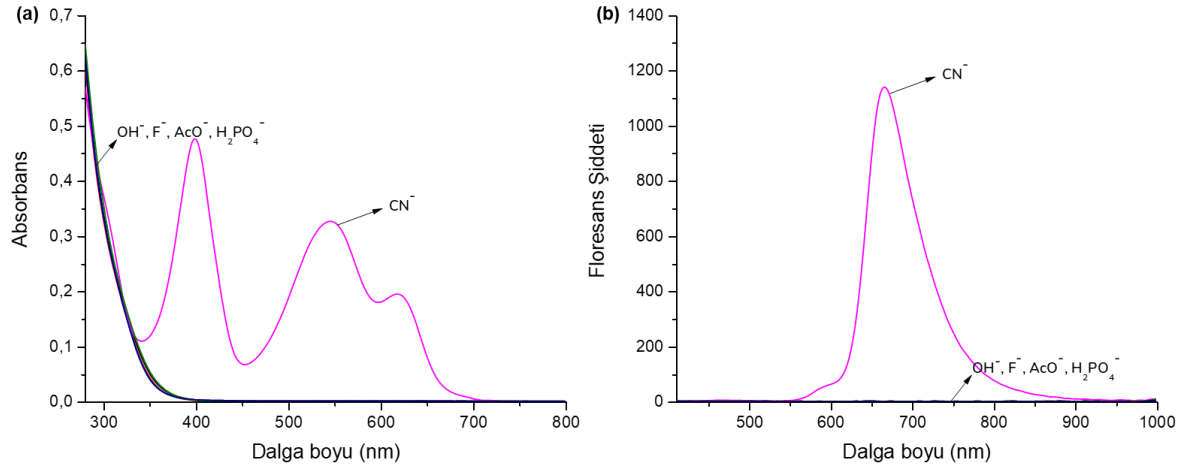


Şekil 3.21. 5 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v) ikili çözücü içerisinde F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucunda (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

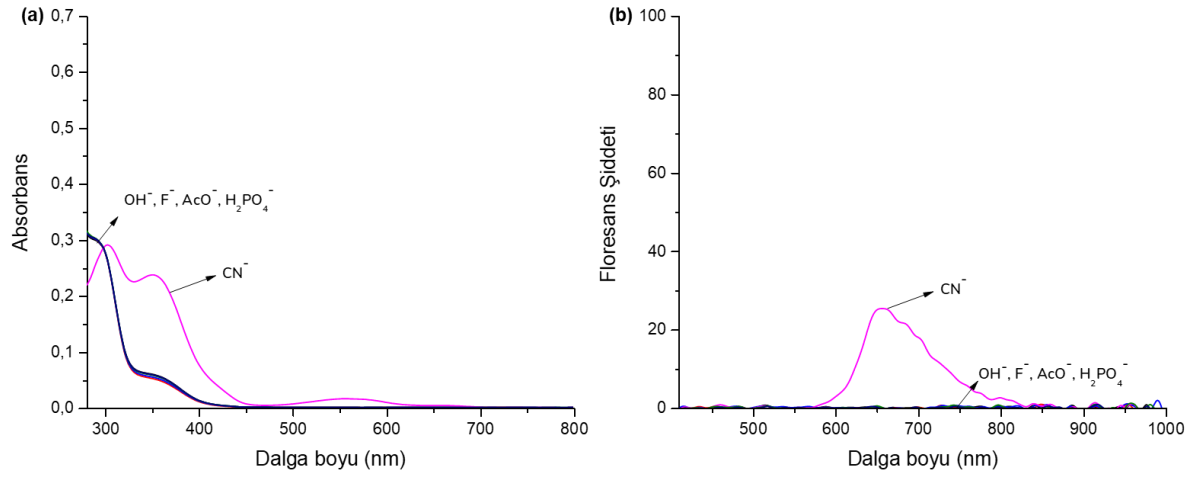


Şekil 3.22. 6 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v) ikili çözücü içerisinde F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucunda (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

## EK-3. (devam). Sulu ortam titrasyonları

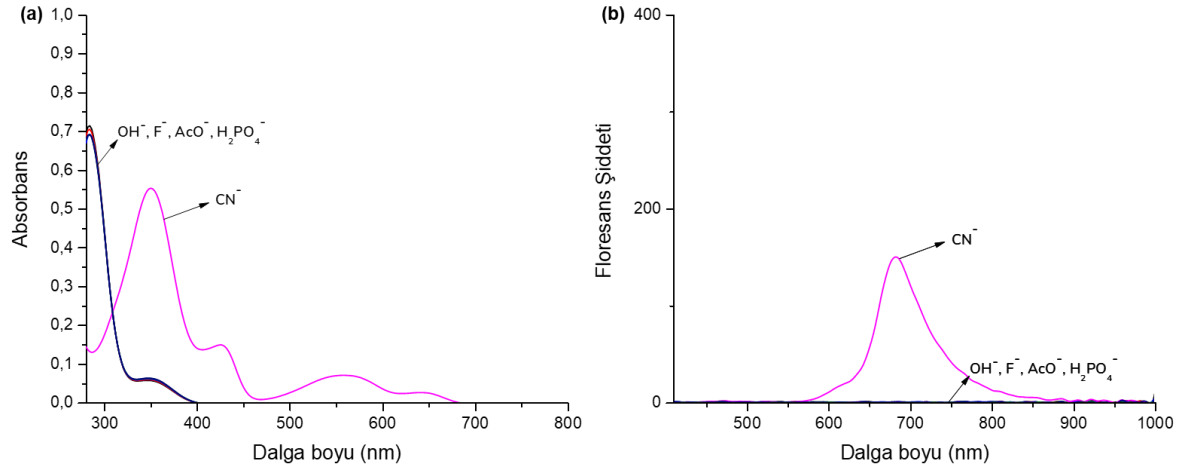


Şekil 3.23. 7 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v) ikili çözücü içerisinde F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucunda (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.



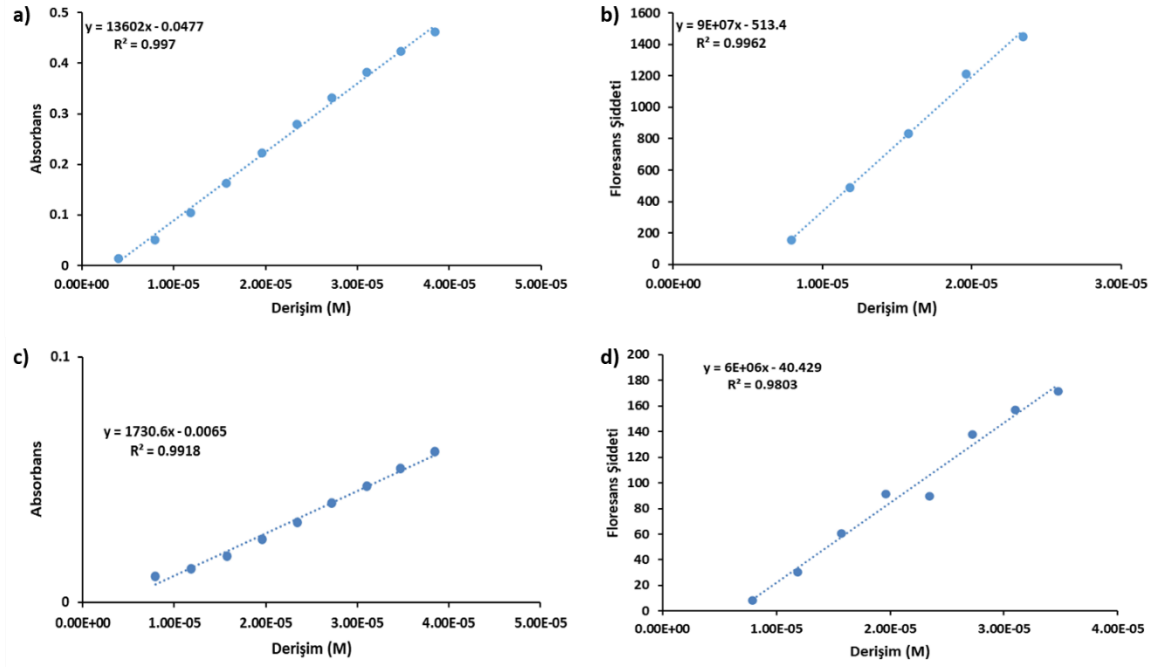
Şekil 3.24. 8 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v) ikili çözücü içerisinde F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucunda (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

## EK-3. (devam). Sulu ortam titrasyonları

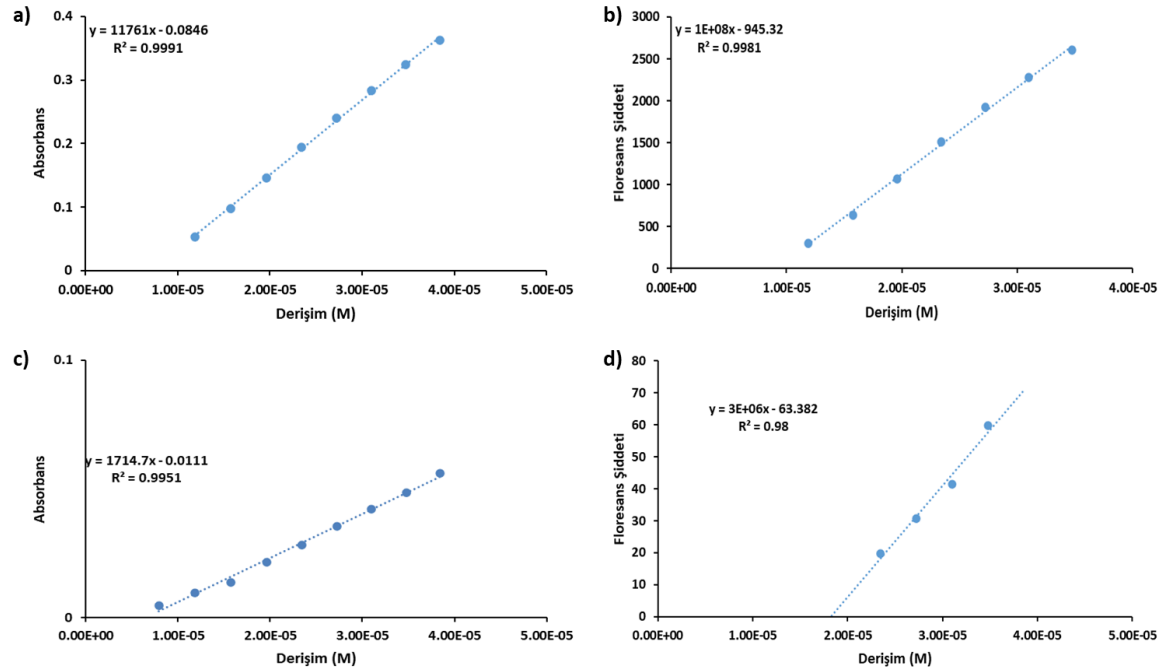


Şekil 3.25. 9 kodlu bileşiğin DMSO:H<sub>2</sub>O (9:1, v/v) ikili çözücü içerisinde F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucunda (a) UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) ve (b) floresans ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.

## EK-4. Kalibrasyon eğrileri

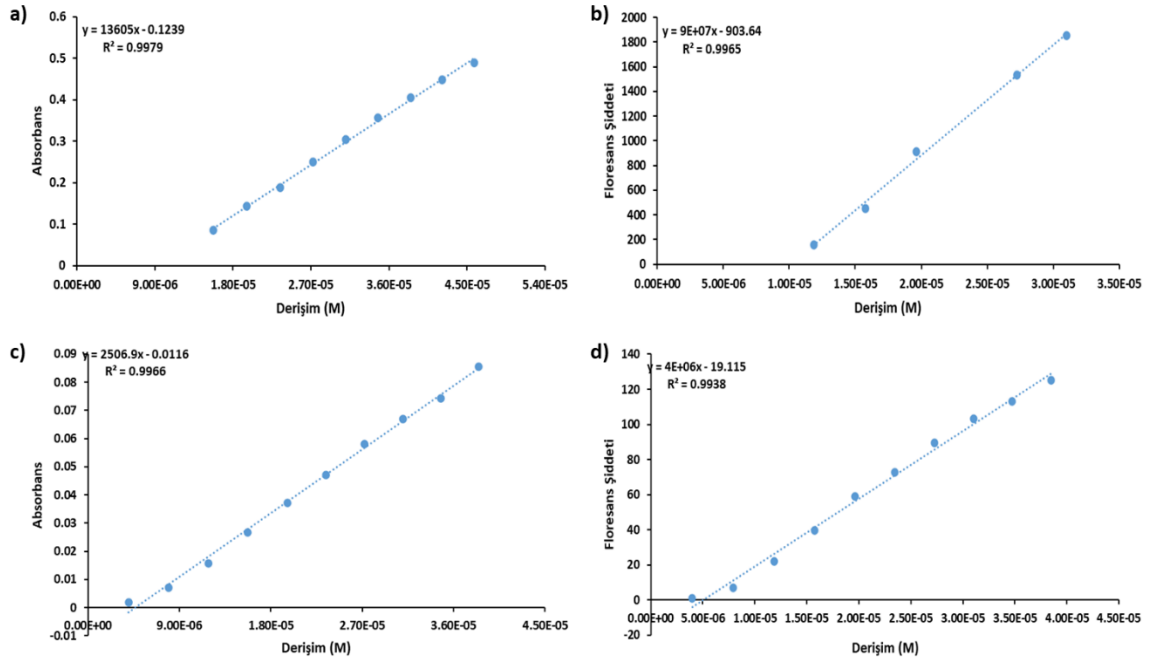


Şekil 4.1. 1 kodlu bileşiğin DMSO içerisindeki a) absorban, b) floresans ve DMSO:H<sub>2</sub>O içerisindeki c) absorban ve d) floresans spektrumlarına ait kalibrasyon eğrileri

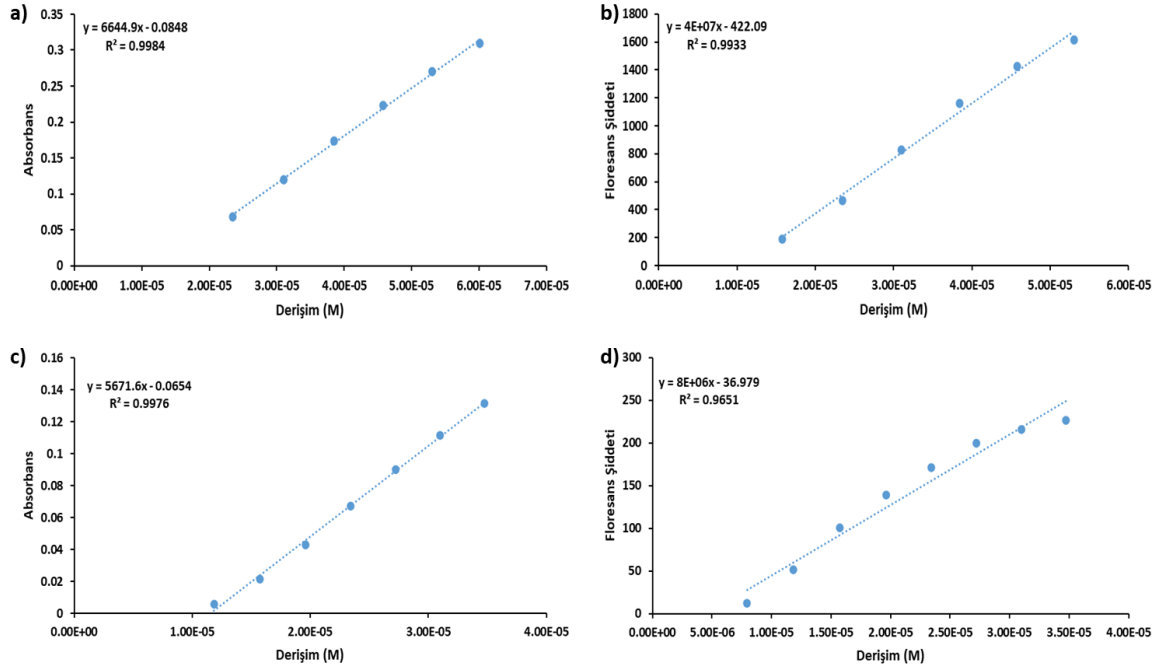


Şekil 4.2. 2 kodlu bileşiğin DMSO içerisindeki a) absorban, b) floresans ve DMSO:H<sub>2</sub>O içerisindeki c) absorban ve d) floresans spektrumlarına ait kalibrasyon eğrileri

## EK-4. (devam) Kalibrasyon eğrileri

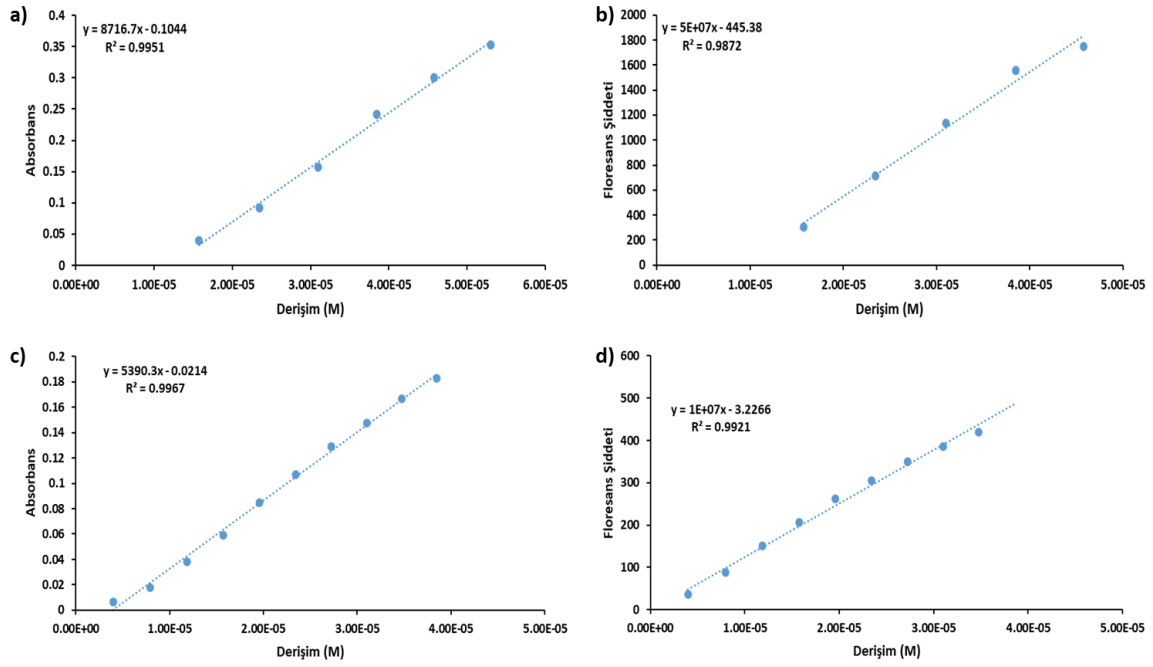
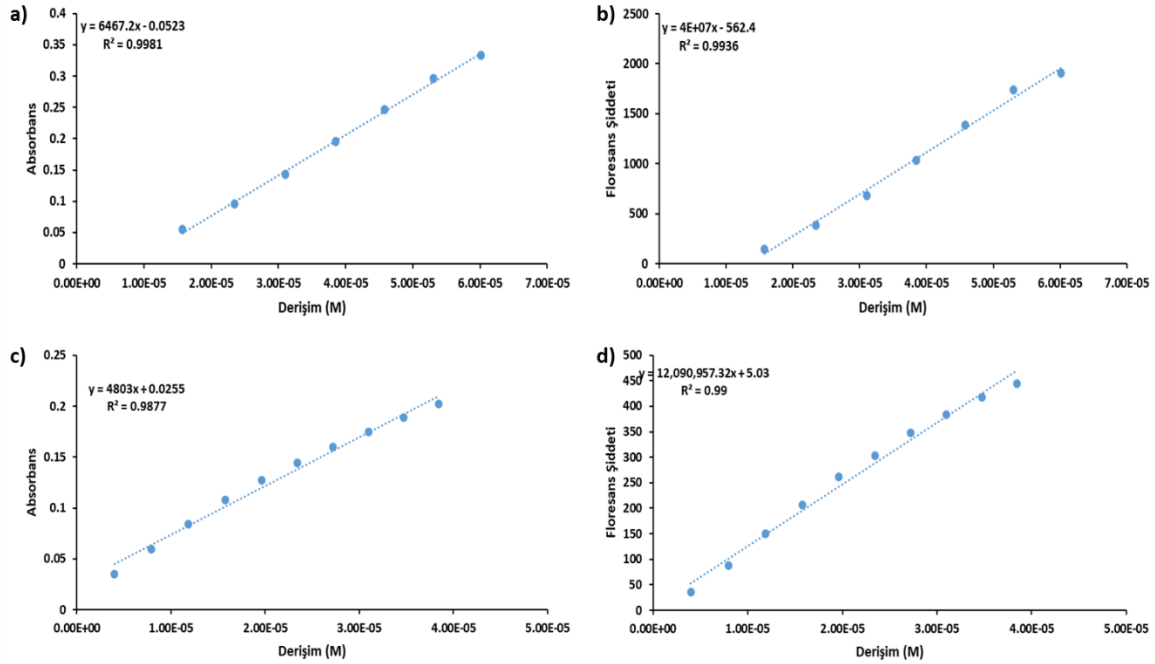


Şekil 4.3. 3 kodlu bileşiğin DMSO içerisindeki a) absorbans, b) floresans ve DMSO:H<sub>2</sub>O içerisindeki c) absorbans ve d) floresans spektrumlarına ait kalibrasyon eğrileri

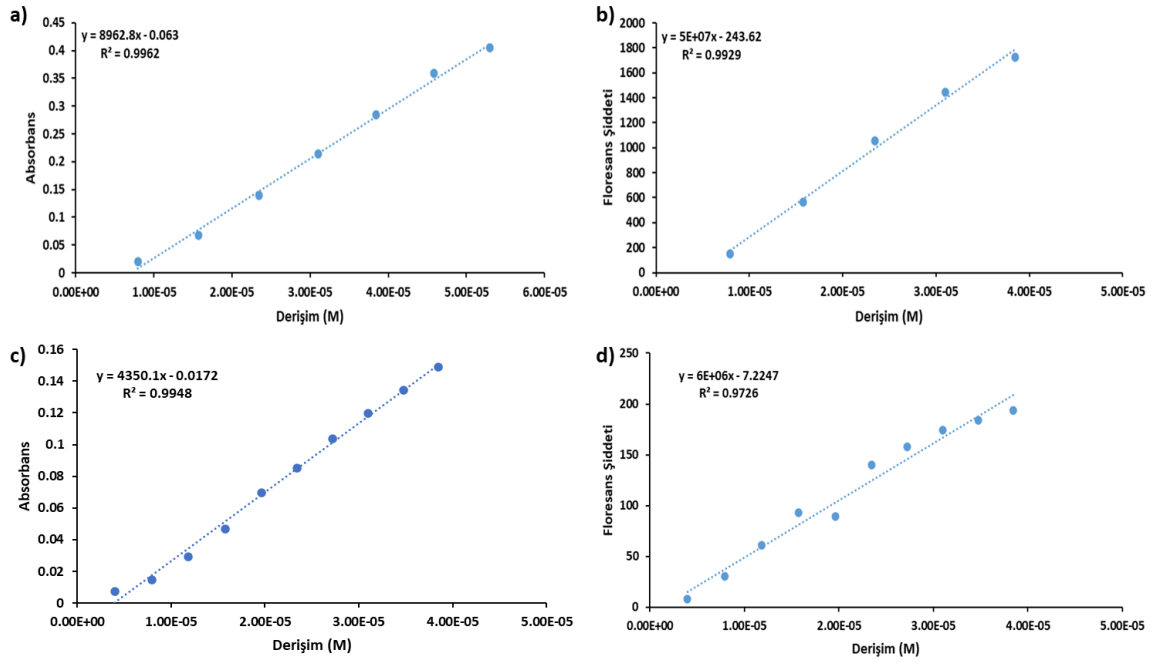
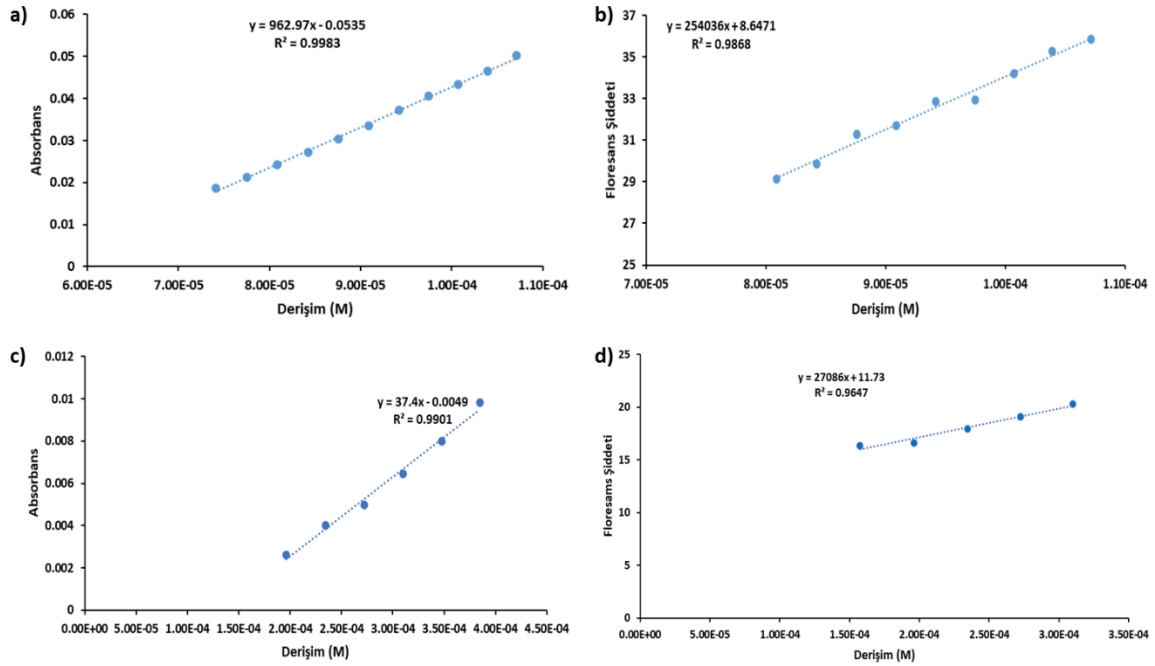


Şekil 4.4. 4 kodlu bileşiğin DMSO içerisindeki a) absorbans, b) floresans ve DMSO:H<sub>2</sub>O içerisindeki c) absorbans ve d) floresans spektrumlarına ait kalibrasyon eğrileri

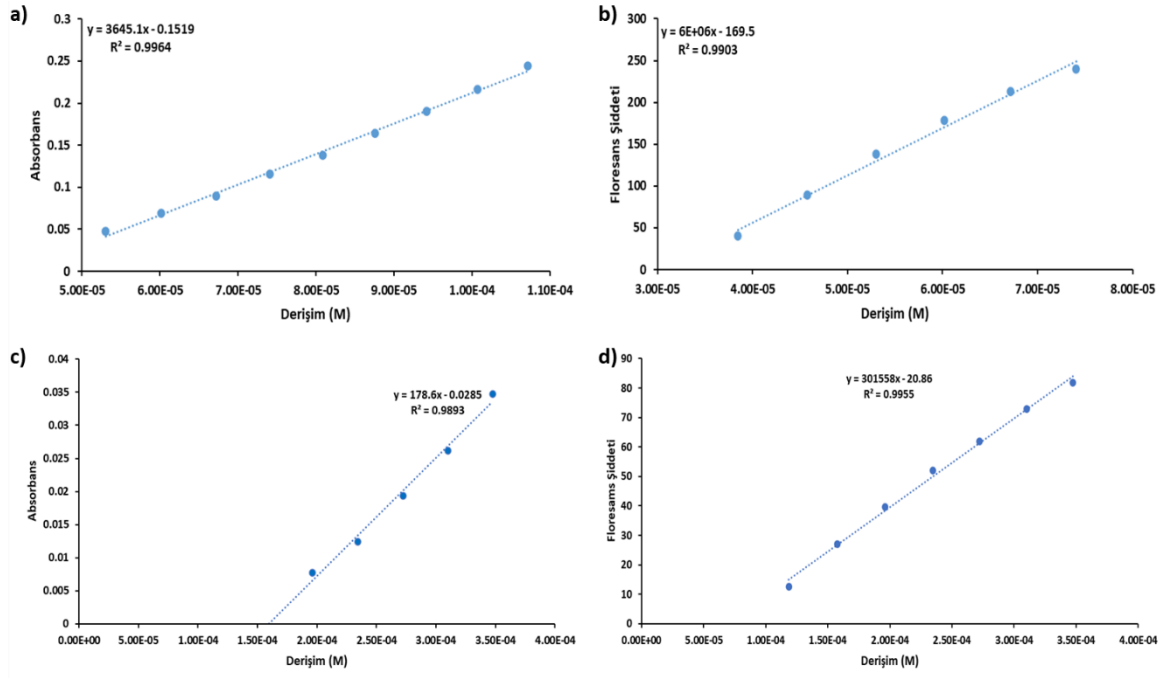
## EK-4. (devam) Kalibrasyon eğrileri

Şekil 4.5. 5 kodlu bileşiğin DMSO içerisindeki a) absorbans, b) floresans ve DMSO:H<sub>2</sub>O içerisindeki c) absorbans ve d) floresans spektrumlarına ait kalibrasyon eğrileriŞekil 4.6. 6 kodlu bileşiğin DMSO içerisindeki a) absorbans, b) floresans ve DMSO:H<sub>2</sub>O içerisindeki c) absorbans ve d) floresans spektrumlarına ait kalibrasyon eğrileri

## EK-4. (devam) Kalibrasyon eğrileri

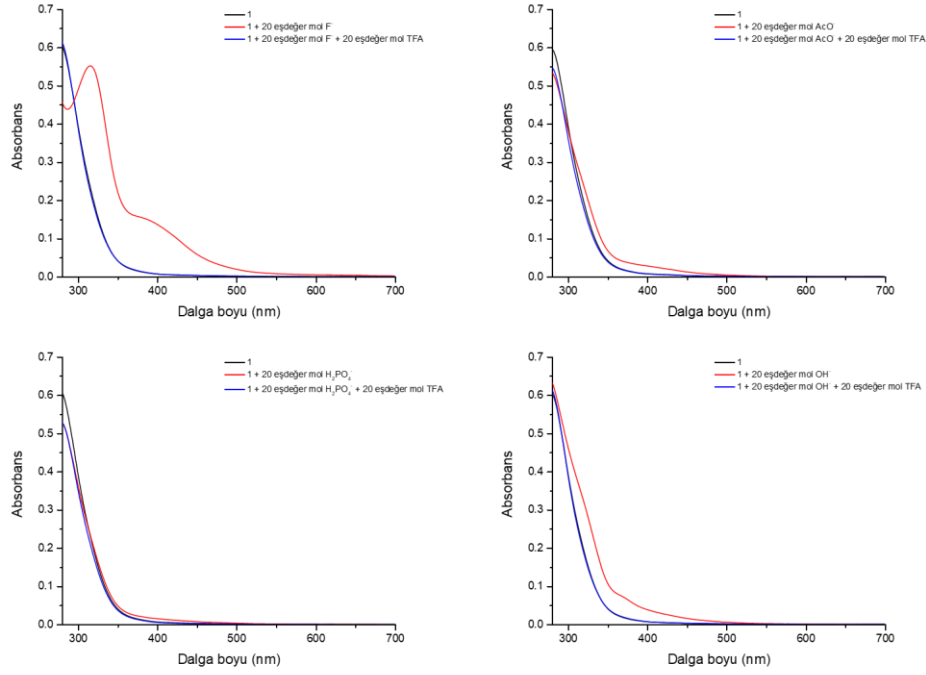
Şekil 4.7. 7 kodlu bileşiğin DMSO içerisindeki a) absorbands, b) floresans ve DMSO:H<sub>2</sub>O içerisindeki c) absorbands ve d) floresans spektrumlarına ait kalibrasyon eğrileriŞekil 4.8. 8 kodlu bileşiğin DMSO içerisindeki a) absorbands, b) floresans ve DMSO:H<sub>2</sub>O içerisindeki c) absorbands ve d) floresans spektrumlarına ait kalibrasyon eğrileri

## EK-4. (devam) Kalibrasyon eğrileri

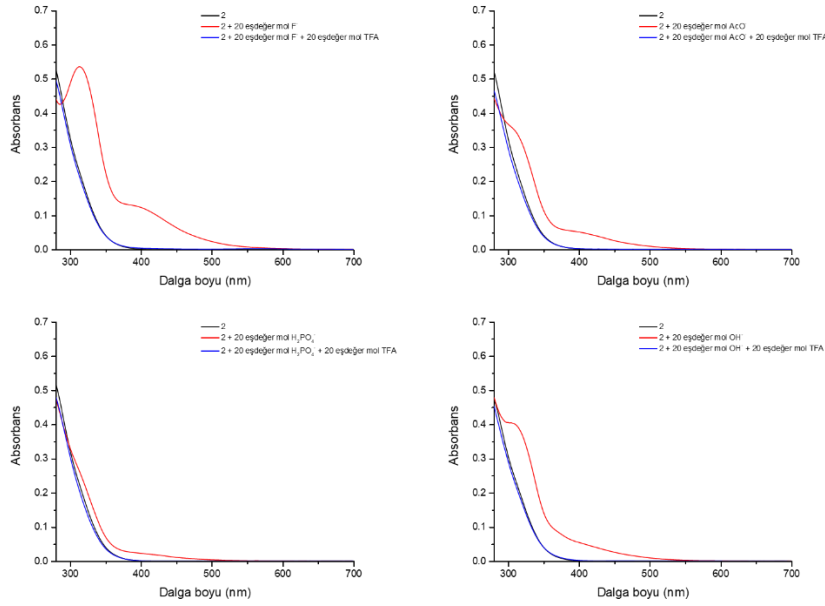


Şekil 4.9. 9 kodlu bileşiğin DMSO içerisindeki a) absorbans, b) floresans ve DMSO:H<sub>2</sub>O içerisindeki c) absorbans ve d) floresans spektrumlarına ait kalibrasyon eğrileri

## EK-5. TFA çalışması

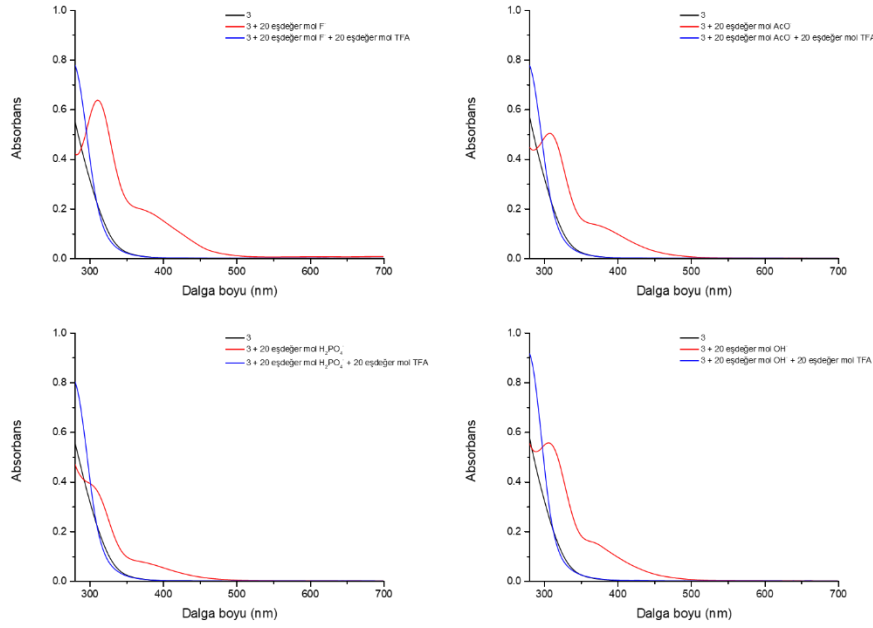


Şekil 5.1. 1 kodlu bileşimine DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> anyonlarına 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları

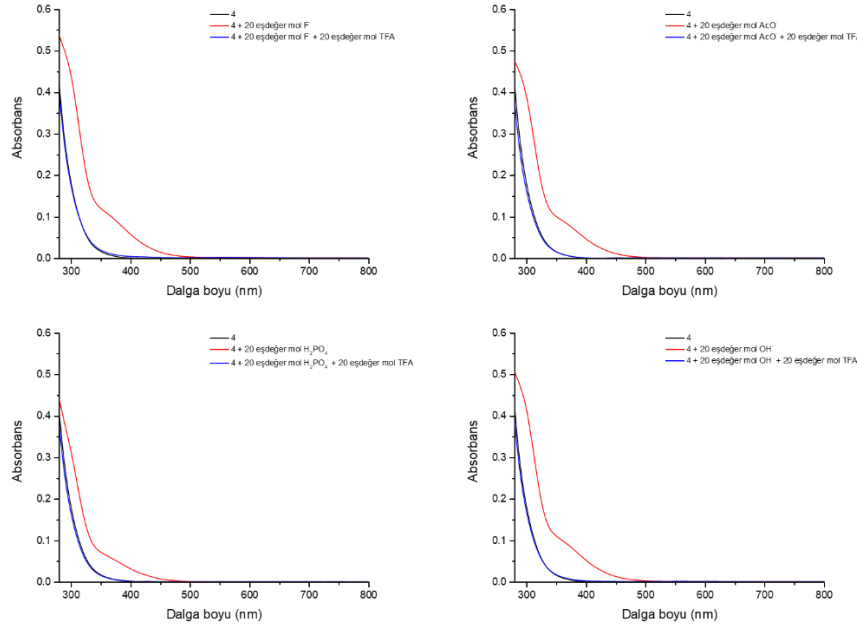


Şekil 5.2. 2 kodlu bileşimine DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> anyonlarına 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları

## EK-5. (devam) TFA çalışması

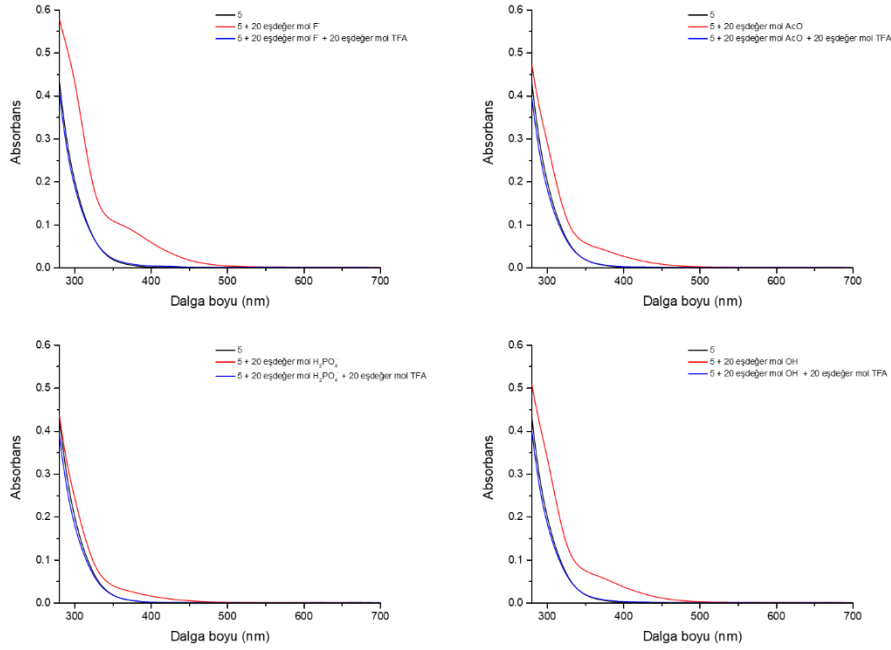


Şekil 5.3. 3 kodlu bileşiğine DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $OH^-$  anyonlarına 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait UV-GB ( $c = 40 \mu M$ ) spektrumları

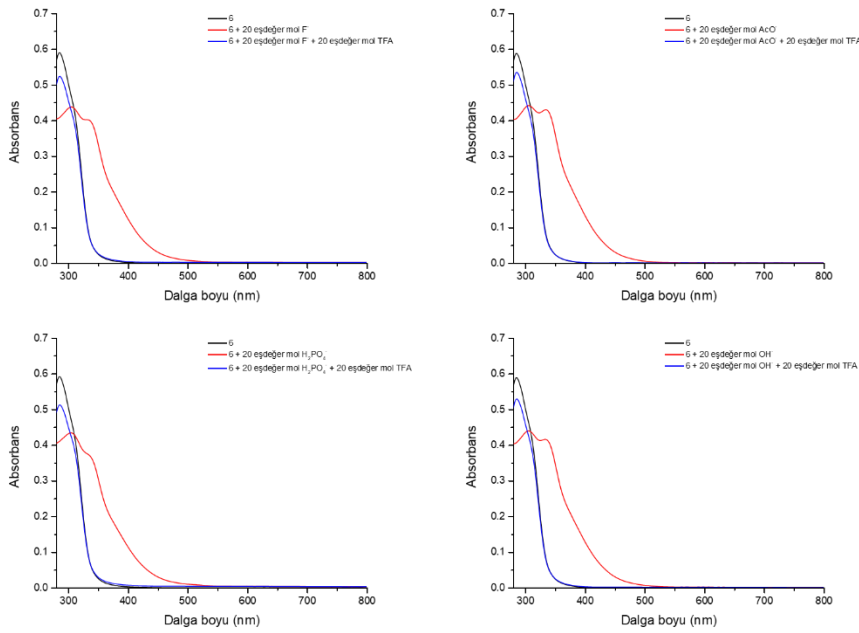


Şekil 5.4. 4 kodlu bileşiğine DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $OH^-$  anyonlarına 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait UV-GB ( $c = 40 \mu M$ ) spektrumları

## EK-5. (devam) TFA çalışması

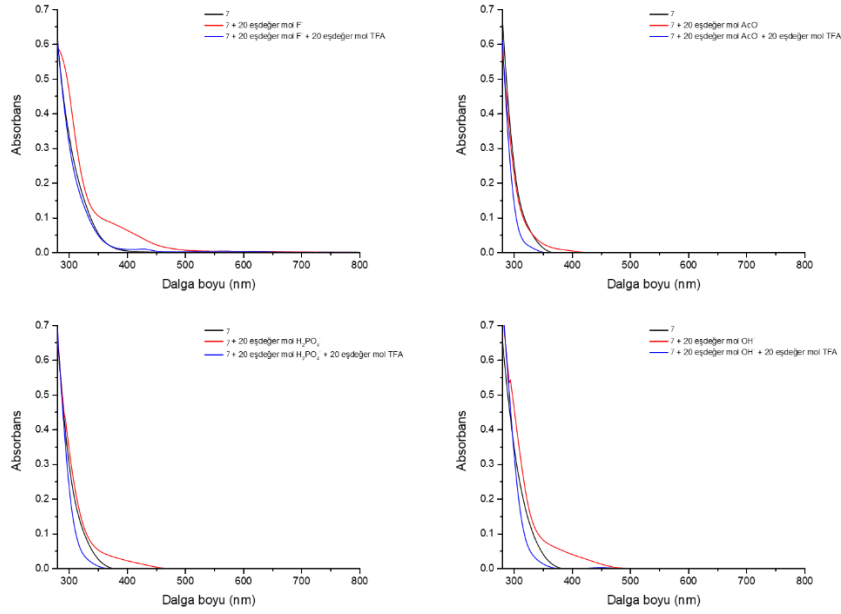


Şekil 5.5. 5 kodlu bileşiğine DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $OH^-$  anyonlarına 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait UV-GB ( $c = 40 \mu M$ ) spektrumları

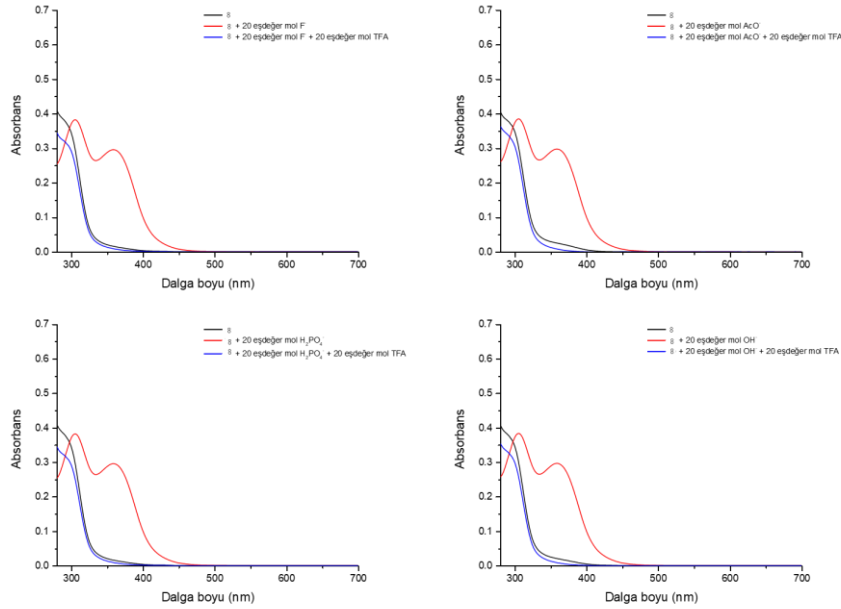


Şekil 5.6. 6 kodlu bileşiğine DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $OH^-$  anyonlarına 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait UV-GB ( $c = 40 \mu M$ ) spektrumları

## EK-5. (devam) TFA çalışması

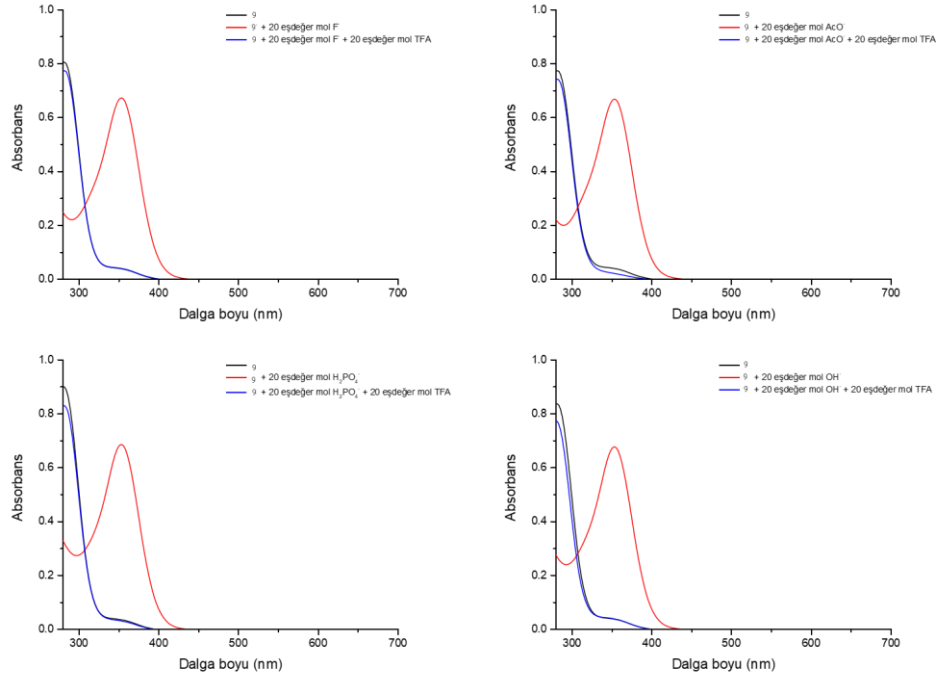


Şekil 5.7. 7 kodlu bileşiğine DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $OH^-$  anyonlarına 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait UV-GB ( $c = 40 \mu M$ ) spektrumları.



Şekil 5.8. 8 kodlu bileşiğine DMSO içerisinde 8 eşdeğer mol  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $OH^-$  anyonlarına 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait UV-GB ( $c = 40 \mu M$ ) spektrumları.

## EK-5. (devam) TFA çalışması



Şekil 5.9. 9 kodlu bileşiğine DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve OH<sup>-</sup> anyonlarına 20 eşdeğer mol TFA eklenmesine ait UV-GB ( $c = 40 \mu\text{M}$ ) spektrumları.



*Gazili olmak ayrıcalıktır...*