



**DONÖR-AKSEPTÖR- π -DONÖR (D-A- π -D) SİSTEMİNE SAHİP
FLORESAN DİSİYANOMETİLENVİNİL-1,3-DİKUMARİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL, KEMOSENSÖR,
DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK VE ISISAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Rumeysa METİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2022

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

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

Rumeysa METİN

24/06/2022

DONÖR-AKSEPTÖR- π -DONÖR (D-A- π -D) SİSTEMİNE SAHİP FLORESAN
DİSİYANOMETİLENVİNİL-1,3-DİKUMARİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
FOTOFİZİKSEL, KEMOSENSÖR, DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK VE ISISAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Rumeysa METİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2022

ÖZET

Son yıllarda donör- π -akseptör sistemlerine sahip boyar maddeler optik ve görüntüleme sistemlerinde oldukça geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bundan dolayı birçok araştırmacı farklı kromoforları, π -köprülerini ve sübstituentleri içeren yeni organik boyar maddelerinin sentezine önem vermişlerdir. Kumarin temelli boyar maddeler ve türevleri floresans özelliklerinin olması, sentez verimlerinin yüksek olması, yüksek foto/termal kararlılığı ve kuantum verimlerinden dolayı araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmektedir. Bu nedenle, tez çalışmasında kumarin içeren donör- π -akseptör-donör (D- π -A-D) sistemine sahip bileşikler sentezlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve HRMS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin termal kararlılıkları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ölçümleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, tez kapsamında sentezlenen boyar maddelerin anyonlarla etkileşimleri, fotofiziksel özellikleri ve doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Bilim Kodu : 20114
Anahtar Kelimeler : Kumarin, floresan, donör-akseptör, kemosensör, optik boyar madde, doğrusal olmayan optik.
Sayfa Adedi : 124
Danışman : Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

SYNTHESIS OF FLUORESCENT DICYANOMETHYLENVINYL-1,3-DICUMARIN
COMPOUNDS CONTAINING DONOR-ACCEPTOR- π -DONOR (D-A- π -D) SYSTEM
AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL, CHEMOSENSOR, NONLINEAR
OPTICAL AND THERMAL PROPERTIES

(M. Sc. Thesis)

Rumeysa METİN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2022

ABSTRACT

In recent years, dyestuffs with Donor- π -Acceptor systems have found a wide application area in optics and imaging systems. Therefore, many researchers have given importance to the synthesis of new organic dyestuffs containing different chromophores, π -bridges and substituents. Coumarin-based dyestuffs and their derivatives are of great interest to researchers due to their fluorescent properties, high synthesis yields, high photo/thermal stability and quantum yields. Therefore, in the thesis, it was aimed to synthesize compounds with coumarin-containing Donor- π -Acceptor-Donor system. The structures of the obtained compounds were elucidated using FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and HRMS methods. The thermal stability of the compounds was determined by Thermal Gravimetric Analysis (TGA) measurements. Additionally, the interactions of the dyes synthesized within the scope of the thesis with anions, their photophysical properties and nonlinear optical properties were examined in detail.

Science Code : 20114

Key Words : Coumarin, fluorescence, donor-acceptor, chemosensor, optic dyes, nonlinear optics.

Page Number : 124

Supervisor : Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım boyunca eğitim hayatımda bana yol gösteren ve desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Yardımlarını esirgemeyen ve her zaman yanımda olan Doç. Burcu AYDINER'e ve Prof. Dr. Nurgül SEFEROĞLU çalışmalarımı yapabilmem için UV-GB absorpsiyon cihazını kullanmak için laboratuvarını açarak desteğini gösteren Prof. Dr. Gülsen ASMAN'a, teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar arkadaşlarım yüksek lisans öğrencisi Deniz ÇAKMAZ, doktora öğrencisi Ergin KELEŞ, yüksek lisans öğrencisi Ebubekir KANDEMİR, Yüksek lisans öğrencisi Ezgi Zöhre ERKAN, doktora sonrası araştırmacı Dr. Ayman ZOUITINI ve çalışma grubumuz SYNGTOM'un diğer üyelerine yardımlarından ve arkadaşlıklarından dolayı teşekkür ederim. Gazi Üniversitesi Kimya bölümünde edindiğim bütün dostlarıma en samimi duygularımı sunarım.

Tez kapsamında bileşiklerin ısısal kararlılıklarını ölçmede (TGA) ve Elektrik alan kaynaklı ikinci harmonik (EFISH) değerlerini ölçmede yardımcı olan Dr. Alberto BARSELLA'ya teşekkür ederim.

Tez kapsamında ki çalışmalarına 119Z589 no'lu 1001 projesi ile destek sağlayan TÜBİTAK'a (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yanımda olan annem Rahime METİN, babam Necati METİN, Kardeşim Tuba METİN'e ve desteklerini esirgemeyen Majid AKBAR'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Kemosensör.....	3
2.2. Kumarin.....	5
2.3. Doğrusal olmayan optik NLO	8
2.4. Anyon.....	10
3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	15
4. DENEYSEL KISIM	17
4.1. Materyal ve Araçlar.....	17
4.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	17
4.3. Yöntem.....	17
4.3.1. Deneysel yöntem	17
5. BAŞLANGIÇ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ	19
5.1. 3-Asetilkumarin Türevi Bileşiklerin Sentezi.....	19
5.2. Kumarin Allilenmalononitril Türevi Bileşiklerin Sentezi.....	20

	Sayfa
5.3. 7-(N,N-Dietilamino)kumarin Bileşiğı Sentezi	21
5.4. 7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbaldehit Sentezi	22
5.5. Hedef Bileşiklerinin Sentezi.....	23
5.6. Tez Kapsamındaki Boyar Maddelerin Yapısal Karakterizasyonu	24
5.6.1. (E)-2-(1,3-bis(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (35)	24
5.6.2. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (36)	25
5.6.3. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(7-hidroksi-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (37)	26
5.6.4. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(3-okso-3H-benzo[f]kromen-2-il)alliliden)malononitril (38)	27
5.6.5. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (39)	27
6. HEDEFLLENEN BİLEŞİKLERİN SENTEZLERİNİN SONUÇLARI...	29
7. BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	31
7.1. Disiyanometilenvinil-1,3-dikumarin Bileşiklerinin Absorabsiyon ve Emisyon Spektrumlarının İncelenmesi	32
7.2. Sentezlenen Bileşiklerin Anyon Duyarlılık Çalışmaları	38
7.3. Bileşiklerin DMSO İçerisinde Spektrofotometrik ve Florimetrik Titrasyon Çalışmaları	43
7.4. Bileşiklerin Anyonlara Karşı Etkileşimi ve Trifloroasetik Asit (TFA) ile geri dönüşümünün (protonasyon) UV-GB ve Floresan Spektrokopisi Yöntemleriyle İncelenmesi	52
7.5. Bileşlerin Farklı DMSO-Su Oranlarında Çözünürlük Çalışması.....	62
7.6. Bileşiklerin DMSO:Su karışımı İçerisinde TBAOH ve TBACN ile Etkileşim Çalışması.....	67
7.7. Bileşiklerin DMSO:Su çözücü karışımındaki Spektrofotometrik ve Florimetrik Titrasyon Çalışmaları	72
7.8. Bileşiklerin DMSO: Çeşme Suyu Karışımı İçerisinde TBAOH ve TBACN ile Etkileşim Çalışması.....	77

Sayfa

7.9. Bileşiklerin DMSO:Çeşme Suyu Çözücü Karışımındaki Spektrofotometrik ve Florimetrik Titrasyon Çalışmaları.....	82
7.10. Bileşiklerin DMSO:Britton Robinson İkili Çözücüsü İçerisinde pH Duyarlılık Çalışmaları	87
7.11. ¹ H NMR Titrasyonu.....	93
7.12. Doğrusal olmayan optik (NLO) Özellikleri	94
8. BİLEŞİKLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	97
9. SONUÇLAR.....	99
KAYNAKLAR	101
EKLER.....	107
EK-1. Sentezlenen Başlangıç Bileşikleri	108
EK-2. (E)-2-(1,3-bis(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (35) Bileşiği	114
EK-3. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (36) Bileşiği	116
EK-4. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(7-hidroksi-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (37) Bileşiği	118
EK-5. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(3-okso-3H-benzo[f]kromen-2-il)alliliden)malononitril (38) Bileşiği	120
EK-6. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (39) Bileşiği	122
ÖZGEÇMİŞ	124

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Başlangıç bileşiklerinin geleneksel ve MDI yöntemiyle elde edilen verimler.....	21
Çizelge 7.1. 35 bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	32
Çizelge 7.2. 36 bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	34
Çizelge 7.3. 37 bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	35
Çizelge 7.4. 38 bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	36
Çizelge 7.5. 39 bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	37
Çizelge 7.6. Bileşik 35, 36, 38, 39'un EFISH değerleri	95
Çizelge 8.1. Bileşik 35-39'a termal bozunma sıcaklıkları.....	98

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Analitin kemosensör ile bağlantısını gösteren şematik gösterimi	4
Şekil 2.2. Analitin reseptör ile bağlanma diyagramı.....	4
Şekil 2.3. Analitin tayininde kemodemimetre yaklaşımı.....	5
Şekil 2.4. Kumarin ve türevlerinin farmakolojik özellikleri.....	6
Şekil 2.5. Kumarin ve Kromen bileşikleri	7
Şekil 2.6. Kumarin 120'nin mezomerik formları	7
Şekil 2.7. Kemosensörün SO ₂ gazıyla etkileşim mekanizması.....	8
Şekil 2.8. Bileşik 4c ve diğer türevlerinin enerji boşlukları	9
Şekil 2.9. Bileşik 3a ve farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiği.....	10
Şekil 2.10. CI-1 probunun florür anyonuyla etkileşim mekanizması	12
Şekil 2.11. ICU sensörünün Florür ve siyanür anyonlarıyla etkileşim şeması	12
Şekil 2.12. BHC probunun düşük ve yüksek pH aralıklarındaki emisyon spektrumu ...	13
Şekil 2.13. PBC1 floresan uç'un ikili algılama mekanizması	13
Şekil 4.1. Hedef bileşiklerin genel sentez şeması	18
Şekil 5.1. 3-Asetilkumarin türevli bileşiklerin genel sentez şeması	19
Şekil 5.2. Kumarin temelli allilenmalanonitril bileşiklerinin sentez şeması	20
Şekil 5.3. 23-a Bileşiğinin sentez şeması.....	21
Şekil 5.4. 24-a bileşiğinin sentez şeması	22
Şekil 5.5. Tez kapsamındaki bileşiklerin sentez şeması	23
Şekil 5.6. (E)-2-(1,3-bis(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiği.....	24
Şekil 5.7. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiği	25
Şekil 5.8. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(7-hidroksi-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiği.....	26

Şekil	Sayfa
Şekil 5.9. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(3-okso-3H-benzo[f]kromen-2-il)alliliden)malononitril bileşiği	27
Şekil 5.10.(E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiği.....	27
Şekil 7.1. 35 bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ki absorbands (20 µM) (sol) ve emisyon (10 µM) (sağ) spektrumları.....	32
Şekil 7.2. 36 bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ki absorbands (20 µM) (sol) ve emisyon (10 µM) (sağ) spektrumları.....	33
Şekil 7.3. 37 bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorbands (20 µM) (sol) ve emisyon (10 µM) (sağ) spektrumları.....	34
Şekil 7.4. 38 bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorbands (20 µM) (sol) ve emisyon (10 µM) (sağ) spektrumları.....	36
Şekil 7.5. 39 bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorbands (20 µM) (sol) ve emisyon (10 µM) (sağ) spektrumları.....	37
Şekil 7.6. 35 (15 µM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	38
Şekil 7.7. 36 (15 µM) bileşiğinin DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol farklı anyonlarla eklendikten sonra absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	39
Şekil 7.8. 37 (20 µM) bileşiğinin DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol farklı anyonlarla eklendikten sonra absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	40
Şekil 7.9. 38 (20 µM) bileşiğinin DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol farklı anyonlarla eklendikten sonra absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	41
Şekil 7.10. 39 (20 µM) bileşiğinin DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol farklı anyonlarla eklendikten sonra absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	42
Şekil 7.11. 35 (15 µM) bileşiği DMSO içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	44
Şekil 7.12. 35 (15 µM) bileşiği DMSO içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	44
Şekil 7.13. 36 (15 µM) bileşiği DMSO içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	45
Şekil 7.14. 36 (15 µM) bileşiği DMSO içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	46
Şekil 7.15. 37 (20 µM) bileşiği DMSO içerisinde TBAF ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	47

Şekil	Sayfa
Şekil 7.16. 37 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde TBAAcO ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	47
Şekil 7.17. 37 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde TBAH ₂ PO ₄ ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	47
Şekil 7.18. 37 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	48
Şekil 7.19. 37 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	48
Şekil 7.20. 38 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	49
Şekil 7.21. 38 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	49
Şekil 7.22. 38 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	50
Şekil 7.23. 38 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	51
Şekil 7.24. 35 (15 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	52
Şekil 7.25. 35 bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	53
Şekil 7.26. 36 (15 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	54
Şekil 7.27. 36 (15 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	54
Şekil 7.28. 37 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAAcO ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	55
Şekil 7.29. 37 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAF ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	56

Şekil	Sayfa
Şekil 7.30. 35 (15 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAH ₂ PO ₄ ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	57
Şekil 7.31. 37 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	57
Şekil 7.32. 37 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	58
Şekil 7.33. 38 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	59
Şekil 7.34. 38 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	60
Şekil 7.35. 39 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	61
Şekil 7.36. 39 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	61
Şekil 7.37. 35 (15 μ M) bileşiğinin farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları yüzdece su oranları yukarıdan aşağıya doğru artarak verilmiştir.	62
Şekil 7.38. 36 (15 μ M) bileşiğinin farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları yüzdece su oranları sağ üst tarafta verilmiştir	63
Şekil 7.39. 37 (20 μ M) bileşiğinin farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları yüzdece su oranları sağ üst tarafta verilmiştir	64
Şekil 7.40. 38 (20 μ M) bileşiğinin farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları yüzdece su oranları sağ üst tarafta verilmiştir	65
Şekil 7.41. 39 (20 μ M) bileşiğinin farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları yüzdece su oranları sağ üst tarafta verilmiştir	66

Şekil	Sayfa
Şekil 7.42. 35 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbands (25 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları.....	67
Şekil 7.43. 36 bileşiğinin DMSO:Su (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbands (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları.....	68
Şekil 7.44. 37 bileşiğinin DMSO:Su (1:1, v/v) ikili çözücü içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbands (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları.....	69
Şekil 7.45. 38 bileşiğinin DMSO:Su (7:3, v/v) ikili çözücü içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbands (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları.....	70
Şekil 7.46. 39 bileşiğinin DMSO:Su (7:3, v/v) ikili çözücü içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbands (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları.....	71
Şekil 7.47. 35 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	72
Şekil 7.48. 35 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	73
Şekil 7.49. 36 bileşiği DMSO:Su (8:2, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	73
Şekil 7.50. 36 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	74
Şekil 7.51. 37 bileşiği DMSO:Su (1:1, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	74
Şekil 7.52. 37 bileşiği DMSO:Su (1:1,v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	75
Şekil 7.53. 38 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	75
Şekil 7.54. 38 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	76
Şekil 7.55. 39 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	76
Şekil 7.56. 39 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	77

Şekil	Sayfa
Şekil 7.57. 35 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbands (25 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları.....	77
Şekil 7.58. 36 bileşiğinin DMSO:Çeşme Suyu (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbands (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları	78
Şekil 7.59. 37 bileşiğinin DMSO:Çeşme Suyu (1:1, v/v) ikili çözücü içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbands (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları	79
Şekil 7.60. 38 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbands (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M)(sağ) spektrumları.....	80
Şekil 7.61. 39 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbands (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları.....	81
Şekil 7.62. 35 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	82
Şekil 7.63. 35 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	83
Şekil 7.64. 36 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (8:2, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	83
Şekil 7.65. 36 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (8:2, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	84
Şekil 7.66. 37 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (1:1, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	84
Şekil 7.67. 37 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (1:1, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	85
Şekil 7.68. 38 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	85
Şekil 7.69. 38 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	86
Şekil 7.70. 39 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	86
Şekil 7.71. 39 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	87

Şekil	Sayfa
Şekil 7.72. 35 bileşiğinin DMSO:Britton Robinson (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki absorbands (25 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları.....	88
Şekil 7.73. 36 bileşiğinin DMSO:Britton Robinson (8:2, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki absorbands (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları.....	89
Şekil 7.74. 37 bileşiğinin DMSO:Britton Robinson (1:1, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki absorbands (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları.....	90
Şekil 7.75. 38 bileşiğinin DMSO:Britton Robinson (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki absorbands (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları.....	91
Şekil 7.76. 39 bileşiğinin DMSO:Britton Robinson (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki absorbands (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları.....	92
Şekil 7.77. 37 bileşiğine TBAF tuzunun eklenmesiyle elde edilen ^1H NMR titrasyonu	93
Şekil 7.78. 37 bileşiğine TBACN tuzunun eklenmesiyle elde edilen ^1H NMR titrasyonu	94
Şekil 8.1. Tez kapsamındaki bileşiklerin TGA analizi	97

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 7.1. 35 (40 μ M) bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları	32
Resim 7.2. 36 (40 μ M) bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları	33
Resim 7.3. 37 (40 μ M) bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları	35
Resim 7.4. 38 (40 μ M) bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları	36
Resim 7.5. 39 (20 μ M) bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları	37
Resim 7.6. 35 (40 μ M) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (üst) ve UV lambası (alt) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	39
Resim 7.7. 36 (40 μ M) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (üst) ve UV lambası (alt) ($\lambda_{ex.}=365$ nm)altındaki fotoğrafları	40
Resim 7.8. 37 (40 μ M) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (üst) ve UV lambası (alt) ($\lambda_{ex.}=365$ nm)altındaki fotoğrafları	41
Resim 7.9. 38 (40 μ M) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (üst) ve UV lambası (alt) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	42
Resim 7.10. 39 (40 μ M) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (üst) ve UV lambası (alt) ($\lambda_{ex.}=365$ nm)altındaki fotoğrafları	43
Resim 7.11. 35 (40 μ M) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	44
Resim 7.12. 36 (40 μ M) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	46
Resim 7.13. 37 (20 μ M) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	48
Resim 7.14. 38 (20 μ M) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	50
Resim 7.15. 39 (40 μ M) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	51

Resim	Sayfa
Resim 7.16. 35 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	52
Resim 7.17. 35 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	53
Resim 7.18. 36 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	54
Resim 7.19. 36 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	55
Resim 7.20. 37 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAAcO eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	56
Resim 7.21. 37 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAF eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	56
Resim 7.22. 37 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAH ₂ PO ₄ eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	57
Resim 7.23. 37 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	58
Resim 7.24. 37 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	58
Resim 7.25. 38 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	59

Resim	Sayfa
Resim 7.26. 38 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	60
Resim 7.27. 39 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	61
Resim 7.28. 39 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları	62
Resim 7.29. 35 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki ortam ışığı (sol) UV ışığı (365 nm, sağ) altındaki fotoğrafları. Su oranları üst tarafta soldan sağa doğru artarak verilmiştir.....	63
Resim 7.30. 36 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki ortam ışığı (sol) UV ışığı (365 nm, sağ) altındaki fotoğrafları. Su oranları üst tarafta soldan sağa doğru artarak verilmiştir.....	64
Resim 7.31. 37 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki ortam ışığı (sol) UV ışığı (365 nm, sağ) altındaki fotoğrafları. Su oranları üst tarafta soldan sağa doğru artarak verilmiştir.....	65
Resim 7.32. 38 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki ortam ışığı (üst) UV ışığı (365nm, alt) altındaki fotoğrafları. Su oranları üst tarafta soldan sağa doğru artarak verilmiştir.....	66
Resim 7.33. 39 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki ortam ışığı (sol) UV ışığı (365 nm, sağ) altındaki fotoğrafları. Su oranları üst tarafta soldan sağa doğru artarak verilmiştir.....	67
Resim 7.34. 35 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları.....	68
Resim 7.35. 36 bileşiği DMSO:Su (8:2, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları.....	69
Resim 7.36. 37 bileşiği DMSO:Su (1:1, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları.....	70
Resim 7.37. 38 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları.....	71

Resim	Sayfa
Resim 7.38. 39 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları.....	72
Resim 7.39. 35 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları	78
Resim 7.40. 36 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (8:2, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları	79
Resim 7.41. 37 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (1:1, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları	80
Resim 7.42. 38 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları	81
Resim 7.43. 39 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları	82
Resim 7.44. 35 bileşiği DMSO:Britton Robinson tamponu (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki gün ışığındaki (üst) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (alt) fotoğrafları. pH soldan sağa doğru artmaktadır	88
Resim 7.45. 36 bileşiği DMSO:Britton Robinson tamponu (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki gün ışığındaki (üst) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (alt) fotoğrafları. pH soldan sağa doğru artmaktadır	89
Resim 7.46. 37 bileşiği DMSO:Britton Robinson tamponu (1:1, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki gün ışığındaki (üst) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (alt) fotoğrafları. pH soldan sağa doğru artmaktadır	90
Resim 7.47. 37 bileşiği DMSO:Britton Robinson tamponu (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki gün ışığındaki (üst) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (alt) fotoğrafları. pH soldan sağa doğru artmaktadır	91
Resim 7.48. 39 bileşiği DMSO:Britton Robinson tamponu (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki gün ışığındaki (üst) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (alt) fotoğrafları. pH soldan sağa doğru artmaktadır	92

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

cm	Santimetre
Hz	Hertz
J	Eşleşme sabiti
mL	Mililitre
nm	Nanometre

Kısaltmalar

Açıklamalar

b	Birli
ç	Çoklu
DMF	Dimetilformaldehit
DMSO	Dimetilsülfoksit
E.N.	Erime noktası
EFISH	Elektrik alan kaynaklı ikinci harmonik
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HRMS	Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi
i	İkili
ii	İkilinin ikilisi
İTK	İnce tabaka kromatografisi
MDI	Mikrodalga Işıması
MYT	Molekül içi yük transferi
NLO	Doğrusal olmayan optik
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TBAAcO	Tetrabütilamonyum asetat
TBACN	Tetrabütilamonyum siyanür
TBAF	Tetrabütilamonyum florür
TBAH₂PO₄	Tetrabütilamonyum dihidrojen fosfat

Kısaltmalar**Açıklamalar****TBAOH**

Tetrabütilamonyum hidroksit

TFA

Trifloroasetikasit

TGA

Termogravimetrik analiz

THF

Tetrahidrofuran

UV

Ultraviyole

ü

Üçlü

1. GİRİŞ

Son yıllarda donör- π -akseptör (D- π -A) sistemlerini içeren kolorimetrik veya florimetrik kemosensör çalışmaları organik kimya alanında çalışılan araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmeye başlamıştır. Bu tür sistemleri içeren kromoforlar optik sınırlama [1], optik anahtarlama [2], elektronik sistemler [3], polimer kaplama [4] ve ikinci ve üçüncü sıra doğrusal olmayan optik (NLO) [5] cihazları gibi malzeme bilimleri alanındaki uygulamalarını içeren geniş bir uygulama alanını içermektedir. Ayrıca donör- π -akseptör (D- π -A) grupları içeren boyar maddeler uzun singlet ömürleri, Stokes kaymaları, geçiş dipol momentleri, yüksek floresan kuantum verimleri vb. fizikokimyasal ve fotofiziksel özellikleri birçok alanda ilgi duyulmasına olanak sağlamıştır [6].

2-piron heterohalksı içeren kumarin bileşikleri ve türevleri doğada birçok bitkide bulunmaktadır [7]. Özellikle ana iskelette ya da yan gruplar üzerinde hidroksi grubu bulunan kumarin bileşiklerinin iyi farmakolojik özellik göstermesi ve düşük toksisiteye sahip olması nedeniyle biyolojik görüntüleme sistemlerde kullanımı oldukça yaygındır [8]. Ayrıca kumarin ve türevleri, yüksek floresan kuantum verimleri, geniş Stokes kayması, yüksek kararlılık, kolay türevlendirilebilme ve genişletilmiş spektral aralık dahil olmak üzere çok iyi fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahip olduğu keşfedilen en yaygın floroforlar olarak kabul edilir. Bundan dolayı bu bileşikler boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC), doğrusal olmayan optik (NLO) sistem malzemelerinde, pH ve anyon-kasyon sensörlerinde kullanılan kemosensörlerin ve malzemelerin ana iskeletinde kromofor ve florofor olarak bulunmaktadır [8-11]. Günümüzde kumarin türevleri sensörlerinin tasarımı ve sentezi geniş çapta araştırılmaktadır. Çünkü bu sensörler yüksek seçicilik ve hassasiyetle bildirilen aktif ya da reaktif bölgelere ve kısa tepki süresine sahiptir [12].

Anyonların, endüstriyel, klinik, çevresel ve kimyasal süreçlerdeki öneminden dolayı son 30 yılda varlığının tayin edilmesi ve miktar tayini ile ilgili çalışmalar büyük ölçüde önem kazanmıştır [13]. Birçok farklı anyonun biyolojik süreçte, bulundukları ortamdaki konsantrasyonuna bağlı olarak farklı hastalıklara ve vücutta yan etkilere sebep olduğu anlaşılmıştır. Bu durumun anlaşılması ile birlikte son yıllarda anyonların teşhisi ile ilgili çalışmalar hızlı artış göstermiştir [14]. Kemosensörlerin yerine anyonların teşhisi için kullanılan yöntemler genellikle AAS, ICP-OES, ICP-MS, XPS'dir Bu yöntemler uzun

zaman, uzmanlık ve yüksek maliyet gerektiren voltametrik teknikler gibi karmaşık enstrümantal tekniklerdir [15-17]. Bu nedenle anyonları seçici olarak algılayabilen sensörlerin yapımına odaklanılmıştır. Kimyasal analiz alanında, kemosensörlerin kullanılması çeşitli kimyasal türlerin kalitatif tanımlaması ve kantitatif tayini son zamanlarda büyük ilgi görmüştür [18]. Daha geniş açıdan, kemosensörler ayrıca kemoreseptörler olarak da adlandırılabilir [19]. Sensör ve iyonik türler arasındaki kimyasal reaksiyonun bir sonucu olarak, yapısal değişiklik veya yeni kimyasal türlerin oluşumunu gösteren renk değişimi olabilir. Çıplak gözle algılanabilen bu değişimler hassas ve seçicidir. Ayrıca çıplak göz ile sensördeki değişiklik laboratuvara götürmeden yerinde tayin edilebilmektedir [13, 20].

Tez kapsamında donör- π -akseptör (D- π -A)sistemi kurulmuş ve donör gruplarının takıldığı iskelet yapısında 7-(*N,N*-dietilamino)kumarin seçilmiştir. donör gruplarının birinde sübsitüenti -NEt₂ grubu takılarak sabit tutulmuş diğer donör grubundaki sübsitüentler sırasıyla -NEt₂, -OH, -OMe, -H ve bitişik benzen halkası ile değiştirilmiştir. Akseptör grup olarak disiyanometilen grubu ve π -köprüsü olarak dimetin köprüsü kemosensör tasarımında bulunmaktadır. Bileşiklerin yapı tayinleri FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ve HRMS ile spektroskopik yöntemler uygulanarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin fotofiziksel özellikleri araştırılmış absorpsiyon ve emisyon özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ayrıca bileşiğin çeşitli ile anyonlar etkileşim mekanizmasını aydınlatabilmek için ¹H NMR titrasyonu tekniği kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin ısısal kararlılıklarını belirleyebilmek için termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kemosensör

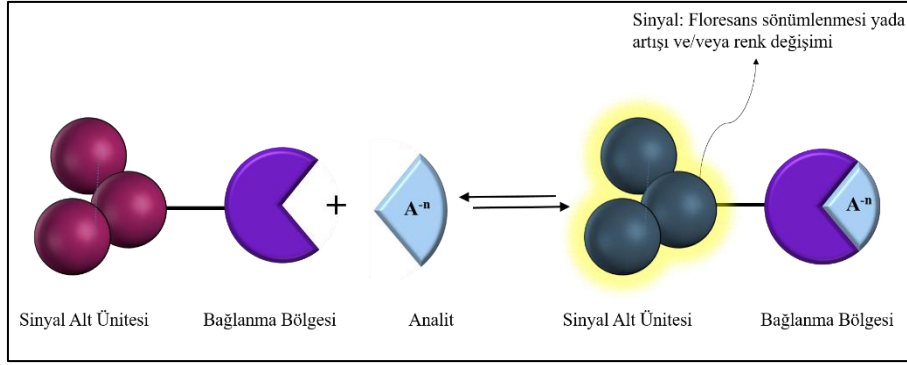
Kemosensör, bağlanma bölgesi ile bir kromofor/floroforun arasında iletişim için gerekli olan mekanizmayı içeren bileşiklere denir. İlk kemosensör 1867 yılında F. Goppelsröder tarafından güçlü bir floresan morin şelatı oluşturarak alüminyum iyonunun (Al^{3+}) belirlenmesinde yeni bir yöntem bularak ortaya koymuştur. Bununla birlikte kemosensörlerin babası olarak anılan Silva ve Czarnik yaptığı çalışmalarla kemosensör alanının inanılmaz derecede büyümesine ve ilgi görmesine neden olmuştur [13, 21].

Kemosensör etkileşimleri, iyonik ve hidrojen-bağı, metal şelasyonu, hidrofobik, Van der Waals, kovalent bağ etkileşimlerini içerir. Bu etkileşimler sonucu kemosensör kısımlarının tasarımı, belirli bir analitin algılanması sırasında hangi tip etkileşimin işlevsel olacağı belirlemektedir [45].

Anyon seçici kemosensörlerin gelişimi, anyonların güçlü hidrasyonu nedeniyle katyon kemosensörlerinin gerisinde kalmıştır. Bu nedenle, anyonların biyolojik ve endüstriyel süreçlerde oynadığı önemli rollerin yanı sıra çevredeki anyonik kirleticileri algılamak için yeni yöntemler üretme ihtiyacı duyulmuştur [21, 23].

Günümüzde, anyonları algılayabilen kemosensörlerin tasarımı üç ana yaklaşımdan oluşmaktadır [24].

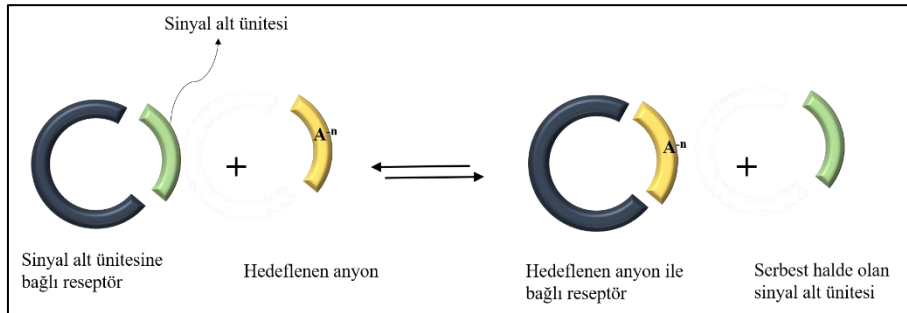
(i) Bağlanma bölgesi -sinyalleme alt birimi yaklaşımı



Şekil 2.1. Analitin kemosenör ile bağlantısını gösteren şematik gösterimi

İlk yaklaşımda, "bağlanma yerleri" ve optik "sinyal alt birimi" birbirine bağlıdır. Analit, sinyal biriminde elektronik modülasyonları indükleyerek renk veya emisyonu neden olacak şekilde kovalent olarak bağlanır [24].

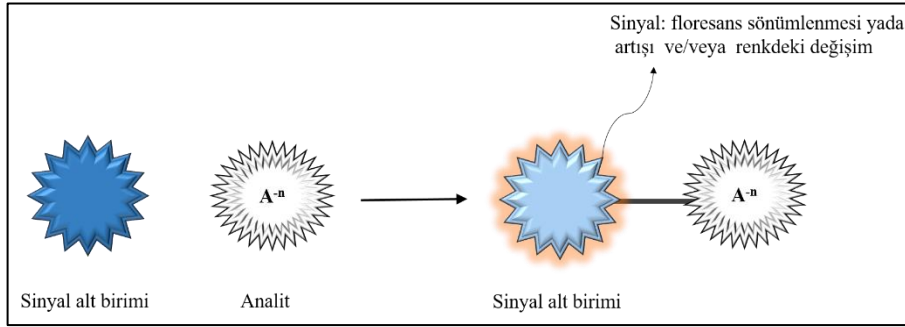
(ii) Yer Değiştirme Yaklaşımı



Şekil 2.2. Analitin reseptör ile bağlanma diyagramı

Yer değiştirme yaklaşımında, "sinyal alt ünitesine bağlı reseptör" ve "sinyal alt ünitesi" kovalent olarak bağlı değildir, ancak moleküler bir topluluk oluşturur. Bu durumda, belirli bir anyonun bağlanma bölgesine koordinasyonu, genellikle optik değişikliklerin eşlik ettiği sinyal alt biriminin yer değiştirmesiyle sonuçlanır [24].

(iii) Kemodozimetre Yaklaşım



Şekil 2.3. Analitin tayininde kemodemimetre yaklaşımı

Son olarak, “kemodozimetre” yaklaşımı, floresans veya renkte değişikliklerle sonuçlanan, genellikle geri dönüşü olmayan, anyon kaynaklı spesifik kimyasal reaksiyonlardır [25].

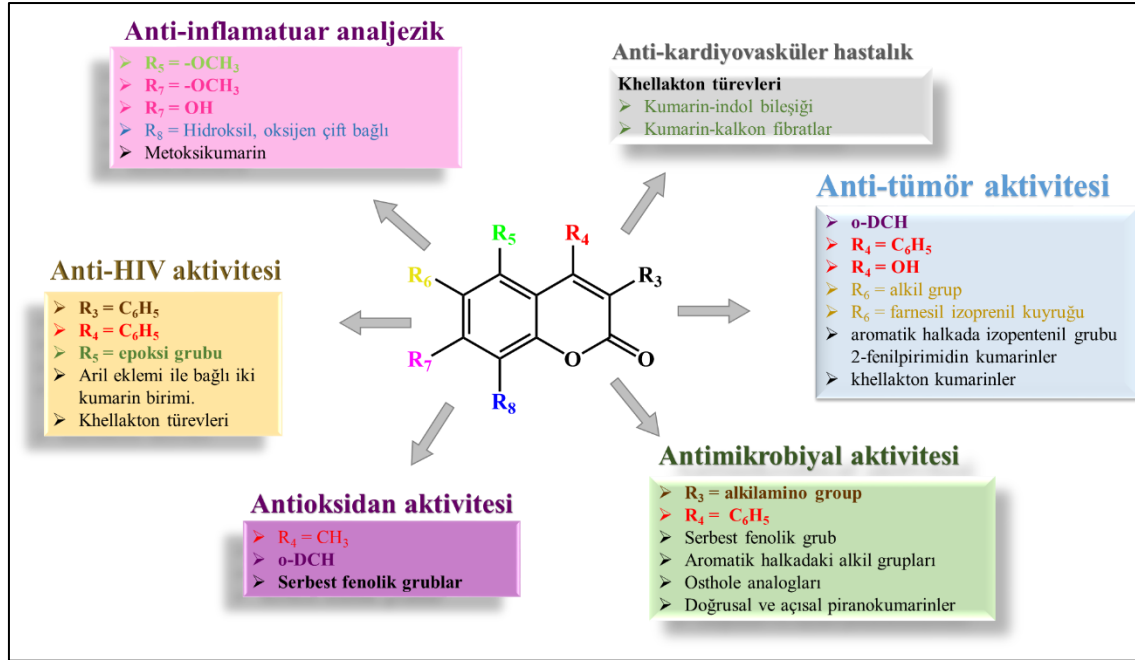
Kemosensörlerde analit sinyal alt birimin arasındaki mekanizma çeşitleri (a) Floresan rezonans enerji transferi (FRET), (b) fotoindüklenmiş elektron transferi (PET), (c) intramoleküler yük transferi (ICT), (d) indüklenmiş durum molekül içi proton transferi (ESIPT) olarak dört şekilde bulunmaktadır [26].

2.2. Kumarin

200 yıl önce keşfedilen kumarin ilk olarak Tonka fasulyesinden veya tatlı yonca çiçeklerinden ekstrakte edilerek izole edilmiştir. Kumarin 1820’de Fransızcada ‘Tonka fasülyesi’ anlamına gelen ‘Coumarou’ dan ismini almaktadır. Kumarin ve türevleri bitkilerde yapısal izomeri ya da kendisi olarak bulunur. Hoş kokuludur ve birçok meyve ve bitkide bulunur. İlk kimyasal sentezi 1868’de W. H. Perkin tarafından asetik asit ve salisilaldehitin sodyum tuzunun ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Yapısı ise 1872’de Fittig, Tiemann ve Strecker tarafından sunulan 1-benzopyran-2-one olarak dünya çapında kabul edilmiştir. Kumarinin kristal yapısının ‘Cambridge Structure’ veritabanına ilk girişi 1973’te R. M. Myasnnikova tarafından sunulmuştur. Ancak Rama Swamy kumarinin kristal yapısını araştıran ilk kişi olmuştur [20].

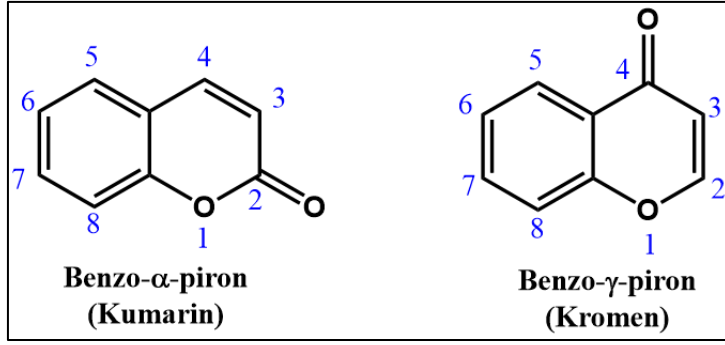
Kumarin ve türevleri çok geniş kullanım alanına sahiptir. Kullanım alanlarının bir kısmı biyolojik sistemlerde yer almaktadır. Antibakteriyel, anti-HIV ve antikanser özellikleriyle

farmakolojik aktivitede önemli bir rol oynamaktadır (Bkz. Şekil 2.4). Yüksek floresan kuantum verimleri, geniş stokes kayması, yüksek fotostabilite, mikro ortamlarının polaritesine hızlı tepki verebilme, mükemmel işlevsellik ve genişletilmiş spektral aralık dahil olmak üzere mükemmel fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahip olduğu keşfedilen en mükemmel floroforlardan biri olarak kabul edilir [12]. Bu nedenle lazer boyalarında, optik parlaticılarda, boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC), doğrusal olmayan optik (NLO) sistem (NLO) malzemelerinde, pH ve anyon-kasyon sensörlerinde kullanılan kemosensörlerin ve malzemelerin ana iskeletinde kromofor ve florofor olarak bulunmaktadır [20, 7].



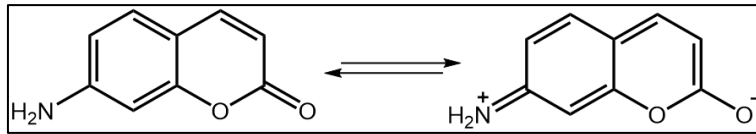
Şekil 2.4. Kumarin ve türevlerinin farmakolojik özellikleri

Kumarin, 1-benzopiran-2-on'a (bir diğer adı Benzo- α -piron'a) sahip heteroaromatik bileşiktir. Temel olarak yapısında 2-konumundan benzen halkasıyla kaynaşmış piran ve karbonil grubu bulunmaktadır. Yapısal izomeri kromen olarak iki yapıda bulunur. Her iki bileşiğide adlandırmaya lakton halkasının oksijeninden başlayarak sağdan sola doğrudur [27].



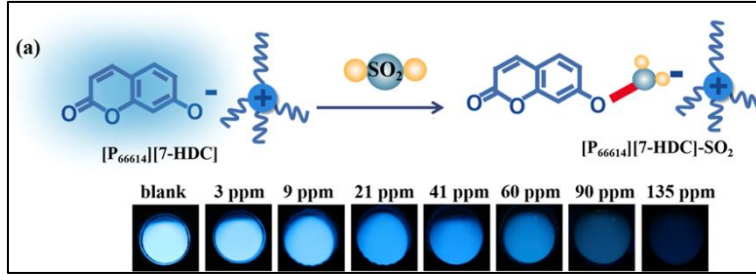
Şekil 2.5. Kumarin ve Kromen bileşikleri

Kumarin temelli kemosensörlerin çoğu iskelelet üzerine fonksiyonel reseptör ile birleştirilerek tasarlanmıştır. Fonksiyonelleştirilmemiş kumarin molekülünün floresans özelliği çok düşükken [27] 7 pozisyonundaki karbona elektron veren ($-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NEt}_2$ vb.) grupların eklenmesi kumarinin floresan yoğunluğunun ciddi şekilde artmasına yol açabileceği görülmüştür [12]. Laktondan benzen halkasına doğru π -konjuge sistemi devam ederken 7-konumundaki sübsititüentler elektron donör/verici lakton halkasındaki elektron akseptör/alıcı arasındaki durum molekül içi yük transferiyle (MYT) açıklanır [28]. Fotofiziksel özelliklerinin gelişmesi amacıyla yapılan çalışmalarda MYT karakterini ve floresans yoğunluğunu arttırmak için 3- veya 4-konumuna elektron çeken gruplar, 6- veya 7-konumuna elektron verici grupların olması gerekmektedir [7]. Kumarinin 7-konumunda elektron veren grubun bulunması bileşikdeki dipol momentin arttığını bilinmektedir. Bundan dolayı iki mezomerik form ile tanımlanabilir, biri düşük dipol momentli polar olmayan form ve pozitif yükün nitrojen atomunda, negatif yükün oksijen atomunda olduğu daha polar formda daha yüksek dipol momentli form. (Bkz. Şekil 2.6)



Şekil 2.6. Kumarin 120'nin mezomerik formları

Che ve arkadaşları gaz halindeki SO_2 'nin gerçek zamanlı tespiti sağlamak için anyon işlevli iyonik sıvılar kullanarak yeni bir tasarım stratejisi sunmaktadır. 7-hidroksikumarin ve türevli floroforunu iyonik sıvıya kovalent bağlandıktan sonra floresans sinyali vermiştir. Floresan uç SO_2 ile kimyasal etkileşimde bulunduktan sonra floresansı sönümlenmiştir. Sensör eser miktarda SO_2 gazına ($<0,2$ ppm) karşı bile yüksek hassasiyet ve seçicilik sergilemiştir [29].



Şekil 2.7. Kemosensörün SO₂ gazıyla etkileşim mekanizması

2.3. Doğrusal olmayan optik NLO

Doğrusal olmayan optik (NLO) malzemeler, bir lazer ışınının ışığı ile elektrik alanına doğrusal olmayan bir tepkiye sahiptir ve bu, yeni ışık frekanslarının üretilmesi veya malzemenin optik özelliklerinin değiştirilmesi gibi çeşitli optik olaylara yol açar. Maddeye yöneltilen ışığın elektrik alanının vektörü o maddeyi kutuplamaktadır. Atom veya molekülün polarizebilitesi ise elektron ve çekirdek dengedeysen ne kadar kolayca yer değiştirebildiğinin bir ölçüsüdür [30].

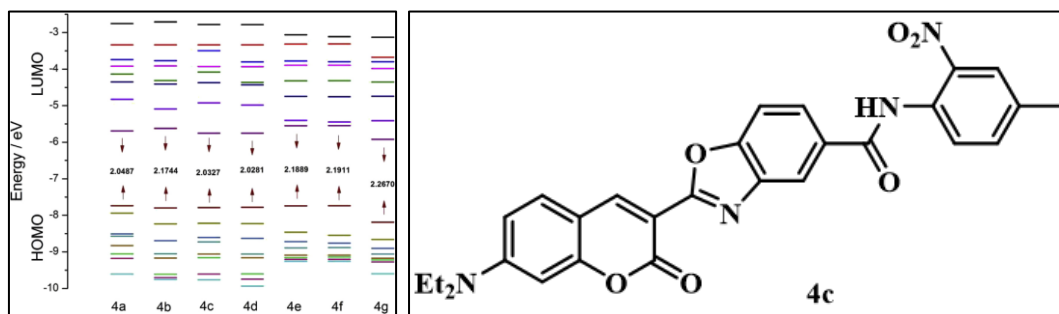
NLO etkileri ilk olarak 1872'de Kerr etkisi olarak tanımlanmaktadır. Sonra ki yıllarda Kuvarsta Pockel etkisi keşfedilmiştir [31]. Lazerlerin icadından sonra, NLO etkileri üzerine yapılan çalışmalar hızla büyümüştür. Genel olarak NLO iki başlık altında toplanır; ikinci dereceden veya üçüncü dereceden [32-34]. Son zamanlarda, ikinci dereceden NLO'lar, özellikle optik uygulamalar için ve elektro optik (EO) modülasyonu ve ikinci harmonik nesil (İHN) kullanılmaktadır. Diğer amaçlar için üçüncü dereceden daha ilgi çekiçi hale gelmiştir. NLO'lar, yaygın olarak gözlenen Raman saçılmasından daha az gözlenen iki foton absorpsiyonuna ve optik harmonik oluşumuna kadar geniş bir ışık aracılı süreçleri kapsamaktadır [30].

Doğrusal olmayan optik (NLO) malzemeler inorganik ve organik olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Organik temelli NLO malzemeleri, optik doğrusal olmama ve daha hızlı optik tepki avantajları sunmaktadır. Organik temelli NLO'ların son yıllardaki gelişiminin sebebi daha yüksek bant genişliği, daha düşük voltaj, daha esnek cihaz tasarımı ve potansiyel olarak daha düşük işlem maliyeti yer almaktadır. Ayrıca, çok cisimli elektron korelasyon etkileri, uyarma dinamikleri, malzeme gevşemeleri ve elektronik uyarılma NLO'ların önemini arttırmıştır [34-36].

Organik temelli kromoforların NLO özelliğinin moleküldeki sübstitüentlere, heterosiklik/karbosiklik halkaların donör/alıcı kapasitelerine ve π -konjuge köprülerinin uzunluğuna bağlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, son çalışmalar genellikle bir π -konjuge köprüsü ile bağlı donör ve alıcı gruplarına sahip donör- π -akseptör (D- π -A) moleküllerine odaklanmıştır. Aday NLO moleküllerinin donör/alıcı grupları, HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki boşluğu azaltarak molekülün fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerine katkıda bulunur. Gelişmiş NLO malzemelerinin yapılarında net yük transferi vardır. Bu nedenle yeni moleküller tasarlanırken yapının donör- π -akseptör (D- π -A) içindeki yük transferi geçişini iyileştirebilecek yöntemler izlenmelidir [30, 38-39].

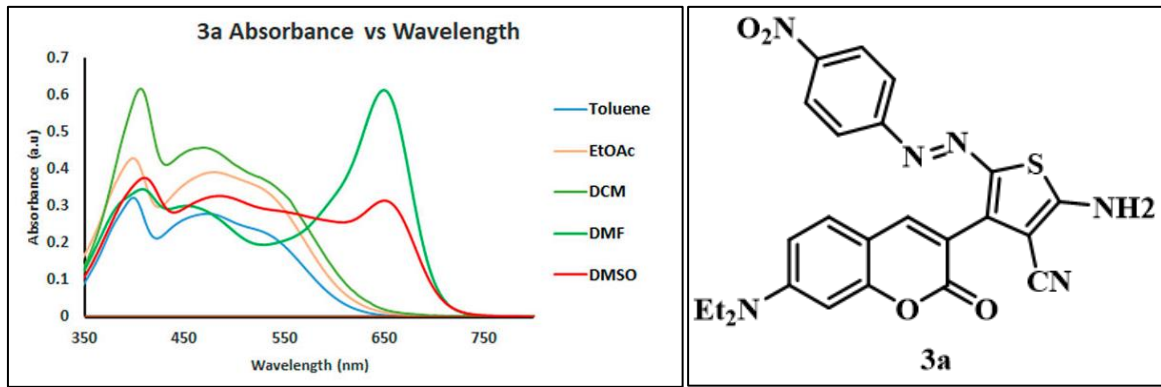
Kumarinlerdeki molekül içi yük transferi (MYT) süreci, elektron veren grup ve elektron çeken grup, yük transferi yönünde yakından hizalanmış olan sırasıyla 7-konumunda ve 3-konumunda olduğunda daha verimlidir. İkame gruplarının böyle düzenlenmesi, MYT'yi güçlendirir, molar absorpsiyon katsayısının artmasıyla kırmızıya kayma absorpsiyonuna neden olur ve bu da kromoforların NLO yanıtını artırır. Ek olarak, organik üçüncü dereceden NLO malzemelerinin performansları, bileşiklerdeki alanın büyük π -konjuge yapılarına büyük ölçüde bağlıdır [40].

Sun ve arkadaşları sentezledikleri D- π -A yapılu kumarin-benzoksazol türevili bileşiklerin DMSO çözücüsü içerisindeki NLO özelliklerini incelemişlerdir. İkinci ve üçüncü dereceden NLO özellikleri Z-tarama ölçümü ile araştırılmış ve kumarinin aktif bölgelerine fonksiyonel grupların dahil edilmesi elektron boşluğunu en iyi 4c'de azaltmıştır. Maksimum doğrusal olmayan absorpsiyon katsayılarına sahip kromofor 4c üçüncü dereceden NLO yanıtı 50.64×10^{-13} esu ve ikinci dereceden hiperpolarize edilebilirliği 7.12×10^{-30} esu olarak bulunmuş. 4c'nin NLO uygulamaları için aday malzemeler olabileceğini göstermiştir [41].



Şekil 2.8. Bileşik 4c ve diğer türevlerinin enerji boşlukları

Ayare ve arkadaşları farklı akseptörlere sahip kumarin tiyofen köprüsü taşıyan donör- π -akseptör (D- π -A) azo köprüsü içeren boyar maddelerin yapısal, elektronik, molekül içi yük transferi (MYT) ve doğrusal optik (NLO) özellikleri Z-scan ve DFT ile incelemiştir. Bileşikler beş farklı polariteye sahip çözücü içerisinde absorpsiyon değerlerine bakıldığında bileşik 3a DMF’de 649 nm ve DMSO’da 650 nm maksimum absorpsiyon dalga boyu değeri gözlemlenmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile bakıldığında düşük HOMO-LUMO enerji seviyelerine sahiptir. NLO özelliği ise $6,0757 \times 10^{-13}$ esu olarak belirlenmiştir. Bileşik 3a dahil olmak üzere tüm boyar maddeler termal kararlılık göstermiştir [42].



Şekil 2.9. Bileşik 3a ve farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiği

2.4. Anyon

Anyonlar, çok çeşitli kimyasal ve biyolojik süreçlerde temel bir rol oynamaktadır [24]. Anyonlar, optik sensörlerin geliştirilmesi, eczacılık, biyoloji, analitik, adli, gıda, tarımsal, madencilik, plastik üretimi, kağıt, tekstil gibi birçok alanda yaygın kullanımları nedeniyle son on yıldan beri çok dikkat çekmektedir [13, 43-44].

Pestisitler, ilaçlar ve diğer toksik türlerin çevre kirliliği giderek daha fazla sorun haline gelmektedir. Bu kirleticiler ruhsal bozukluklar, alerji, oksidatif stres, kardiyovasküler bozukluk, böbrek hastalıkları, nörolojik hastalıklar, bebek ölümleri, solunum hastalıkları, endotelial disfonksiyon, farklı kanser türleri, ve diğer farklı zararlı etkileri gibi farklı sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle bu türlerin eser düzeyde tespiti çok önemlidir. Kantitatif tayin için potansiyometrik, elektrokimyasal ve voltametrik tekniklere dayanan birçok geleneksel tespit yöntemi vardır. Bu yöntemler pahalıdır, aşırı numune ön muamelesi gerektirir ve karmaşıktır. Bu nedenle, bu kirleticileri farklı numunelerde eser seviyelerde

tespit etmek için basit, verimli, yüksek hassasiyetli ve seçici yöntemlere hala ihtiyaç duyulmaktadır [43, 45].

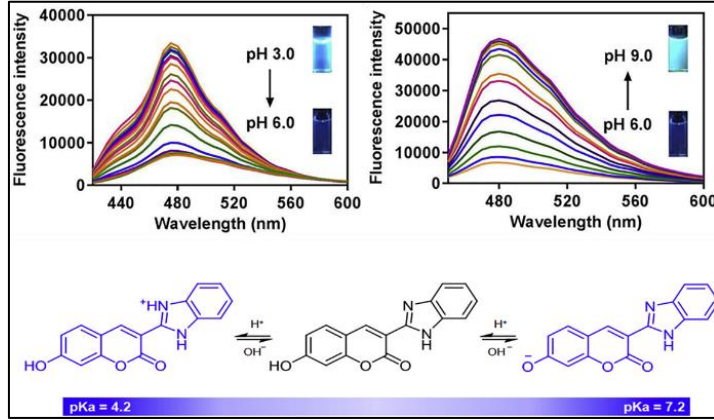
Siyanür anyonu (CN^-) vücut içerisine sigara içerek, yiyeceklerle, içme suyu, cilt veya akciğer yoluyla emilimi şeklinde alınabilir ve en zehirli anyonlardan biridir. Ayrıca sitokrom c oksidaz ile bu enzimin fonksiyonunun inhibisyonuna ve hücrenin oksijensiz kalmasına yol açan bir kompleks oluşturabilir. Dünya Sağlık Örgütü, içme suyunda kabul edilebilir maksimum siyanür konsantrasyonu 0,2 ppm olarak belirlemiştir. Siyanür tüketimi sinir sisteminde bozukluklara, solunum problemlerine ve nihayetinde ölüme neden olabilir [43]. Kolorimetrik ve florimetrik problemler siyanür anyonu tayini için kullanılmaktadır. Siyanürün sudaki çözünürlüğünün az olması, asetat, florür, hidroksit gibi anyonlarla girişim yapması problemlerin pratik uygulamasını azaltan faktörlerdendir [43].

Florür anyonu (F^-) kemik büyümesinin düzenlenmesinde, diş çürüklerinin ve kanserin önlenmesinde, normal fizyolojik fonksiyonun sürdürülmesinde ve osteoporoz tedavisinde hayati bir rol oynayan insanlarda son derece gerekli bir elementtir. Bununla birlikte, aşırı florür alımının iskelet ve diş florozunun bozulmasına, düşük doğum oranına, artan kemik kırıkları, çocuklarda düşük zeka ve bozulmuş tiroid fonksiyonuna neden olmaktadır [45].

Asetat anyonu (AcO^-) çeşitli metabolik reaksiyonlarda hayati rol oynayan ve bazı antibiyotiklere karşı kritik davranış gösteren biyolojik açıdan önemli bir anyondan biridir. Asetat iyonlarına aşırı maruz kalma, akut toksisiteye, gözlerde ve ciltte tahrişe, cilt hassasiyetine, üreme toksisitesine, açığa çıkarmaya, genotoksisiteye, fototoksisiteye ve kanserojenliğe neden olabilir [45].

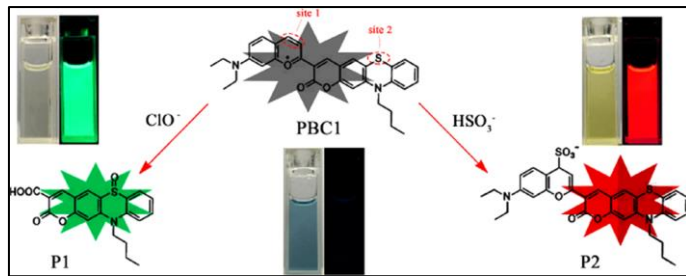
Seferoğlu ve arkadaşları kumarin-indol konjuge sistemli floresan boyalar CI-1 ve CI-2'i geliştirilmiştir. Bu koşullar altında, prob CI-1, indolün asidik hidrojeni, asetat, florür, siyanür anyonlar tarafından deprotonasyon olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, 9/1 (h/h) bir DMSO ve su karışımında, kolorimetrik prob siyanür anyonu için seçicilik gösterdi. Siyanür anyonu CI-2 probuna direk katılırken CI-1 için bir deprotonasyon sonrası katılma gerçekleşmiştir [46].

BHC'nin dikkate değer fotostabilite ve düşük sitotoksisite ile mitokondriyal pH değişikliklerini seçici olarak algılamak için mükemmel bir floresan uç olarak hizmet edebileceğini göstermektedir [48].



Şekil 2.12. BHC probunun düşük ve yüksek pH aralıklarındaki emisyon spektrumu

Han ve arkadaşları yaptıkları çalışmada benzopirilyum-kumarin fenoksazin ekleyerek ikili algılayabilen PBC1 probunu sentezlemişlerdir. Prob HClO ve HSO_3^- ile etkileşimde bulunduğu hem kolorimetrik hemde florimetrik değişimler gözlenmiştir. Ayrıca, PBC1 probu, HeLa hücrelerinde ve zebra balıklarında hücre içi HClO ve HSO_3^- saptamak için de başarıyla kullanılmıştır [49].



Şekil 2.13. PBC1 floresan uç'un ikili algılama mekanizması

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Tez kapsamında dikumarin içeren yeni donör- π -akseptör-donör (D- π -A-D) sistemine sahip çok fonksiyonlu boyar maddelerin sentezlenmesi ve çeşitli özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, ilk basamakta, 3-formül-7-(*N,N*-dietil)kumarin aldehit literatürde bilinen yöntemle sentezlenmiş ve 7-konumunda -OH, -NEt₂, -H, -OMe ve farklı sübstitüentler ve benzokumarin içeren disiyanometilenvinilkumarin ile kondenzasyon sonucunda yeni disiyanometilenvinil-1,3-dikumarin temelli 5 farklı boyar madde sentezlenmiştir [50, 51].

Sentezlenen boyar maddelerin yapıları FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve HRMS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin termal kararlılıkları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ölçümleri ile belirlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin termal kararlılıkları 300 °C üzerinde çıkmıştır. Bu sonuç bu bileşiklerin optik boyar madde adayı olabileceğini göstermiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarında farklı kromoforlar ve sübstitüentler bulunduğu için boyar maddelerin anyonlarla etkileşimleri, fotofiziksel özellikleri ve doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Anyonların farklı ortam koşullarında tespiti son yıllarda giderek önem kazanmıştır. Anyonların belirlenmesinde yüksek seçicilik, sulu ortamda ve ucuz yöntemlerle anyonların tespiti en önemli parametrelerdir. Bu nedenle tez kapsamında anyonlarla etkileşime girebilecek florojenik/kromojenik kemosensörler tasarlanmıştır. Kemosensörlerin sulu ortamda çalışılması, anyon seçicilik ve tersinirlik çalışmaları ayrıca pH'a duyarlılık çalışmaları yapılmıştır. Spektrofotometrik etkileşim çalışmaları ¹H NMR ile de açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlar bileşiklerin anyon seçici kemosensör olarak kullanılma potansiyellerinin olduğunu göstermiştir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Materyal ve Araçlar

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin sentezi, spektrofotometrik veya spektroflorimetrik ölçümler sırasında ihtiyaç duyulan bütün kimyasallar ve çözücüler MERCK ve ALDRICH şirketleri tarafından alınmıştır. Alınan kimyasalların ticari saflıkları yeterli olduğundan ekstra saflaştırmaya ihtiyaç duyulmamıştır.

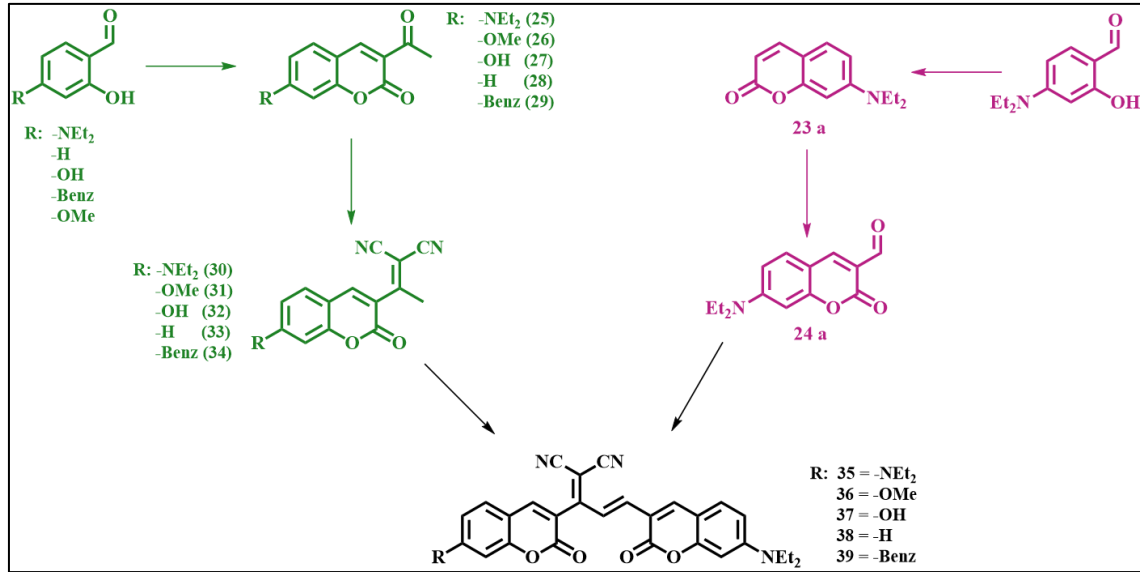
4.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Bileşiklerin sentezi için Milestone Start mikrodalga cihazı kullanarak mikrodalga ısıması (MDI) yöntemiyle sentezlenmiştir. Spektrometrik çalışmaları için ise Bruker Ultrashield NMR spektrofotometresi cihazıyla ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 mHz) spektrumları çekilmiştir. Tayini yapılan bileşiklerin elektrotermal özelliklerini incelemek için 9200 erime noktası cihazı kullanılmıştır. Floresans çalışması için Horiba duetta spektrometer ve absorpsiyon çalışmaları için Shimadzu UV-1800 UV-VIS spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Therma Scientific Nicolet iS5 ATR cihazıyla bileşiklerin FT-IR spektrumları çekilmiştir.

4.3. Yöntem

4.3.1. Deneysel yöntem

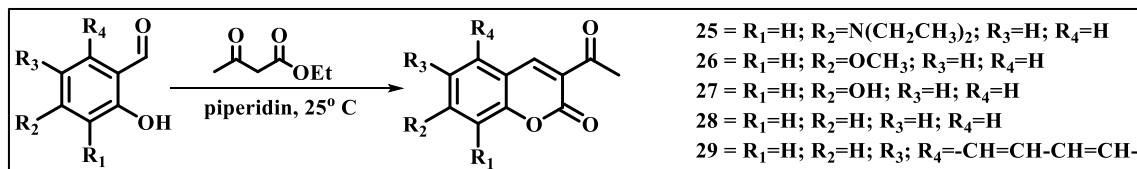
Tez kapsamında sentezlenmesi hedeflenen bileşiklerin genel sentez adımları Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Hedef bileşiklerin genel sentez şeması

5. BAŞLANGIÇ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

5.1. 3-Asetilkumarin Türevi Bileşiklerin Sentezi



Şekil 5.1. 3-Asetilkumarin türevli bileşiklerin genel sentez şeması

50 mL'lik bir balonda 2,00 mmol uygun salisilaldehit türevi 10 mL etanol içerisinde çözüldü. Oda sıcaklığında 2,20 mmol etil asetoasetat yavaş yavaş eklendi. Katalizör olarak katalitik miktarda piperidin eklendi ve reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edilerek deney sonlandırıldı. Oluşan katı süzüldü ve etanol kullanılarak kristallendirip saflaştırıldı [49].

3-Asetil-7-(dietilamino)-2*H*-Kromen-2-on (25): Verim: 0,466 g, %89 E.N. 151-152 °C; (Lit. 152-154 °C) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8,44 (b, 1H), 7,40 (i, *J* = 8,9 Hz, 1H), 7,26 (i, 1H), 6,62 (ii, *J* = 9,0, 2,3 Hz, 1H), 6,47 (i, *J* = 2,3 Hz, 1H), 3,46 (d, *J* = 7,1 Hz, 4 H), 2,68 (b, 3H), 1,24 (ü, *J* = 7,1 Hz, 6H).

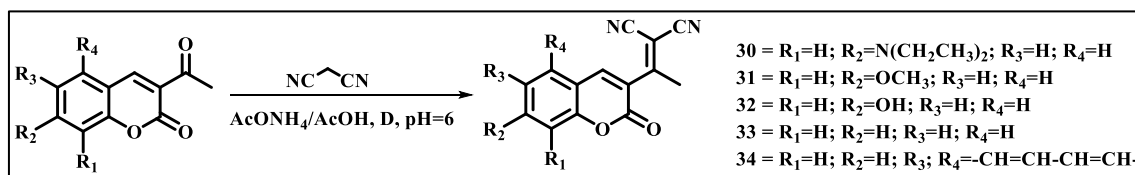
3-asetil-7-metoksi-2*H*-kromen-2-on (26): Verim: 0,370 g, % 84; E.N. 170-171 °C; (Lit. 171-173 °C) ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8,58 (b, 1H), 7,77 (i, *J* = 8,6 Hz, 1H), 6,83 (ii, *J* = 8,6; 2,2 Hz, 1H), 6,73 (i, *J* = 1,9 Hz, 1H), 2,54 (b, 3H).

3-asetil-7-hidroksi-2*H*-kromen-2-on (27): Verim: 0,251 g, %61; E.N. 241 °C; (Lit. 240-242 °C) ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8,58 (b, 1H), 7,77 (i, *J* = 8,6 Hz, 1H), 6,83 (ii, *J* = 8,6; 2,2 Hz, 1H), 6,73 (i, *J* = 1,9 Hz, 1H), 2,54 (b, 3H).

3-asetil-2*H*-kromen-2-on (28): Verim: 0,311 g, % 82 E.N. 120 °C; (Lit.120-124 °C) ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8,65 (b, 1H), 7,95 (ii, *J* = 7,7; 1,4 Hz, 1H), 7,80-7,66 (ç, 1H), 7,51-7,36 (ç, 2H), 2,57 (b, 3H).

2-asetil-3*H*-benzo[*f*]kromen-3-on (29): Verim: 0,410 mg, %86; E.N. 189 °C; (Lit. 189-190 °C). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 9,33 (b, 1H), 8,38 (i, *J* = 8,4 Hz, 1H), 8,11 (i, *J* = 9,1 Hz, 1H), 7,93 (i, *J* = 8,1 Hz, 1H), 7,76 (ü, *J* = 7,7 Hz, 1H), 7,62 (ü, *J* = 7,5 Hz, 1H), 7,48 (i, *J* = 9,0 Hz, 1H), 2,79 (b, 3H).

5.2. Kumarin Allilenmalononitril Türevi Bileşiklerin Sentezi



Şekil 5.2. Kumarin temelli allilenmalononitril bileşiklerinin sentez şeması

50 mL'lik balon içerisinde 2,00 mmol 3-asetilkumarin türevi bileşik, 5 mL CH₃COOH/NH₄Ac (1:4 eşdeğer mol) tamponunda çözüldü ve 2,20 mmol malononitril eklenerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Deney ortamı oda sıcaklığına düştükten sonra 5 mL etanol eklendi, oluşan katı süzüldü ve etanol kullanılarak kristallendirip saflaştırıldı [49].

2-(1-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)etiliden)malononitril (30):

Verim: 0,557 g, % 90; E.N. 163 °C; (Lit. 164-166 °C). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7,88 (b, 1H), 7,36 (i, *J* = 9,0 Hz, 1H), 6,63 (ii, *J* = 9,0; 2,5 Hz, 1H), 6,48 (i, *J* = 2,3 Hz, 1H), 3,47 (d, *J* = 7,1 Hz, 6H), 2,66 (b, 3H), 1,25 (ü, *J* = 7,1 Hz, 6H).

2-(1-(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)etiliden)malononitrile (31):

Verim: 0,431 g, % 85, E.N. 169 °C; (Lit. 170-172 °C). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7,92 (b, 1H), 7,51 (i, *J* = 8,7 Hz, 1H), 6,93 (ii, *J* = 8,7, 2,4 Hz, 1H), 6,86 (i, *J* = 2,3 Hz, 1H), 3,93 (b, 3H), 2,66 (b, 3H).

2-(1-(7-hidroksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)etiliden)malononitril (32):

Verim: 0,298 g, % 59; E.N. 235 °C; (Lit. 238-240 °C). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11,13 (b, 1H), 8,43 (b, 1H), 7,68 (i, *J* = 8,6 Hz, 1H), 6,89 (ii, *J* = 8,5; 2,2 Hz, 1H), 6,80 (i, *J* = 2,1 Hz, 1H), 2,57 (b, 3H).

2-(1-(2-okso-2H-kromen-3-il)etiliden)malononitril (33):

Verim: 0,414 g, %87; E.N. 163 °C; (Lit. 163-164 °C). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8,52 (b, 1H), 7,85 (ii, *J* = 7,7; 1,5 Hz, 1H), 7,78 (ü, *J* = 8,5 Hz, 1H), 7,59 – 7,41 (ç, 2H), 2,59 (b, 3H).

2-(1-(3-okso-3H-benzo[*f*]kromen-2-il)etiliden)malononitril (34):

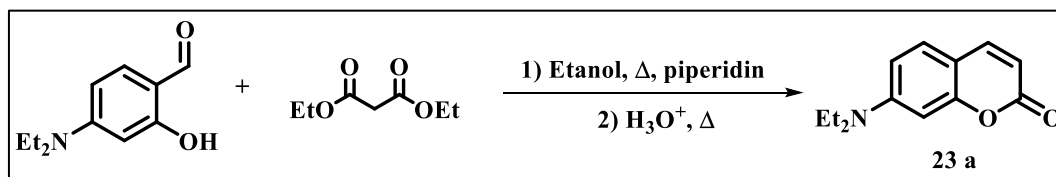
Verim: 0,508 g, %88; E.N. 229 °C; (Lit. 228-230C). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9,41 (b, 1H), 8,62 (ii, *J* = 8,5 Hz, 1H), 8,36 (ii, *J* = 9,1 Hz, 1H), 8,13 (ii, *J* = 8,1 Hz, 1H), 7,84 (ü, *J* = 7,7 Hz, 1H), 7,68 (ii, *J* = 12,1; 5,3 Hz, 2H), 2,69 (b, 3H).

Çizelge 5.1. Başlangıç bileşiklerinin geleneksel ve MDI yöntemiyle elde edilen verimler

Bileşik	^a Geleneksel Yöntem sentez verimi (%)	^b Mikrodalga ışınması sentezi verimi (%)	Bileşik	^a Geleneksel Yöntem sentez verimi (%)	^c Mikrodalga ışınması sentezi verimi (%)
25	90	95	30	88	93
26	90	96	31	90	90
27	90	90	32	80	96
28	92	97	33	89	95
29	94	97	34	90	93

a: oda sıcaklığında; b: 300W, sıcaklık (80 °C); c: 300W, sıcaklık (90-110 °C) [49].

5.3. 7-(*N,N*-Dietilamino)kumarin Bileşiği Sentezi



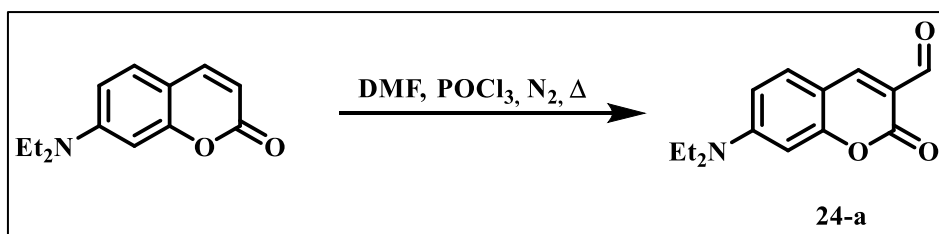
Şekil 5.3. 23-a Bileşiğinin sentez şeması

50 mL'lik balon içerisinde 1 mmol 4-(dietilamino)-2-hidroksibenzaldehit 20 mL etanol içerisinde çözüldü. Oda sıcaklığında üzerine dietil malonat yavaş yavaş eklendi. Katalizör olarak katalitik miktarda piperidin eklendi ve geri soğutucu altında 3,5 saat karıştırıldı. İTK kontrolü ile deney sonlandırıldı ve etanol döner buharlaştırıcıyla uçuruldu. Balondaki katı üzerine (1:1) 10 mL buzlu asetik asit ve 10 mL HCl ilave edilidi, karışım gece boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol

edilerek sonlandırıldı. Deney ortamı oda sıcaklığına düşünce üzerine 200 mL buzlu su üzerine eklendi. %10'luk NaOH çözeltisi ile pH 5 değerine ayarlandı. Çökme sonucu elde edilen katı süzüldü ve ham ürün etanol kullanılarak kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: 0,178 g, % 81; E.N. 88-91 °C; (Lit. 88-89 °C) [51-53].

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 8,58 (b, 1H), 7,64 (i, J = 9,0 Hz, 1H), 6,79 (i, J = 8,9 Hz, 1H), 6,57 (b, 1H), 3,48 (d, J = 7,0 Hz, 4H), 1,13 (ü, J = 6,9 Hz, 6H).

5.4. 7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbaldehit Sentezi

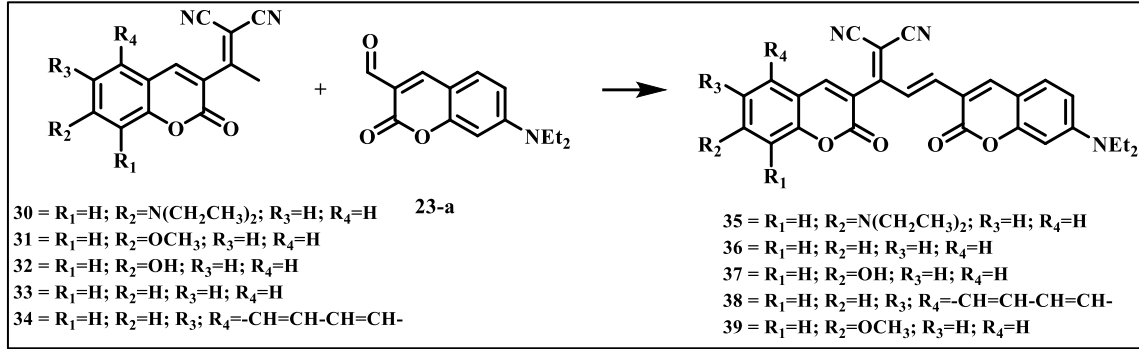


Şekil 5.4. 24-a bileşiğinin sentez şeması

2,5 mL POCl₃ ve 3,5 mL DMF, N₂ atmosferinde 60 °C'ye kadar ısıtıldı ve 2 saat bekletildikten sonra 10,00 mmol 7-*N,N*-Dietilaminokumarin 10,0 mL DMF içerisinde çözülerek damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon 60 °C'de 10 saat daha karıştırıldı, koyu kahverengi çözelti 100 mL suya döküldü ve oluşan katı süzüldü. Elde edilen katı etanol kullanılarak kristallendirip saflaştırıldı. Verim: 2,01 g, % 81; E.N. 162-163 °C; (Lit. 163-164 °C) [53-54].

^1H NMR (300MHz, CDCl₃) δ : 8,90 (b,1H), 8,42 (b,1H), 7,68 (i, J = 9,1 Hz, 1H), 6,83 (ii, J = 9,1; 2,4 Hz, 1H), 6,61 (i, J = 2,3 Hz, 1H), 3,41 (d, J = 7,1 Hz, 4H), 1,15 (ü, J = 7,0 Hz, 6H).

5.5. Hedef Bileşiklerinin Sentezi



Şekil 5.5. Tez kapsamındaki bileşiklerin sentez şeması

A- Geleneksel sentez yöntemi

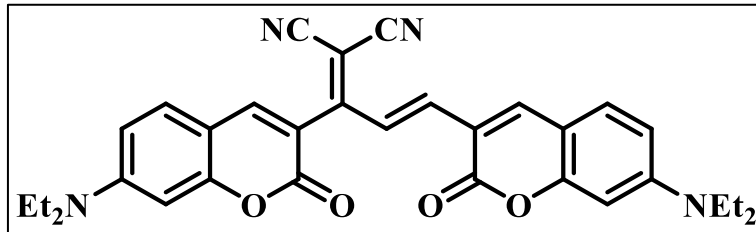
50 mL'lik balon içerisinde 20 mL etanol 2,02 mmol uygun kumarin (30-34) bileşiği ve 2 mmol 7-(*N,N*-dietilamino)kumarin-3-karbaldehit (23-a) ve katalitik miktarda piperidin eklenerek karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edilir, reaksiyon sonlandırılır ve oda sıcaklığına gelene kadar bekletilir. Oluşan katı süzülerek sıcak etanolle yıkama yapılır.

B- MDI yöntemi

50 mL balon içerisine 2,02 mmol uygun kumarin (30-34) bileşiği, 2 mmol 7-(*N,N*-dietilamino)kumarin-3-karbaldehit (23-a), katalitik miktarda piperidin ve 10 mL etanol eklenerek 2 dak boyunca 300W MDI uygulanır. Elde edilen katı süzülür ve etanol kullanılarak kristallendirip saflaştırılır.

5.6. Tez Kapsamındaki Boyar Maddelerin Yapısal Karakterizasyonu

5.6.1. (E)-2-(1,3-bis(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (35)



Şekil 5.6. (E)-2-(1,3-bis(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiği

Verim A-yöntemi: % 77 , E.N.: 264-265 °C, Verim B-yöntemi: % 55, E.N.: 264-265 °C.

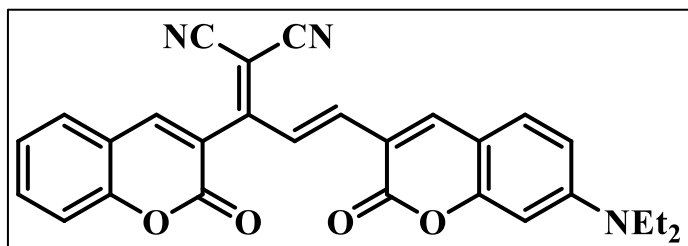
FT-IR (ν_{maks} , cm^{-1}): 2976 (Alifatik C-H gerilmesi), 2215 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1712 (lakton $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi), 1620, 1566, 1522, 1490 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi).

^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8,40 (1H, b), 8,10 (1H, b), 8,00 (1H, i, $J = 15$ Hz), 7,55 (1H, i, $J = 9$ Hz), 7,40 (1H, i, $J = 8,9$ Hz), 7,25 (1H, i, $J = 15$ Hz), 6,80 (3H, ç), 6,60 (2H, ii, $J = 8$ Hz; 3 Hz), 3,50 (8 H, d, $J = 6,8$ Hz), 1,15 (12H, ü, $J = 6,8$ Hz).

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 167,7, 159,7, 158,7, 157,6, 157,2, 153,2, 152,4, 149,3, 146,9, 145,5, 131,7, 131,2, 123,2, 114,8, 114,0, 113,2, 112,2, 110,9, 110,2, 109,3, 107,7, 96,9, 96,8, 79,2, 45,0, 44,8, 12,9, 12,8.

HR-MS (m/e), ($\text{M}-\text{H}$) $^+$: $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_4$ Hesaplanan: 535,2345; Bulunan: 535,2354.

5.6.2. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (36)



Şekil 5.7. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiği

Verim A-yöntemi: % 61, E.N.: 294-295 °C, Verim B-yöntemi: % 35, E.N.: 294-295 °C.

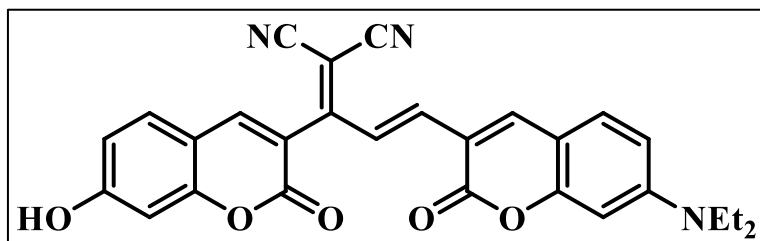
FT-IR (ν_{maks} , cm^{-1}): 2980 (aromatik ya da vinilik C-H gerilmesi), 2217 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1718 (lakton $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi), 1621, 1557, 1515, 1438 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi).

^1H -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8,38 (1H, b), 8,23 (1H, b), 8,06 (1H, i, $J = 15$ Hz), 7,85 (1H, ii, $J = 1,4$ Hz; 7,8 Hz); 7,79 (1H, üi, $J = 1,5$ Hz; 7,6 Hz), 7,57 (1H, i, $J = 8,3$ Hz), 7,49 (1H, ii, $J = 0,8$ Hz; 7,6 Hz), 7,45 (1H, ii, $J = 0,9$ Hz; 3 Hz), 7,37 (1H, i, $J = 15,6$ Hz), 6,79 (1H, ii, $J = 2,4$ Hz; 9,2 Hz), 6,63 (1H, i, $J = 2$ Hz), 3,52 (4H, d, $J = 7$ Hz), 1,13 (6H, ü, $J = 7$ Hz).

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166,6, 159,6, 158,1, 157,4, 157,3, 154,4, 153,5, 150,1, 146,6, 146,5, 134,1, 131,9, 130,0, 125,7, 122,6, 121,6, 118,6, 117,0, 114,4, 113,4, 113,2, 111,0, 109,4, 96,8, 45,0, 12,9.

HR-MS (m/e), $(\text{M}-\text{H})^+$: $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_4$ Hesaplanan: 464,1610; Bulunan: 464,1604.

5.6.3. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(7-hidroksi-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (37)



Şekil 5.8. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(7-hidroksi-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiği

Verim A-yöntemi: %74, E.N.: 302-303 °C, Verim B-yöntemi: % 32, E.N.: 298-300 °C.

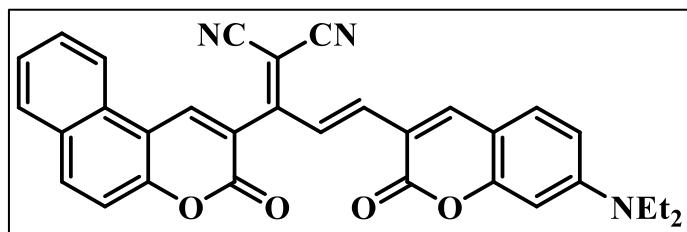
FT-IR (ν_{maks} , cm^{-1}): 3312 (yayvan, O-H gerilmesi), 2978 (aromatik ya da vinilik C-H gerilmesi), 2217 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1710 -1695 (lakton $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi), 1617, 1566, 1493 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi).

^1H -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 11,02 (1H, b), 8,27 (1H, b), 8,24 (1H, b), 8,03 (1H, i, $J = 15$ Hz), 7,67 (1H, i, $J = 9$ Hz), 7,41 (1H, i, $J = 8,9$ Hz), 7,33 (1H, i, $J = 15$ Hz), 6,85 (3H, ç), 6,65 (1H, b), 3,56 (4H, d, $J = 6,8$ Hz), 1,14 (6H, ü, $J = 6,8$ Hz).

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166,7, 163,2, 159,2, 157,9, 156,8, 156,2, 152,9, 149,3, 146,4, 145,7, 131,4, 131,1, 122,4, 115,8, 114,1, 114,0, 113,2, 112,7, 110,8, 110,5, 108,9, 102,2, 96,3, 79,2, 44,6, 12,4.

HR-MS (m/e), $(\text{M}-\text{H})^+$: $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_5$ Hesaplanan: 480,1559; Bulunan: 480,1541.

5.6.4. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(3-okso-3H-benzo[f]kromen-2-il)alliliden)malononitril (38)



Şekil 5.9. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(3-okso-3H-benzo[f]kromen-2-il)alliliden)malononitril bileşiği

Verim A-yöntemi: % 66, E.N.: 282-284 °C, Verim B-yöntemi: % 42, E.N.: 282-284 °C.

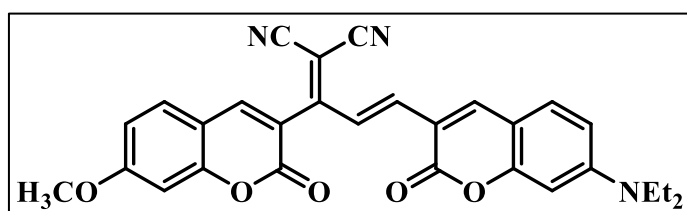
FT-IR (ν_{maks} , cm^{-1}): 3067, 2967 (Alifatik C-H gerilmesi), 2220, 2169 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1706 (lakton $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi), 1616, 1562, 1496, 1458 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi).

^1H -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9,3 (1H, b), 8,62 (1H, ii $J = 8$ Hz, 1 Hz), 8,38 (1H, i, $J = 11$ Hz), 7,7 (3H, ζ), 8,15 (3H, ζ), 7,40 (2H, ζ), 6,78 (1H, ii, $J = 9$ Hz; 2,3 Hz), 6,62 (1H, i, $J = 2.3$ Hz), 3,49 (4H, d, $J = 6,8$ Hz), 1,14 (6H, ü, $J = 6,8$ Hz).

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 167,0, 159,6, 158,1, 157,3, 154,7, 153,4, 150,0, 146,7, 143,0, 135,6, 131,8, 130,5, 129,5, 129,4, 127,0, 123,1, 123,0, 122,8, 120,7, 117,2, 114,5, 113,5, 113,2, 113,1, 111,0, 109,3, 96,8, 79,8, 45,0, 12,9.

HR-MS (m/e), $(\text{M}-\text{H})^+$: $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_4$ Hesaplanan: 514,1767; Bulunan: 514,1785.

5.6.5. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (39)



Şekil 5.10. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiği

Verim A-yöntemi: % 64, E.N.: 285-286 °C, Verim B-yöntemi: % 22, E.N.: 280-282 °C.

FT-IR (ν_{maks} , cm^{-1}): 2978 (aromatik ya da vinilik C-H gerilmesi), 2215 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1723 (lakton C=O gerilmesi), 1624, 1588, 1500, 1457 (C=C gerilmesi).

^1H -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8,29 (1H, b), 8,25 (1H, b), 8,03 (1H, i, $J = 15$ Hz), 7,77 (1H, i, $J = 8,7$ Hz), 7,43 (1H, i, $J = 9$ Hz), 7,33 (1H, i, $J = 15$ Hz), 7,18 (1H, i, $J = 2,3$ Hz), 7,07 (1H, ii, $J = 2,4$ Hz; 8,7 Hz), 6,79 (1H, ii, $J = 2,1$ Hz; 8,9 Hz), 6,63 (1H, i, $J = 2$ Hz), 3,93 (1H, b), 3,50 (4H, d, $J = 6,8$ Hz), 1,17 (6H, ü, $J = 6,8$ Hz).

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164,5, 159,6, 151,9, 149,9, 146,7, 145,0, 143,0, 138,3, 135,5, 131,9, 131,2, 131,2, 122,8, 113,8, 113,8, 113,7, 112,3, 111,0, 111,0, 109,3, 101,3, 96,9, 96,9, 96,8, 56,8, 45,0, 45,0, 12,9, 12,8.

HR-MS (m/e) , $(\text{M}-\text{H})^{+}$: $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_5$ Hesaplanan: 494,1716; Bulunan: 494,1713.

6. HEDEFLLENEN BİLEŞİKLERİN SENTEZLERİNİN SONUÇLARI

Deneyssel çalışmalarda literatürde bilinen kumarin türevleri (23-a, 24-a, 25, 26, 27, 28, 29,30, 31, 32, 33, 34 bileşikleri) başarı ile sentezlenip yapıları spektroskopik yöntemler ile kontrol edilmiştir [50-54].

Hedeflenen bileşikler 35, 36, 37, 38 ve 39 başarıyla sentezlenmiştir ve yapıları spektroskopik yöntemler ile belirlenmiştir. Bileşiklerin sentezi iki farklı metotla yapılmıştır. Mikrodalga ışıması yöntemi kullanılarak elde edilen verimlerin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Farklı mikrodalga ışıması yönteminde daha az çözücü kullanılmış ve reaksiyon süresi geleneksel yöntemle göre daha kısadır. ¹ H NMR sonucuna göre sentezlenen bileşikler trans formda (*E*) kararlıdır. Bileşiklerin *J* değerleri 35, 36, 37, 39 için *J* = 15 Hz'dir. Bileşik 38 için ise *J* = 11 Hz'dir

7. BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin öncelikle fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için farklı polariteye sahip çözücüler olan tetrahidrofuran (THF, $E_T(30)=37.4$), kloroform (CHCl_3 , $E_T(30)=39.1$), diklorometan (CH_2Cl_2 , $E_T(30)=40.7$) ve dimetilsülfoksit (DMSO, $E_T(30)=45.1$) seçilmiştir. Bileşik grubunun çözünürlüğüne göre çözücü seçimi yapılmıştır. Bu seçilen çözücüler içerisinde bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları deneysel ve teorik olarak hesaplanmıştır. Bileşiklerin polarite sıralamasında Dimroth-Reichardt polaritesine ait olan $ET(30)$ değerleri kullanılmıştır [54].

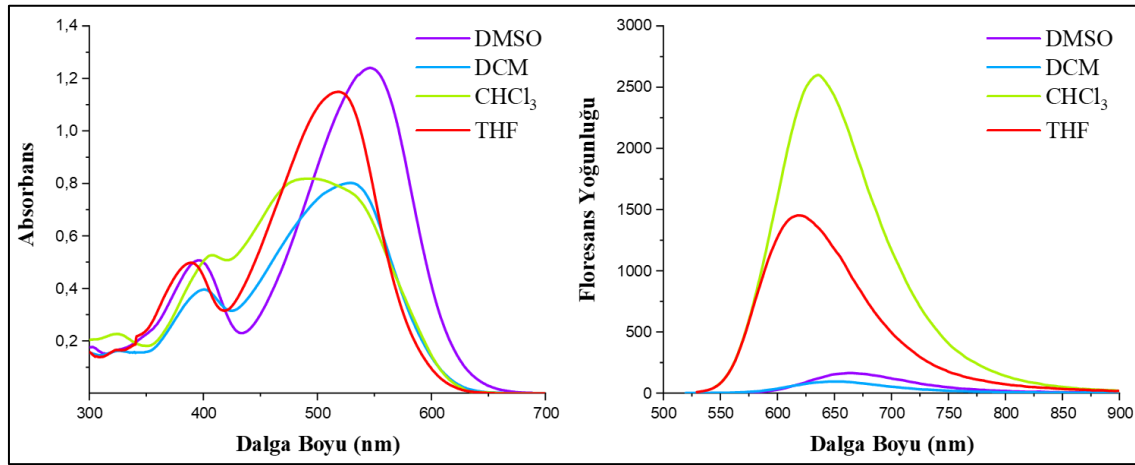
Absorpsiyon spektrumları 20 μM veya 30 μM ve emisyon spektrumları 10 μM çözeltiler içinde alınmıştır. Bileşiklerin emisyon spektrumları belirlenirken slit ayarı ex.: 5 nm; em.: 10 nm olarak ve entegrasyon süresi 0,05 olarak ayarlanmıştır. Bu bileşiklerin stokes¹ kaymaları ayrıca kuantum verimleri aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmış ve referans madde olarak Rodamin-B kullanılmıştır.

$$\Phi_s = [(A_r I_s n_s^2) / (A_s I_r n_r^2)] \Phi_r$$

s ölçüm yapılan örneği; r ise kullanılan referans maddeyi, Φ_r kuantum verimini, Φ_s örneğin reaktif kuantum verimini, A uyarılma dalga boyundaki absorbasını, I emisyon eğrisinin altında kalan alanı, n çözücülerin reflaktif indeksini nitelemektedir.

¹ Stokes kayması, floresans özelliğine sahip bir bileşiğin absorpsiyon ve emisyon maksimum dalga boylarının arasındaki fark olarak tanımlanır [55].

7.1. Disiyanometilenvinil-1,3-dikumarin Bileşiklerinin Absorbsiyon ve Emisyon Spektrumlarının İncelenmesi

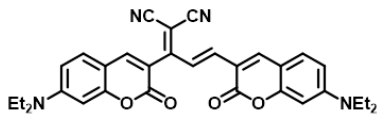


Şekil 7.1. 35 bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ki absorbans (20 μ M) (sol) ve emisyon (10 μ M) (sağ) spektrumları



Resim 7.1. 35 (40 μ M) bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

Çizelge 7.1. 35 bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}^a$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}^b$ (nm)	ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ^d	Φ_{fl}^e	Stokes Kayması (nm)
DMSO	395, <u>546</u>	664	63 693	0,0011	118
CH ₂ Cl ₂	401, <u>529</u>	650	48 431	0,0234	121
CHCl ₃	408, <u>494</u>	634	51 019	0,0407	140
THF	389, <u>518</u>	618	65 330	0,0201	100

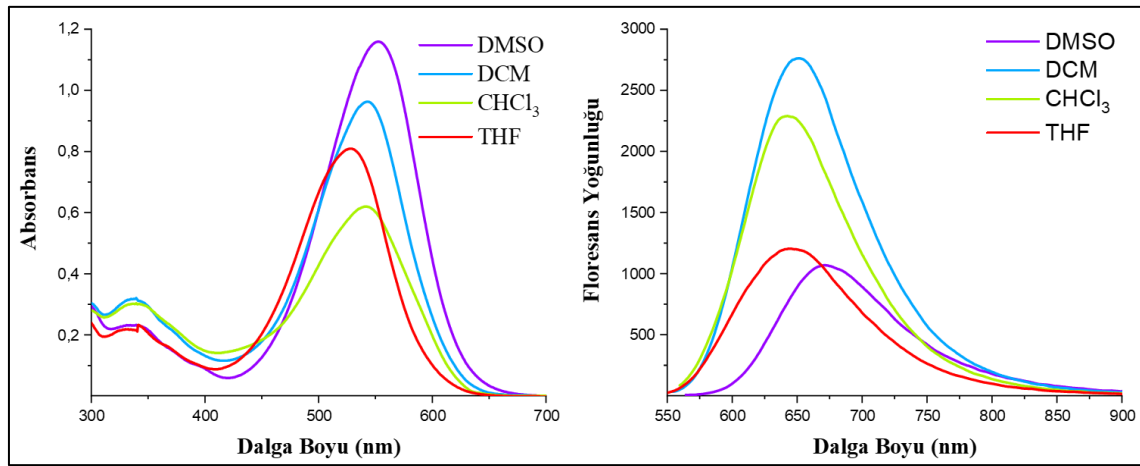
a:Absorbsiyon dalga boyu maksimumu, *b*:Emisyon dalga boyu maksimumu, *d*: Molar absorbsiyon katsayısı

e:Referans Rodamin B'nin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,95'dir (Etanol içinde).

Absorbans için 20 μ M, floresans için 10 μ M derişimdeki çözelti için ölçüm yapılmıştır.

Not: Altı çizili banda göre Stokes kayması hesaplanmıştır.

35 bileşiğine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 7.1’de görülmektedir. Bu bileşik farklı çözücülerde 518-546 nm aralığında değişen absorpsiyon maksimumu değerine sahiptir. Bu bileşiğin çözücü polaritesinin (THF→DMSO) artması ile birlikte absorbans maksimumu ve emisyon maksimumu batokromik kaymaktadır. Bileşik pozitif solvatokromizm göstermektedir. Stokes kaymaları ise artan çözücü polaritesi ile belirgin bir artış göstermektedir. Ancak CHCl_3 dışında polaritesi en yüksek olan çözücünden bile daha yüksek stokes kayması gözlenmiştir (Çizelge 7.1). Bileşiğin gün ışığında ve UV ışığı altındaki fotoğrafları Resim 7.1’de verilmiştir.

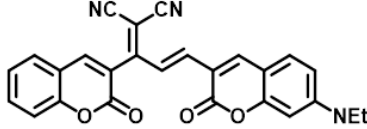


Şekil 7.2. 36 bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ki absorbans (20 μM) (sol) ve emisyon (10 μM) (sağ) spektrumları



Resim 7.2. 36 (40 μM) bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

Çizelge 7.2. 36 bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}^a$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}^b$ (nm)	$\epsilon (M^{-1} \text{ cm}^{-1})^d$	Φ_{fl}^e	Stokes Kayması (nm)
DMSO	339, <u>553</u>	673	62 423	0,00694	120
CH ₂ Cl ₂	340, <u>543</u>	651	44 653	0,01486	108
CHCl ₃	340, <u>542</u>	643	34 148	0,00342	101
THF	342, <u>528</u>	645	63 131	0,00965	117

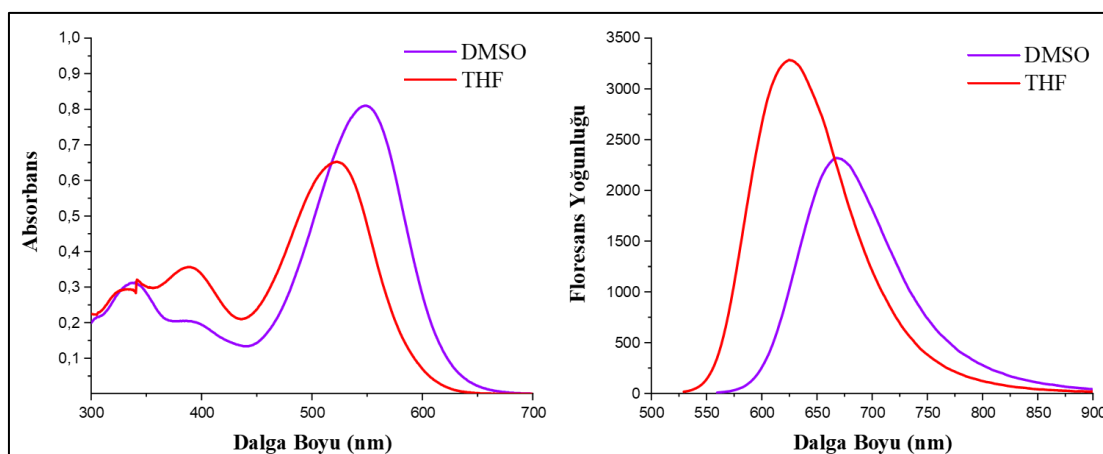
a: Absorbsiyon dalga boyu maksimumu, b: Emisyon dalga boyu maksimumu, d: Molar absorpsiyon katsayısı

e: Referans Rodamin B'nin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,95'dir (Etanol içinde).

Absorbans için 20 μM , floresans için 10 μM derişimdeki çözelti için ölçüm yapılmıştır.

Not: Altı çizili banda göre Stokes kayması hesaplanmıştır.

36 bileşiğine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 7.2'de görülmektedir. Bu bileşik farklı çözücülerde 528-553 nm aralığında değişen absorpsiyon maksimumu değerine sahiptir. Bu bileşiğin çözücü polaritesinin (THF→DMSO) artması ile birlikte absorpsiyon ve emisyon maksimumun batokromik kaymaktadır. Genel anlamda bileşiğin pozitif solvatokromizm gösterdiği söylenebilir. Benzer şekilde Stokes kaymaları artan çözücü polaritesi ile belirgin bir artış göstermektedir. Ancak THF farklı bir durum oluşturmuş ve Stokes kayma sıralaması DMSO'dan sonra gelmektedir (Çizelge 7.2). Bileşiğin gün ışığında ve UV ışığı altındaki fotoğrafları Resim 7.2'de verilmiştir.

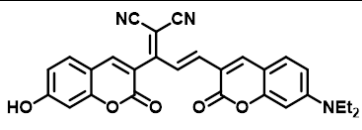


Şekil 7.3. 37 bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorbans (20 μM) (sol) ve emisyon (10 μM) (sağ) spektrumları



Resim 7.3. 37 (40 μ M) bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

Çizelge 7.3. 37 bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}^a$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}^b$ (nm)	$\epsilon (M^{-1} \text{ cm}^{-1})^d$	Φ_{fl}^e	Stokes Kayması (nm)
DMSO	340, <u>548</u>	668	43 625	0,022016	120
THF	388, <u>523</u>	626	43 680	0,028691	103

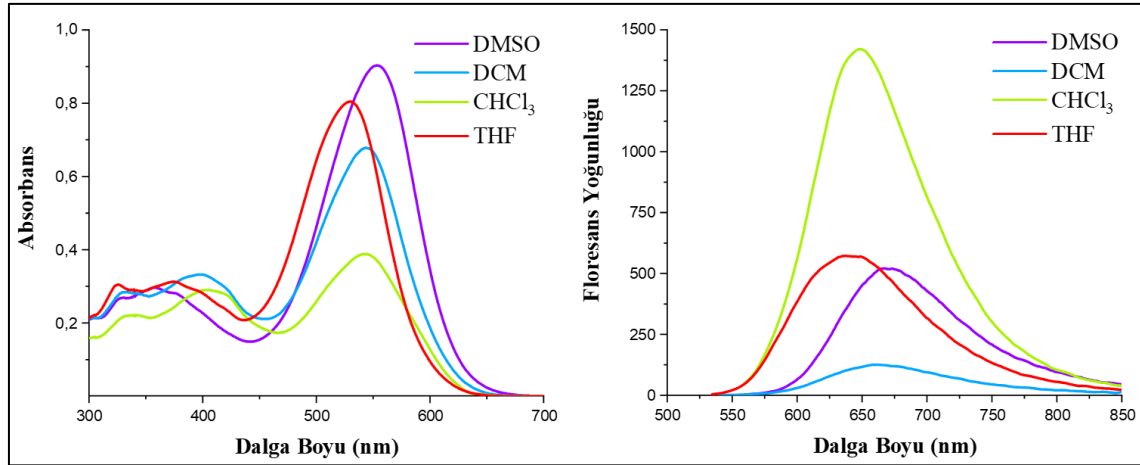
a: Absorbsiyon dalga boyu maksimumu, b: Emisyon dalga boyu maksimumu, d: Molar absorpsiyon katsayısı

e: Referans Rodamin B'nin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,95'dir (Etanol içinde).

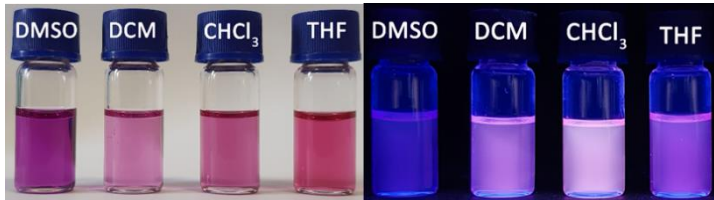
Absorbans için 20 μ M, floresans için 10 μ M derişimdeki çözelti için ölçüm yapılmıştır.

Not: Altı çizili banda göre Stokes kayması hesaplanmıştır.

37 bileşiğine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 7.3'te görülmektedir. Bileşik farklı polariteye sahip DMSO, CH_2Cl_2 , CHCl_3 ve THF içerisinde sadece DMSO ve THF içerisinde tam bir çözünme sağlamıştır. Bu çözücülerde absorpsiyon maksimum değerleri 523 ve 548 nm'dir. Bu bileşiğin çözücü polaritesinin (THF→DMSO) artması ile birlikte absorbans ve emisyon maksimumu batokromik kaymaktadır. Genel anlamda bileşiğin pozitif solvatokromizm gösterdiği söylenebilir. Stokes kaymalarında bir kolerasyon gözlemlenmiştir. (Çizelge 7.3). Bileşiğin gün ışığında ve UV ışığı altındaki fotoğrafları Resim 7.3'de verilmiştir.

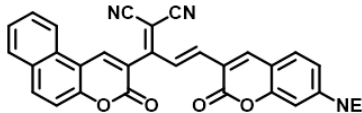


Şekil 7.4. 38 bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorbans (20 μ M) (sol) ve emisyon (10 μ M) (sağ) spektrumları



Resim 7.4. 38 (40 μ M) bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

Çizelge 7.4. 38 bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-max}}^a$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-max}}^b$ (nm)	ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ^d	Φ_{fl}^e	Stokes Kayması (nm)
DMSO	357, <u>553</u>	670	48 657	0,006705	117
CH ₂ Cl ₂	398, <u>544</u>	660	38 245	0,015430	116
CHCl ₃	404, <u>542</u>	649	28 025	0,008817	107
THF	374, <u>529</u>	638	48 761	0,006305	109

a: Absorbsiyon dalga boyu maksimumu, b: Emisyon dalga boyu maksimumu, d: Molar absorpsiyon katsayısı

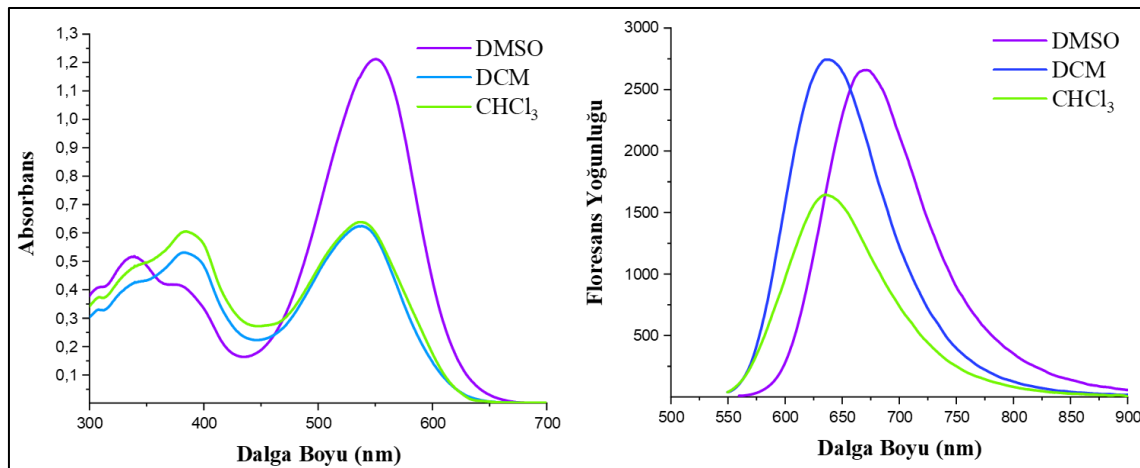
e: Referans Rodamin B'nin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,95'dir (Etanol içinde).

Absorbans için 20 μ M, floresans için 10 μ M derişimdeki çözelti için ölçüm yapılmıştır.

Not: Altı çizili banda göre Stokes kayması hesaplanmıştır.

38 bileşiğine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 7.4'te görülmektedir. Bu bileşik farklı çözücülerde 529-553 nm aralığında değişen absorpsiyon maksimumu değerine sahiptir. Bu bileşiğin çözücü polaritesinin (THF→DMSO) artması ile birlikte absorbans ve emisyon maksimumu batokromik kaymaktadır. Genel anlamda bileşiğin pozitif

solvatokromizm gösterdiği söylenebilir. Benzer şekilde Stokes kaymaları artan çözücü polaritesi ile artış göstermektedir. Ancak THF farklı bir durum oluşturmuş ve Stokes kayma sıralaması CH_2Cl_2 'den sonra gelmektedir (Çizelge 7.4). Bileşiğin gün ışığında ve UV ışığı altındaki fotoğrafları Resim 7.4'te verilmiştir.

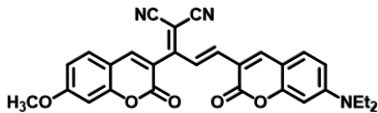


Şekil 7.5. 39 bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorbans (20 μM) (sol) ve emisyon (10 μM) (sağ) spektrumları



Resim 7.5. 39 (20 μM) bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

Çizelge 7.5. 39 bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}^a$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}^b$ (nm)	$\epsilon (M^{-1} \text{ cm}^{-1})^d$	Φ_{fl}^e	Stokes Kayması (nm)
DMSO	339, <u>550</u>	670	46 394	0,033065	120
CH_2Cl_2	383, <u>535</u>	636	29 644	0,016921	101
CHCl_3	384, <u>535</u>	635	25 495	0,032557	100

a: Absorbsiyon dalga boyu maksimumu, b: Emisyon dalga boyu maksimumu, d: Molar absorbsiyon katsayısı

e: Referans Rodamin B'nin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,95'dir (Etanol içinde).

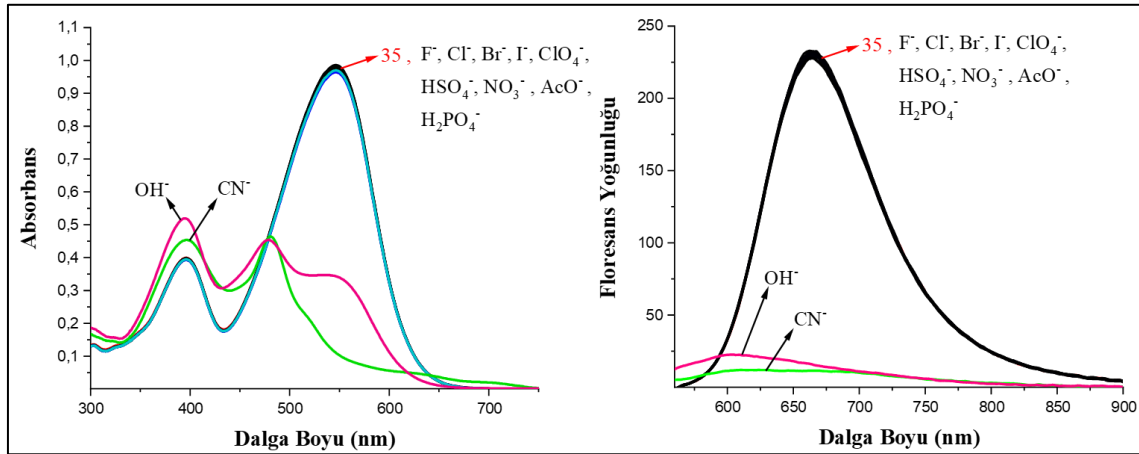
Absorbans için 20 μM , floresans için 10 μM derişimdeki çözelti için ölçüm yapılmıştır.

Not: Altı çizili banda göre Stokes kayması hesaplanmıştır.

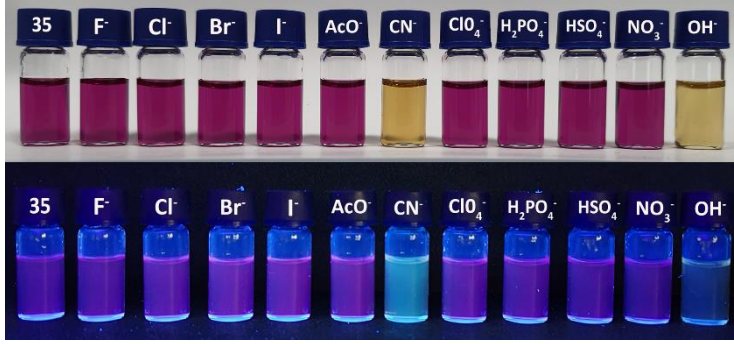
39 bileşiğine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 7.5'te görülmektedir. Bu bileşik THF içerisinde tam bir çözünme sağlayamadığı gözlemlenmiştir. Diğer çözücülerde ise 535-550 nm aralığında değişen absorpsiyon maksimumu değerine sahiptir. Bu bileşiğin çözücü polaritesinin ($\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{DMSO}$) artması ile birlikte absorbans ve emisyon maksimumu batokromik kaymaktadır. Genel anlamda bileşiğin pozitif solvatokromizm gösterdiği söylenebilir. Benzer şekilde Stokes kaymaları artan çözücü polaritesi ile belirgin bir artış göstermektedir. (Çizelge 7.5). Bileşiğin gün ışığında ve UV ışığı altındaki fotoğrafları Resim 7.5'te verilmiştir.

7.2. Sentezlenen Bileşiklerin Anyon Duyarlılık Çalışmaları

Anyon duyarlılık çalışmasın bileşikler DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon ve emisyon spektrumları elde edilmiş ve en uygun olanı absorpsiyon için 20 μM veya 30 μM ve emisyon için 10 μM olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle DMSO içerisinde 1 mM stok çözeltileri hazırlanmıştır. Anyon çalışmaları için çalışılan anyonların tetrabutilamonyum tuzlarının 10 μM stok çözeltileri taze olarak DMSO içerisinde hazırlanmıştır. Anyon duyarlılık çalışmaları 11 farklı anyon ile gerçekleştirilmiştir.

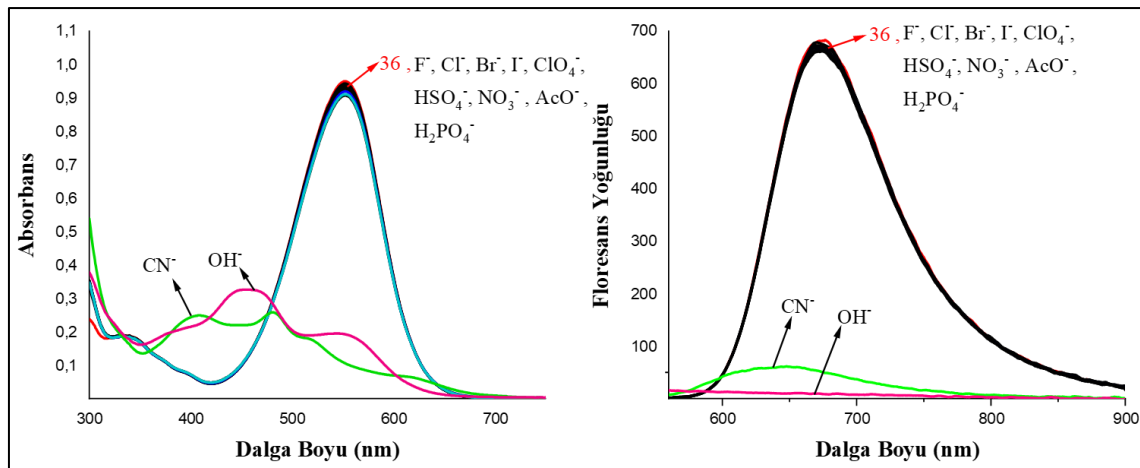


Şekil 7.6. 35 (15 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

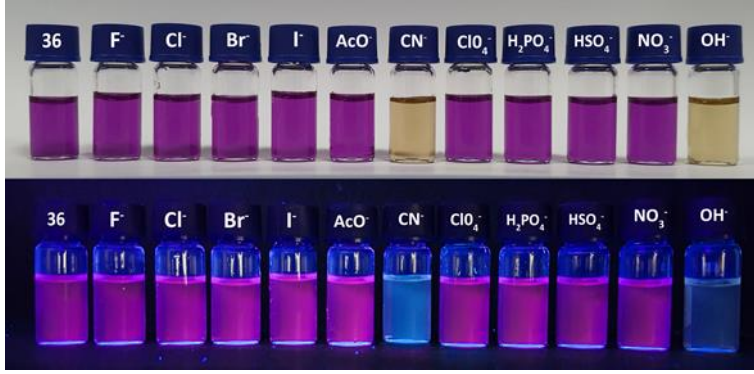


Resim 7.6. 35 (40 µM) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (üst) ve UV lambası (alt) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları

35 bileşiği DMSO içerisinde tetrabutilamonyum tuzları ile 30 eşdeğer mol etkileşimi Şekil 7.6'da görülmektedir. Bileşik absorbans maksimum değeri 546 nm'deyken hidroksit ve siyanür anyonu ile etkileşimi sonucu 480 nm civarında hipsokromik bir kayma olmuş ve absorbans değerinde azalma gözlenmiştir. Floresansda ise en iyi uyarılma 550 nm'de bulunmuş ve hidroksit anyonu ile etkileşimi sonucu spektrum sönümlenmiştir. Fakat siyanür anyonuyla etkileşimi sonucu 664 nm'de floresans maksimum değeri sönümlenmenin ardından hipsokromik veya batokromik bir kayma olduğu gözlemlenmiştir. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 20 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 7.6'da görüldüğü gibi gün ışığında koyu pembeden sarıya ve UV lambası altında koyu pembeden açık yeşile ve floresansının sönümlendiği gözlenmiştir.

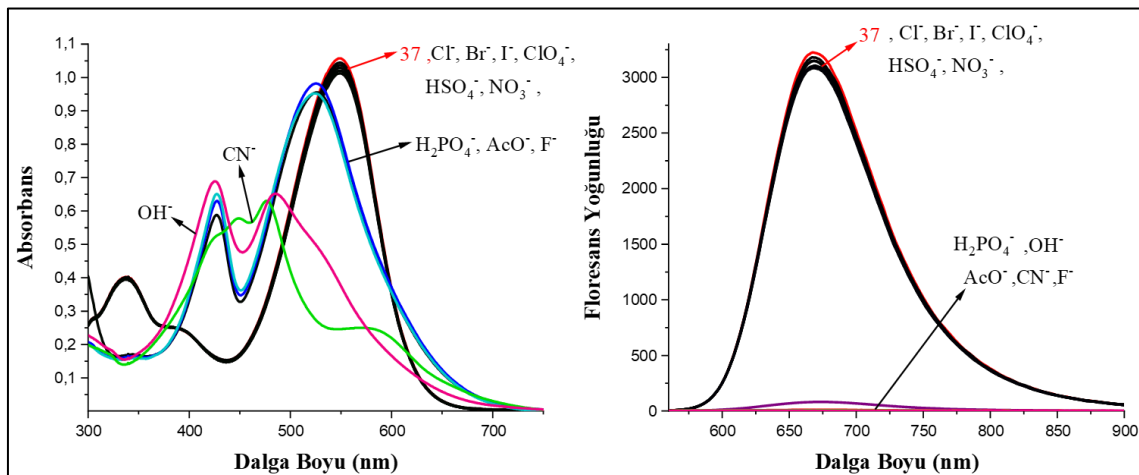


Şekil 7.7. 36 (15 µM) bileşiğinin DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol farklı anyonlarla eklendikten sonra absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 7.7. 36 (40 µM) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (üst) ve UV lambası (alt) ($\lambda_{ex.}=365$ nm)altındaki fotoğrafları

36 bileşiği DMSO içerisinde tetrabütilamonyum tuzları ile 30 eşdeğer mol etkileşimi Şekil 7.7’de görülmektedir. Bileşik absorbans maksimum değeri 553 nm’deyken hidroksit ve siyanür anyonu ile etkileşimi sonucu 480-457 nm arasında hipsokromik bir kayma olmuş ve absorbans maksimum değerinde azalma gözlenmiştir. Floresansda ise en iyi uyarılma 550 nm’de bulunmuş ve hidroksit ve siyanür anyonu ile etkileşimi sonucu spektrum hidroksit anyonu ile tamamen sönümlenmişken siyanür anyonuyla daha az sönümlenme göstermiştir. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 20 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 7.7’de görüldüğü gibi gün ışığında koyu mordan sarıya ve UV lambası altında parlak pembeden yeşile ve renk sönümlenmesi gözlenmiştir.

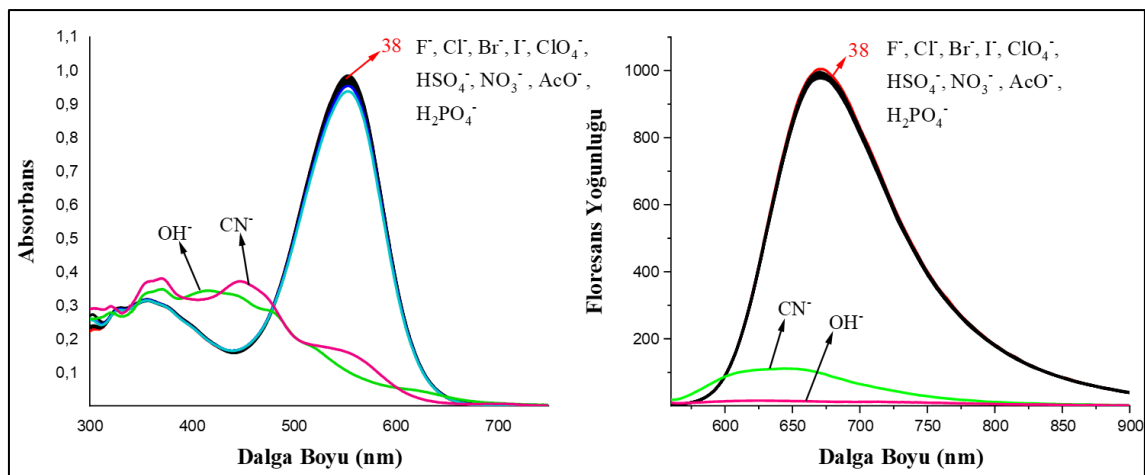


Şekil 7.8. 37 (20 µM) bileşiğinin DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol farklı anyonlarla eklendikten sonra absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

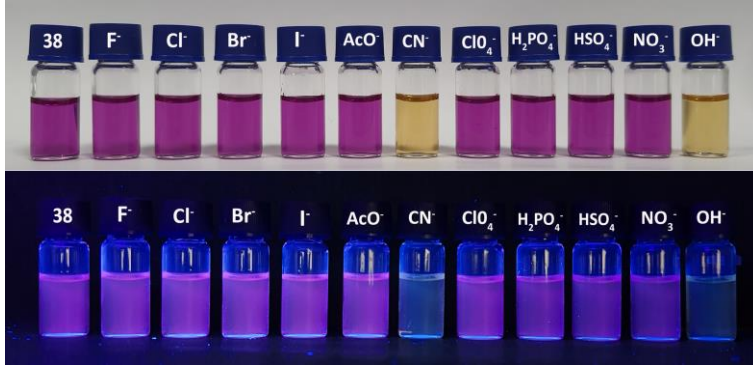


Resim 7.8. 37 (40 µM) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (üst) ve UV lambası (alt) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları

37 bileşiği DMSO içerisinde tetrabütülamonyum tuzları ile 30 eşdeğer mol etkileşimi Şekil 7.8’de görülmektedir. Bileşik absorbans maksimum değeri 548 nm’deyken hidroksit ve siyanür anyonu ile etkileşimi sonucu 480 nm civarında iken florür, asetat, dihidrojenfosfat anyonlarıyla etkileşimi sonucu 524 nm civarında hipsokromik bir kayma olmuş ve absorbans değerinde azalma gözlenmiştir. Floresansda ise en iyi uyarılma 550 nm’de bulunmuş ve hidroksit, siyanür, florür, asetat, dihidrojen fosfat anyonları ile etkileşimi sonucu floresansda sönümlenme göstermiştir. Bileşiğin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 20 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 7.8’de görüldüğü gibi gün ışığında koyu menekşeden sarı ve eflatuna, UV lambası altında parlak pembe anyon eklenmesi sonucu floresans rengi kaybolduğu gözlenmiştir.

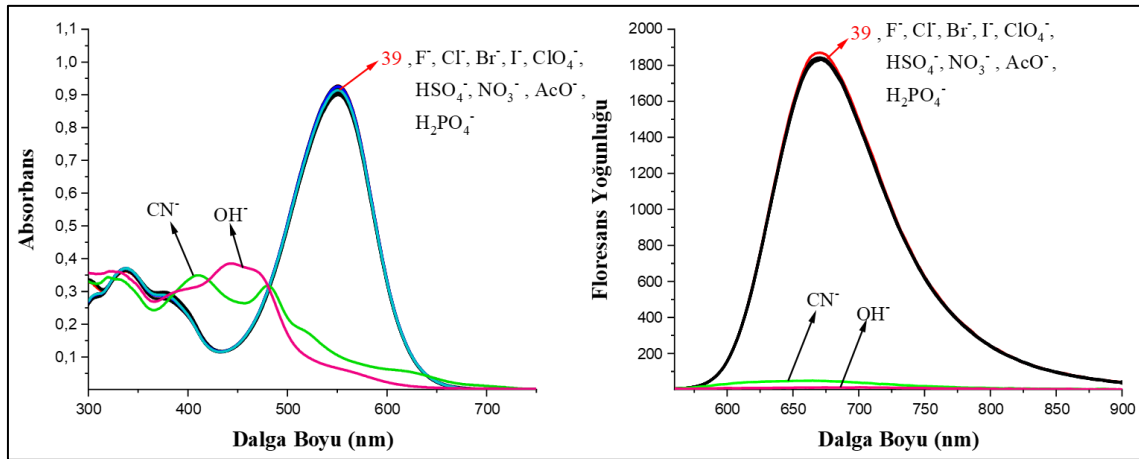


Şekil 7.9. 38 (20 µM) bileşiğinin DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol farklı anyonlarla eklendikten sonra absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 7.9. 38 (40 μM) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (üst) ve UV lambası (alt) ($\lambda_{\text{ex.}}=365\text{ nm}$) altındaki fotoğrafları

38 bileşiği DMSO içerisinde tetrabütülamonyum tuzları ile 30 eşdeğer mol etkileşimi Şekil 7.9'da görülmektedir. Bileşik absorbans maksimum değeri 553 nm'deyken hidroksit ve siyanür anyonu ile etkileşimi sonucu 415-450 nm arasında hipsokromik bir kayma olmuş ve absorbans değerinde azalma gözlenmiştir. Floresansda ise en iyi uyarılma 550 nm'de bulunmuştur. Hidroksit ve siyanür anyonu ile etkileşimi sonucu spektrum hidroksit anyonu ile tamamen sönümlenmişken siyanür anyonuyla daha az sönümlenme göstermiştir. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 20 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 7.9'da görüldüğü gibi gün ışığında morda sarı ve pembeye ve UV lambası altında pembeden açık yeşile değişimleri gözlenmiştir.



Şekil 7.10. 39 (20 μM) bileşiğinin DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol farklı anyonlarla eklendikten sonra absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

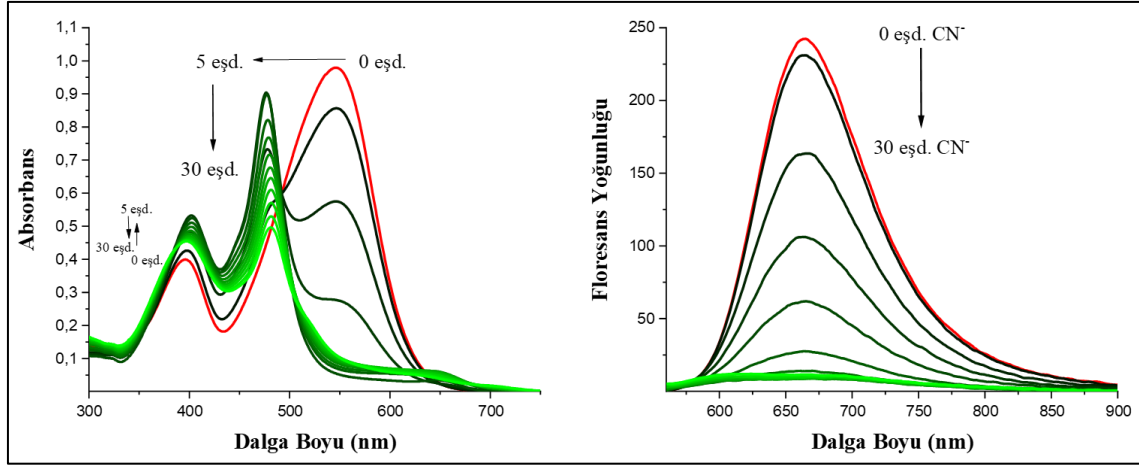


Resim 7.10. 39 (40 μM) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (üst) ve UV lambası (alt) ($\lambda_{\text{ex.}}=365 \text{ nm}$)altındaki fotoğrafları

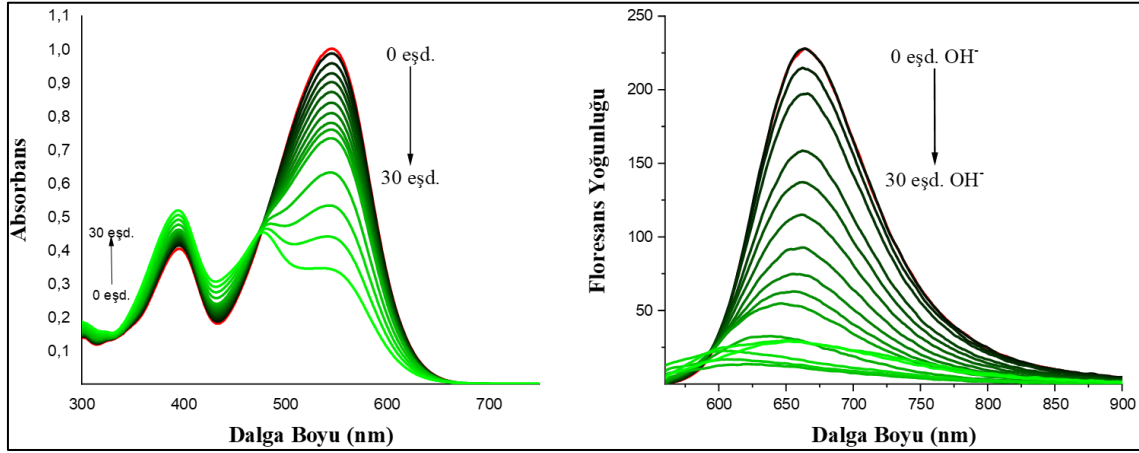
39 bileşiği DMSO içerisinde tetrabütilamonyum tuzları ile 30 eşdeğer mol etkileşimi Şekil 7.10'da görülmektedir. Bileşik absorbans maksimum değeri 550 nm'deyken hidroksit ve siyanür anyonu ile etkileşimi sonucu 410-440 nm arasında hipsokromik bir kayma olmuş ve absorbans değerinde azalma gözlenmiştir. Floresansda ise en iyi uyarılma 550 nm'de bulunmuştur. Hidroksit ve siyanür anyonları ile etkileşimi sonucu spektrum hidroksit anyonuyla tamamen sönümlenmişken siyanür anyonuyla daha az sönümlenme göstermiştir. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 20 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 7.10'da görüldüğü gibi gün ışığında morda sarıya ve UV lambası altında açık mordan açık mayiye değişimleri gözlenmiştir.

7.3. Bileşiklerin DMSO İçerisinde Spektrofotometrik ve Florimetrik Titrasyon Çalışmaları

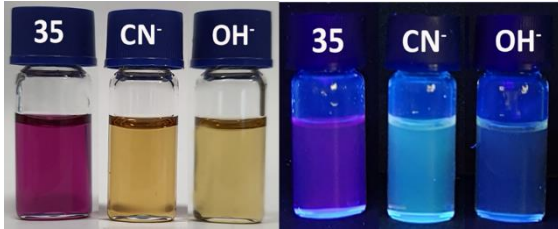
Bölüm 7.2'de görüldüğü gibi bir çok anyonla etkileşim çalışmaları yapıldı. Genel olarak 35, 36, 38, 39 bileşikleri TBACN ve TBAOH karşı ve 37 ise TBAOH, TBACN, TBAF, TBAAcO, TBAH₂PO₄ karşı seçicilik göstermiştir. Bu nedenle bileşiklerin absorbsiyon (20 μM veya 30 μM) ve emisyon (10 μM) çözeltileri hazırlanarak spektrumları kaydedilmiştir. Bütün bileşikler üzerine 30 eşdeğer mol anyon eklenerek titrasyon çalışması yapılmıştır.



Şekil 7.11. 35 (15 μM) bileşiği DMSO içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



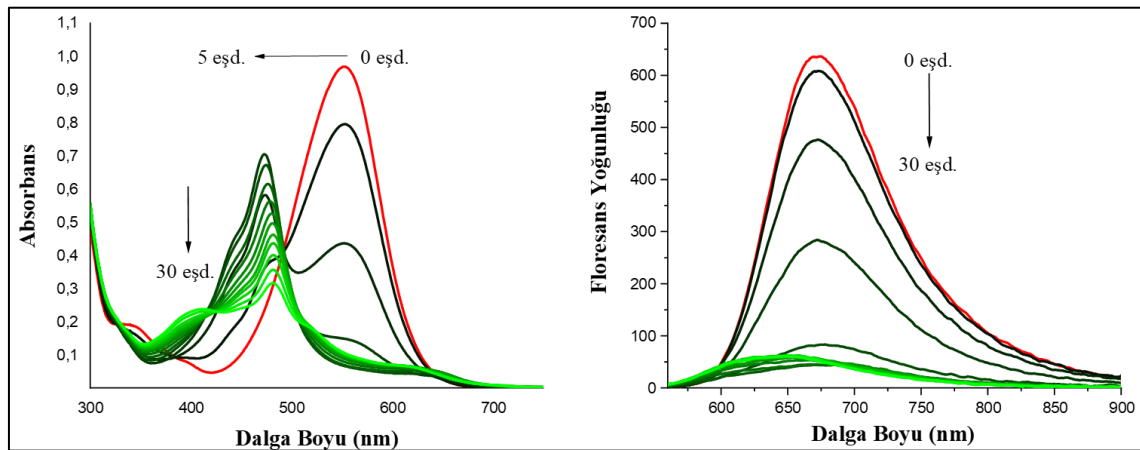
Şekil 7.12. 35 (15 μM) bileşiği DMSO içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



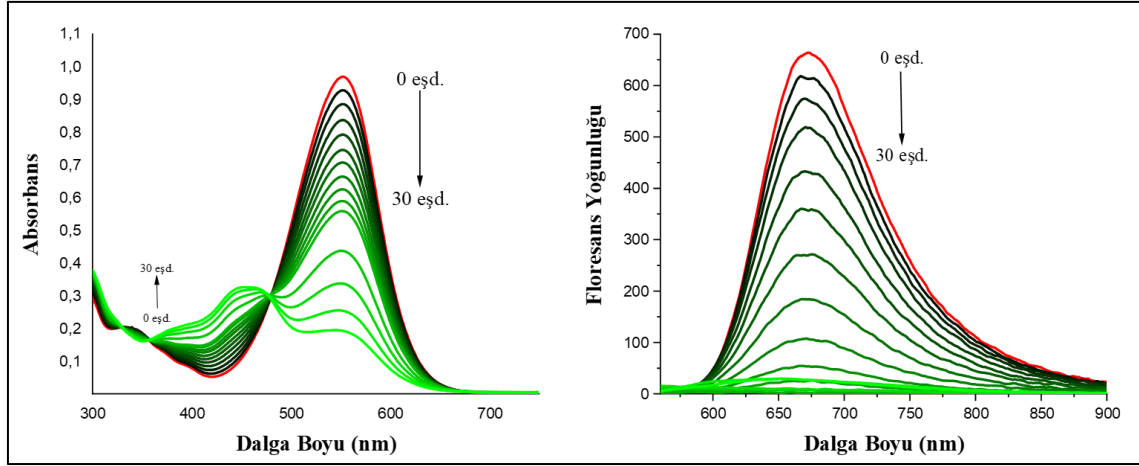
Resim 7.11. 35 (40 μM) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) altındaki fotoğrafları

35 kodlu bileşik için DMSO içerisinde tetrabütilamonyum siyanür anyonu ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. (Şekil 7.11) Siyanür anyonu ile titrasyon çalışmaları incelendiğinde 5 eşdeğer mol siyanür ilavesinden sonra absorpsiyon maksimum dalga

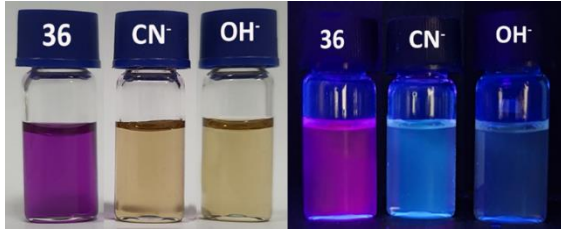
boyunda hipsokromik kaymaya neden olduğu görülmüştür. 5 eşdeğer siyanür anyonunun eklenmesinden sonra hipsokromik kayma sonucunda oluşan katılma ürününün kararlı hale geldiği ve absorbans şiddetinin düştüğü tespit edilmiştir. Hidroksit anyonu eklendiğinde absorbans spektrumu yavaşça azalarak hipsokromik kaymaya sebep olmuştur. (Şekil 7.12) Floresans çalışmasında ise ortama siyanür veya hidroksit anyonu ilavesinden sonra emisyon maksimum dalga boyunun yavaşça hipsokromik kayma ile birlikte emisyon bandının düştüğü gözlemlenmiştir. Siyanür anyonu hidroksit anyonuna göre çok daha hızlı etkileşimde bulunmuştur. Anyonların eklenmesi sonucu oluşan kolorimetrik ve florimetrik değişimler 30 eşdeğer siyanür anyonu ilavesinde gün ışığında koyu pembeden sarıya ve UV lambası altında koyu pembeden açık yeşil olmuştur ve hidroksit anyonu ilavesinde gün ışığında koyu pembeden turuncuya ve UV lambası altında floresansının sönümlendiği gözlemlenmektedir (Resim 7.11).



Şekil 7.13. 36 (15 μ M) bileşiği DMSO içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

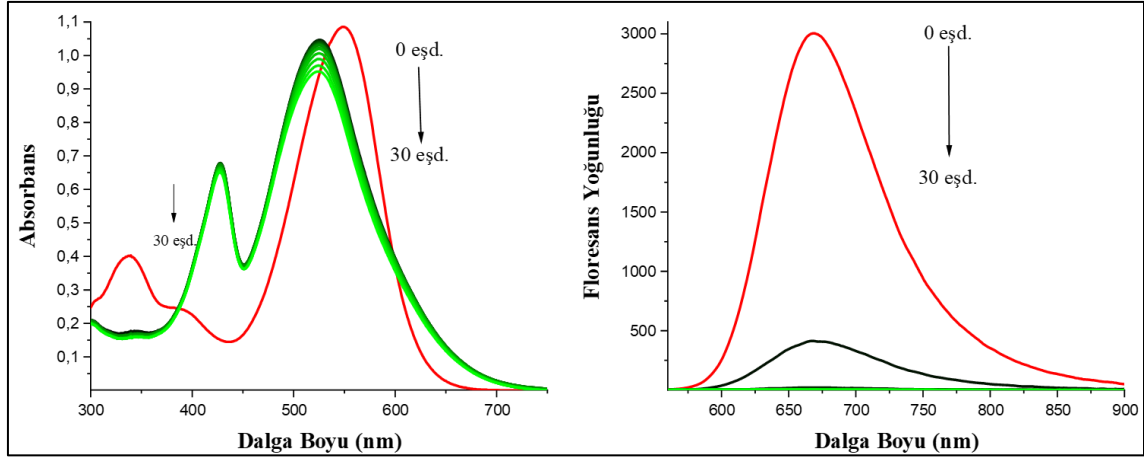


Şekil 7.14. 36 (15 μM) bileşiği DMSO içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

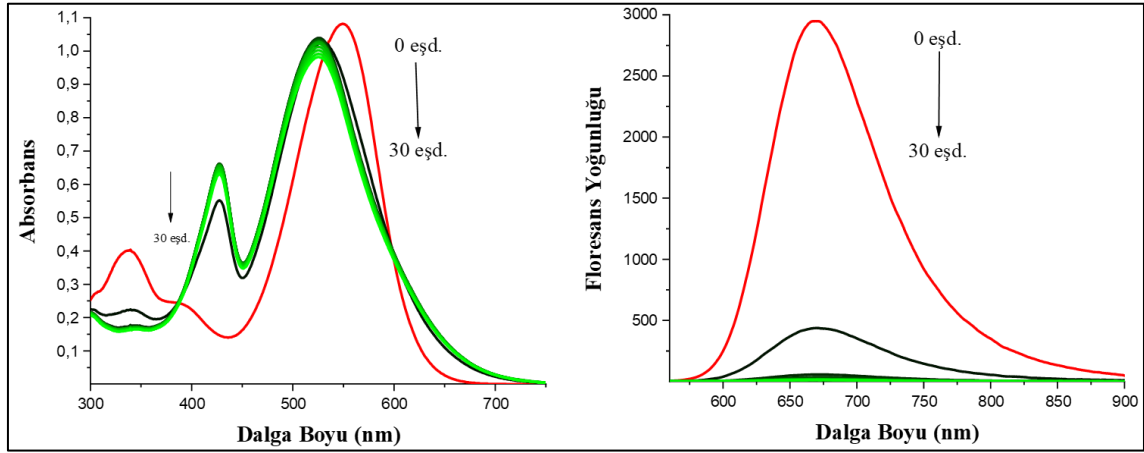


Resim 7.12. 36 (40 μM) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{\text{ex.}}=365\text{ nm}$) altındaki fotoğrafları

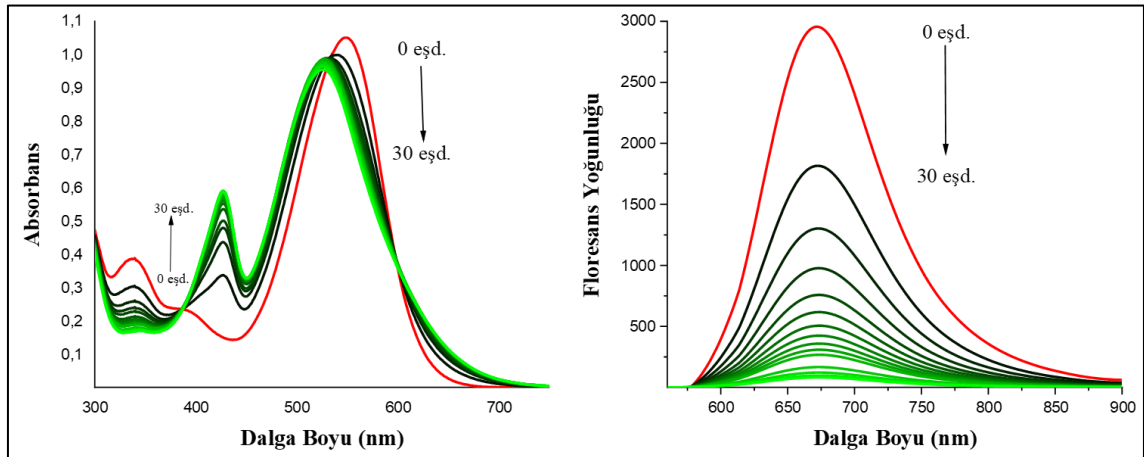
36 kodlu bileşik için DMSO içerisinde tetrabütülamonyum siyanür anyonu ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. (Şekil 7.13) Siyanür anyonu ile titrasyon çalışmaları incelendiğinde 5 eşdeğer mol siyanür ilavesinin absorpsiyon maksimum dalga boyunda hipsokromik kaymaya neden olduğu görülmüştür. 4 eşdeğer mol siyanür anyonunun eklenmesinden sonra hipsokromik kayma sonucunda oluşan katılma ürününün kararlı hale geldiği ve absorbans şiddetinin düştüğü tespit edilmiştir. Hidroksit anyonu eklendiğinde absorbans spektrumu yavaşça azalarak hipsokromik kaymaya neden olmuştur. (Şekil 7.14) Floresans çalışmasında ise ortama siyanür veya hidroksit anyonu ilavesinden sonra emisyon maksimum dalga boyunun hipsokromik kayma ile birlikte emisyon şiddetinin düştüğü gözlenmiştir. Siyanür anyonu hidroksit anyonuna göre çok daha hızlı etkileşimde bulunmuştur. Anyonların eklenmesi sonucu oluşan kolorimetrik ve florimetrik değişimler 30 eşdeğer mol siyanür ve hidroksit anyonu ilavesinde gün ışığında mordan sarıya ve UV lambası altında koyu pembeden açık yeşil ve floresansının sönümlendiği gözlemlenmektedir (Resim 7.12).



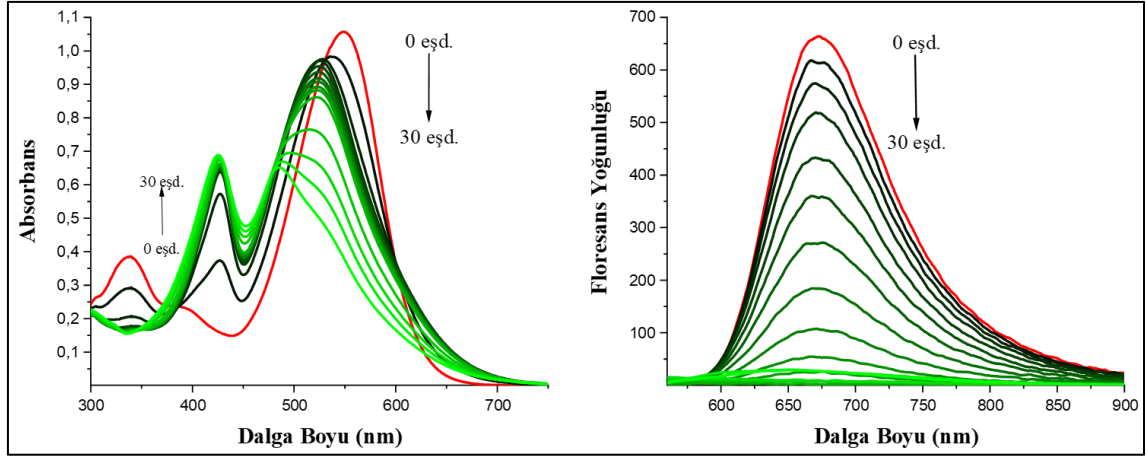
Şekil 7.15. 37 (20 μM) bileşiği DMSO içerisinde TBAF ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



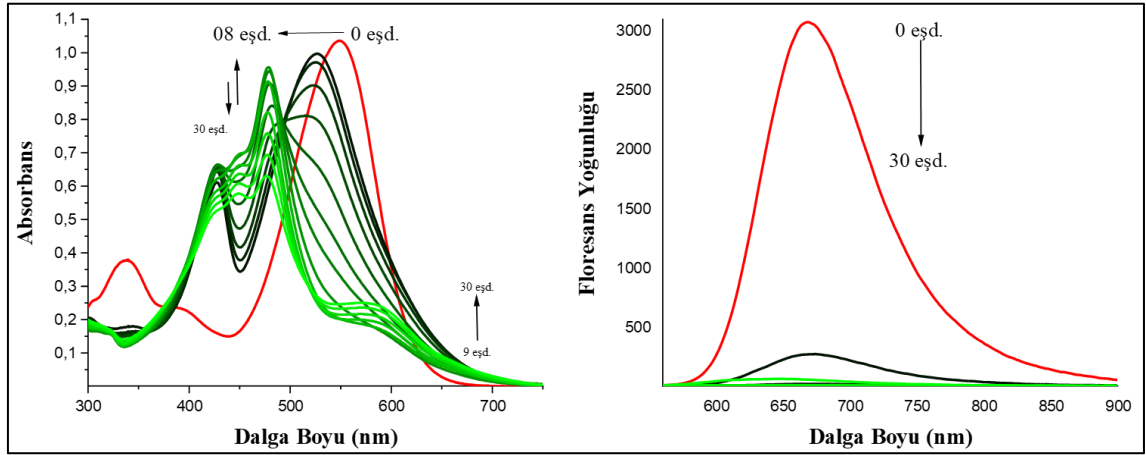
Şekil 7.16. 37 (20 μM) bileşiği DMSO içerisinde TBAAcO ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Şekil 7.17. 37 (20 μM) bileşiği DMSO içerisinde TBAH₂PO₄ ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Şekil 7.18. 37 (20 μM) bileşiği DMSO içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



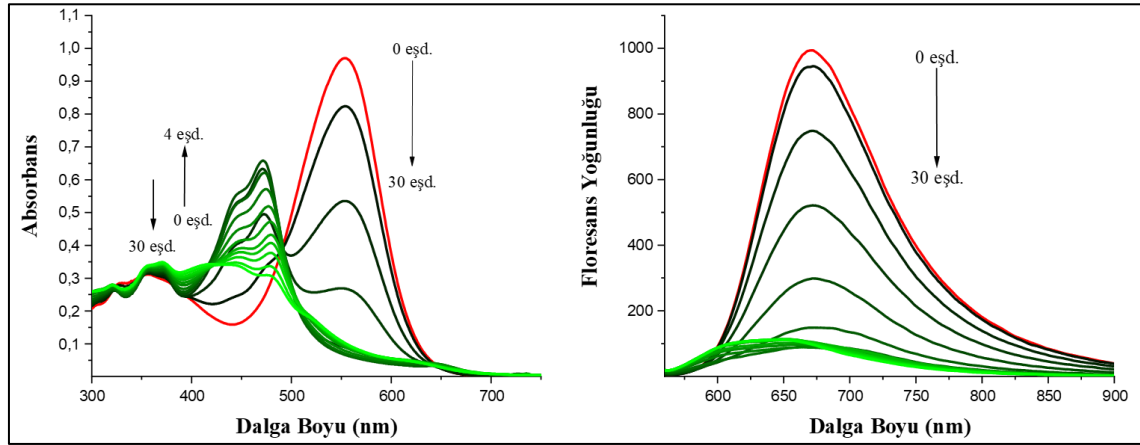
Şekil 7.19. 37 (20 μM) bileşiği DMSO içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



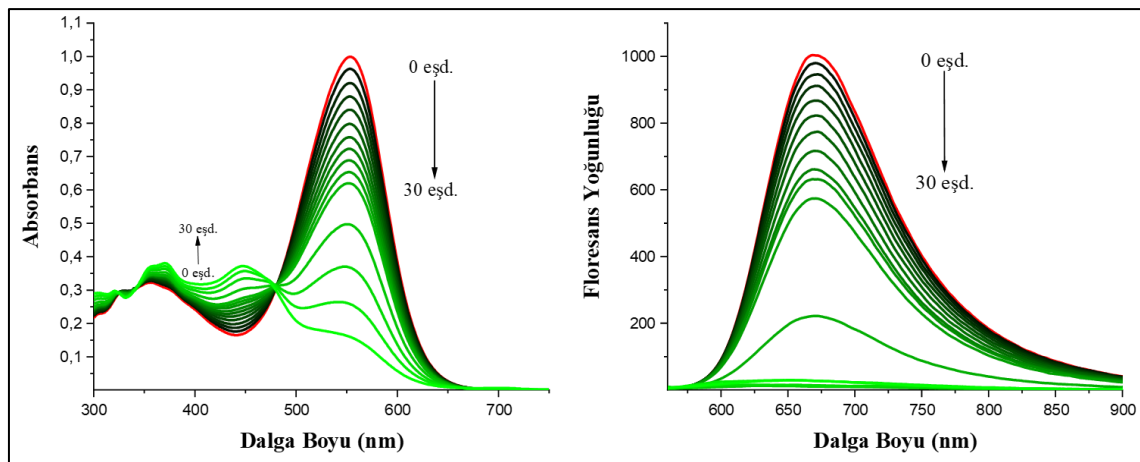
Resim 7.13. 37 (20 μM) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{\text{ex.}}=365 \text{ nm}$) altındaki fotoğrafları

37 kodlu bileşik için DMSO içerisinde siyanür, asetat, florür, hidroksit, dihidrojen fosfat ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. (Şekil 7.15 - Şekil 7.9) Florür, asetat, dihidrojen fosfat anyonları ile yapılan titrasyona bakıldığı zaman absorbands maksimumu 525 nm civarlarında benzer spektruma sahip hipsokromik kaymayla beraber absorbands değerlerinde

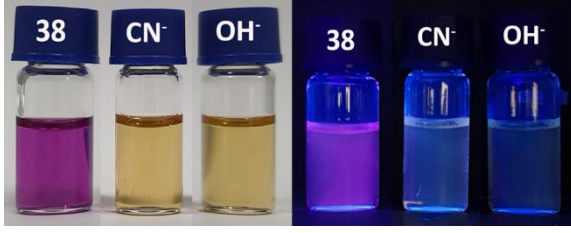
azalma görülmüştür. Siyanür anyonu titrasyon çalışmaları incelendiğinde 8 eşdeğer mol siyanür anyonu ilavesinden sonra absorpsiyon maksimum dalga boyunda hipsokromik kaymaya neden olduğu görülmüştür. Katılma ürününün kararlı hale geldiğinde ve absorbands şiddetinin düştüğü gözlemlenirken 580 nm’de yeni spektrum tespit edilmiştir. Hidroksit anyonu eklendikçe absorbands spektrumu yavaşça azalarak 480 nm’ye hipsokromik kaymaya neden olmuştur Floresans çalışmasında ise ortama anyonların ilavesinden sonra emisyon spektrumunun sönümlendiği gözlenmiştir. Anyonların eklenmesi sonucu oluşan kolorimetrik ve florimetrik değişimler 30 eşdeğer mol siyanür ve hidroksit anyonu ilavesinde gün ışığında koyu menekşeden eflatun ve sarıya ve UV lambası altında açık pembeden floresansının sönümlendiği gözlemlenmektedir (Resim 7.13).



Şekil 7.20. 38 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

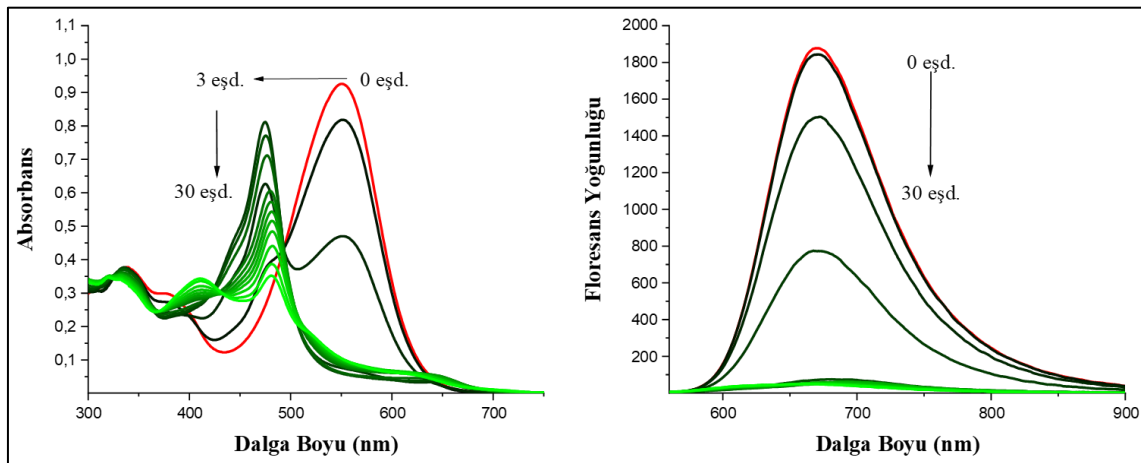


Şekil 7.21. 38 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbands (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

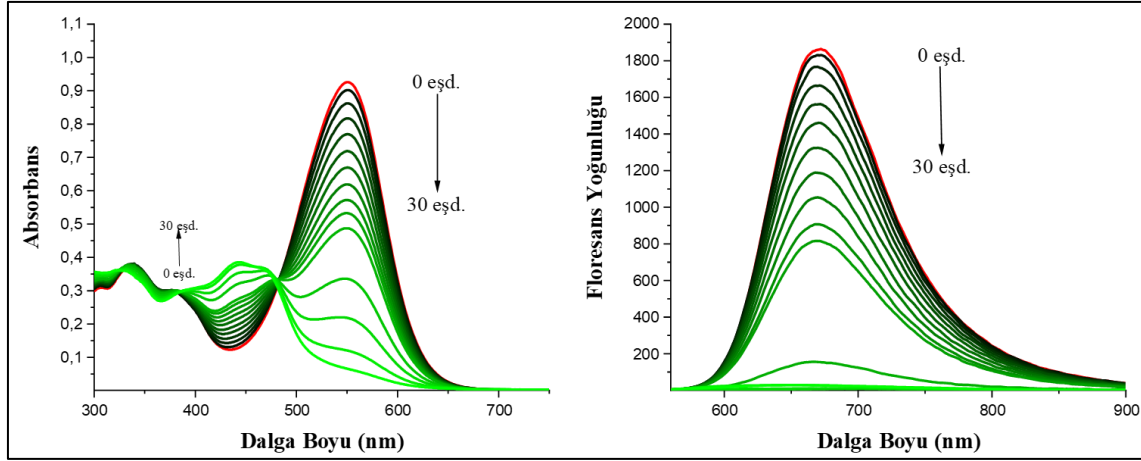


Resim 7.14. 38 (20 µM) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları

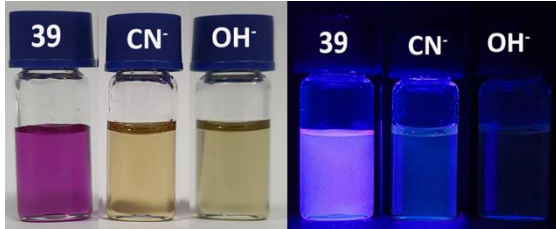
38 kodlu bileşik için DMSO içerisinde tetrabütilamonyum siyanür anyonu ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. (Şekil 7.20) Siyanür titrasyon çalışmaları incelendiğinde 4 eşdeğer mol siyanür anyonu ilavesinin absorpsiyon maksimum dalga boyunda hipsokromik kaymaya neden olduğu görülmüştür. 4 eşdeğer mol siyanür anyonunun eklenmesinden sonra hipsokromik kayma sonucunda oluşan katılma ürününün kararlı hale geldiği ve absorbans şiddetinin düştüğü tespit edilmiştir. Hidroksit anyonu eklendiğinde absorbans spektrumu yavaşça azalarak hipsokromik kaymaya neden olmuştur. (Şekil 7.21) Floresans çalışmasında ise ortama siyanür veya hidroksit anyonu ilavesinden sonra emisyon maksimum dalga boyunun yavaşça hipsokromik kayma ile birlikte emisyon bandının düştüğü gözlenmiştir. Siyanür anyonu hidroksit anyonuna göre çok daha hızlı etkileşimde bulunmuştur. Anyonların eklenmesi sonucu oluşan kolorimetrik ve florimetrik değişimler 30 eşdeğer mol anyonların ilavesinde gün ışığında mordan sarıya veya pembeye ve UV lambası altında koyu pembeden açık yeşile gözlemlenmektedir (Resim 7.14).



Şekil 7.22. 38 (20 µM) bileşiği DMSO içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Şekil 7.23. 38 (20 μM) bileşiği DMSO içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

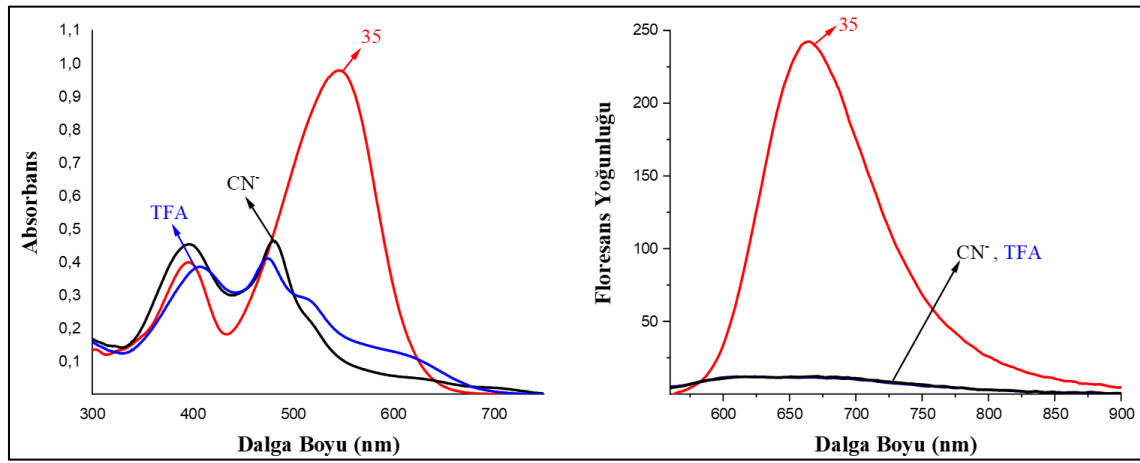


Resim 7.15. 39 (40 μM) bileşiğinin anyonlarla etkileştikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{\text{ex.}}=365 \text{ nm}$) altındaki fotoğrafları

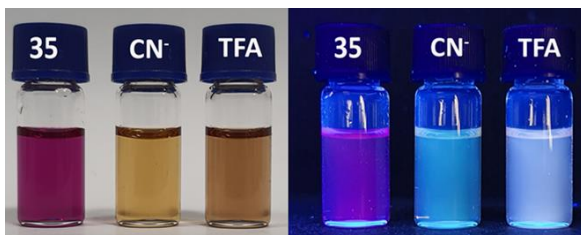
39 kodlu bileşik için DMSO içerisinde tetrabütilamonyum siyanür anyonu ile titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. (Şekil 7.22) Siyanür anyonu titrasyon çalışmaları incelendiğinde 3 eşdeğer mol siyanür ilavesinin absorpsiyon maksimum dalga boyunda hipsokromik kaymaya neden olduğu görülmüştür. 3 eşdeğer mol siyanür anyonunun eklenmesinden sonra hipsokromik kayma sonucunda oluşan katılma ürününün kararlı hale geldiği ve absorbans şiddetinin düştüğü tespit edilmiştir. Hidroksit anyonu eklendiğinde absorbans spektrumu yavaşça azalarak hipsokromik kaymaya neden olmuştur. (Şekil 7.23) Floresans çalışmasında ise ortama siyanür veya hidroksit anyonu ilavesinden sonra emisyon maksimum dalga boyunun yavaşça hipsokromik kayma ile birlikte emisyon bandının düştüğü gözlenmiştir. Siyanür anyonu hidroksit anyonuna göre çok daha hızlı etkileşimde bulunmuştur. Anyonların eklenmesi sonucu oluşan kolorimetrik ve florimetrik değişimler 30 eşdeğer mol anyonların ilavesinde gün ışığında mordan sarıya veya turuncuya ve UV lambası altında açık mordan açık maviye gözlemlenmektedir (Resim 7.15).

7.4. Bileşiklerin Anyonlara Karşı Etkileşimi ve Trifloroasetik Asit (TFA) ile geri dönüşümünün (protonasyon) UV-GB ve Floresan Spektroskopisi Yöntemleriyle İncelenmesi

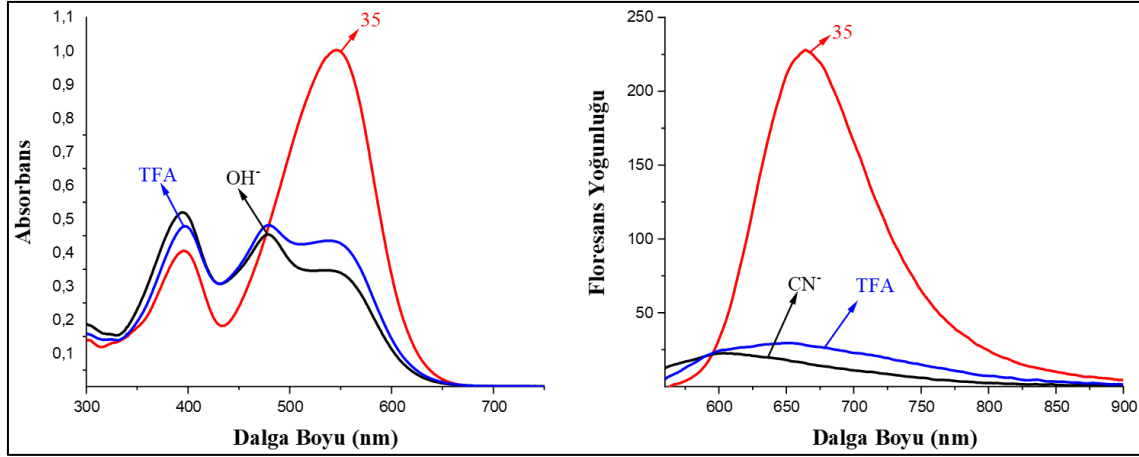
Bileşiklerin anyon ile etkileşimi sonrası etkileşimin hangi yönde olduğunu yani katılma ya da dehidrojenasyon belirleebilmek için ortama eşdeğer mol'de TFA ekleyerek mekanizmanın yönünü görebilmekteyiz. Bu amaçla absorbans ve emisyon çalışmalarında kullanılmak üzere 10 μ M TFA çözeltisi DMSO içerisinde hazırlanarak anyonla eşdeğer mol eklenir.



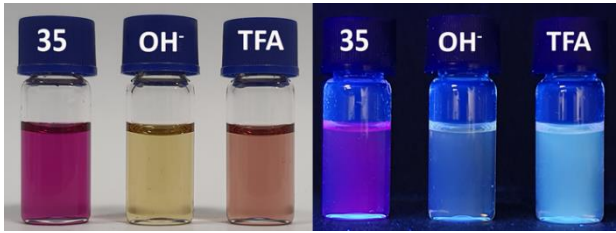
Şekil 7.24. 35 (15 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 7.16. 35 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex}=365$ nm) altındaki fotoğrafları

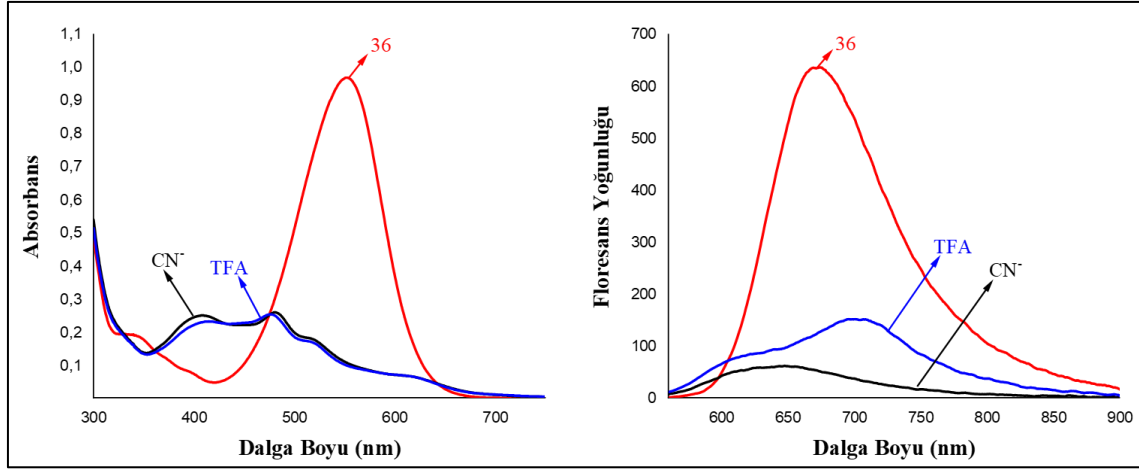


Şekil 7.25. 35 bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

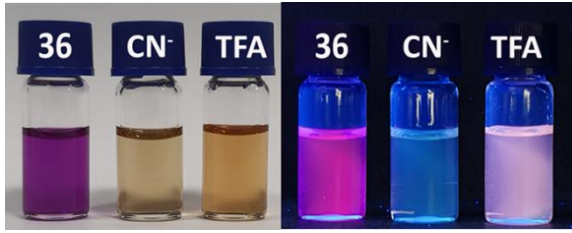


Resim 7.17. 35 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları

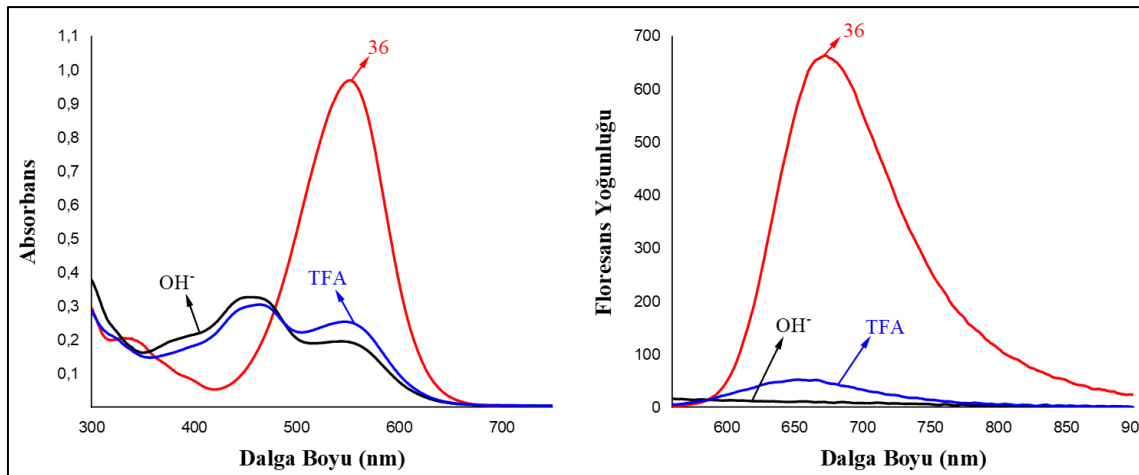
35 bileşiğinin tersinirlik çalışması Şekil 7.24 ve Şekil 7.25'te verilmiştir. Bileşiğin siyanür ve hidroksit anyonuyla 30 eşdeğer mol etkileşimi sonucu absorbans maksimumunun 550 nm'den 480 nm'ye hipsokromik kayma olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonrasın üzerine 30 eşdeğer mol TFA ilave edildiğinde spekturumun 480 nm'de geldiği gözlemlenmiştir. Floresans spektrumlarında ise anyonlarla etkileşimi sonucu floresans sönümlenerek hipsokromik kayma gözlemi sonrasında üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendi ve hidroksit anyonunda kısmı bir floresans atışı oldu. Ama tamamen bir geri dönüş sağlanmadı.



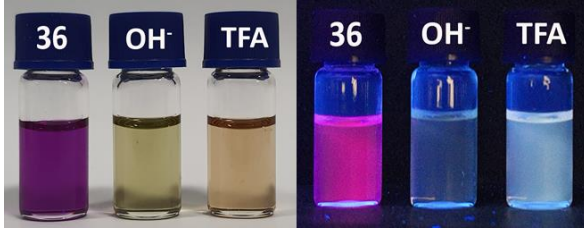
Şekil 7.26. 36 (15 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 7.18. 36 (40 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) altındaki fotoğrafları

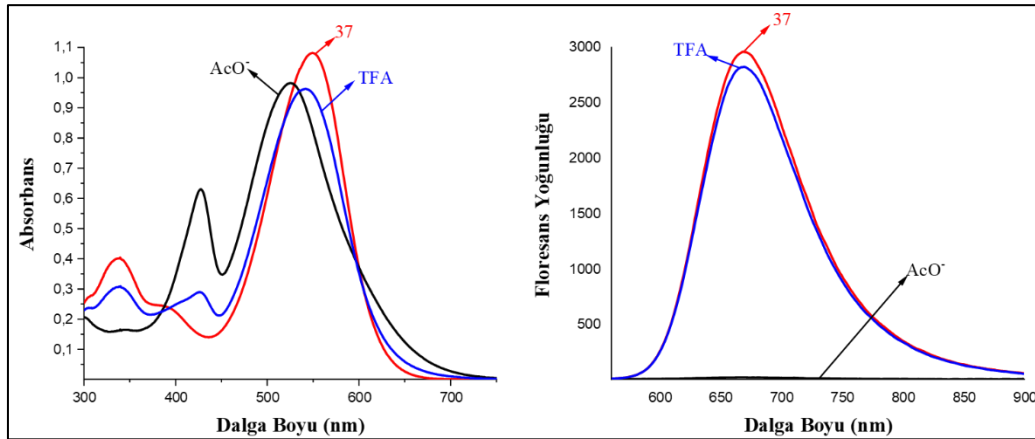


Şekil 7.27. 36 (15 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

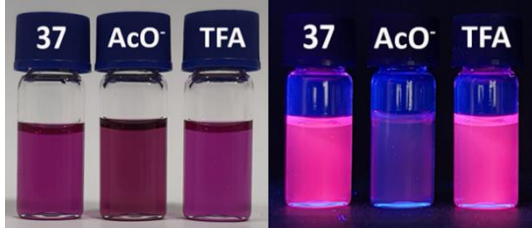


Resim 7.19. 36 (40 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{\text{ex.}}=365\text{ nm}$) altındaki fotoğrafları

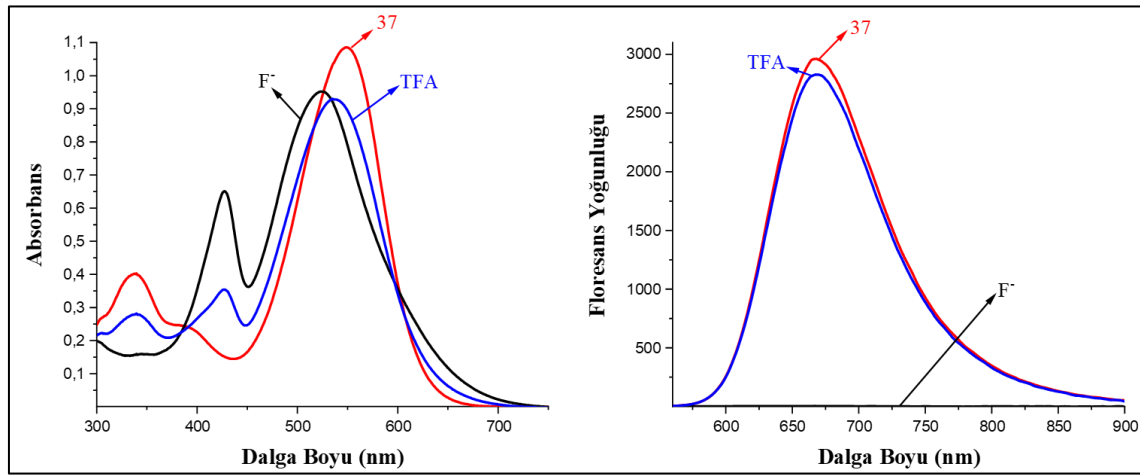
36 bileşiğinin tersinirlik çalışması Şekil 7.26 ve Şekil 7.27’de verilmiştir. Bileşiğin siyanür ve hidroksit anyonuyla 30 eşdeğer mol etkileşimi sonucu absorbans maksimumunun 553 nm’den 455 nm’ye hipsokromik kayma olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonrasında üzerine 30 eşdeğer mol TFA ilave edildiğinde spektrumun 455 nm’de geldiği gözlemlenmiştir. Floresans spektrumlarında ise anyonlarla etkileşimi sonucu floresans sönümlenerek hipsokromik kayma sonrasında üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde kısmi bir floresans atışı oldu. Ama tamamen bir geri dönüş sağlanmadı.



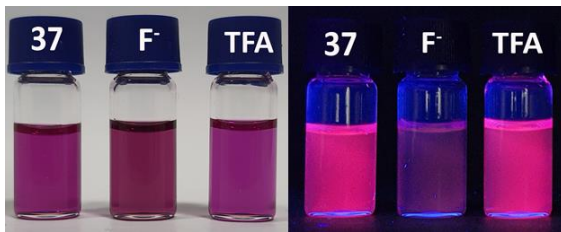
Şekil 7.28. 37 (20 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAAcO ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



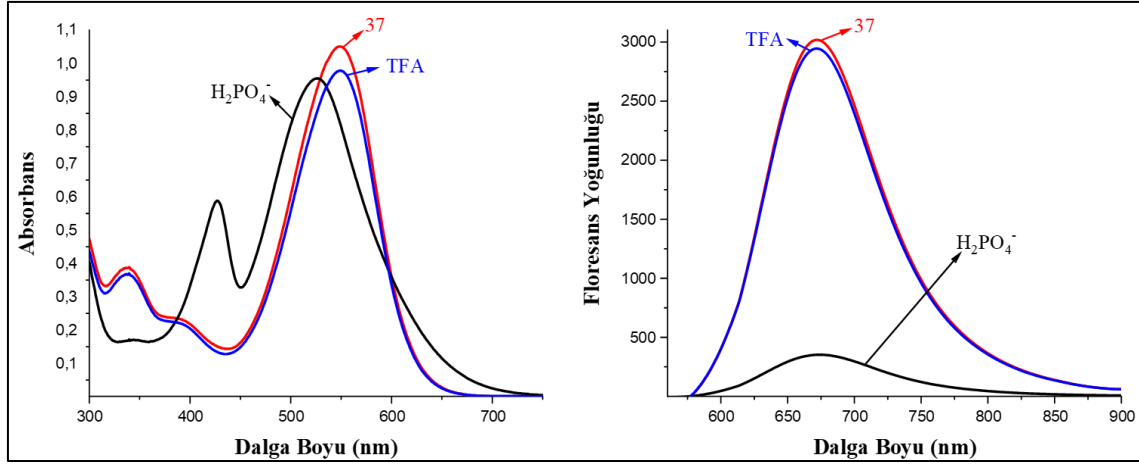
Resim 7.20. 37 (40 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAAcO eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{\text{ex.}}=365\text{ nm}$) altındaki fotoğrafları



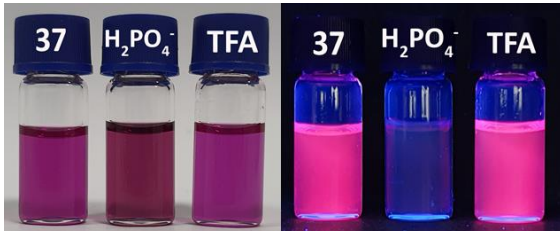
Şekil 7.29. 37 (20 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAF ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



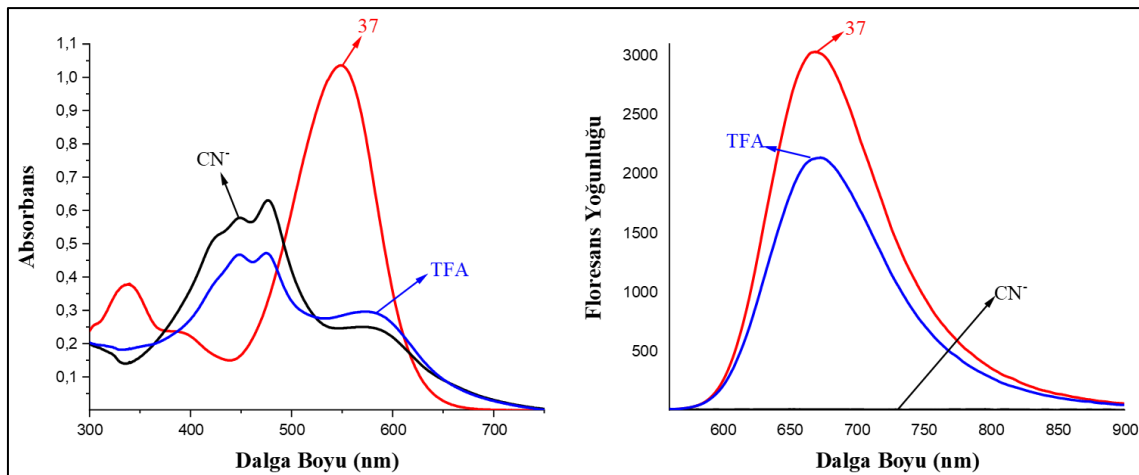
Resim 7.21. 37 (40 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAF eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{\text{ex.}}=365\text{ nm}$) altındaki fotoğrafları



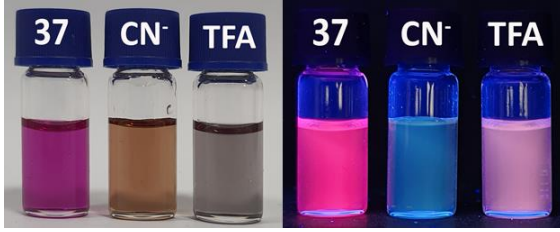
Şekil 7.30. 35 (15 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAH_2PO_4 ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



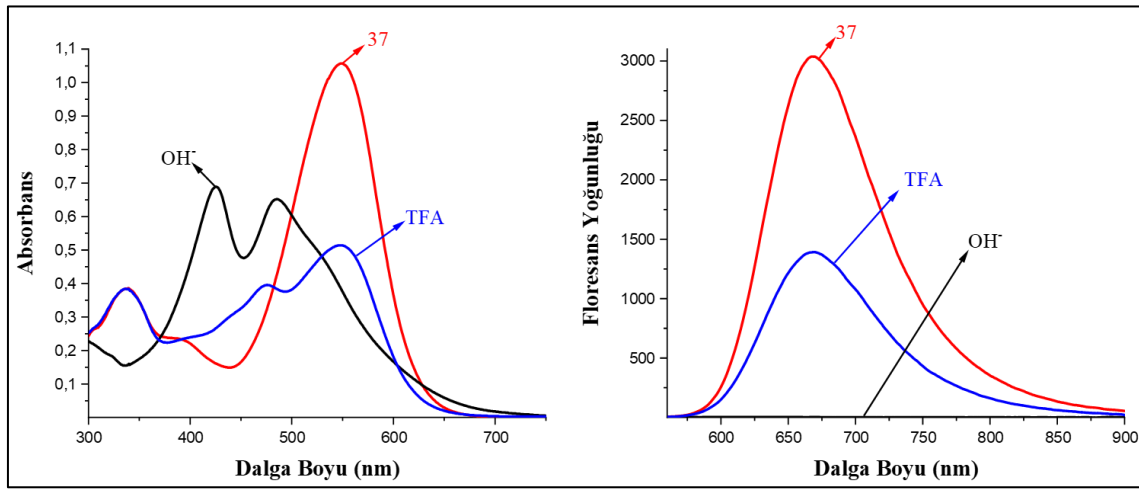
Resim 7.22. 37 (40 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAH_2PO_4 eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) altındaki fotoğrafları



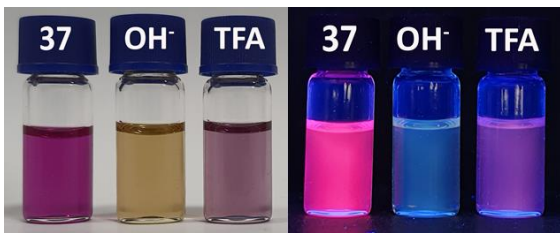
Şekil 7.31. 37 (20 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 7.23. 37 (40 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{\text{ex.}}=365\text{ nm}$) altındaki fotoğrafları



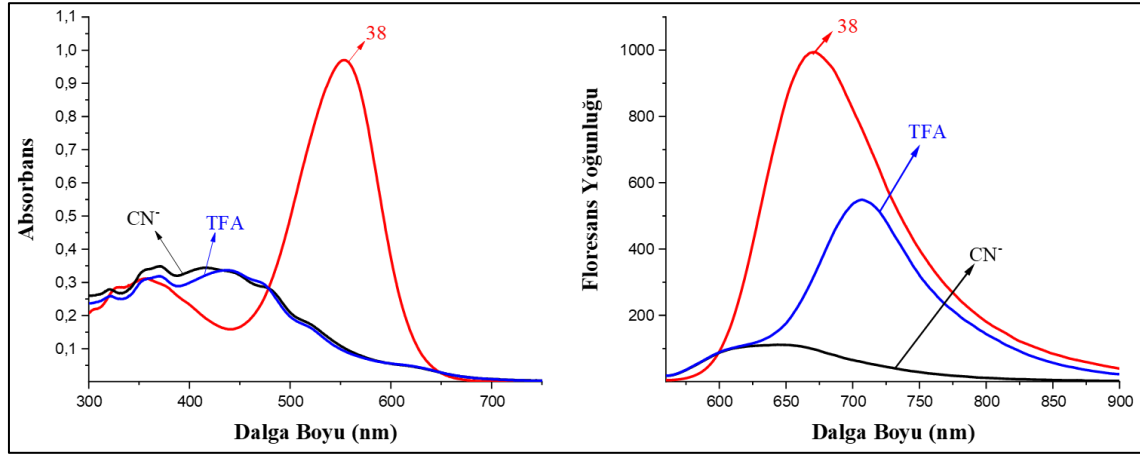
Şekil 7.32. 37 (20 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



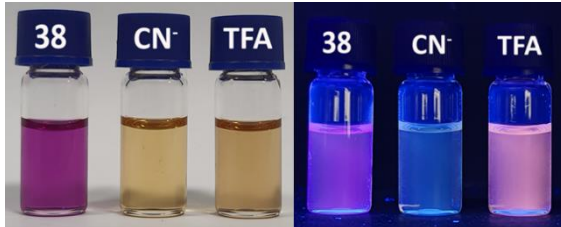
Resim 7.24. 37 (40 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{\text{ex.}}=365\text{ nm}$) altındaki fotoğrafları

37 bileşiğinin tersinirlik çalışması Şekil 7.28 - Şekil 7.32'de verilmiştir. Bileşiğin asetat, florür, dihidrojen fosfat anyonlarıyla 30 eşdeğer mol etkileşimi sonucu absorbans maksimumunun 548 nm'den 500 nm'ye hipsokromik kayma olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonrasında üzerine 30 eşdeğer mol TFA ilave edildiğinde absorbans maksimumu başlangıç durumuna döndüğü gözlemlenmiştir. Floresans spektrumlarında ise anyonlarla etkileşimi

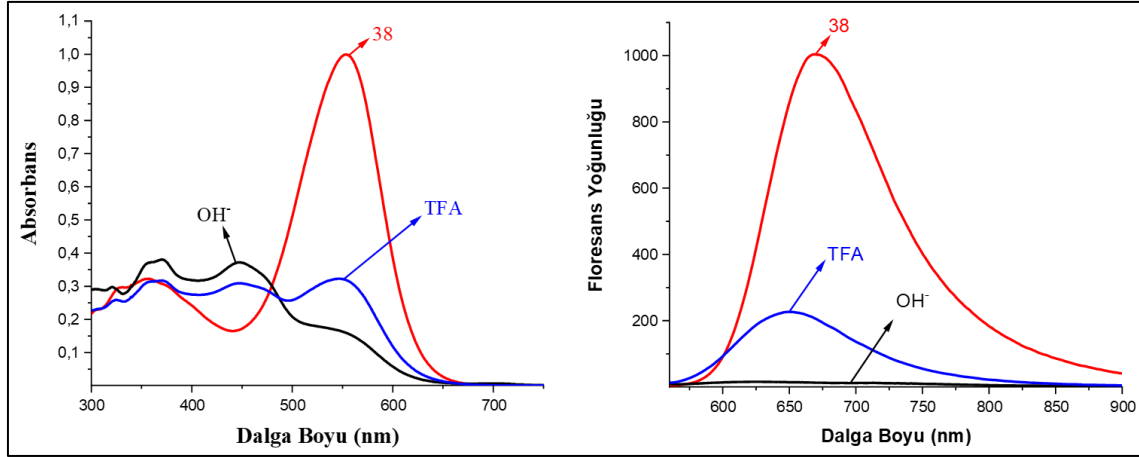
sonucu floresans sönümlenmezken 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde bileşik tersinir bir şekilde floresans özelliğini yeniden kazanıyor. Ama bu durum Siyanür ve hidroksit anyonları için aynı değildir. TFA ilavesinden sonra bileşiğin absorbans değeri bir miktar artmaktadır. Floresans ise bileşiğe TFA eklendikten sonra floresans özelliğinin bir kısmı geri kazanılmıştır.



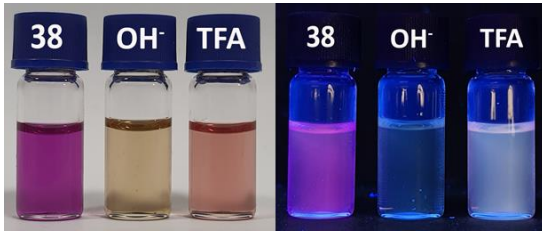
Şekil 7.33. 38 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 7.25. 38 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex}=365$ nm) altındaki fotoğrafları

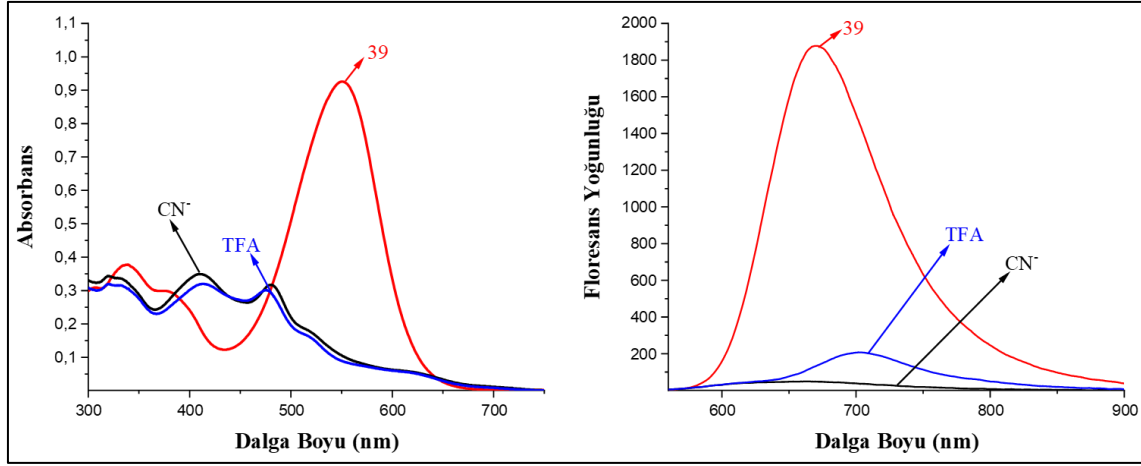


Şekil 7.34. 38 (20 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde ortaya çıkan tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

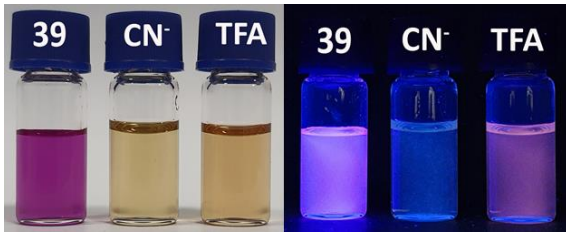


Resim 7.26. 38 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları

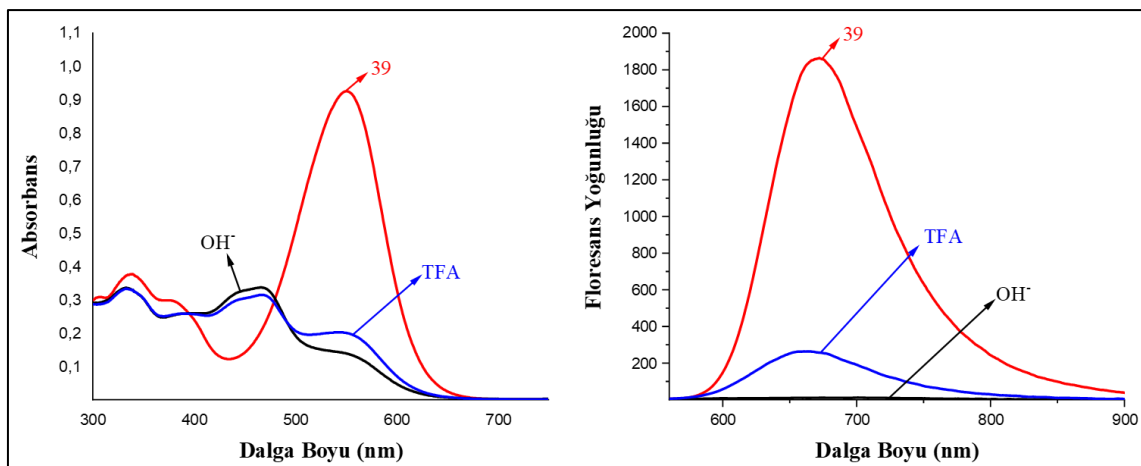
38 bileşiğinin tersinirlik çalışması Şekil 7.33 ve Şekil 7.34'te verilmiştir. Bileşiğin siyanür ve hidroksit anyonuyla 30 eşdeğer mol etkileşimi sonucu absorbans maksimumunun 553 nm'den 450 nm'ye hipsokromik kayma olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonrasın üzerine 30 eşdeğer mol TFA ilave edildiğinde spekturumun spektrumun geri dönmediği gözlemlenmiştir. Floresans spektrumlarında ise anyonlarla etkileşimi sonucu floresans sönümlenerek hipsokromik kayma gözlemi sonrasında üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde batokromik ve hipsokromik kaymayla beraber bir miktar emisyon artışı olmuştur. Ama tamamen bir geri dönüş sağlanamamıştır.



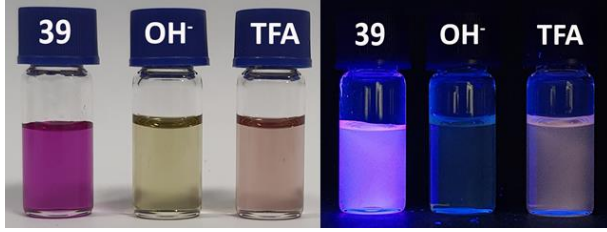
Şekil 7.35. 39 (20 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 7.27. 39 (40 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBACN eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{\text{ex.}} = 365 \text{ nm}$) altındaki fotoğrafları



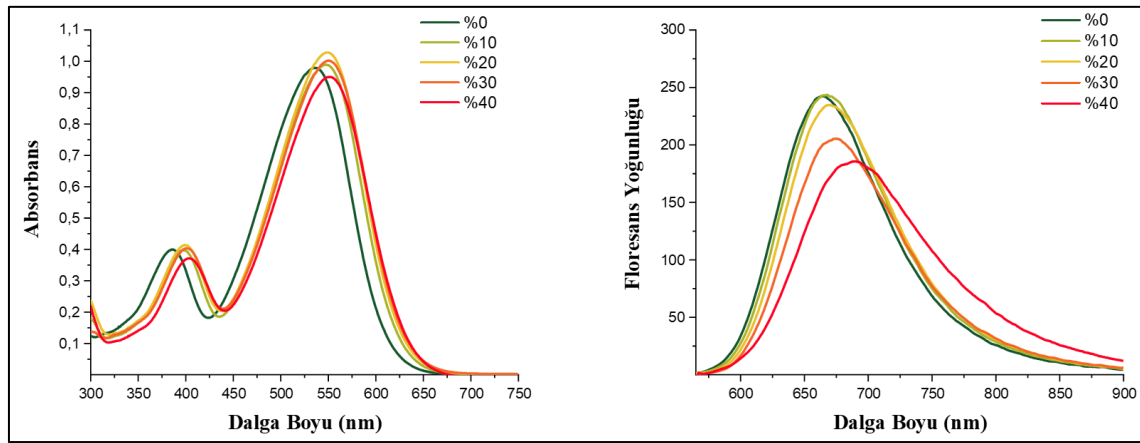
Şekil 7.36. 39 (20 μM) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH ile eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



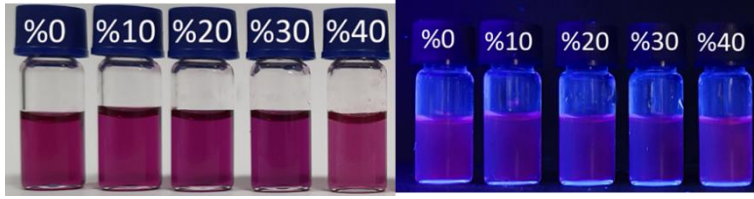
Resim 7.28. 39 (40 μ M) bileşiği DMSO içerisinde 30 eşdeğer mol TBAOH eklendikten sonra üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde tersinirlik çalışmasının gün ışığındaki (sol) ve UV lambası (sağ) ($\lambda_{ex.}=365$ nm) altındaki fotoğrafları

39 bileşiğinin tersinirlik çalışması Şekil 7.35 ve Şekil 7.36’da verilmiştir. Bileşiğin siyanür ve hidroksit anyonuyla 30 eşdeğer mol etkileşimi sonucu absorbans maksimumunun 548 nm’den 450 nm’ye hipsokromik kayma olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonrasın üzerine 30 eşdeğer mol TFA ilave edildiğinde spekturumun spektrumun geri dönmediği gözlemlenmiştir. Floresans spektrumlarında ise anyonlarla etkileşimi sonucu floresans sönümlenerek hipsokromik kayma gözlemi sonrasında üzerine 30 eşdeğer mol TFA eklendiğinde batokromik ve hipsokromik kaymayla birlikte bir miktar artışı oldu. Ama tamamen bir geri dönüş sağlanamamıştır.

7.5. Bileşlerin Farklı DMSO-Su Oranlarında Çözünürlük Çalışması

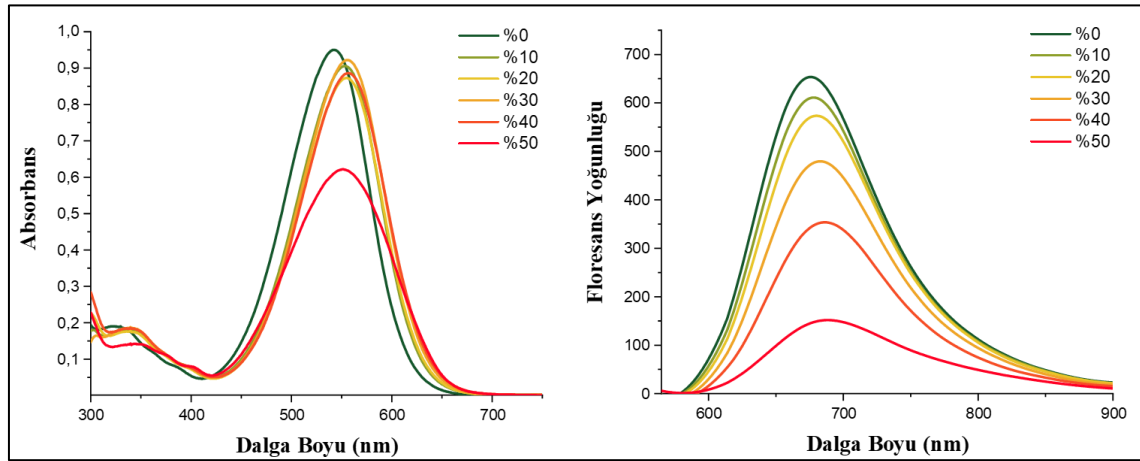


Şekil 7.37. 35 (15 μ M) bileşiğinin farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları yüzde su oranları yukarıdan aşağıya doğru artarak verilmiştir.

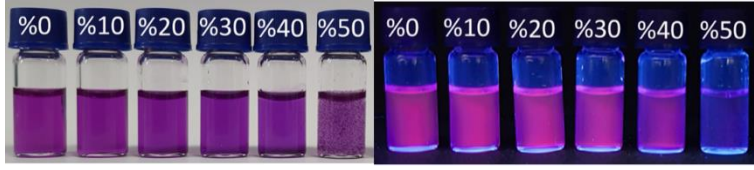


Resim 7.29. 35 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki ortam ışığı (sol) UV ışığı (365 nm, sağ) altındaki fotoğrafları. Su oranları üst tarafta soldan sağa doğru artarak verilmiştir

35 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su içerisindeki etkileşimi Şekil 7.37’de görülmektedir. Çalışmadaki su oranı %0-90’a kadardır. Fakat bakıldığında en iyi çalışma oranı DMSO:Su 7:3 (%30 suda) olmuştur. Bileşik 6:4 DMSO:Su oranında itibaren çökmeye başlamıştır. Bu yüzden 7:3 DMSO:Su oranında absorbans maksimumuna bakıldığında 16 nm kadar bileşikde batokromik kayma olmuştur. Floresansda ise 10 nm batokromik kayma gözlemlenmiştir ve floresans yoğunluğunda azalma görülmüştür. Resim 7.29’da görüldüğü gibi farklı su oranlarında bileşik aynı renkte kalmıştır ve floresansındada bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

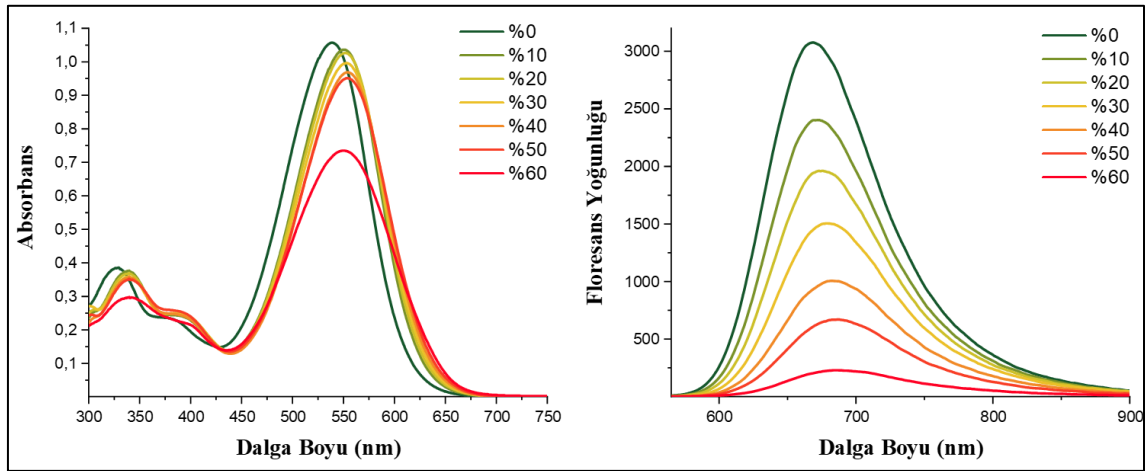


Şekil 7.38. 36 (15 μ M) bileşiğinin farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları yüzde su oranları sağ üst tarafta verilmiştir

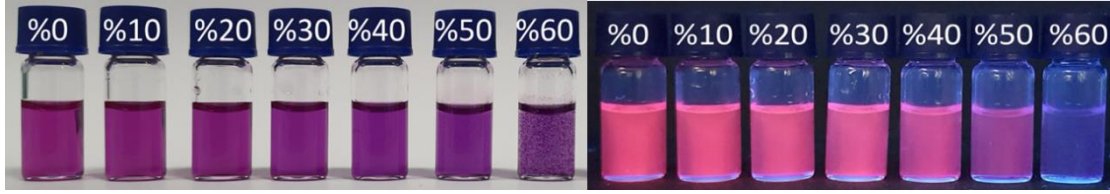


Resim 7.30. 36 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki ortam ışığı (sol) UV ışığı (365 nm, sağ) altındaki fotoğrafları. Su oranları üst tarafta soldan sağa doğru artarak verilmiştir

36 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su içerisindeki etkileşimi Şekil 7.38’de görülmektedir. Çalışmadaki su oranı %0-90’a kadardır. Fakat bakıldığında en iyi çalışma oranı DMSO:Su 6:4 (%40 suda) olmuştur. Bileşik 1:1 DMSO:Su oranında itibaren su oranı artıkça çökme gözlenmiştir. Bu yüzden 6:4 DMSO:Su oranında absorbans maksimumuna bakıldığında 14 nm kadar bileşikte batokromik kayma olmuştur. Floresansda ise batokromik kayma ile beraber floresans yoğunluğunda azalma görülmüştür. Resim 7.30’da görüldüğü gibi bileşik %50 su oranından sonra çökmüştür diğer oranlarda bileşik aynı renkte kalmıştır ve floresansında ise %50 su oranından sonra floresans sönümlenmiştir.

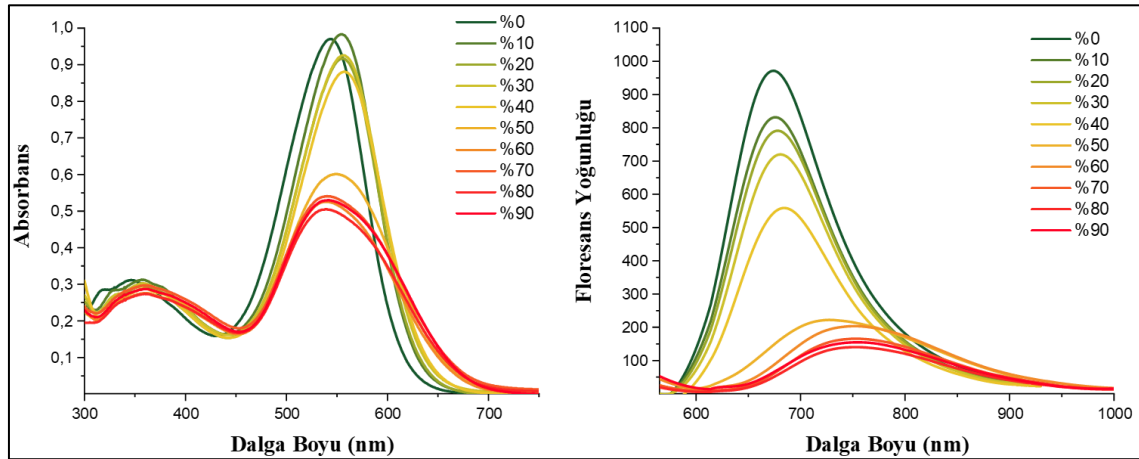


Şekil 7.39. 37 (20 µM) bileşiğinin farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları yüzde su oranları sağ üst tarafta verilmiştir



Resim 7.31. 37 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki ortam ışığı (sol) UV ışığı (365 nm, sağ) altındaki fotoğrafları. Su oranları üst tarafta soldan sağa doğru artarak verilmiştir

37 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su içerisindeki etkileşimi Şekil 7.39'da görülmektedir. Çalışmadaki su oranı %0-90'a kadardır. Fakat bakıldığında en iyi çalışma oranı DMSO:Su 1:1 (%50 suda) olmuştur. Bileşik 4:6 DMSO:Su oranında itibaren su oranı artıka çökme gözlenmiştir. Bu yüzden 1:1 DMSO:Su oranında absorbans maksimumuna bakıldığında 12 nm kadar bileşikde batokromik kayma olmuştur. Floresansda ise batokromik kayma ile beraber floresans yoğunluğunda azalma görülmüştür. Resim 7.31'de görüldüğü gibi bileşik %60 su oranından sonra çökmüştür diğer oranlarda bileşik aynı renkte kalmıştır ve floresansında ise %60 su oranından sonra floresans sönümlenmiştir.

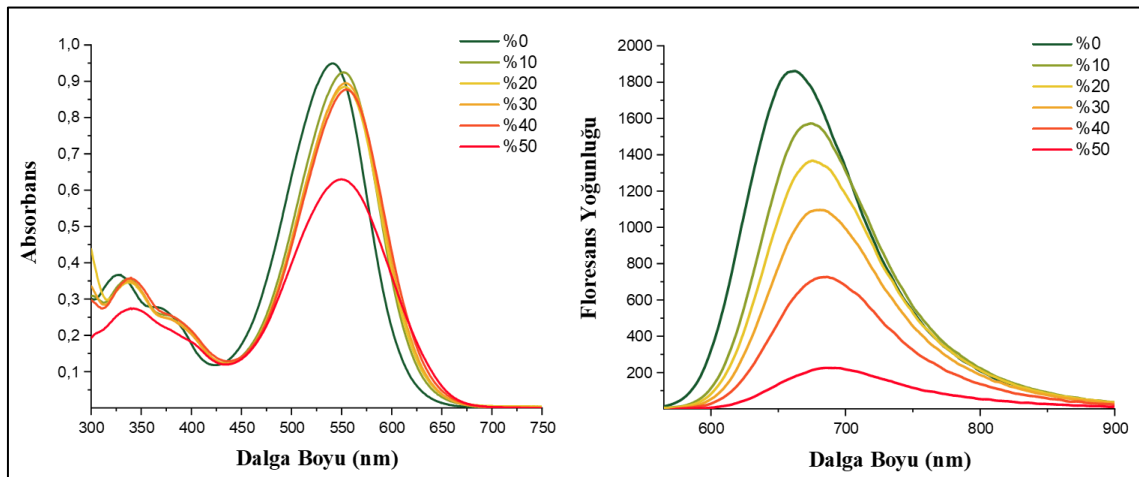


Şekil 7.40. 38 (20 µM) bileşiğinin farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları yüzde su oranları sağ üst tarafta verilmiştir

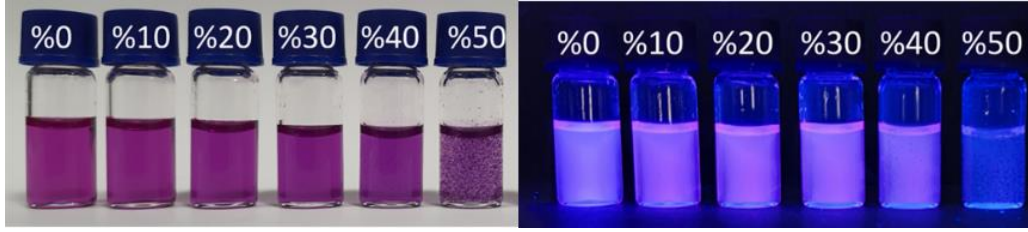


Resim 7.32. 38 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki ortam ışığı (üst) UV ışığı (365nm, alt) altındaki fotoğrafları. Su oranları üst tarafta soldan sağa doğru artarak verilmiştir

38 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su içerisindeki etkileşimi Şekil 7.40'da görülmektedir. Çalışmadaki su oranı %0-90'a kadardır. Fakat bakıldığında en iyi çalışma oranı DMSO:Su 7:3 (%30 suda) olmuştur. Bileşiğin farklı DMSO:Su oranlarında çökme olmamış ama %40 su ve üstünde spektrumlarda düşme gözlemlenmiştir ayrıca floresansıda sönümlenmiştir. Bu yüzden 7:3 DMSO:Su oranında absorbans maksimumuna bakıldığında 12 nm kadar bileşikde batokromik kayma olmuştur. Floresansda ise batokromik kayma ile beraber floresans yoğunluğunda azalma görülmüştür. Resim 7.32'de görüldüğü gibi bileşik %40 ve üstü su oranlarında kolorimetrik olarak açık mor rengini almıştır. Floresansda ise %50 ve üstü su oranlarında floresansı sönümlenmiştir.



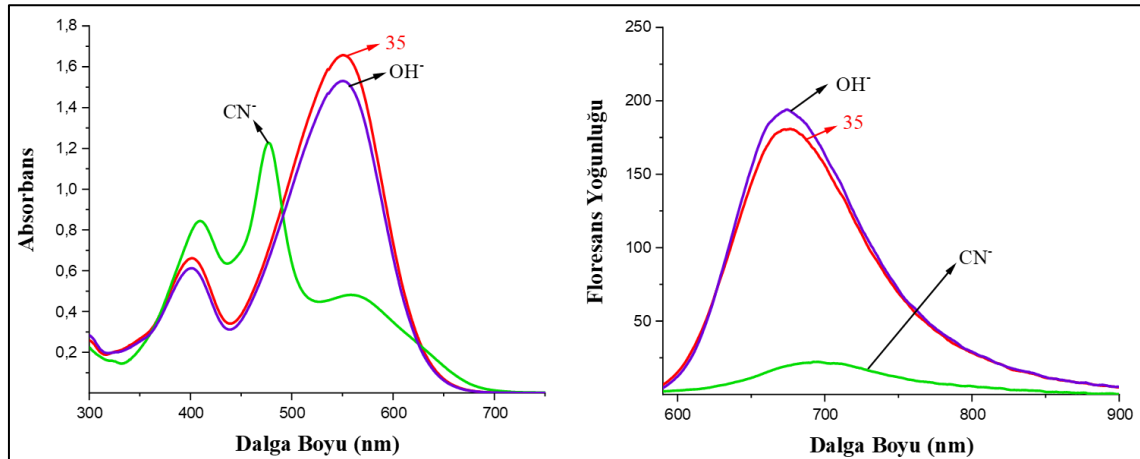
Şekil 7.41. 39 (20 µM) bileşiğinin farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları yüzde su oranları sağ üst tarafta verilmiştir



Resim 7.33. 39 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su karışımı içerisindeki ortam ışığı (sol) UV ışığı (365 nm, sağ) altındaki fotoğrafları. Su oranları üst tarafta soldan sağa doğru artarak verilmiştir

39 bileşiği farklı oranlarda DMSO:Su içerisindeki etkileşimi Şekil 7.41’de görülmektedir. Çalışmadaki su oranı %0-90’a kadardır. Fakat bakıldığında en iyi çalışma oranı DMSO:Su 6:4 (%40 suda) olmuştur. Bileşik 1:1 DMSO:Su oranında itibaren su oranı artıkça çökme gözlenmiştir. Bu yüzden 6:4 DMSO:Su oranında absorbans maksimumuna bakıldığında 12 nm kadar bileşikte batokromik kayma olmuştur. Floresansda ise batokromik kayma ile beraber floresans yoğunluğunda azalma görülmüştür. Resim 7.33’te görüldüğü gibi bileşik %60 su oranından sonra çökmüştür diğer oranlarda bileşik aynı renkte kalmıştır ve floresansında ise %60 su oranından sonra floresans sönümlenmiştir.

7.6. Bileşiklerin DMSO:Su karışımı İçerisinde TBAOH ve TBACN ile Etkileşim Çalışması

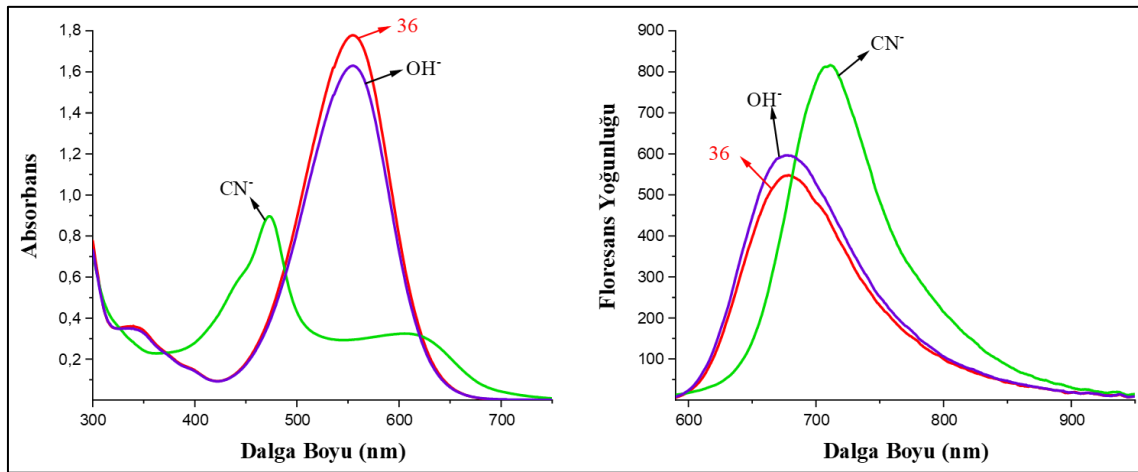


Şekil 7.42. 35 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbans (25 µM) (sol) ve emisyon (40 µM) (sağ) spektrumları



Resim 7.34. 35 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları

35 bileşiği daha önce 7.2’de incelemiz gibi DMSO içerisinde hidroksit ve siyanür anyonlarıyla ile etkileşimde bulunmuştur. Bileşiğin DMSO:Su (7:3 , v/v) içerisinde iki anyonla etkileşimi Şekil 7.42’e bakıldığında absorbens maksimum değeri hidroksit anyonunda değişmemezken absorbens değerinde azalma görülüyor, siyanür anyonunda büyük bir hipsokromik kayma olmuş ve absorbas değerinde azalma gözlemlenmiştir. Floresansda maksimumunda, hidroksit anyonu varlığında sabit kalmakta fakat floresansında hafif bir atış varken siyanür anyonunda az miktarda batokromik kaymayla beraber floresansında azalma görülmüştür. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 30 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 7.34’te görüldüğü gibi gün ışığında ve UV lambası altında gözlenmiştir.

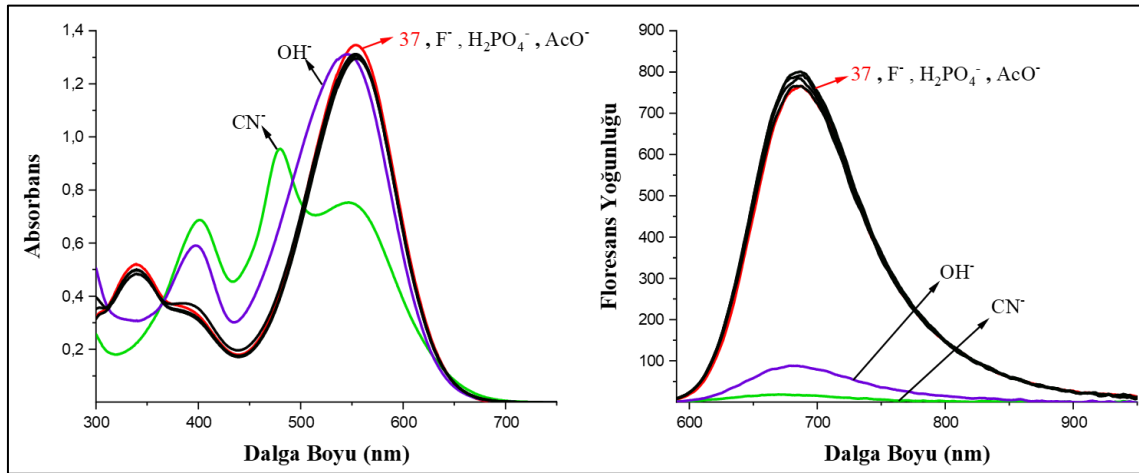


Şekil 7.43. 36 bileşiğinin DMSO:Su (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbens (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları

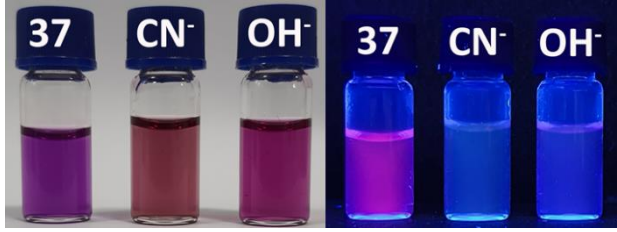


Resim 7.35. 36 bileşiği DMSO:Su (8:2, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları

36 bileşiği daha önce 7.2’de incelemiz gibi DMSO içerisinde hidroksit ve siyanür anyonlarıyla ile etkileşimde bulunmuştur. Bileşiğin DMSO:Su (8:2, v/v) içerisinde iki anyonla etkileşimi Şekil 7.43’e bakıldığında absorbans maksimum değeri hidroksit anyonunda değişmemişken absorbans değerinde azalma görülüyor, siyanür anyonunda büyük bir hipsokromik kayma olmuş ve absorbans değerinde azalma gözlemlenmiştir. Floresansda maksimumunda, hidroksit anyonu varlığında sabit kalmakta fakat floresansında hafif bir atış var iken siyanür anyonunda floresansı artarak batokromik kayma görülmüştür. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 30 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 7.35’te görüldüğü gibi gün ışığında ve UV lambası altında gözlenmiştir.

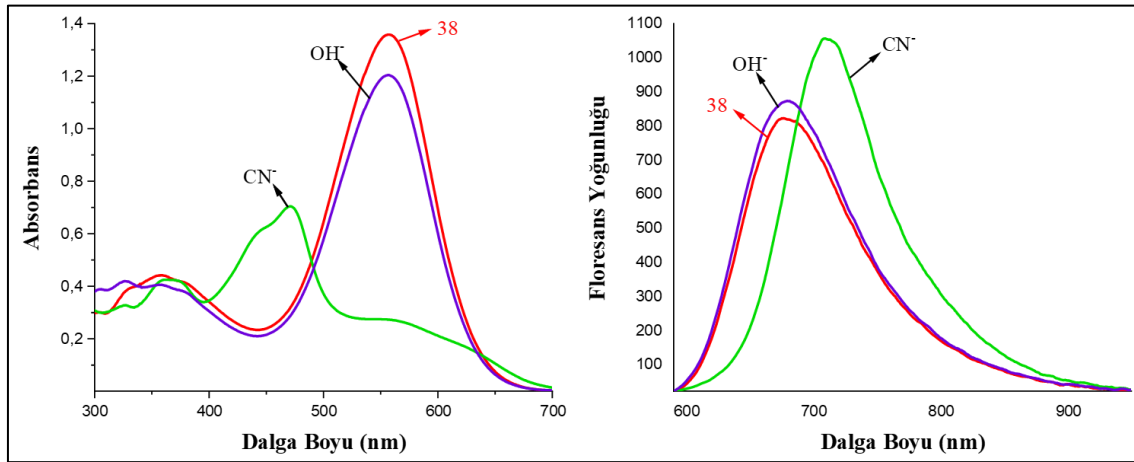


Şekil 7.44. 37 bileşiğinin DMSO:Su (1:1, v/v) ikili çözücü içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbans (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları



Resim 7.36. 37 bileşiği DMSO:Su (1:1, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları

37 bileşiği daha önce 7.2’de incelemiz gibi DMSO içerisinde florür, asetat, dihidrojen fosfat, hidroksit ve siyanür anyonlarıyla etkileşimde bulunmuştur. Bileşiğin DMSO:Su (1:1, v/v) içerisinde florür, asetat, dihidrojen fosfat anyonlarıyla etkileşimi gözlenmemiş. Fakat absorbans maksimum değeri hidroksit anyonunda hipsokromik kaymıştır. Siyanür anyonu ile büyük bir hipsokromik kayma ve absorbans değerinde azalma gözlemlenmektedir. Floresansda maksimumunda, hidroksit ve siyanür anyonlarıyla etkileşimi sonucu çok az hipsokromik kayarak floresansında sönümlenme görülmüştür. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 30 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 7.36’da görüldüğü gibi gün ışığında ve UV lambası altında gözlenmiştir.

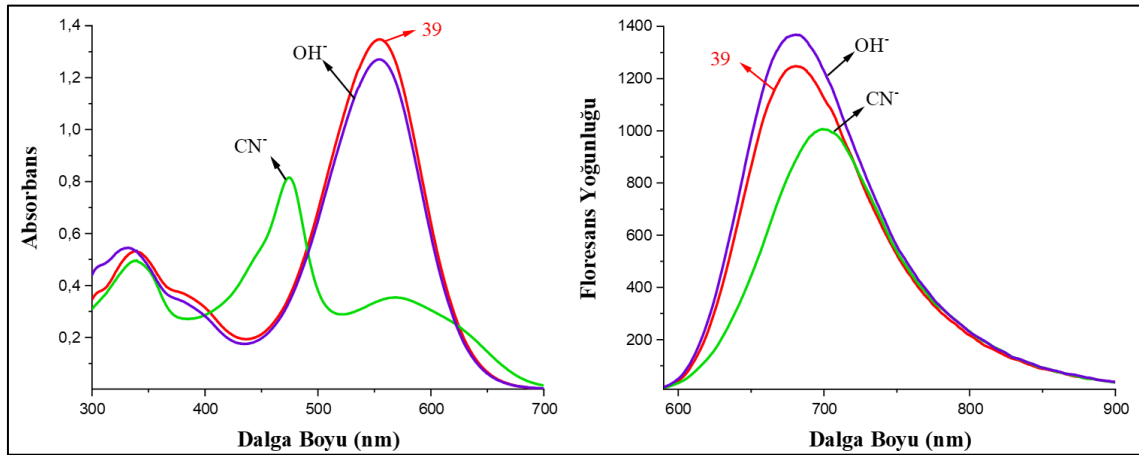


Şekil 7.45. 38 bileşiğinin DMSO:Su (7:3, v/v) ikili çözücü içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbans (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları



Resim 7.37. 38 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları

38 bileşiği daha önce 7.2’de incelediğimizde DMSO içerisinde hidroksit ve siyanür anyonlarıyla etkileşimde bulunmuştur. Bileşiğin DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde bu iki anyonla etkileşimi Şekil 7.45’e bakıldığında absorbans maksimum değeri hidroksit anyonunda değişmemişken absorbans değerinde azalma görülüyor, siyanür anyonunda büyük bir hipsokromik kayma olmuş ve absorbas değerinde azalma gözlemlenmiştir. Floresansda maksimumunda, hidroksit anyonu varlığında sabit kalmakta fakat floresansında hafif bir atış varken siyanür anyonunda floresansı artarak batokromik kayma görülmüştür. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 30 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 7.37’de görüldüğü gibi gün ışığında ve UV lambası altında gözlenmiştir.



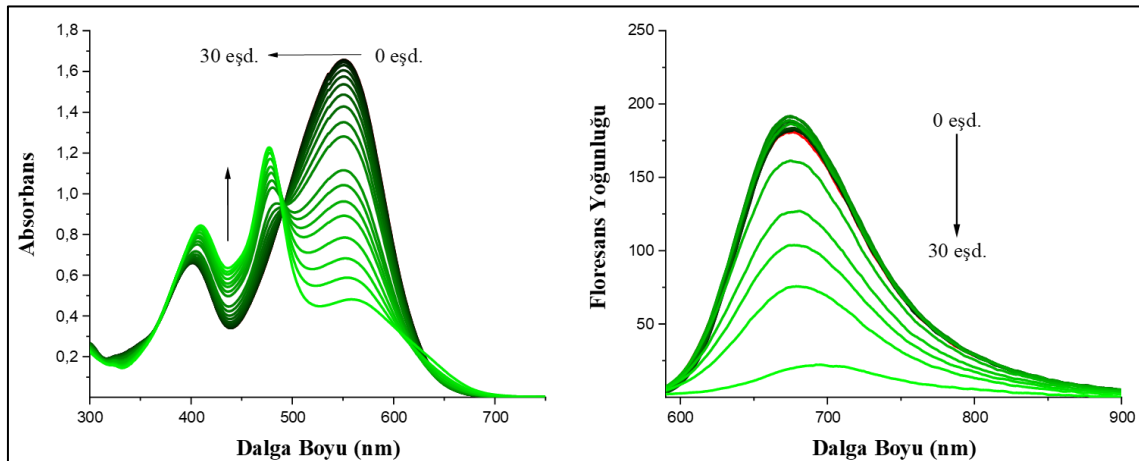
Şekil 7.46. 39 bileşiğinin DMSO:Su (7:3, v/v) ikili çözücü içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbans (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları



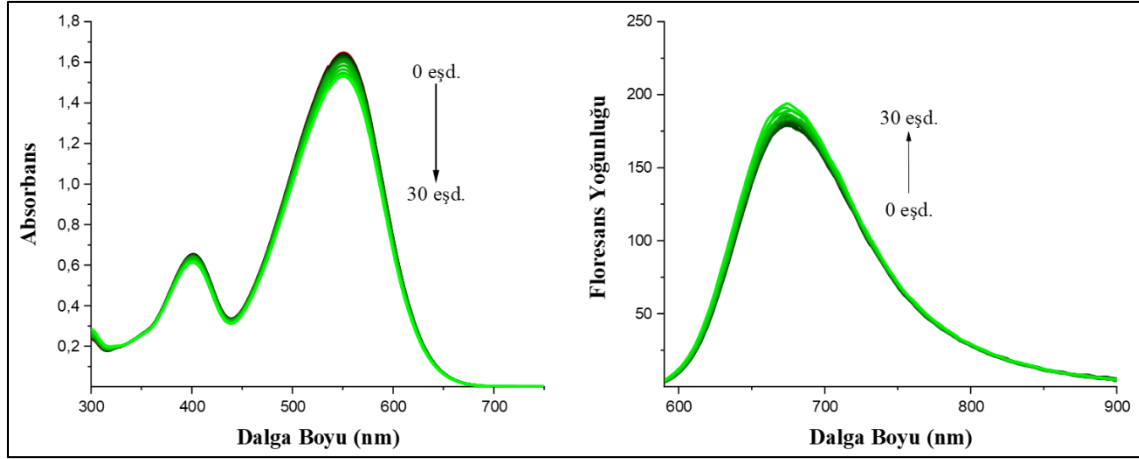
Resim 7.38. 39 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları

39 bileşiği daha önce 7.2’de incelediğimizde gibi DMSO içerisinde hidroksit ve siyanür anyonlarıyla etkileşimde bulunmuştur. Bileşiğin DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde bu iki anyonla etkileşimi Şekil 7.46’a bakıldığında absorbans maksimum değeri hidroksit anyonunda değişmemişken absorbans değerinde azalma görülüyor, siyanür anyonunda büyük bir hipsokromik kayma olmuş ve absorbas değerinde azalma gözlemlenmiştir. Floresansda maksimumunda, hidroksit anyonu varlığında sabit kalmakta fakat floresansında hafif bir atış varken siyanür anyonunda floresansı azalarak batokromik kayma görülmüştür. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 30 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 7.38’de görüldüğü gibi gün ışığında ve UV lambası altında gözlenmiştir.

7.7. Bileşiklerin DMSO:Su çözücü karışımındaki Spektrofotometrik ve Florimetrik Titrasyon Çalışmaları

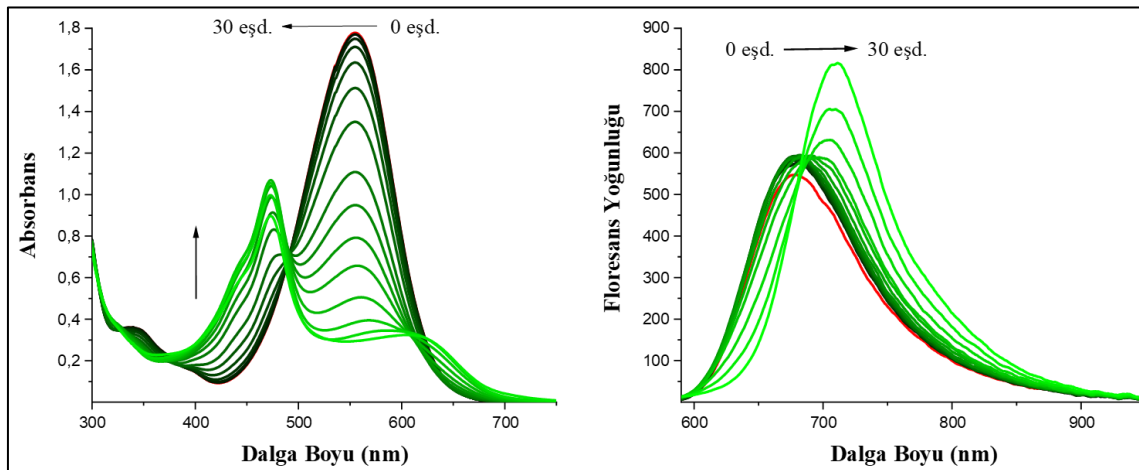


Şekil 7.47. 35 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

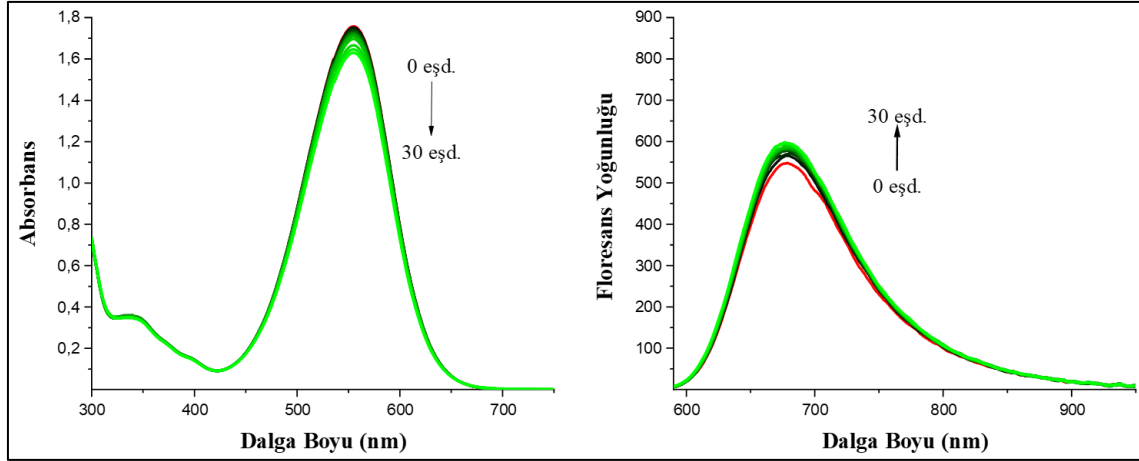


Şekil 7.48. 35 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

35 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) ikili çözücüsü içerisinde siyanür ve hidroksit anyonuyla etkileşimi sırasıyla Şekil 7.47 ve Şekil 7.48 deki gibidir. Siyanür anyonuyla etkileşimi sonucu absorbans maksimum değeri azalarak hipsokromik kaymış ve 476 nm’de yeni bir spektrum görülmüştür. Hidroksit anyonu eklendiğinde bileşiğin absorbansında bir miktar düşme gözlenmiştir. Bileşiğin floresans spektrumu siyanür anyonu varlığında azlarak düşük oranda batokromik kaymıştır. Hidroksit anyonu eklendiğinde bileşiğin emisyonunda çok az artış görülmüştür.

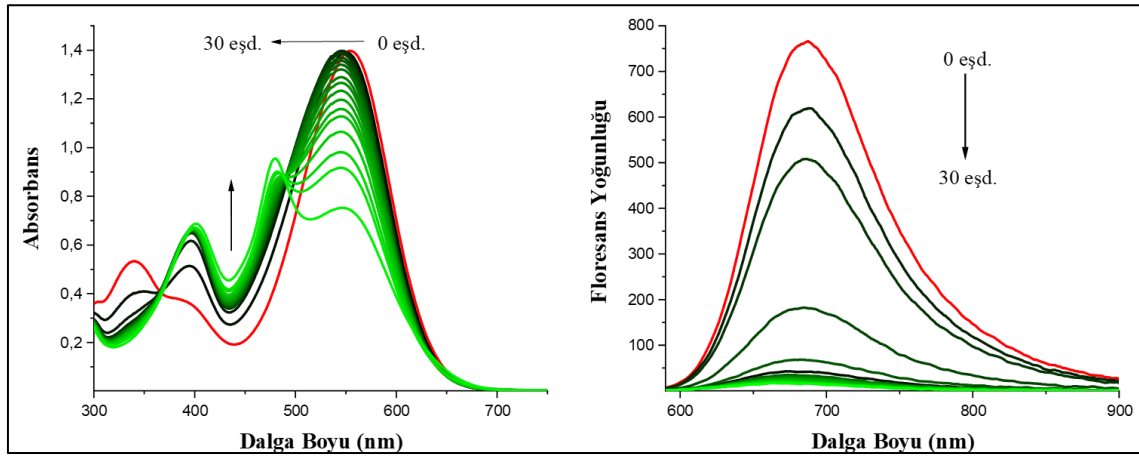


Şekil 7.49. 36 bileşiği DMSO:Su (8:2, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

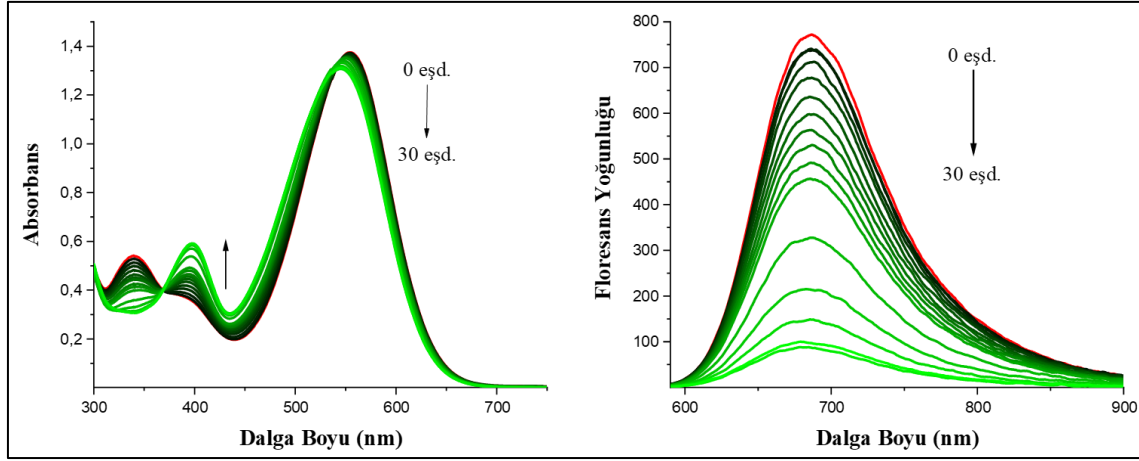


Şekil 7.50. 36 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

36 bileşiği DMSO:Su (8:2, v/v) ikili çözücüsü içerisinde siyanür ve hidroksit anyonuyla etkileşimi sırasıyla Şekil 7.49 ve Şekil 7.50 deki gibidir. Siyanür anyonuyla etkileşimi sonucu absorbans maksimum değeri azalarak hipsokromik kaymış ve 474 nm’de yeni bir görülmüştür. Hidroksit anyonu eklendiğinde bileşiğin absorbansında bir miktar düşme gözlenmiştir.. Bileşiğin floresans spektrumu siyanür anyonu varlığında artarak batokromik kaymıştır. Hidroksit anyonu eklendiğinde bileşiğin emisyonunda çok az artış görülmüştür.

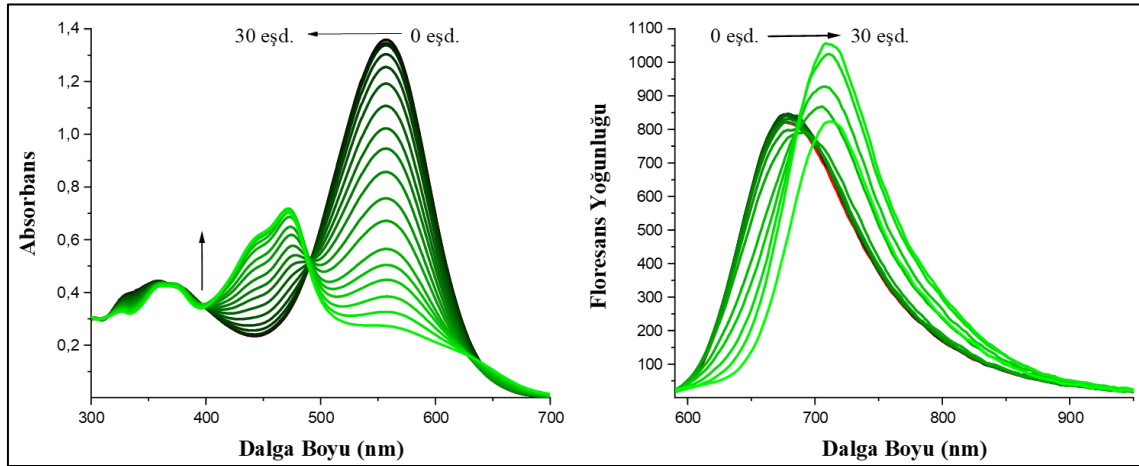


Şekil 7.51. 37 bileşiği DMSO:Su (1:1, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

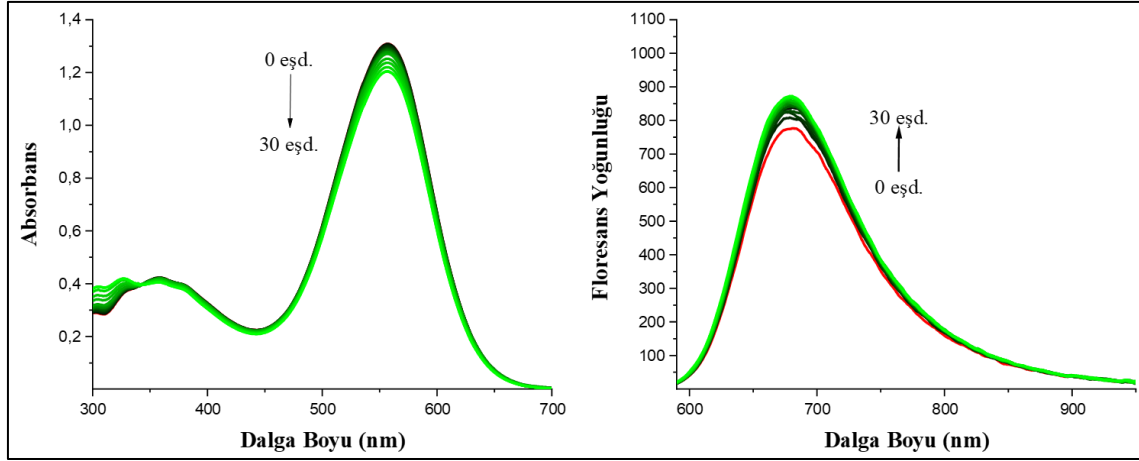


Şekil 7.52. 37 bileşiği DMSO:Su (1:1,v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

37 bileşiği DMSO:Su (1:1, v/v) ikili çözücüsü içerisinde siyanür ve hidroksit anyonuyla etkileşimi sırasıyla Şekil 7.51 ve Şekil 7.52 deki gibidir. Siyanür anyonuyla etkileşimi sonucu absorbans maksimum değeri azalarak hipsokromik kaymış ve 479 nm’de yeni bir görülmüştür. Hidroksit anyonu eklendiğinde birleşimin absorbans maksimumu azalırken 330 nm’deki pik 400 nm’ye batokromik kaymıştır. Florimetrik olarak bileşik, siyanür ve hidroksit anyonlarıyla etkileşimi düşük oranda hipsokromik kaymış ve floresansında azalma gözlemlenmiştir.

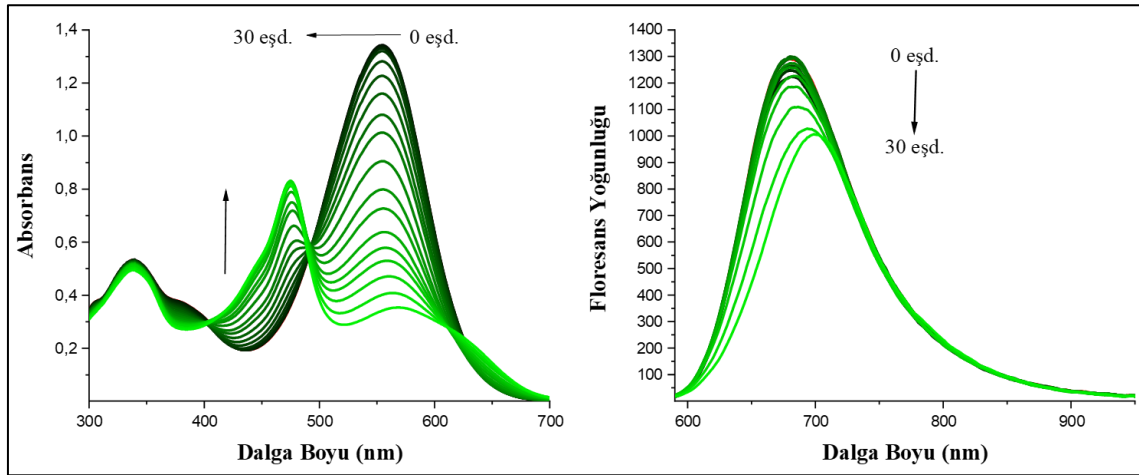


Şekil 7.53. 38 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

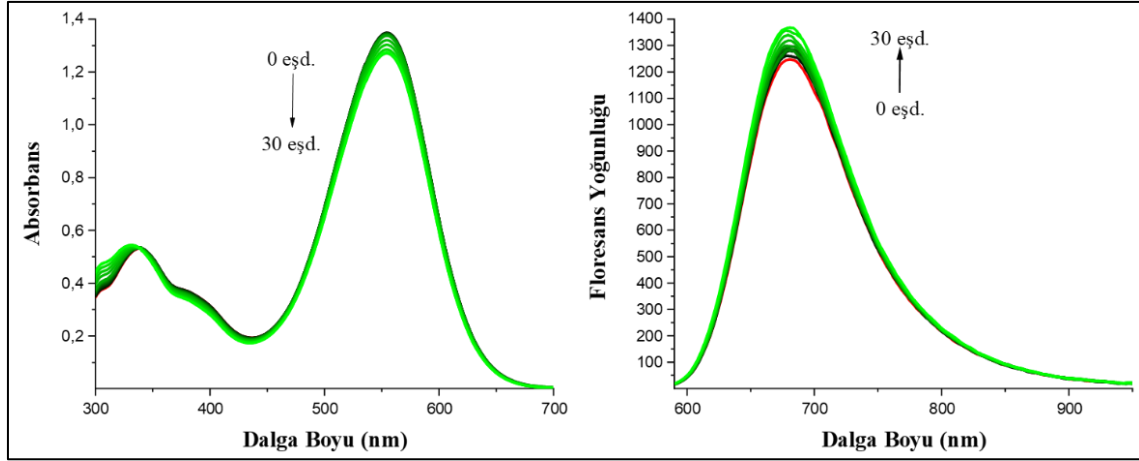


Şekil 7.54. 38 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

38 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) ikili çözücüsü içerisinde siyanür ve hidroksit anyonuyla etkileşimi sırasıyla Şekil 7.53 ve Şekil 7.54'teki gibidir. Siyanür anyonuyla etkileşimi sonucu absorbans maksimum değeri azalarak hipsokromik kaymış ve 470 nm'de yeni bir görülmüştür. Hidroksit anyonu eklendiğinde bileşiğin absorbansında az miktarda düşme gözlenmiştir. Bileşiğin floresans spektrumu siyanür anyonu varlığında artarak batokromik kaymıştır. Hidroksit anyonu eklendiğinde bileşiğin emisyonunda çok az artış görülmüştür.



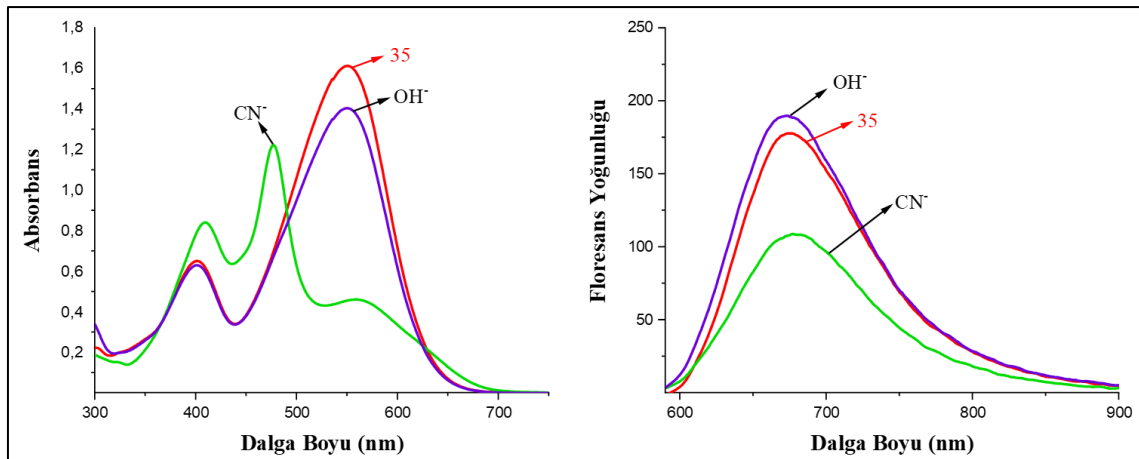
Şekil 7.55. 39 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Şekil 7.56. 39 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

39 bileşiği DMSO:Su (7:3, v/v) ikili çözücüsü içerisinde siyanür ve hidroksit anyonuyla etkileşimi sırasıyla Şekil 7.55 ve Şekil 7.56'daki gibidir. Siyanür anyonuyla etkileşimi sonucu absorbans maksimum değeri azalarak hipsokromik kaymış ve 474 nm'de yeni bir görülmüştür. Hidroksit anyonu eklendiğinde bileşiğin absorbansında az miktarda düşme gözlenmiştir. Bileşiğin floresans spektrumu siyanür anyonu varlığında azalarak batokromik kaymıştır. Hidroksit anyonu eklendiğinde bileşiğin emisyonunda çok az artış görülmüştür.

7.8. Bileşiklerin DMSO: Çeşme Suyu Karışımı İçerisinde TBAOH ve TBACN ile Etkileşim Çalışması

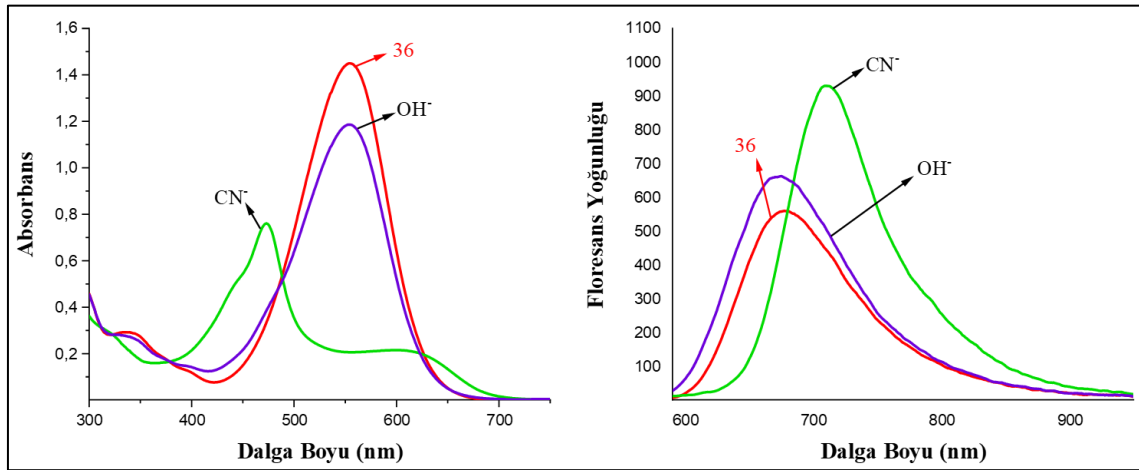


Şekil 7.57. 35 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbans (25 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları



Resim 7.39. 35 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları

35 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) içerisinde siyanür ve hidroksit anyonları ile etkileşimi Şekil 7.57'e bakıldığında absorbans maksimum değeri hidroksit anyonunda değişmemişken absorbans değerinde azalma görülmektedir. Siyanür anyonu eklendiğinde büyük bir hipsokromik kayma olmuş ve absorbans değerinde azalma gözlemlenmiştir. Floresansda maksimumunda, hidroksit anyonu varlığında sabit kalmakta fakat floresansında hafif bir atış varken siyanür anyonunda az miktarda batokromik kaymayla beraber floresansında azalma görülmüştür. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 30 eşdeğer mol anyon eklenmesi sonucunda Resim 7.39'da görüldüğü gibi gün ışığında ve UV lambası altında gözlenmiştir.

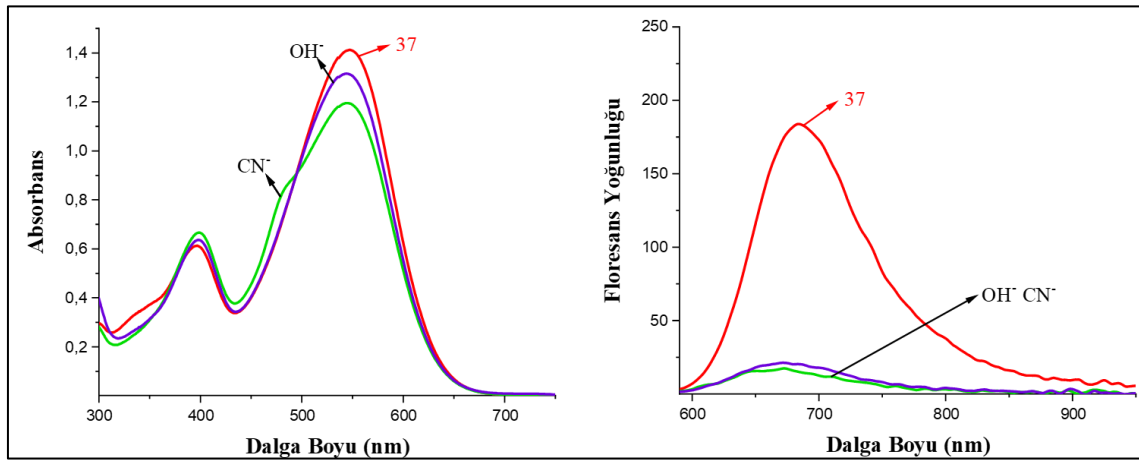


Şekil 7.58. 36 bileşiğinin DMSO:Çeşme Suyu (8:2, v/v) ikili çözücü içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbans (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları



Resim 7.40. 36 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (8:2, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları

36 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (8:2, v/v) içerisinde iki anyonla etkileşimi Şekil 7.58'e bakıldığında absorbans maksimum değeri hidroksit anyonunda değişmemişken absorbans değerinde azalma görülmektedir. Siyanür anyonu eklendiğinde büyük bir hipsokromik kayma olmuş ve absorbas değerinde azalma gözlemlenmiştir. Floresans maksimumunda, hidroksit anyonu varlığında sabit kalmakta fakat floresansında hafif bir atış varken siyanür anyonunda floresansı artarak batokromik kayma görülmüştür. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 30 eşdeğer mol anyon eklenmesi sonucunda Resim 7.40'da görüldüğü gibi gün ışığında ve UV lambası altında gözlenmiştir.

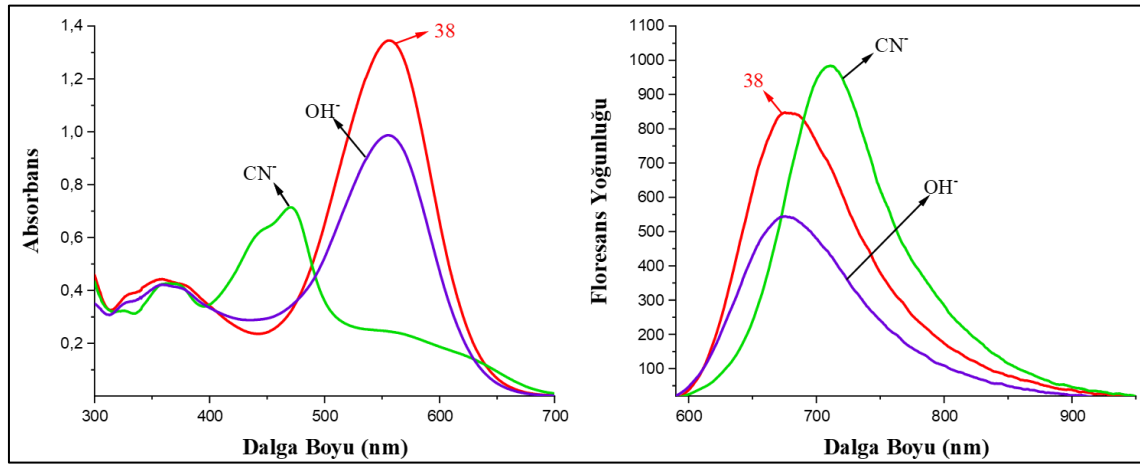


Şekil 7.59. 37 bileşiğinin DMSO:Çeşme Suyu (1:1, v/v) ikili çözücü içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbans (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları



Resim 7.41. 37 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (1:1, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları

37 bileşiği daha önce 7.6'de incelemiz DMSO:Su (1:1, v/v) içerisinde florür, asetat, dihidrojen fosfat anyonlarıyla etkileşimi gözlenmemiş. Bu yüzden Şekil 7.59'daki DMSO: Çeşme suyu (1:1, v/v) çalışmasında bu anyonlar çalışmamıştır. Absorbans maksimum değeri hidroksit anyonunda hipsokromik kaymıştır. Siyanür anyonunda büyük bir hipsokromik kayma ve absorbas değerinde azalma gözlemlenmiştir. Floresansda maksimumunda, hidroksit ve siyanür anyonlarıyla etkileşimi sonucu çok az hipsokromik kayarak floresansında sönümlenme görülmüştür. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 30 eşdeğer mol anyon eklenmesi sonucunda Resim 7.41'de görüldüğü gibi gün ışığında ve UV lambası altında gözlenmiştir.

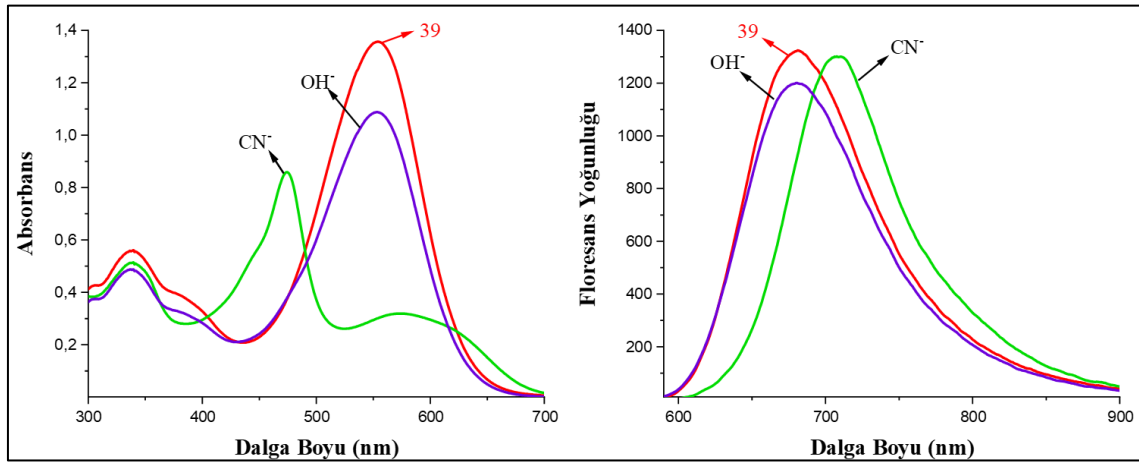


Şekil 7.60. 38 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbans (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M)(sağ) spektrumları



Resim 7.42. 38 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları

38 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) içerisinde bu siyanür ve hidroksit anyonlarıyla etkileşimi Şekil 7.60'a bakıldığında absorbans maksimum değeri hidroksit anyonunda değişmemişken absorbans değerinde azalma görülmektedir. Siyanür anyonu eklendiğinde büyük bir hipsokromik kayma olmuş ve absorbas değerinde azalma gözlemlenmiştir. Floresansda maksimumunda, hidroksit anyonu varlığında sabit kalmakta fakat floresans yoğunluğunun düştüğü gözlemlenirken siyanür anyonunda floresansı artarak batokromik kayma görülmüştür. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 30 eşdeğer mol anyon eklenmesi sonucunda Resim 7.42'de görüldüğü gibi gün ışığında ve UV lambası altında gözlenmiştir



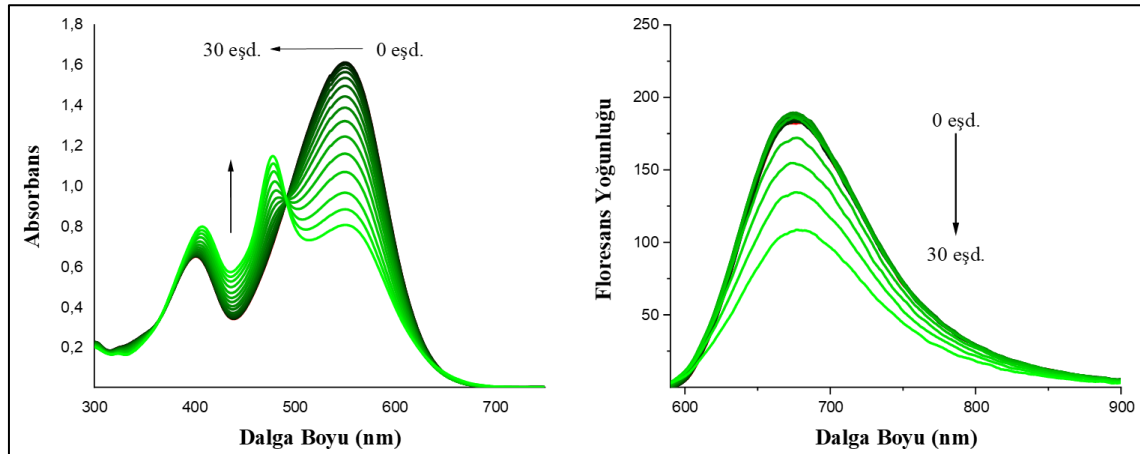
Şekil 7.61. 39 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbans (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları



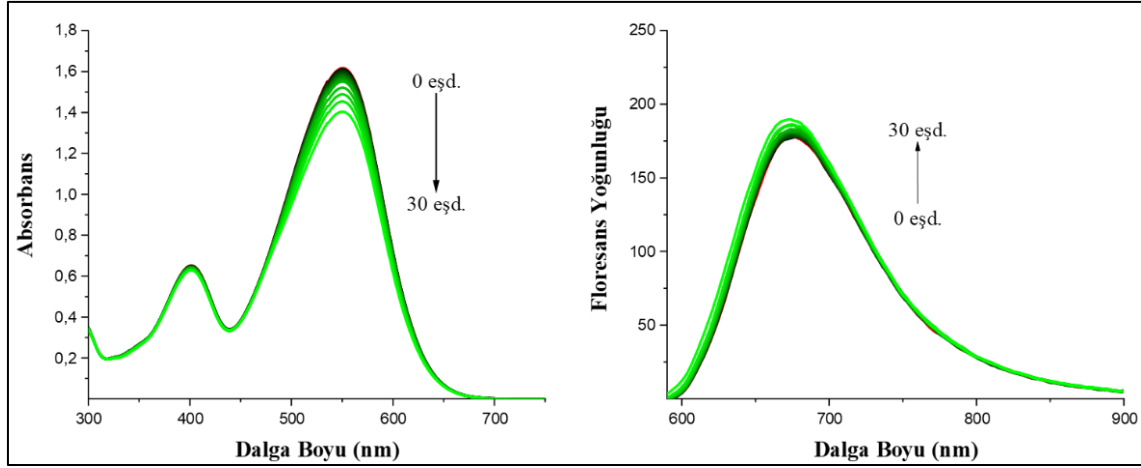
Resim 7.43. 39 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde 30 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra gün ışığındaki (sol) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (sağ) fotoğrafları

39 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) içerisinde bu iki anyonla etkileşimi Şekil 7.61'e bakıldığında absorbans maksimum değeri hidroksit anyonunda değişmemişken absorbans değerinde azalma görülmektedir. Siyanür anyonu eklendiğinde büyük bir hipsokromik kayma olmuş ve absorbas değerinde azalma gözlemlenmiştir. Floresansda maksimumunda, hidroksit anyonu varlığında sabit kalmakta fakat floresansında hafif bir atış varken siyanür anyonunda floresansı azalarak batokromik kayma görülmüştür. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 30 eşdeğer mol anyon eklenmesi sonucunda Resim 7.43'te görüldüğü gibi gün ışığında ve UV lambası altında gözlenmiştir.

7.9. Bileşiklerin DMSO:Çeşme Suyu Çözücü Karışımındaki Spektrofotometrik ve Florimetrik Titrasyon Çalışmaları

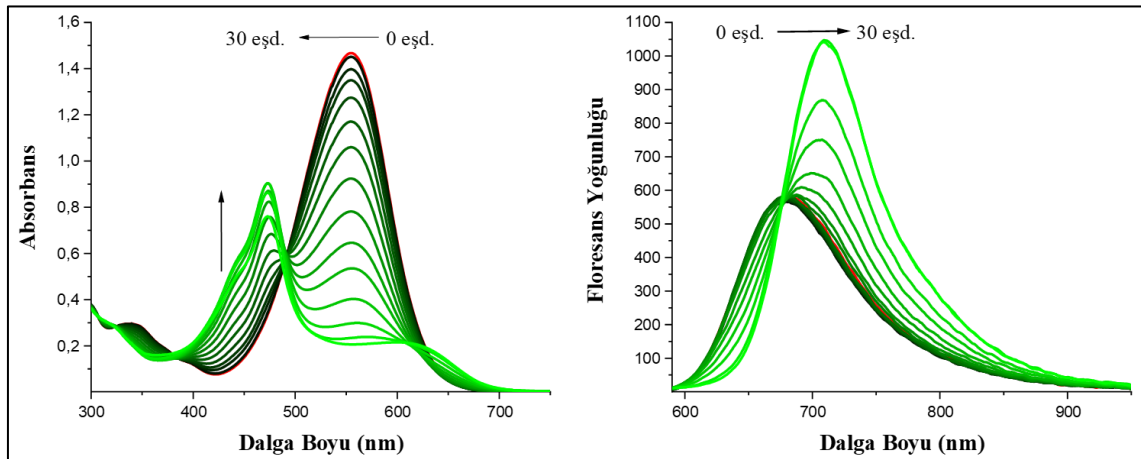


Şekil 7.62. 35 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

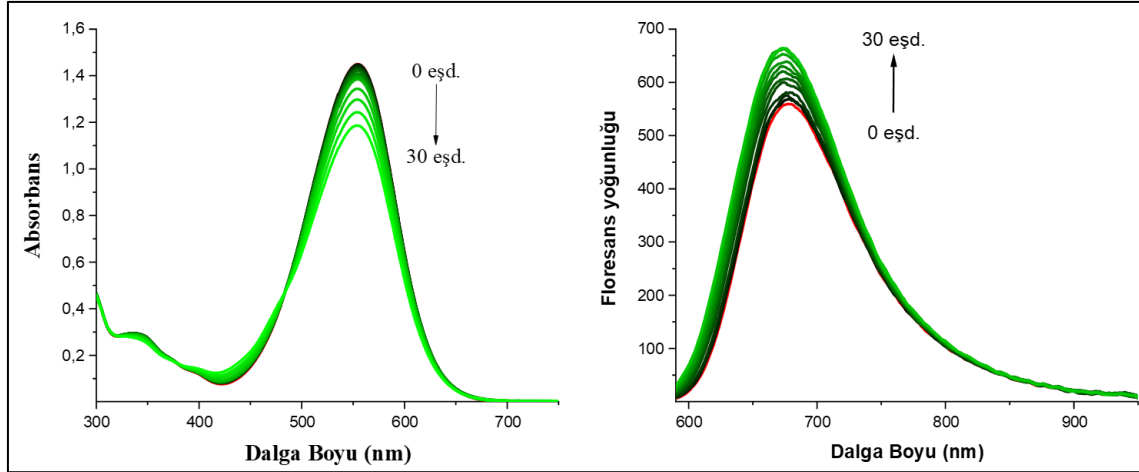


Şekil 7.63. 35 bileşiği DMSO:Çeşme Suyu (7:3, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

35 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) ikili çözücüsü içerisinde siyanür ve hidroksit anyonuyla etkileşimi sırasıyla Şekil 7.62 ve Şekil 7.63'teki gibidir. Siyanür anyonuyla etkileşimi sonucu absorbans maksimum değeri azalarak hipsokromik kaymış ve 478 nm'de yeni bir görülmüştür. hidroksit anyonunda bir miktarda absorbans maksimumunda düşüş gözlenmiştir. Bileşiğin floresans spektrumu siyanür anyonu varlığında floresans yoğunluğunda azalma gözlenmiştir. Hidroksit anyonu eklendiğinde bileşiğin emisyonunda çok az artış görülmüştür.

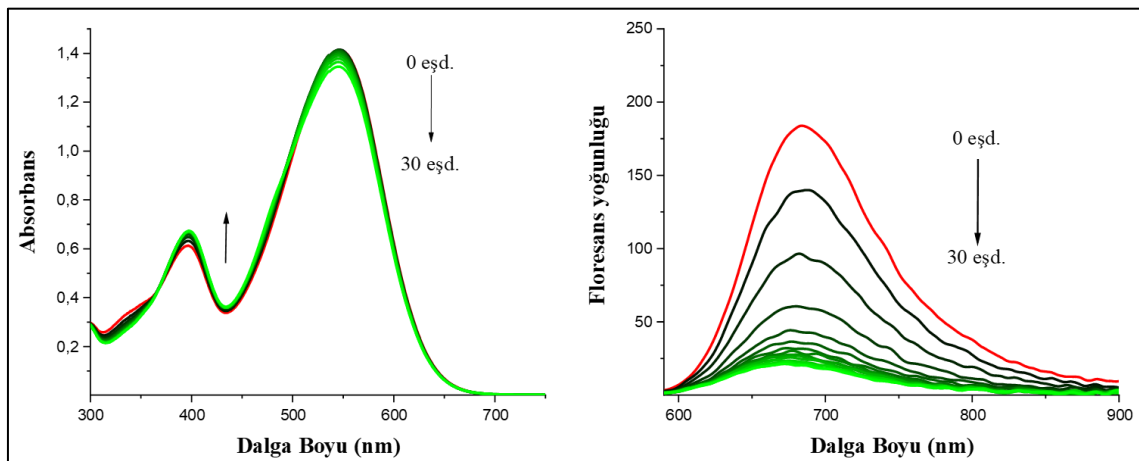


Şekil 7.64. 36 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (8:2, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

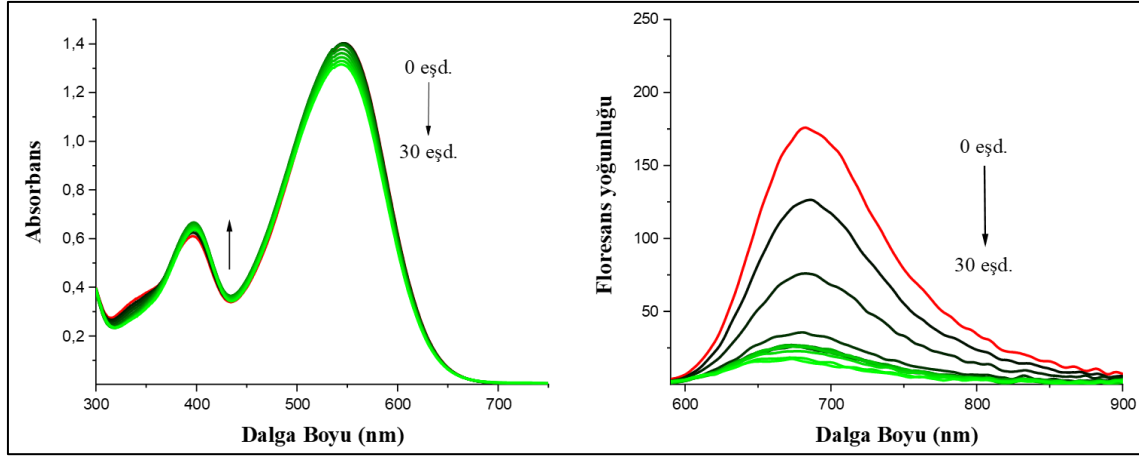


Şekil 7.65. 36 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (8:2, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

36 bileşiği DMSO:Su (8:2, v/v) ikili çözücüsü içerisinde siyanür ve hidroksit anyonuyla etkileşimi sırasıyla Şekil 7.64 ve Şekil 7.65'teki gibidir. Siyanür anyonuyla etkileşimi sonucu absorbans maksimum değeri azalarak hipsokromik kaymış ve 472 nm'de yeni bir pik görülmüştür. Hidroksit anyonunda az miktarda absorbansda düşme gözlenmiştir. Bileşiğin floresans spektrumu siyanür anyonu konsantrasyonunun artmasıyla floresans maksimumu 676 nm'den 711 nm'ye büyük bir batokromik kayma olmuş ve floresans şiddetinde artış gözlenmiştir. Hidroksit anyonu eklendiğinde bileşiğin emisyonunda çok az artış görülmüştür.

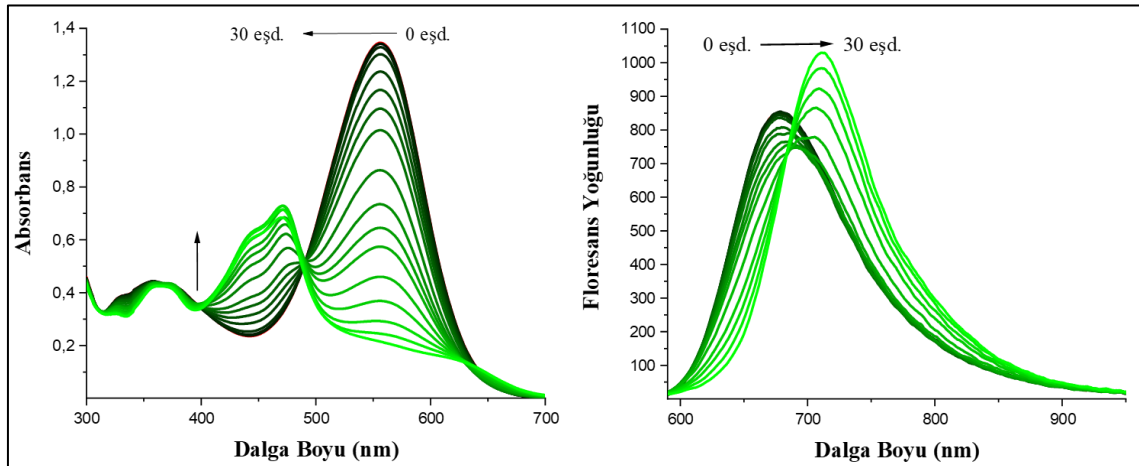


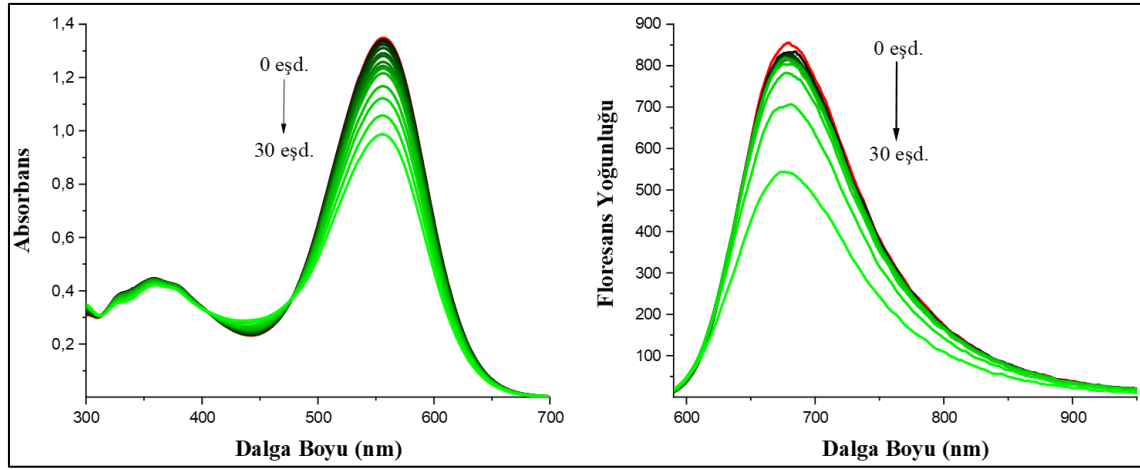
Şekil 7.66. 37 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (1:1, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Şekil 7.67. 37 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (1:1, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

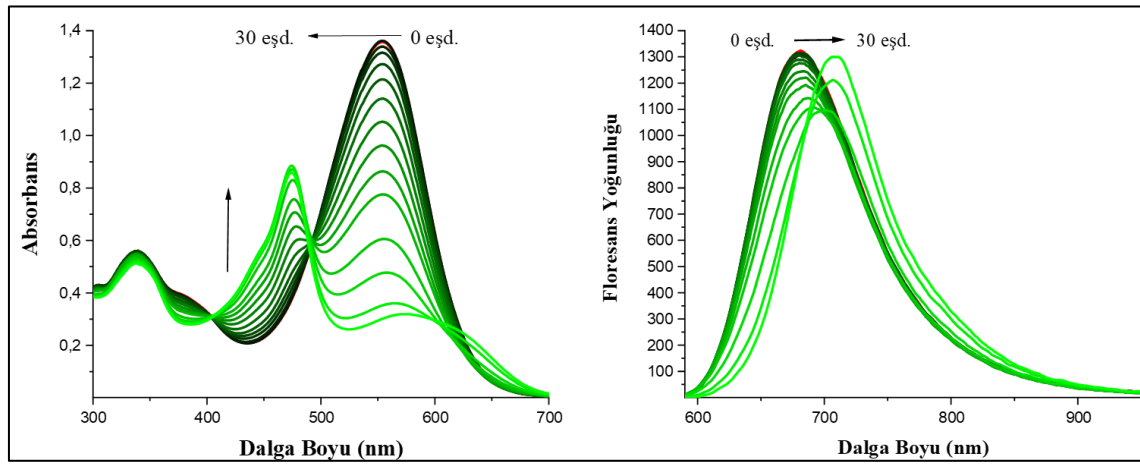
37 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (1:1, v/v) ikili çözücüsü içerisinde siyanür ve hidroksit anyonuyla etkileşimi sırasıyla Şekil 7.66 ve Şekil 7.67'deki gibidir. Bileşiğin siyanür veya hidroksit anyonuyla titrasyonu sonucunda DMSO:Su ikili çözücüsündeki spektrumlardan farklıdır. Her iki grafikte de bileşiğin absorbans maksimum değeri bir miktar hipsokromik kaymış ve absorpsiyonu bir miktar düşmüştür. Florimetrik olarak bileşik, siyanür ve hidroksit anyonlarıyla etkileşimi 5-10 nm hipsokromik kaymış ve floresansında azalma gözlemlenmiştir.



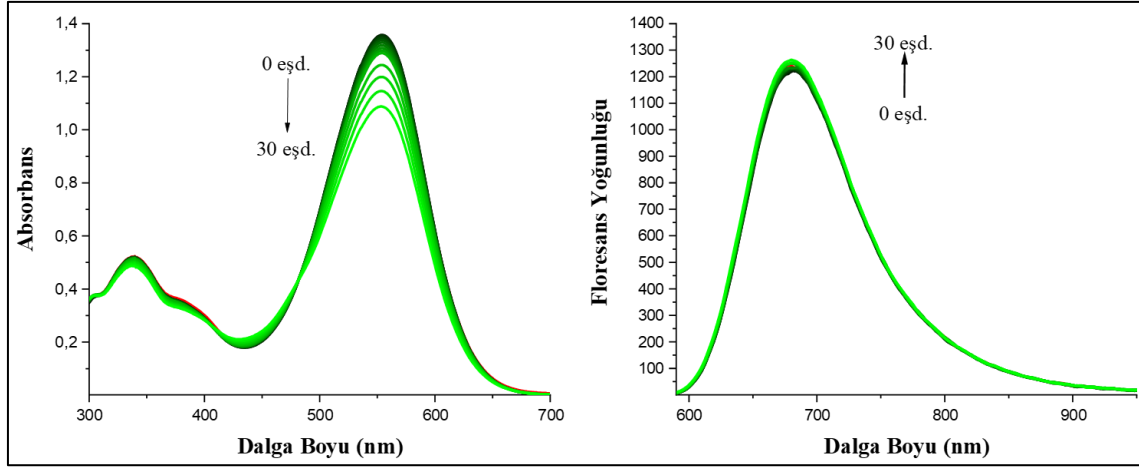


Şekil 7.69. 38 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

38 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) ikili çözücüsü içerisinde siyanür ve hidroksit anyonuyla etkileşimi sırasıyla Şekil 7.68 ve Şekil 7.69'daki gibidir. Bileşiğin siyanür anyonuyla titrasyonu sonucu absorbans maksimum değeri azalarak hipsokromik kaymış ve 470 nm'de yeni bir pik görülmüştür. hidroksit anyonunda absorbansda düşüş gözlenmiştir. Bileşiğin floresans spektrumu siyanür anyonuyla titrasyonu sonucu büyük bir batokromik kayma olmuş ve floresans şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Hidroksit anyonuyla titrasyonu sonucu spektrumda azalma görülmüştür.



Şekil 7.70. 39 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



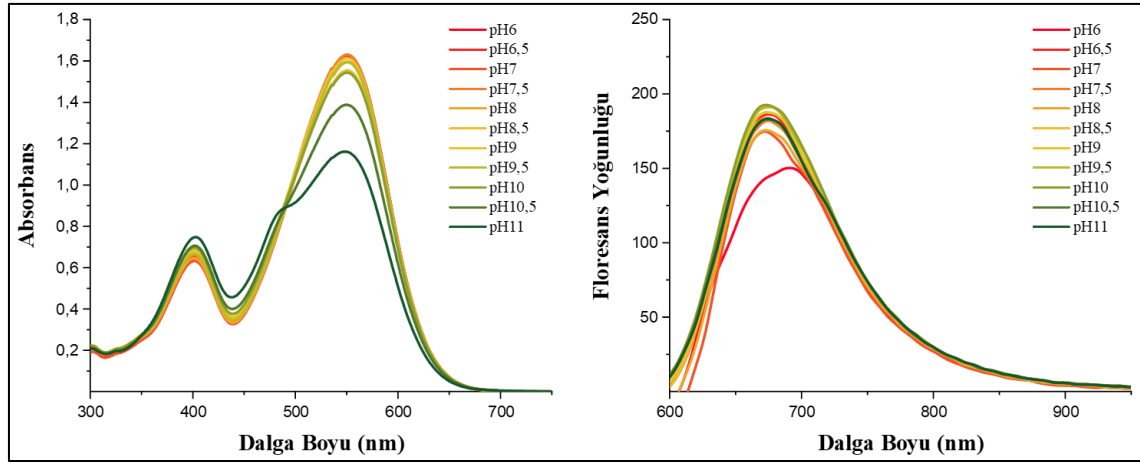
Şekil 7.71. 39 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) içerisinde TBAOH ile titrasyonu sonucu absorbans (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

39 bileşiği DMSO:Çeşme suyu (7:3, v/v) ikili çözücüsü içerisinde siyanür ve hidroksit anyonuyla etkileşimi sırasıyla Şekil 7.70 ve Şekil 7.71'deki gibidir. Siyanür anyonuyla etkileşimi sonucu absorbans maksimum değeri azalarak hipsokromik kaymış ve 470 nm'de yeni bir görülmüştür. hidroksit anyonuyla titrasyonu sonucu absorbansda düşüş gözlenmiştir. Bileşiğin floresans spektrumu siyanür anyonuyla etkileşimi sonucu azalarak batokromik kaymıştır. Hidroksit anyonu eklendiğinde bileşiğin emisyonunda çok az artış görülmüştür.

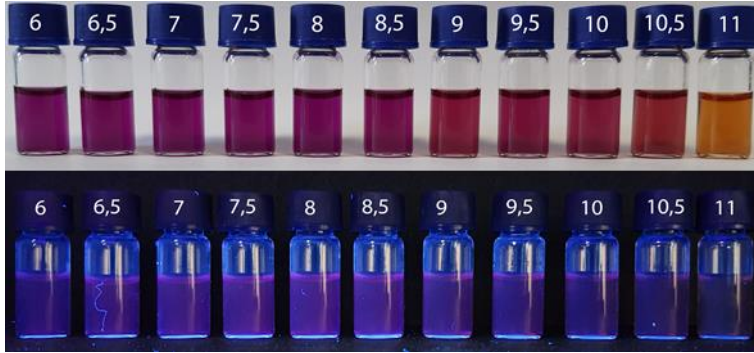
7.10. Bileşiklerin DMSO:Britton Robinson İkili Çözücüsü İçerisinde pH Duyarlılık Çalışmaları

pH etkileşim çalışmasında pH değerini belirleyebilmek için Britton Robinson tamponu kullanılmıştır. Absorbans çalışmasında her bir bileşik için konsantrasyon farklı şekilde uygulanırken, floresans çalışmasında ise 40 μM 'lar olarak ayarlanmıştır.

Britton Robinson tamponu hazırlanırken 0,638 gram H_3BO_3 , 0,487 mL H_3PO_4 , 0,566 mL CH_3COOH alınarak 500 mL saf su içerisinde çözünür. pH ayarlaması 0,2M NaOH ile pH kontrolüyle yapılmıştır.

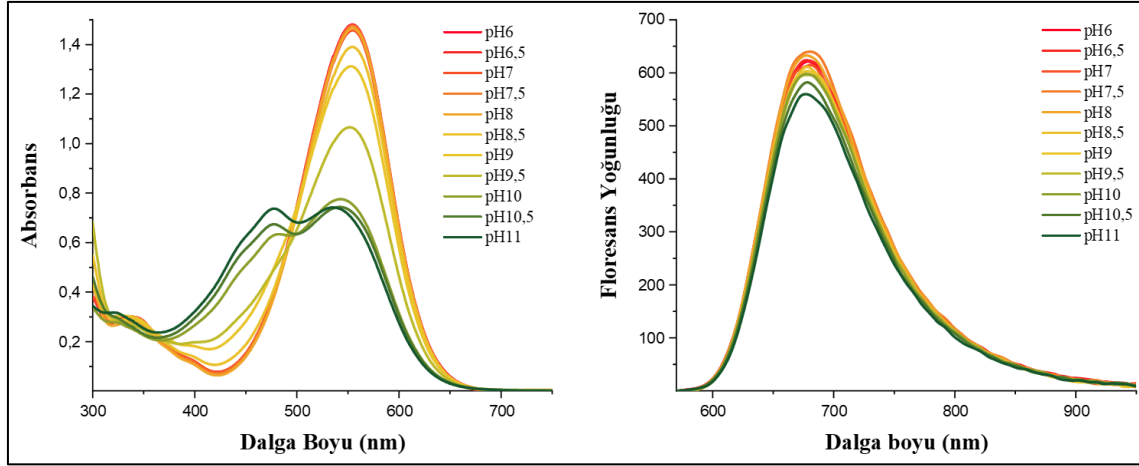


Şekil 7.72. 35 bileşiğinin DMSO:Britton Robinson (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki absorbans (25 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları

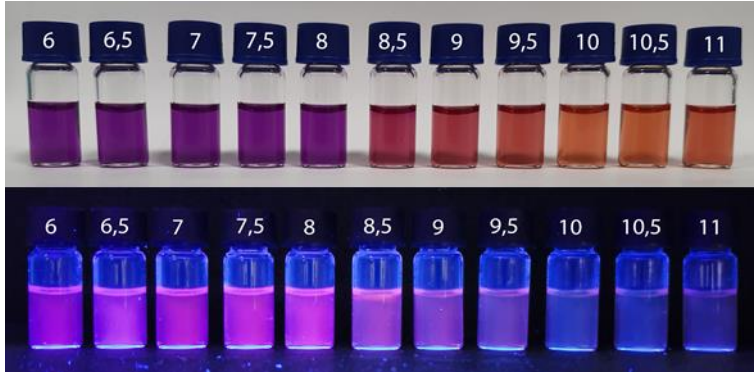


Resim 7.44. 35 bileşiği DMSO:Britton Robinson tamponu (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki gün ışığındaki (üst) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (alt) fotoğrafları. pH soldan sağa doğru artmaktadır

35 bileşiği daha önce belirlenmiş olan 7:3 (v/v) DMSO:Britton Robinson tamponunda oranı sabit tutulup farklı pH oranlarında absorbans ve floresans etkileşimleri Şekil 7.72’de görüldüğü gibidir. Absorbasyon maksimumu değeri pH değeri arttıkça bileşiğin absorpsiyonu azalmaktadır ve pH 11’de 470 nm civarında yeni bir pik vererek hipsokromik kaymıştır. Floresans sopekturumu ise pH 6’dan sonra bir miktar yükselmiş ve sabit kalmıştır. Resim 7.44’te kolorimetrik olarak gün ışığı altında farklılık görürken, floresansda ise UV ışığı altında gözle görülebilir bir fark gözlenmemiştir.

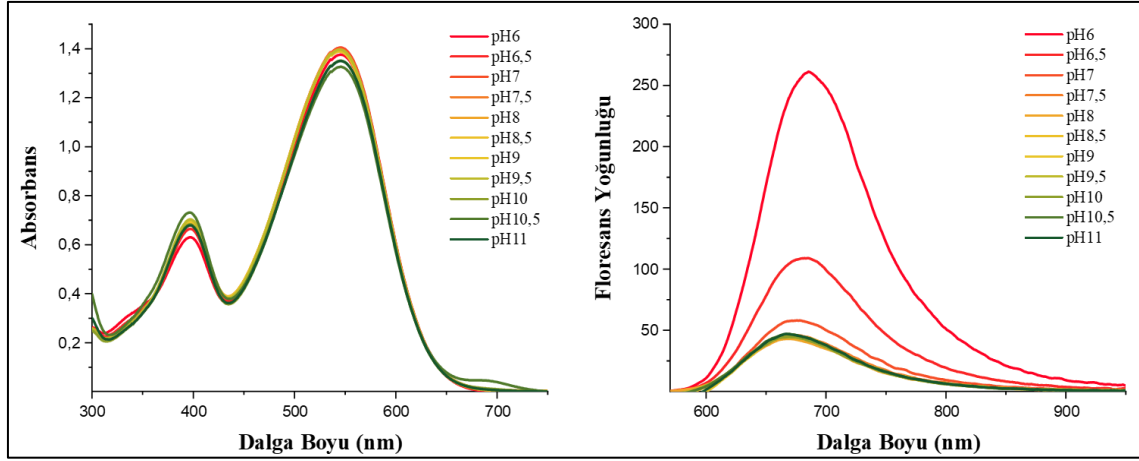


Şekil 7.73. 36 bileşiğinin DMSO:Britton Robinson (8:2, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki absorbans (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları

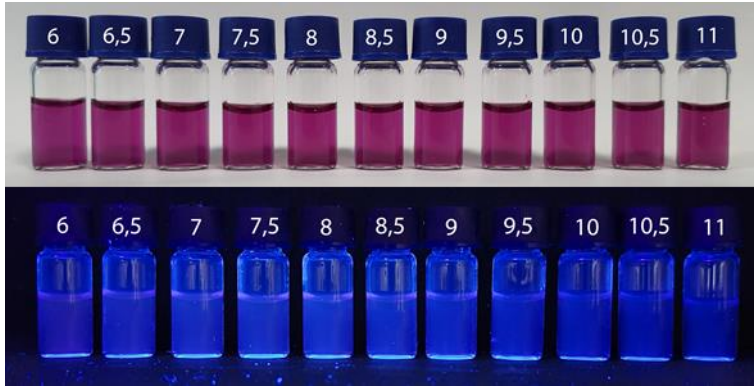


Resim 7.45. 36 bileşiği DMSO:Britton Robinson tamponu (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki gün ışığındaki (üst) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex}=365$ nm) (alt) fotoğrafları. pH soldan sağa doğru artmaktadır

36 bileşiği daha önce belirlenmiş olan 8:2 (v/v) DMSO:Britton Robinson tamponunda oranı sabit tutulup farklı pH oranlarında absorbans ve floresans etkileşimleri Şekil 7.73'te görüldüğü gibidir. Absorbsiyon maksimumu değeri pH arttıkça bileşiğin absorpsiyonu azalmaktadır ve pH 10'dan itibaren 470 nm civarında yeni bir pik vererek hipsokromik kaymıştır. Floresans spektrumu pH'ın artması ile bir miktar azalma olmuştur. Resim 7.45'te kolorimetrik olarak gün ışığı altında belirgin bir farklılık görülürken, floresansda ise UV ışığı altında pH arttıkça floresans floresansı sönümlenmiştir.

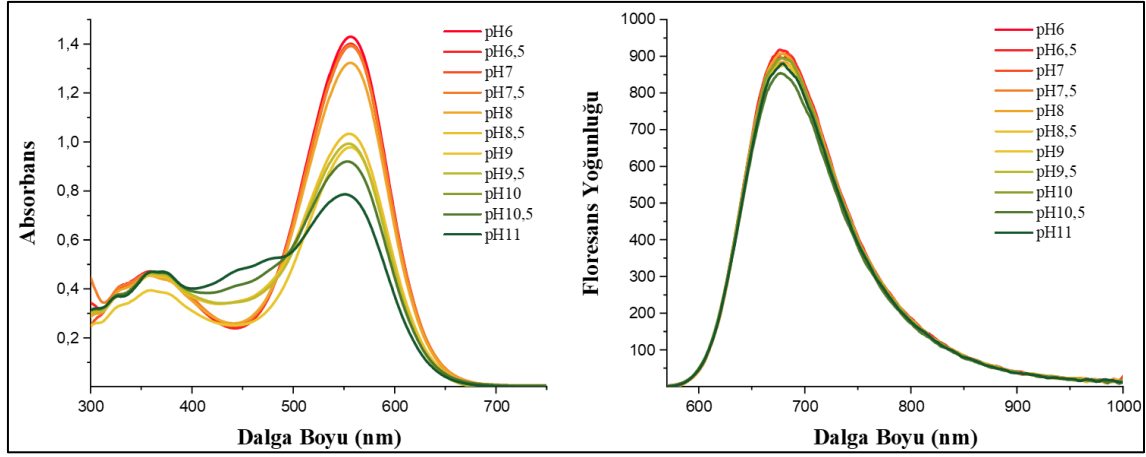


Şekil 7.74. 37 bileşiğinin DMSO:Britton Robinson (1:1, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki absorbans (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları

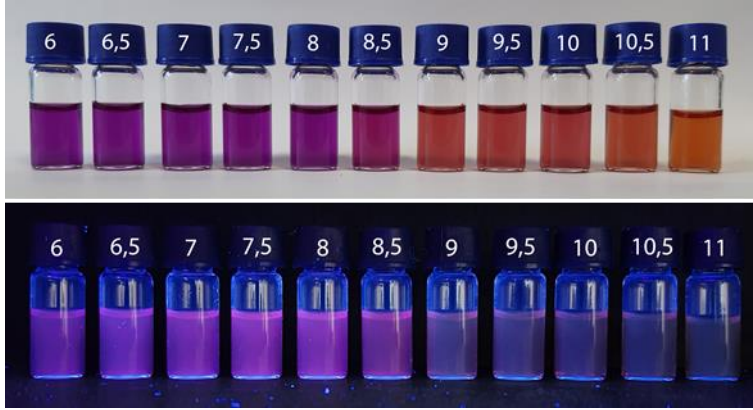


Resim 7.46. 37 bileşiği DMSO:Britton Robinson tamponu (1:1, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki gün ışığındaki (üst) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (alt) fotoğrafları. pH soldan sağa doğru artmaktadır

37 bileşiği önce belirlenmiş olan 1:1 (v/v) DMSO:Britton Robinson tamponunda oranı sabit tutulup farklı pH oranlarında absorbans ve floresans etkileşimleri Şekil 7.74'e görüldüğü gibidir. Bileşiğin absorbans maksimumunda herhangi bir değişiklik olmamıştır. Fakat absorpsiyon spektrumu tamamen farklılık göstererek bölüm 7.2'de verilen Şekil 7.8'e bakıldığında 37 bileşiği F^- , AcO^- , $H_2PO_4^-$ etkileşimi sonucu oluşan spektrumlarla aynı absorpsiyon maksimum değerine sahip spektruma sahiptir. Bu nedenle 37 bileşiği 1:1 oranındaki ikili çözücü içerisinde deprotonasyon yapıldığı görülmekte. Floresans spektrumu ortamın pH ertisiyle doğru orantılı olarak sönümlenmektedir. Resim 7.46'da kolorimetrik ve florimetrik olarak gözle görülen bir farklılık görülmemektedir.

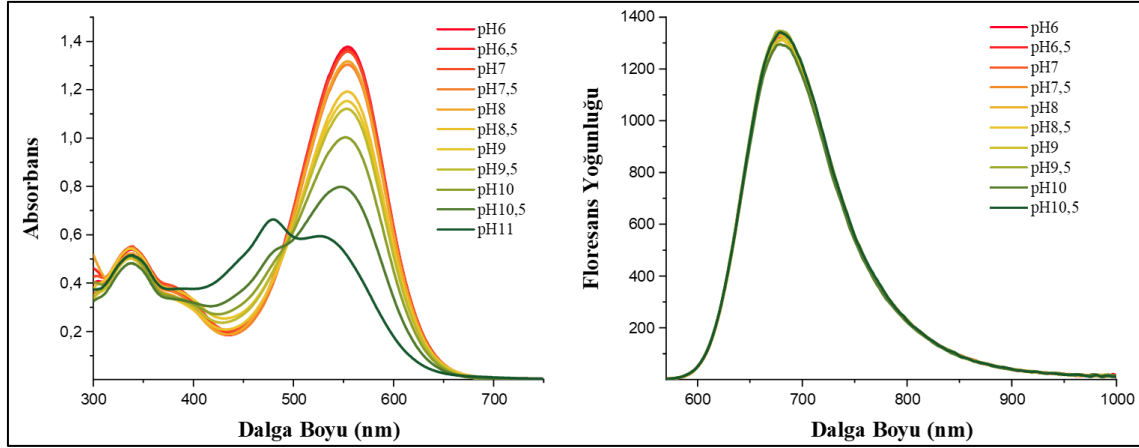


Şekil 7.75. 38 bileşiğinin DMSO:Britton Robinson (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki absorbans (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları



Resim 7.47. 37 bileşiği DMSO:Britton Robinson tamponu (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki gün ışığındaki (üst) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex.}=365$ nm) (alt) fotoğrafları. pH soldan sağa doğru artmaktadır

38 bileşiği daha önce belirlenmiş olan 7:3 (v/v) DMSO:Britton Robinson tamponunda oranı sabit tutulup farklı pH oranlarında absorbans ve floresans etkileşimleri Şekil 7.74'te görüldüğü gibidir. Absorbasyon maksimumu değeri pH arttıkça bileşiğin absorpsiyonu azalmaktadır. pH 8,5'den itibaren 442 ve 475 nm civarında yeni iki pik vererek hipsokromik kaymıştır. Floresans spektrumu pH'ın artması ile bir miktar azalma olmuştur. Resim 7.47'de kolorimetrik olarak gün ışığı altında keskin bir farklılık görünürken, Florimetrik olarak UV ışığı altında pH arttıkça floresans sönümlenmiştir.



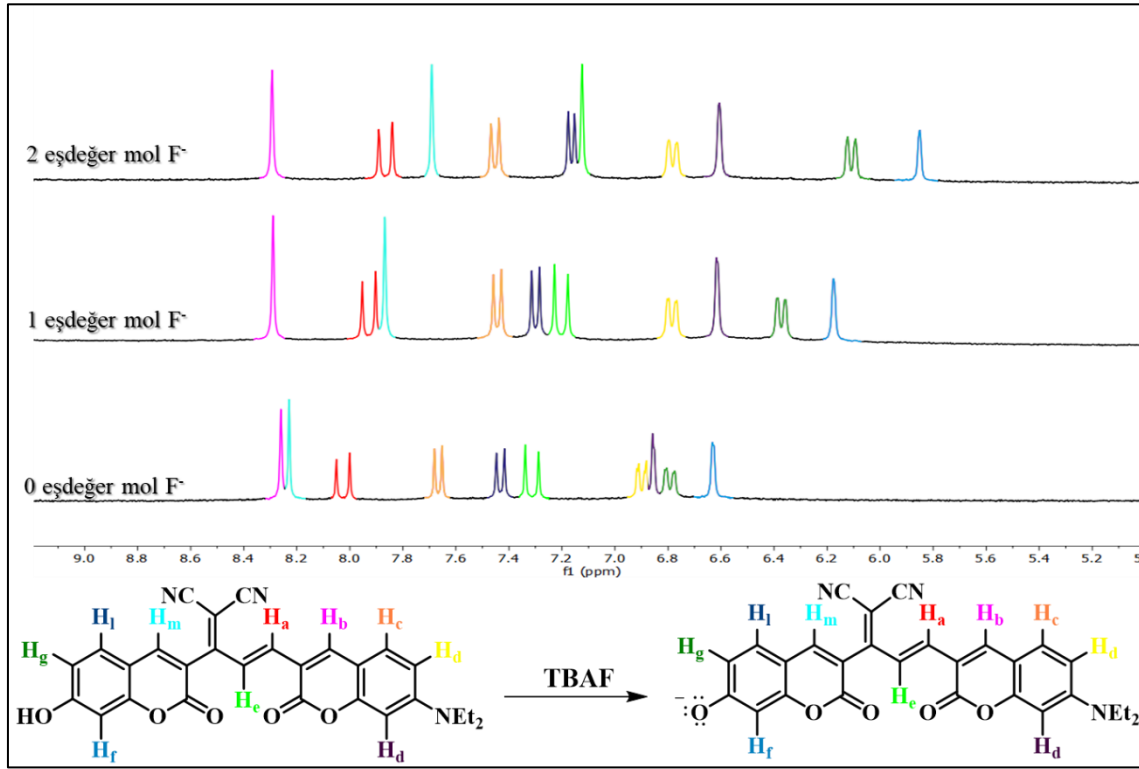
Şekil 7.76. 39 bileşiğinin DMSO:Britton Robinson (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki absorbans (30 μ M) (sol) ve emisyon (40 μ M) (sağ) spektrumları



Resim 7.48. 39 bileşiği DMSO:Britton Robinson tamponu (7:3, v/v) içerisindeki farklı pH değerlerindeki gün ışığındaki (üst) ve UV lambası altındaki ($\lambda_{ex}=365$ nm) (alt) fotoğrafları. pH soldan sağa doğru artmaktadır

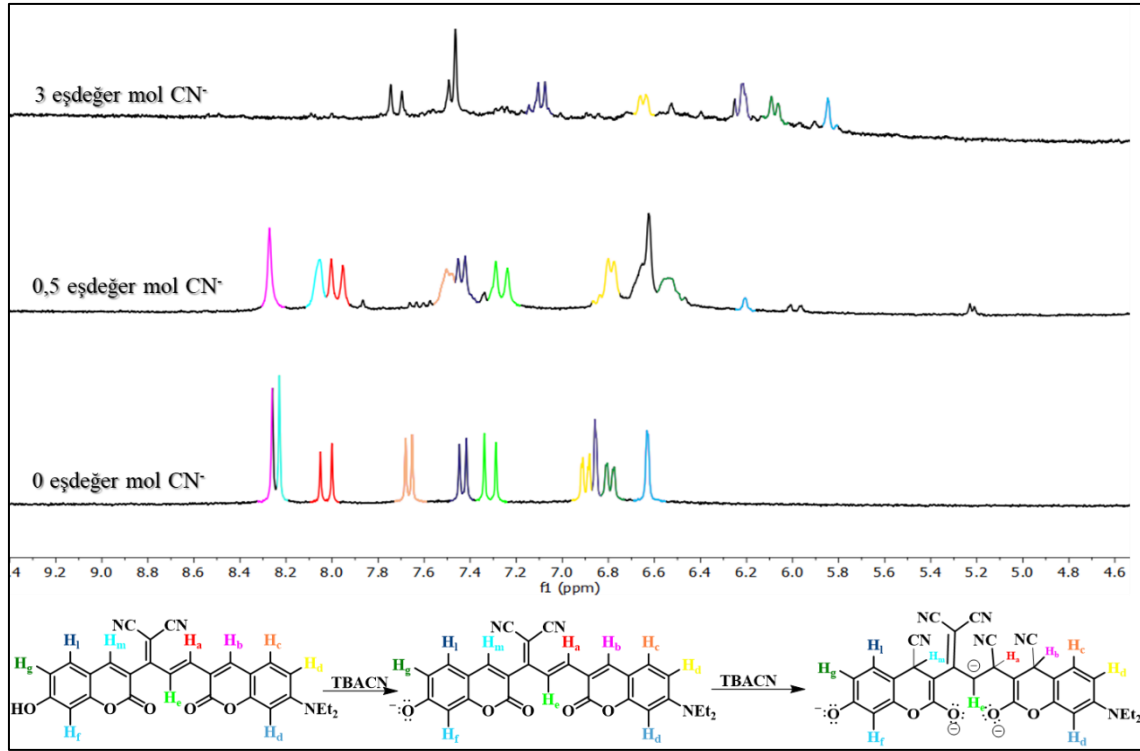
39 bileşiği daha önce belirlenmiş olan 7:3 (v/v) DMSO:Britton Robinson tamponunda oranı sabit tutulup farklı pH oranlarında absorbans ve floresans etkileşimleri Şekil 7.76’da görüldüğü gibidir. Absorbasyon maksimumu değeri pH arttıkça bileşiğin absorpsiyonu azalmaktadır. pH 10,5’den itibaren 479 nm civarında yeni bir pik vererek hipsokromik kaymıştır. Floresans spektrumunu pH’ın artması ile sabit kalmıştır. Resim 7.48’de kolorimetrik olarak gün ışığı altında keskin bir farklılık görünürken, Florimetrik olarak UV ışığı altında pH arttıkça floresans azalmıştır.

7.11. ^1H NMR Titrasyonu



Şekil 7.77. 37 bileşiğine TBAF tuzunun eklenmesiyle elde edilen ^1H NMR titrasyonu

Sentezlenen bileşikler anyonlara karşı davranışları incelenmiştir. Bileşik 37 diğer bileşiklerden farklı olarak florür, asetat, dihidrojen fosfat anyonları ile etkileştiği görülmüştür. Mekanizmanın belirlenmesi için florür anyonundan 1 eşdeğer mol ve 2 eşdeğer mol eklenmiştir. Anyonun eklenmesi sonucu bileşiğin hidroksil grubunda deprotonasyon gerçekleşmiştir. Deprotonasyon sonucunda oluşan negatif yük kumarin halkasına π -konjuge sistemiyle elektron vererek kumarin üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırmıştır. Bu nedenle etkileşim sonucunda H_b hidrojeni hariç kumarin halkasındaki diğer hidrojenlerin yüksek alana kaydıği görülmüştür. Şekil 7.28-Şekil 7.30'daki tersinirlik çalışması ^1H NMR titrasyonunu desteklemektedir.



Şekil 7.78. 37 bileşiğine TBACN tuzunun eklenmesiyle elde edilen ^1H NMR titrasyonu

Bileşik 37 Şekil 7.77’de görüldüğü gibi florür, asetat, dihidrojen fosfat anyonları ile etkileşim mekanizması deprotonasyon üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir. Fakat siyanür ve hidroksit anyonları ile farklı bir türden etkileşime sahip olduğunu bölüm 7.2-7.3’de gözlemlenmiştir. Etkileşim mekanizmasını anlamak için siyanür anyonundan 0.5 eşdeğer mol ve 3 eşdeğer mol eklenmiştir. Bileşik 37’ye 0.5 eşdeğer mol siyanür anyonu ile etkileşimi sonucu Şekil 7.77’de olduğu gibi yüksek alanda yeni pikler gözlenmektedir. Fakat 3 eşdeğer mol siyanür anyonu eklenmesi sonucunda siyanürün Michael katılması üzerinden vinil grubuna katılması sonucunda H_a ve H_e protonlarının yüksek alana kaydığı görülmüştür.

7.12. Doğrusal olmayan optik (NLO) Özellikleri

Boyaların ikinci mertebeden doğrusal olmayan optik (NLO) tepkileri, elektrik alan kaynaklı ikinci harmonik (EFISH) üretim yöntemi ile ölçülmüştür. Bileşikler CHCl_3 içerisinde B3LYP / 6-31G+(d,p) seviyesinde toplam moleküler dipol moment (μ t), hiperpolarizebilite (α t), birinci derece hiperpolarizabilite (β t) ve bunların bileşenleri hesaplanmıştır. Polarizebilite ve hiperpolarizebilite moleküllerin teknolojik uygulamalarını belirleyen

fiziksel büyüklüklerdendir. Doğrusal olmayan optik (NLO) özellikler moleküllerin optoelektronik teknolojisinde kullanım potansiyellerini belirler.

37 bileşiği CHCl_3 içerisinde yeterli miktarda çözünmediği için deneysel sonuç elde edilemedi, dolayısıyla NLO için hesaplamaları yapılmadı. Deneysel olarak bileşik 35, 36, 39 için elde edilen sonuçlar sırasıyla $\mu\beta = 2550 \times 10^{-48}$ esu, 2600×10^{-48} esu, 1200×10^{-48} esu ve 38 2500×10^{-48} esu'dur. NLO çalışmaları için genellikle referans olarak Disperse Red 1 kullanılır ve çalışılan bileşiklerin NLO yanıtının, $\mu\beta = 450 \times 10^{-48}$ esu değerine sahip olan olan Disperse Red 1'den yüksek çıktığı görülmektedir.

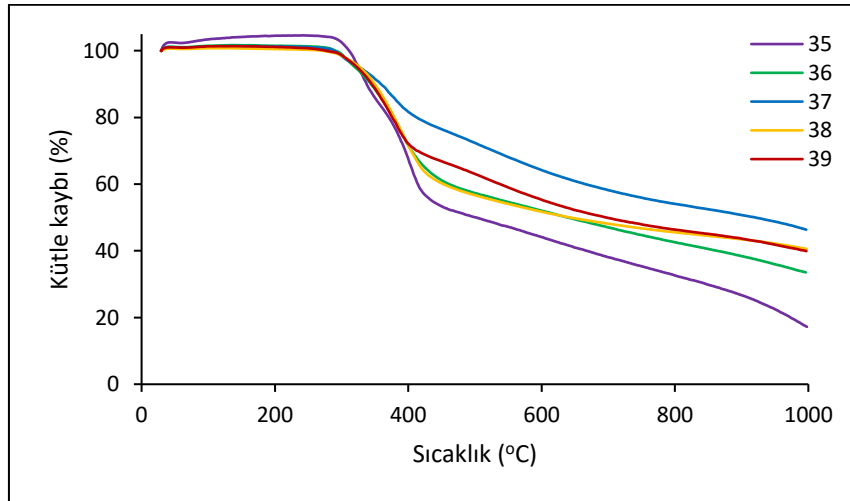
Çizelge 7.6. Bileşik 35, 36, 38, 39'un EFISH değerleri

Bileşik	$\mu\beta (\times 10^{-48})$ (esu)
35	2550
36	2600
38	2500
39	1200

EFISH ölçümleri: 1907 nm'de $\mu\beta$ (2 w) CHCl_3 içerisinde. Derişim aralığı: 1 mM–10 mM. $\mu\beta \pm 10\%$

8. BİLEŞİKLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıklarının ölçülebilmesi için termogravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. TGA yönteminde bileşikler sıcaklık artışı sonrasında meydana gelen termal ve gravimetrik değişimler belirlenebilmektedir. Özellikle optik boyar maddelerin kullanılma potansiyeli ve kullanılacakları sistemlere göre belirli sıcaklıklara kadar kararlı olmaları gerekmektedir [55-57]. Şekil 8.1.'de görüldüğü gibi, kütsel olarak azot atmosferinde 1000 °C sıcaklığa çıkana kadar bütün bileşikler tam bir bozunma göstermemişlerdir. 0-150 °C sıcaklıklar arasında hiç kütle kaybı olmaması bileşiklerin yapılarında su veya organik çözücülerin olmadığını göstermektedir. Bileşikler yaklaşık 300 °C'ye kadar bozunma göstermeden kararlı kalabilmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre 35, 36, 38 ve 39 bileşikleri birden fazla bozulmaya sahip bileşiklerdir. Fakat 37 ilk bozulma noktasından sonra düzensiz bir şekilde kütsel bozulmaya uğramıştır. Bunun sebebi kumarin halkasına süstitüe olmuş hidroksit grubu olabilir. Grafikte görüldüğü gibi TGA değerleri bileşikler orta-yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılık göstermiştir. Bu sonuç bileşiklerin optik boyar madde olarak kullanılabilme potansiyellerini desteklemektedir [55-57].



Şekil 8.1. Tez kapsamındaki bileşiklerin TGA analizi

Çizelge 8.1. Bileşik 35-39'a termal bozunma sıcaklıkları

Bileşikler	T _d (°C)
35	324
36	314
37	311
38	310
39	331

9. SONUÇLAR

Tez kapsamında, kumarin içeren donör- π -akseptör-donör (D- π -A-D) sistemine sahip bileşikler sentezlenmiş ve yapıları FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve HRMS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin termal kararlılıkları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ölçümleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, tez kapsamında sentezlenen boyar maddelerin anyonlarla etkileşimleri, fotofiziksel özellikleri ve doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. ^1H NMR sonucuna göre sentezlenen bileşikler trans (*E*) formda kararlıdır.

Bileşikler UV-GB’de farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde 520-560 nm arasında maksimum absorpsiyon dalga boylarına sahiptirler. Bileşik 37 CH_2Cl_2 , CHCl_3 içerisinde ve bileşik 39 THF çözücüsü içerisinde tam bir çözünme sağlayamadığından bileşik 37 ve 39’un bu çözücüler içerisinde fotofiziksel özelliklerine bakılamamıştır. Sentezlenen bütün bileşikler Rodamin B tarafından yayılan emisyon ile karşılaştırıldığında bileşiklerin Rodamin B’den daha az kuantum verimlerine sahip oldukları gözlemlenmektedir.

Sentezlenen 35, 36, 38 ve 39 kodlu bileşikler DMSO çözücüsü içerisinde siyanür ve hidroksit anyonlarını seçici olarak belirleyebilirken, bileşik 37 bu iki anyon ve florür, asetat ve dihidrojenfosfat anyonlarını belirleyebilme kabiliyetine sahiptir. Bileşiklere 30 eşdeğer mol siyanür ve hidroksit anyonu eklendiğinde ilk absorpsiyon bandı kaybolup mavi bölgede yeni bir bandın oluştuğu gözlenmiştir. Fakat florür, asetat ve dihidrojenfosfat anyonları 30 eşdeğer mol eklendiğinde bileşiklerin temel absorbanslarında az bir azalma ve 20 nm civarında maviye kayma gözlemlenmiştir. Floresans şiddetleri ise anyonların eklenmesi sonucu sönümlenmektedir. Fakat bileşik 35’in 664 nm’deki floresans şiddeti siyanür anyonu eklenmesi sonucu azalarak çok az bir batokromik kayma göstermiştir.

Anyonların etkileşim ve geri dönüşüm mekanizmasını spektroskopik olarak incelemek için DMSO içerisindeki çözeltilerine 30 eşdeğer mol anyon ekledikten sonra eşdeğer mol TFA eklenmiştir. Bileşik 37’nin florür, asetat ve dihidrojenfosfat anyonlarıyla etkileşimi sonrası eşdeğer mol TFA eklenmesi sonucu bileşiklerin hem absorpsiyon hemde floresans spektrumlarında tersinir durum gözlenmiştir. Fakat siyanür ve hidroksit anyonunda ise spektrumlarda geri dönüş sağlanmamıştır. Bu sonuç, siyanür ve hidroksit anyonlarının

bileşiklerle deprotonasyon mekanizması değilde katılma mekanizması üzerinden etkileşime girdiklerini göstermiştir.

Sulu ortamda anyon çalışması için her bir bileşik için uygun DMSO:Su oranı bulunarak anyonlarla etkileşimleri incelenmiştir. Sulu ortamda, bileşiklerin sadece siyanür anyonuna karşı duyarlı oldukları görülmüştür.

Bileşikler Britton-Robinson tamponu içerisinde pH sensörü olarak kullanılma potansiyelleri de araştırılmıştır. Farklı pH değerlerinde bileşikler absorbanans spektrumlarının azaldığı görülmekte ve UV ışığı altındaki fotoğraflara bakıldığında ise pH 8,5'den itibaren floresan sönümlenmektedir.

Etkileşim mekanizmaları ^1H NMR titrasyon yöntemiyle açıklanmaya çalışılmıştır.

Termal kararlılıklarının belirlenmesi için TGA yapılmıştır. Bileşikler 300 °C sıcaklığa kadar kararlıdır. Bu nedenle sentezlenen boyar bileşiklerin NLO uygulamaları ve çeşitli optoelektronik cihazlarda optik boyar madde olarak kullanılabilme potansiyelleri bulunmaktadır [55-57].

KAYNAKLAR

1. Ravindra, H. J., John Kiran, A., Chandrasekharan, K., Shashikala, H. D., and Dharmaprakash, S. M. (2007). Third order nonlinear optical properties and optical limiting in donor/acceptor substituted 4'-methoxy chalcone derivatives. *Applied Physics B*, 88(1), 105-110.
2. Selivanova, D. G., Shklyaeva, E. V., Shavrina, T. V., and Abashev, G. G. (2014). New thiophene-and phenothiazine-containing chalcones: Synthesis, and electrochemical properties. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 50(8), 1213-1217.
3. Niu, C. G., Guan, A. L., Zeng, G. M., Liu, Y. G., and Li, Z. W. (2006). Fluorescence water sensor based on covalent immobilization of chalcone derivative. *Analytica chimica acta*, 577(2), 264-270.
4. Ghouili, A., Dusek, M., Petricek, V., Ayed, T. B., and Hassen, R. B. (2014). Synthesis, crystal structure and spectral characteristics of highly fluorescent chalcone-based coumarin in solution and in polymer matrix. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(2), 188-193.
5. Singh, A. K., Saxena, G., Prasad, R., and Kumar, A. (2012). Synthesis, characterization and calculated non-linear optical properties of two new chalcones. *Journal of Molecular Structure*, 1017, 26-31.
6. Marwani, H. M., Asiri, A. M., and Khan, S. A. (2013). Spectral, stoichiometric ratio, physicochemical, polarity and photostability studies of newly synthesized chalcone dye in organized media. *Journal of Luminescence*, 136, 296-302.
7. Yu, T., Yang, S., Zhao, Y., Zhang, H., Han, X., Fan, D., Chen, L. (2010). Synthesis, crystal structures and fluorescence properties of 3-(2-pyridyl) coumarin derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 214(1), 92-99.
8. Mazimba, O. (2017). Umbelliferone: Sources, chemistry and bioactivities review. *Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University*, 55(2), 223-232.
9. Geißler, D., Antonenko, Y. N., Schmidt, R., Keller, S., Krylova, O. O., Wiesner, B., Hagen, V. (2005). (Coumarin-4-yl) methyl esters as highly efficient, ultrafast phototriggers for protons and their application to acidifying membrane surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(8), 1195-1198.
10. Xu, L. H., Zhang, Y. Y., Wang, X. L., and Chou, J. Y. (2004). Synthesis of styrylcoumarins from coumarin diazonium salts and studies on their spectra characteristics. *Dyes and pigments*, 62(3), 283-289.
11. Xu, Z., Liu, X., Pan, J., and Spring, D. R. (2012). Coumarin-derived transformable fluorescent sensor for Zn 2^{+} . *Chemical Communications*, 48(39), 4764-4766.
12. Jiao, Y., Zhou, L., He, H., Yin, J., and Duan, C. (2017). A new fluorescent chemosensor for recognition of Hg 2^{+} ions based on a coumarin derivative. *Talanta*, 162, 403-407

13. Junaid, H. M., Batool, M., Harun, F. W., Akhter, M. S., and Shabbir, N. (2022). Naked eye chemosensing of anions by Schiff bases. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 52(3), 463-480.
14. Beer, P. D., and Gale, P. A. (2001). Anion recognition and sensing: The state of the art and future perspectives. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(3), 486-516.
15. Berhanu, A. L., Mohiuddin, I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V., and Kim, K. H. (2019). A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116, 74-91.
16. McDonagh, C., Burke, C. S., and MacCraith, B. D. (2008). Optical chemical sensors. *Chemical Reviews*, 108(2), 400-422.
17. Preininger, C., Klimant, I., Wolfbeis, O. S. (1994). Optical fiber sensor for biological oxygen demand. *Analytical Chemistry*, 66(11), 1841-1846.
18. Wu, D., Sedgwick, A. C., Gunnlaugsson, T., Akkaya, E. U., Yoon, J., and James, T. D. (2017). Fluorescent chemosensors: the past, present and future. *Chemical Society Reviews*, 46(23), 7105-7123.
19. Quang, D. T., and Kim, J. S. (2010). Fluoro-and chromogenic chemodosimeters for heavy metal ion detection in solution and biospecimens. *Chemical Reviews*, 110(10), 6280-6301.
20. Mansha, A., Asad, S. A., Asim, S., Bibi, S., Rehman, S. U., and Shahzad, A. (2022). Review of recent advancements in fluorescent chemosensor for ion detection via coumarin derivatives. *Chemical Papers*, 76, 3303-3349.
21. Czarnik, A. W. (1994). Chemical communication in water using fluorescent chemosensors. *Accounts of Chemical Research*, 27(10), 302-308.
22. Duke, R. M., Veale, E. B., Pfeffer, F. M., Kruger, P. E., and Gunnlaugsson, T. (2010). Colorimetric and fluorescent anion sensors: an overview of recent developments in the use of 1, 8-naphthalimide-based chemosensors. *Chemical Society Reviews*, 39(10), 3936-3953.
23. Gale, P. A., and Caltagirone, C. (2018). Fluorescent and colorimetric sensors for anionic species. *Coordination Chemistry Reviews*, 354, 2-27.
24. Martinez-Manez, R., and Sancenón, F. (2003). Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chemical Reviews*, 103(11), 4419-4476.
25. Santos-Figueroa, L. E., Moragues, M. E., Climent, E., Agostini, A., Martínez-Máñez, R., and Sancenón, F. (2013). Chromogenic and fluorogenic chemosensors and reagents for anions. A comprehensive review of the years 2010–2011. *Chemical Society Reviews*, 42(8), 3489-3613.

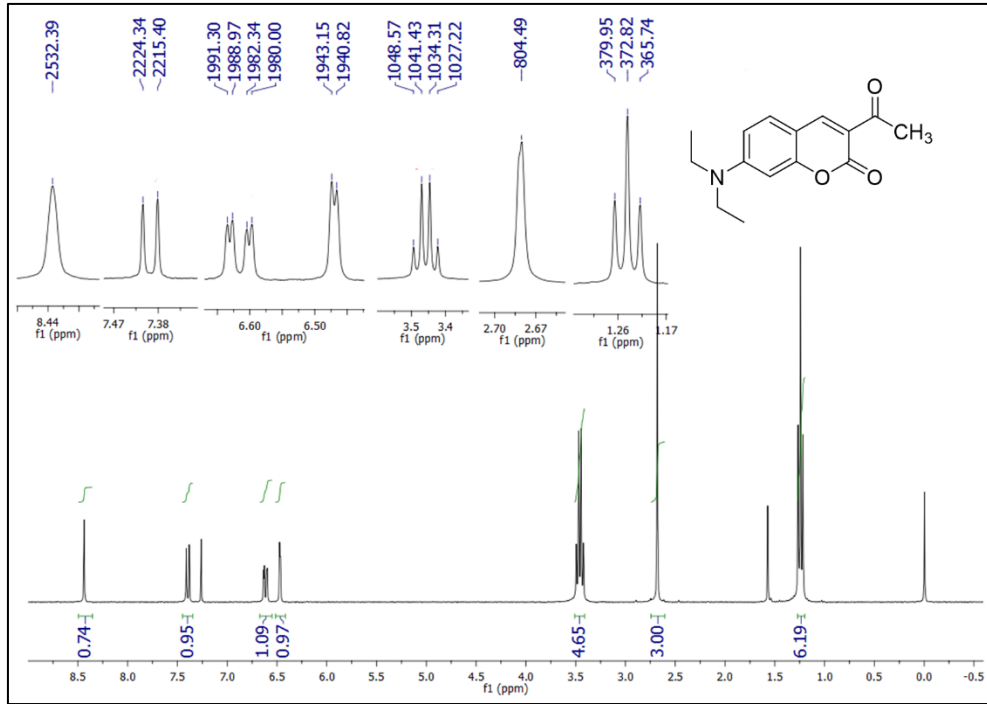
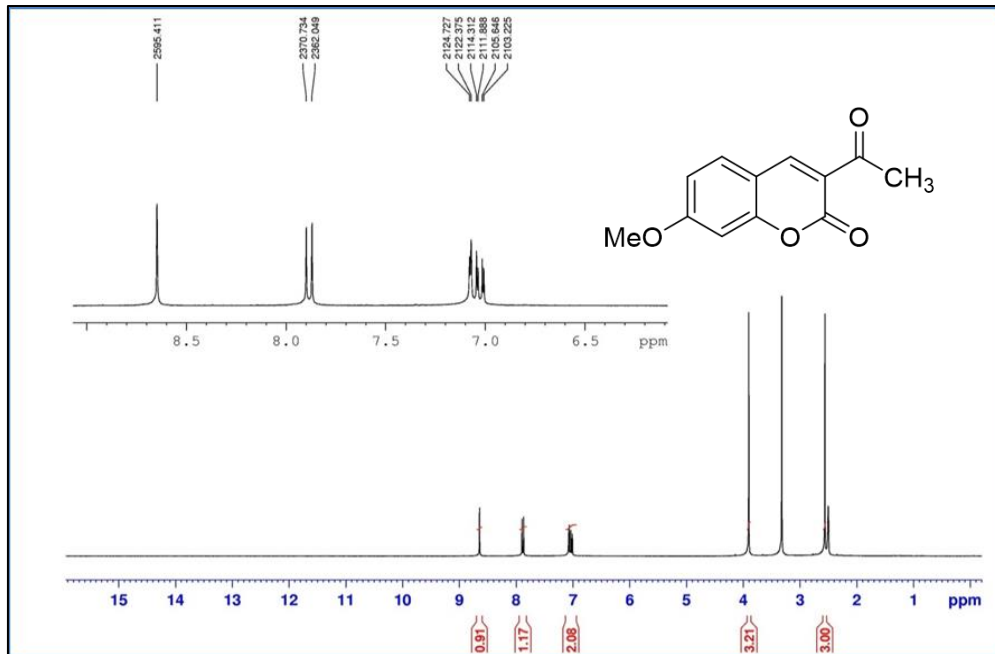
26. Jung, H. S., Verwilt, P., Kim, W. Y., and Kim, J. S. (2016). Fluorescent and colorimetric sensors for the detection of humidity or water content. *Chemical Society Reviews*, 45(5), 1242-1256.
27. Liu, X., Cole, J. M., Waddell, P. G., Lin, T. C., Radia, J., and Zeidler, A. (2011). Molecular origins of optoelectronic properties in coumarin dyes: toward designer solar cell and laser applications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(1), 727-737.
28. Che, S., Shou, Q., Fan, Y., Peng, X., Zhou, C., Fu, H., and She, Y. (2022). Fluorescent Ionic Liquid Membranes Based on Coumarin for the Real-Time and Visual Detection of Gaseous SO₂. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(8), 2784-2792.
29. Seferoğlu, Z. (2017). Recent synthetic methods for the preparation of charged and uncharged styryl-based NLO chromophores: a review. *Organic Preparations and Procedures International*, 49(4), 293-337.
30. Kerr, J. (1875). XL. A new relation between electricity and light: Dielectric media birefringent. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 50(332), 337-348.
31. Dalton, L. R. (1992). Fresh start for photonics. *Nature*, 359(6393), 269-270.
32. Dalton, L. R., Sapochak, L. S., and Yu, L. P. (1993). Recent advances in nonlinear spectroscopy and nonlinear optical materials. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(12), 2871-2883.
33. Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. E., Weinreich, G. (1961). Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4), 118.
34. Cho, M. J., Choi, D. H., Sullivan, P. A., Akelaitis, A. J., and Dalton, L. R. (2008). Recent progress in second-order nonlinear optical polymers and dendrimers. *Progress in Polymer Science*, 33(11), 1013-1058.
35. Asselberghs, I., Zhao, Y., Clays, K., Persoons, A., Comito, A., and Rubin, Y. (2002). Reversible switching of molecular second-order nonlinear optical polarizability through proton-transfer. *Chemical Physics Letters*, 364(3-4), 279-283.
36. Rajeshirke, M., Sreenath, M. C., Chitrambalam, S., Joe, I. H., and Sekar, N. (2018). Enhancement of NLO properties in OBO fluorophores derived from carbazole-coumarin chalcones containing carboxylic acid at the N-alkyl terminal end. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(26), 14313-14325.
37. Schmidt, K., Barlow, S., Leclercq, A., Zojer, E., Jang, S. H., Marder, S. R., and Brédas, J. L. (2007). Efficient acceptor groups for NLO chromophores: competing inductive and resonance contributions in heterocyclic acceptors derived from 2-dicyanomethylidene-3-cyano-4, 5, 5-trimethyl-2, 5-dihydrofuran. *Journal of Materials Chemistry*, 17(28), 2944-2949.

38. Ammar, H., Abid, S., and Fery-Forgues, S. (2008). Synthesis and spectroscopic study of new biscoumarin dyes based on 7-(4-methylcoumarinyl) diesters. *Dyes and Pigments*, 78(1), 1-7.
39. Erande, Y., Kothavale, S., Sreenath, M. C., Chitrabalam, S., Joe, I. H., and Sekar, N. (2018). Triphenylamine derived coumarin chalcones and their red emitting OBO difluoride complexes: Synthesis, photophysical and NLO property study. *Dyes and Pigments*, 148, 474-491.
40. Sun, J., Zheng, M., Jia, J., Wang, W., Cui, Y., and Gao, J. (2019). New Coumarin-benzoxazole derivatives: synthesis, photophysical and NLO properties. *Dyes and Pigments*, 164, 287-295.
41. Ayare, N. N., Sreenath, M. C., Chitrabalam, S., Joe, I. H., and Sekar, N. (2020). NLO characteristics of D- π -A coumarin-thiophene bridged azo dyes by Z-scan and DFT methods. *Molecular Physics*, 118(8), e1662127.
42. Pati, P. B. (2016). Organic chemodosimeter for cyanide: A nucleophilic approach. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 222, 374-390.
43. Padghan, S. D., Wang, L. C., Lin, W. C., Hu, J. W., Liu, W. C., and Chen, K. Y. (2021). Rational design of an ICT-based chemodosimeter with aggregation-induced emission for colorimetric and ratiometric fluorescent detection of cyanide in a wide pH range. *ACS omega*, 6(8), 5287-5296.
44. Al-Saidi, H. M., and Khan, S. (2022). Recent advances in thiourea based colorimetric and fluorescent chemosensors for detection of anions and neutral analytes: A review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1-17.
45. Aksungur, T., Aydiner, B., Seferoğlu, N., Özkütük, M., Arslan, L., Reis, Y., and Seferoğlu, Z. (2017). Coumarin-indole conjugate donor-acceptor system: Synthesis, photophysical properties, anion sensing ability, theoretical and biological activity studies of two coumarin-indole based push-pull dyes. *Journal of Molecular Structure*, 1147, 364-379.
46. Ali, R., Dwivedi, S. K., Mishra, H., and Misra, A. (2020). Imidazole-coumarin containing D-A type fluorescent probe: Synthesis photophysical properties and sensing behavior for F⁻ and CN⁻ anion. *Dyes and Pigments*, 175, 108163.
47. Jiang, X., Liu, Z., Yang, Y., Li, H., Qi, X., Ren, W. X., and Liang, S. (2020). A mitochondria-targeted two-photon fluorescent probe for sensing and imaging pH changes in living cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 224, 117435.
48. Han, J., Yang, S., Wang, B., and Song, X. (2021). Tackling the selectivity dilemma of benzopyrylium-coumarin dyes in fluorescence sensing of HClO and SO₂. *Analytical Chemistry*, 93(12), 5194-5200.

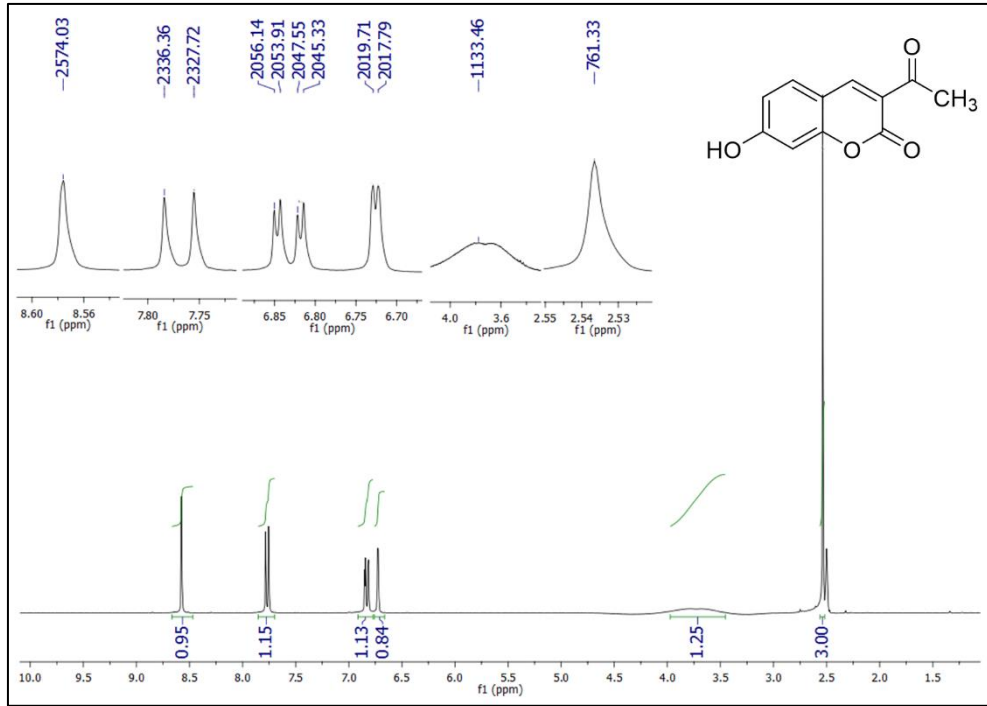
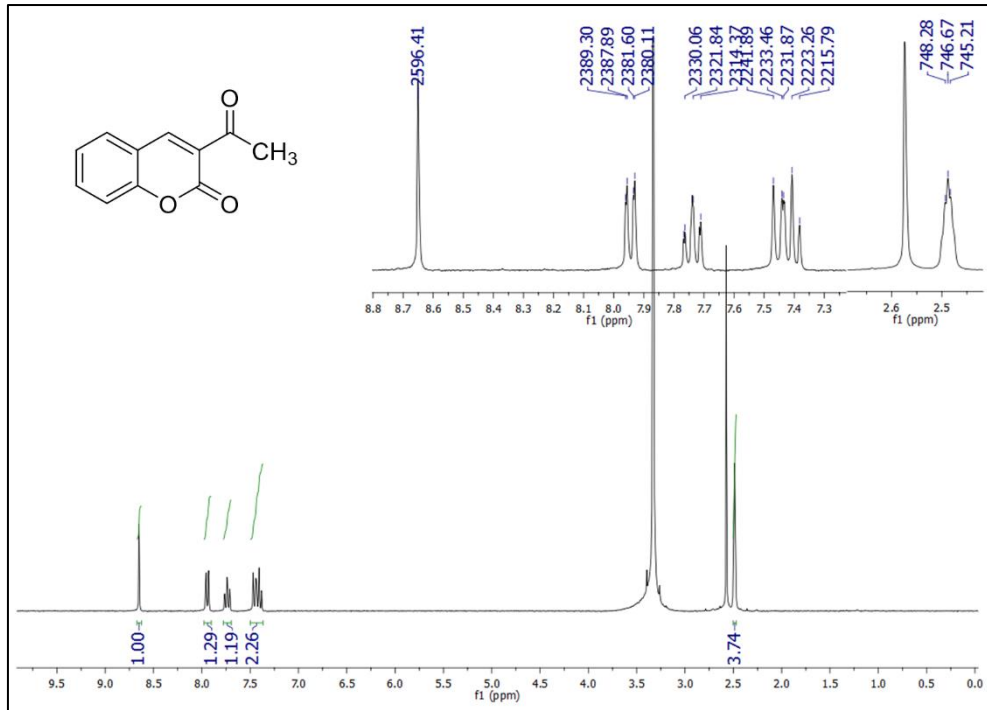
49. Yahaya, I., Seferoğlu, N., and Seferoğlu, Z. (2019). Improved one-pot synthetic conditions for synthesis of functionalized fluorescent coumarin-thiophene hybrids: Syntheses, DFT studies, photophysical and thermal properties. *Tetrahedron*, 75(14), 2143-2154.
50. An, K. L., Shin, S. R., Jun, K., and Park, S. Y. (2014). The synthesis and light absorption behaviour of novel coumarin chromophores. *Journal of the Korean Chemical Society*, 58(3), 297-302.
51. Qin, J. C., and Yang, Z. Y. (2015). Design of a novel coumarin-based multifunctional fluorescent probe for $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ in aqueous solution. *Materials Science and Engineering C*, 57, 265-271.
52. Sheng, R., Wang, P., Liu, W., Wu, X., and Wu, S. (2008). A new colorimetric chemosensor for Hg^{2+} based on coumarin azine derivative. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 128(2), 507-511.
53. Reichardt, C. (1994). Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Reviews*, 94(8), 2319-2358.
54. Braslavsky, S. E. (2007). Glossary of terms used in photochemistry, (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*, 79(3), 293-465.
55. Deng, G., Xu, H., Huang, H., Jiang, J., Kun, J., and Zhang, X., Liu, J. (2019). Synthesis and properties study of a novel nonlinear optical chromophore containing benzo [b] furan moiety based on julolidine. *Journal of Molecular Structure*, 1196, 439-443.
56. Hu, C., Liu, F., Zhang, H., Huo, F., Yang, Y., Wang, H., and Bo, S. (2015). Synthesis of novel nonlinear optical chromophores: achieving excellent electro-optic activity by introducing benzene derivative isolation groups into the bridge. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(44), 11595-11604.
57. Liu, F., Zhang, M., Xiao, H., Yang, Y., Wang, H., Liu, J., and Qiu, L. (2015). Auxiliary donor for tetrahydroquinoline-containing nonlinear optical chromophores: enhanced electro-optical activity and thermal stability. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(36), 9283-9291.

EKLER

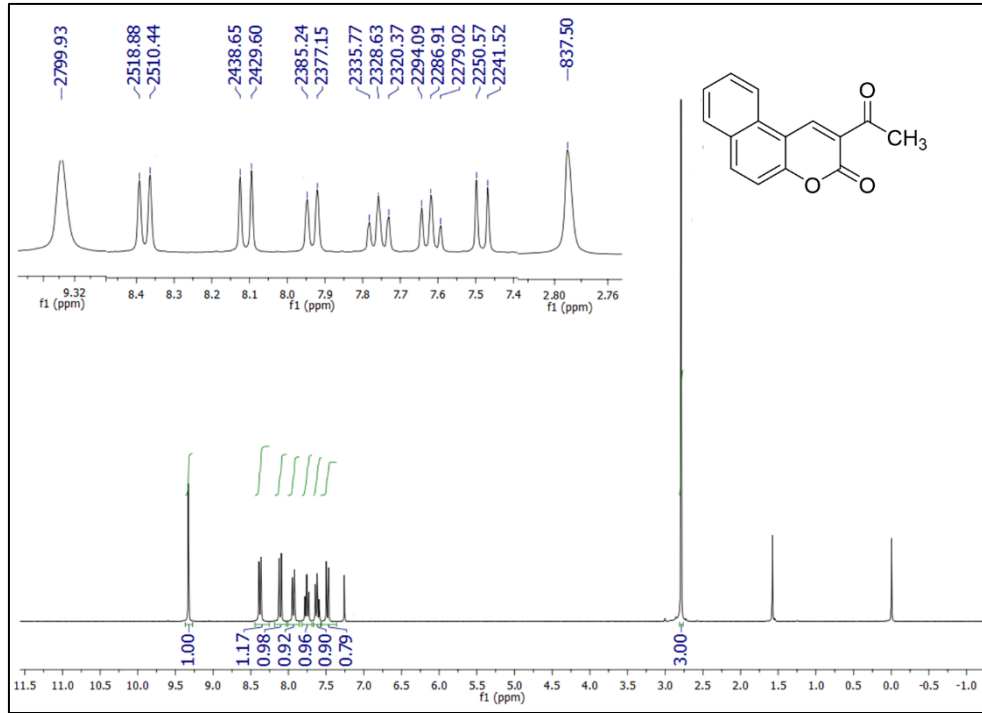
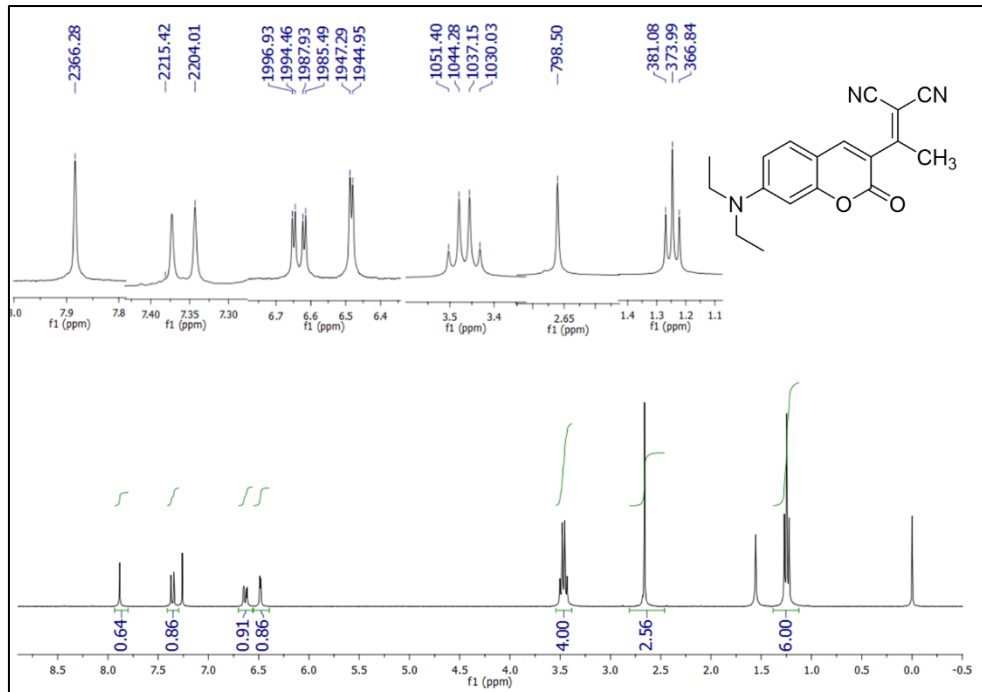
EK-1. Sentezlenen Başlangıç Bileşikleri

Şekil 1.1. 25 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumuŞekil 1.2. 26 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

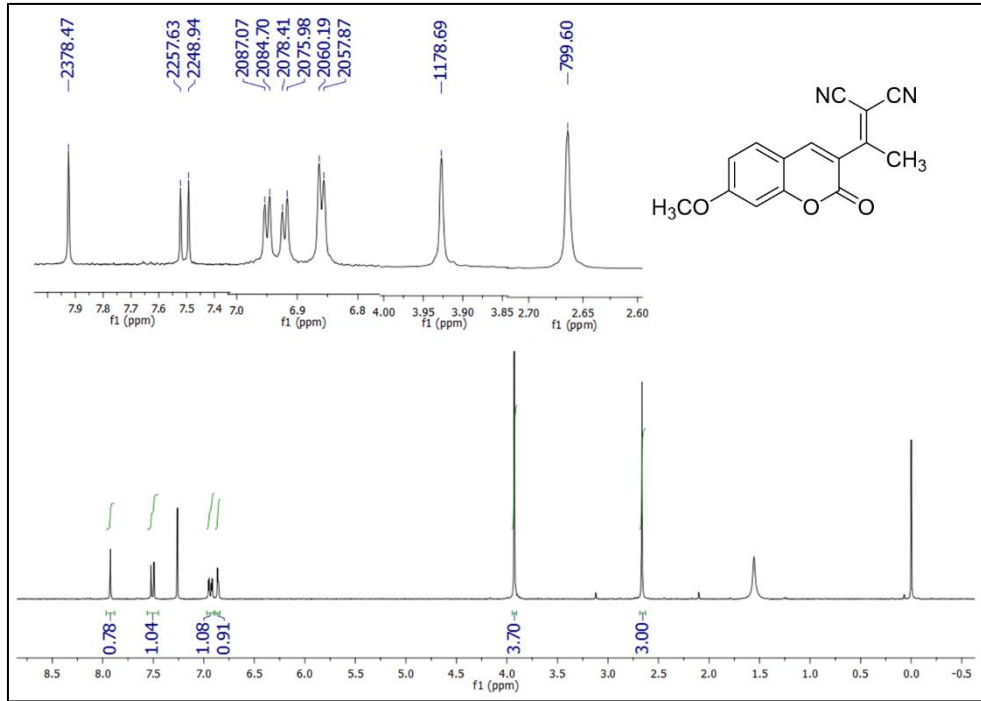
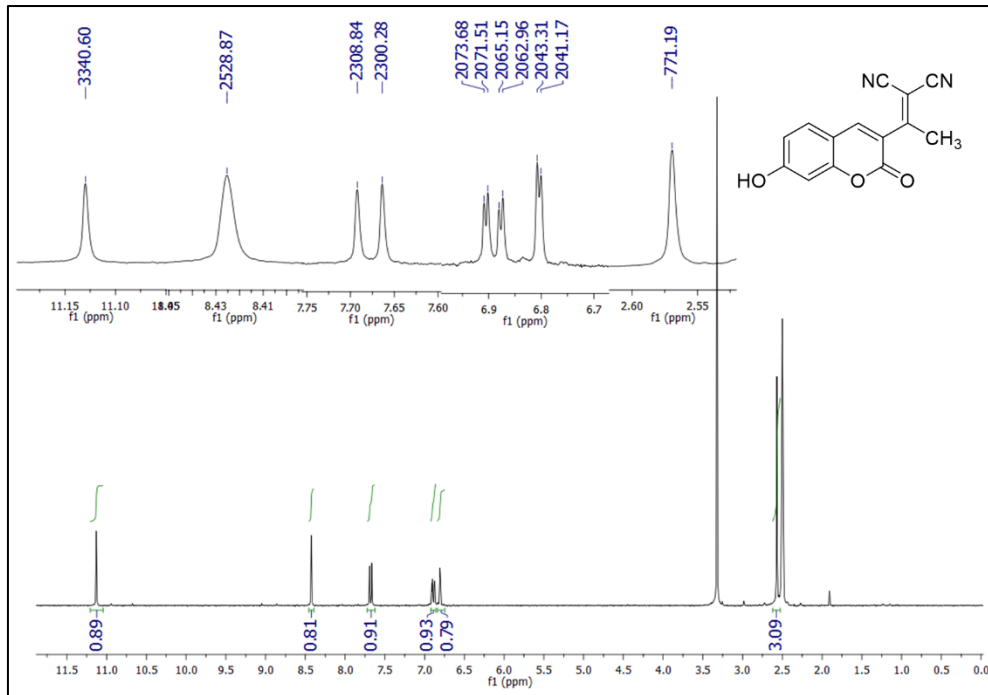
EK-1. (devam) Sentezlenen Başlangıç Bileşikleri

Şekil 1.3. 27 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumuŞekil 1.4. 28 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

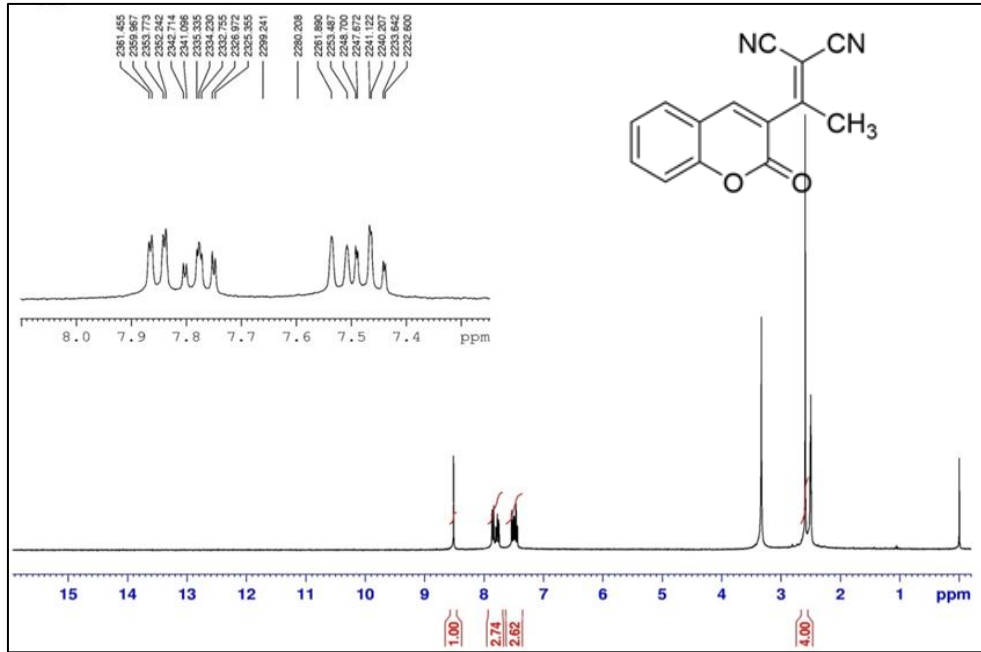
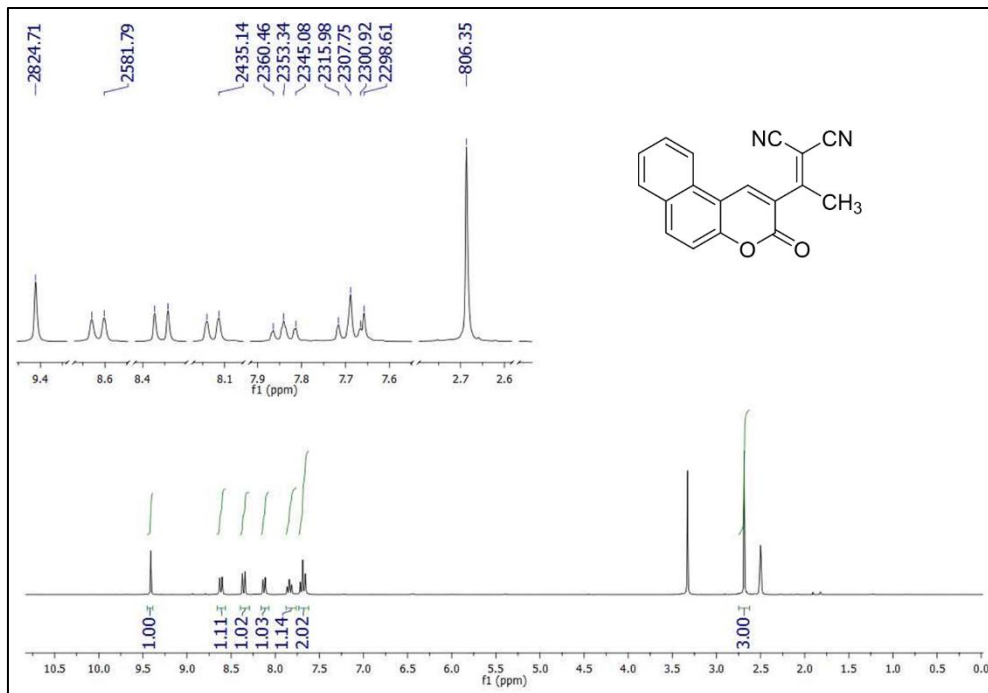
EK-1. (devam) Sentezlenen Başlangıç Bileşikleri

Şekil 1.5. 29 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumuŞekil 1.6. 30 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

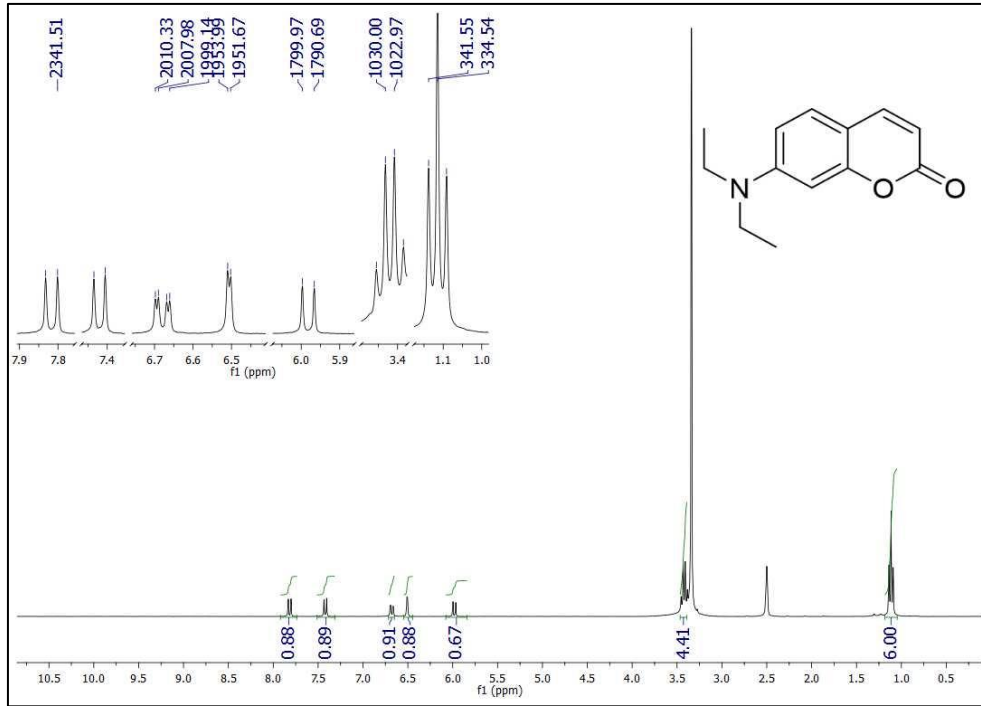
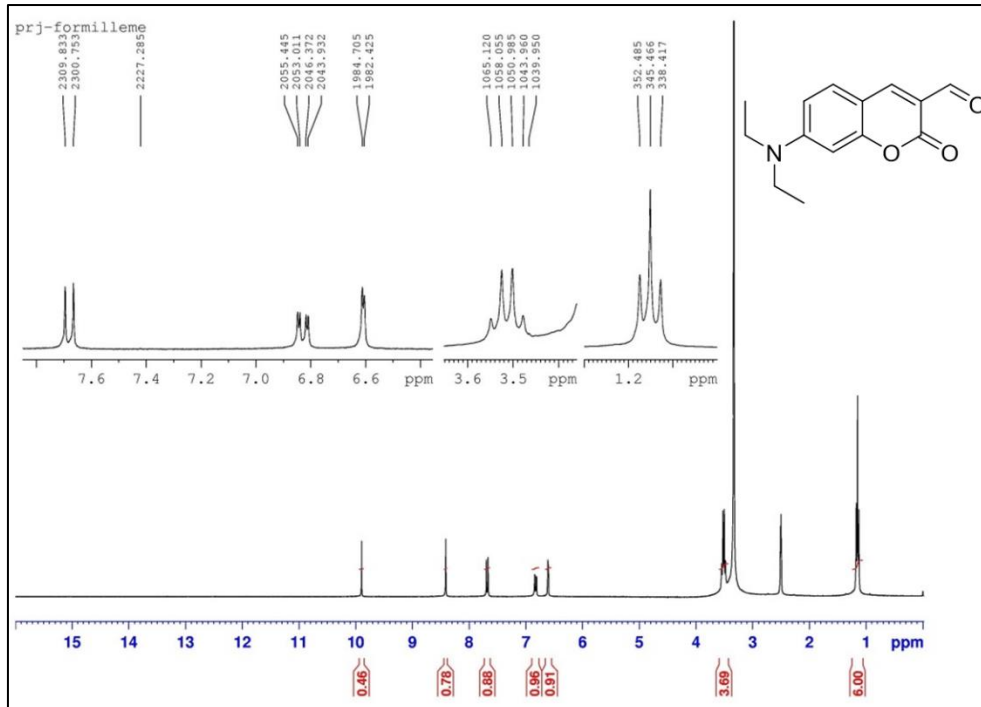
EK-1. (devam) Sentezlenen Başlangıç Bileşikleri

Şekil 1.7. 31 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumuŞekil 1.8. 32 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

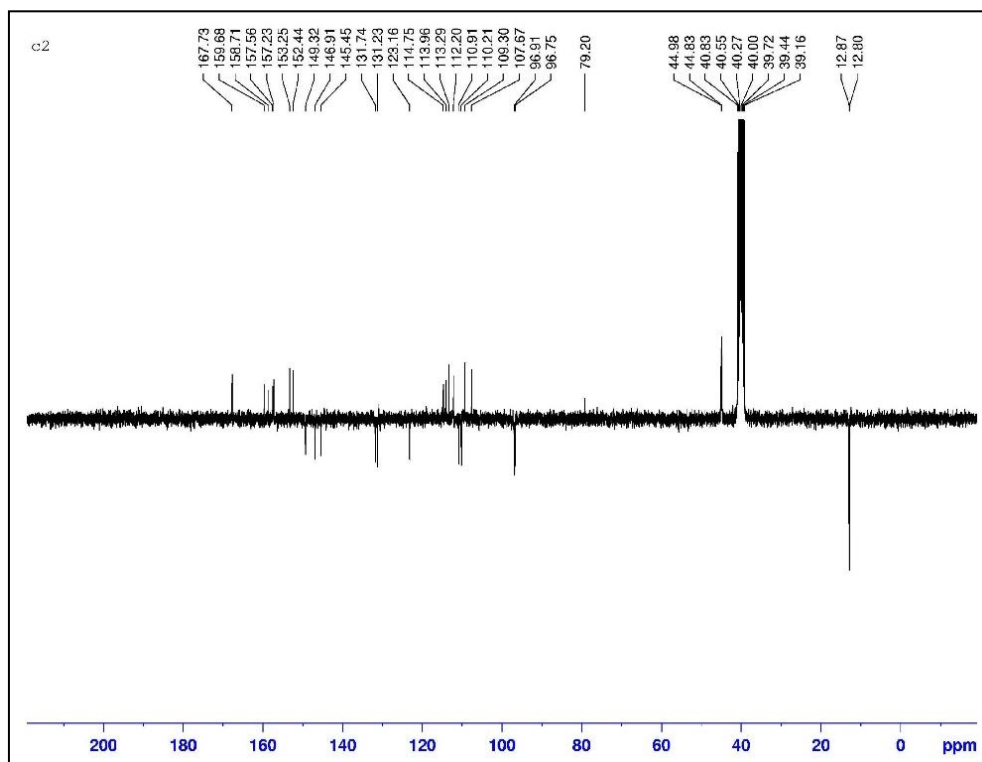
EK-1. (devam) Sentezlenen Başlangıç Bileşikleri

Şekil 1.9. 33 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumuŞekil 1.10. 34 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

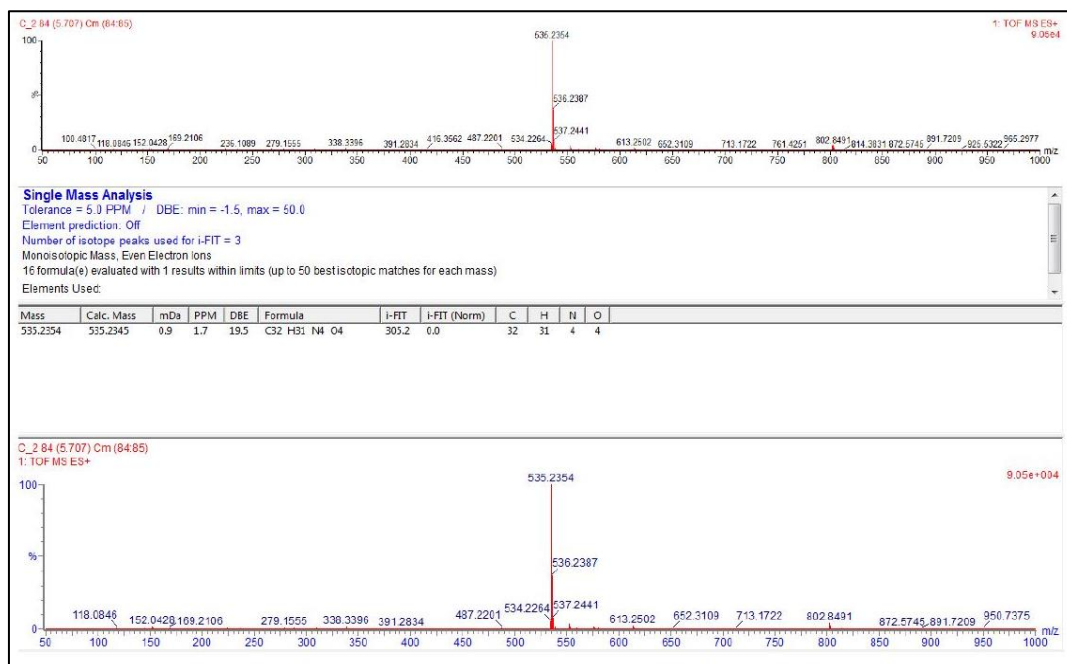
EK-1. (devam) Sentezlenen Başlangıç Bileşikleri

Şekil 1.11. 23a bileşiğine ait ¹H NMR spektrumuŞekil 1.12. 24a bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

EK-2. (devam) (*E*)-2-(1,3-bis(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril (35) Bileşiğı

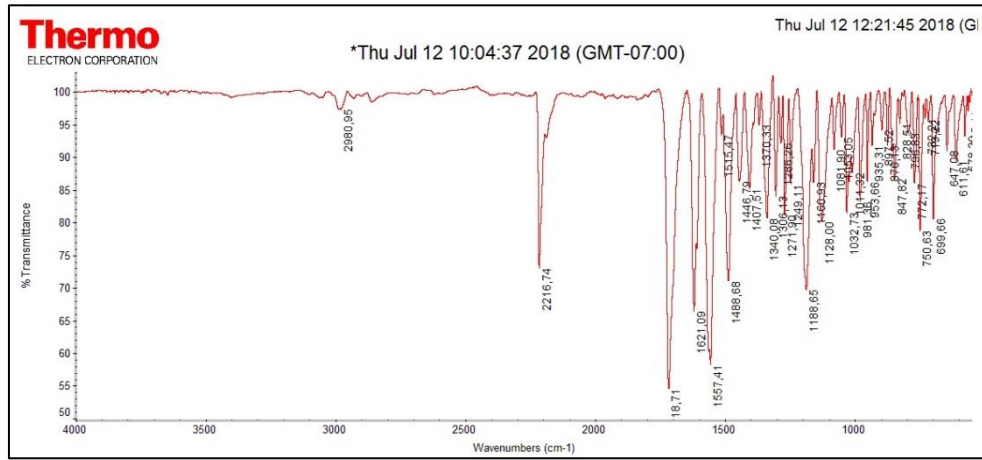


Şekil 2.3. (*E*)-2-(1,3-bis(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu

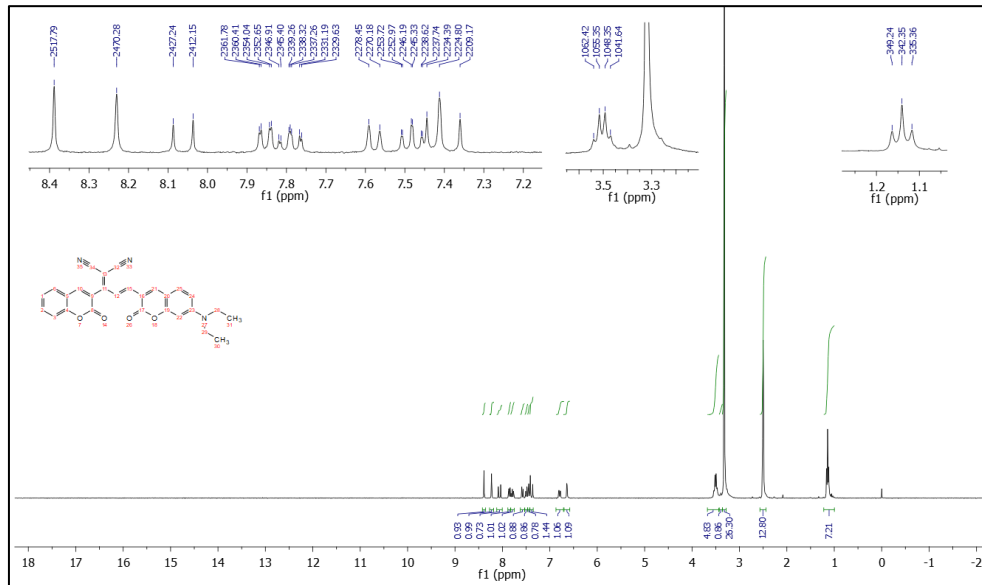


Şekil 2.4. (*E*)-2-(1,3-bis(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiğine ait HR-MS spektrumu

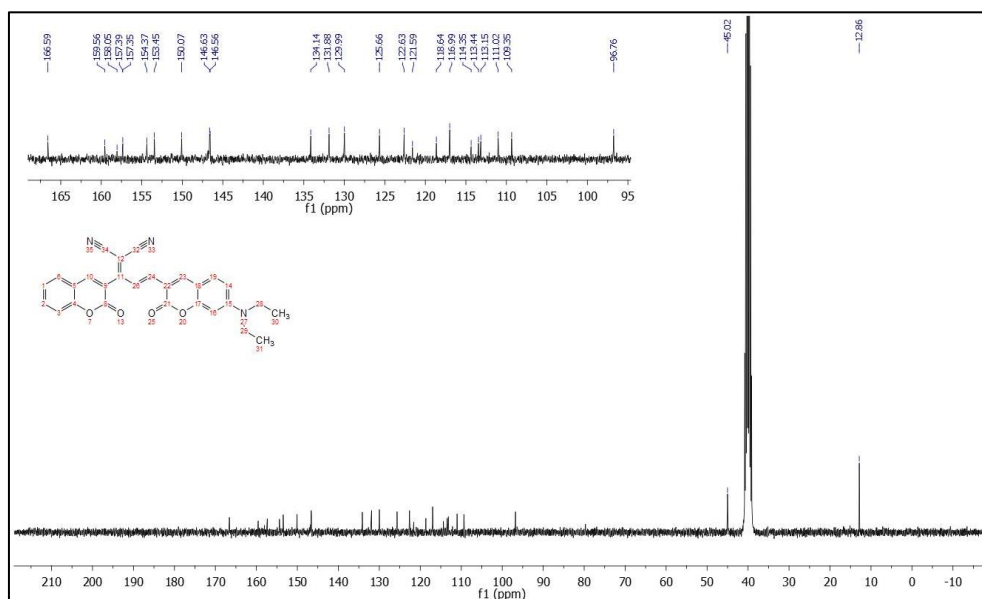
EK-3. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril (36) Bileşiğı



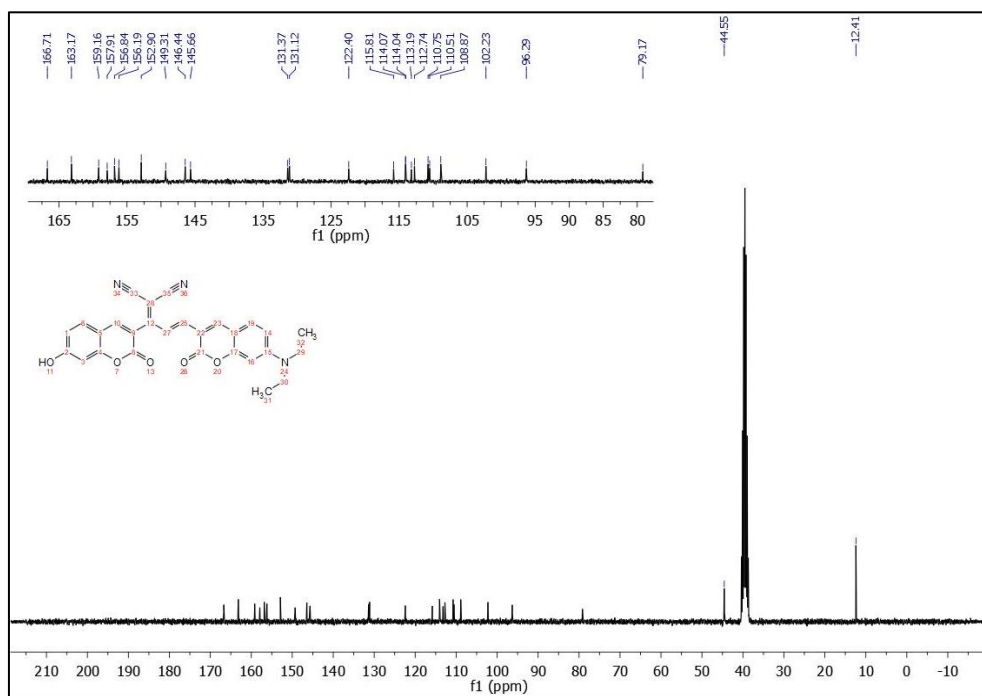
Şekil 3.1. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(2-okso-2H-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiğine ait IR (ATR) spektrumu



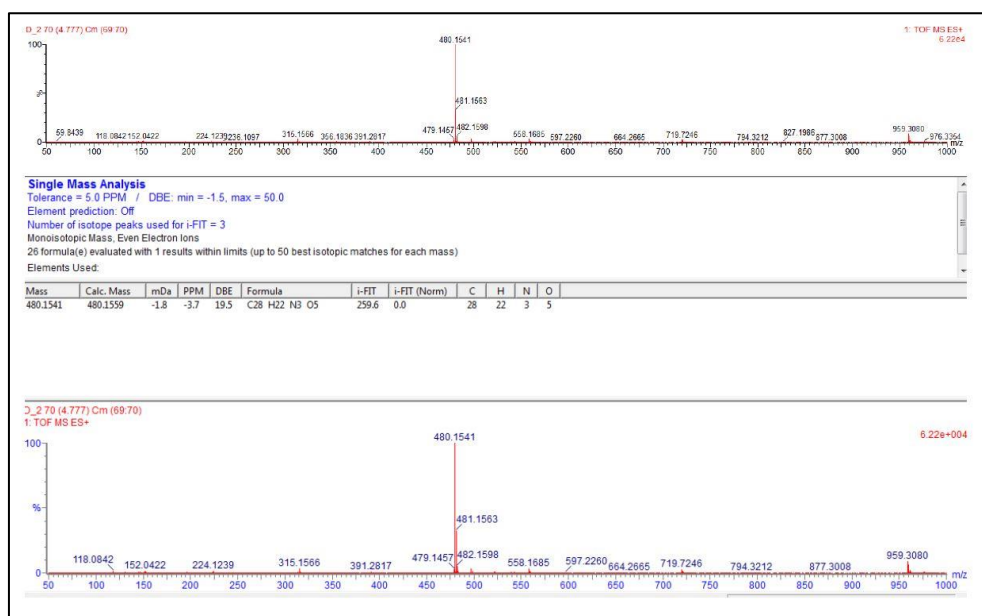
EK-3. (devam) (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril (36) Bileşiğı



EK-4. (devam) (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(7-hidroksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril (37) Bileşiği

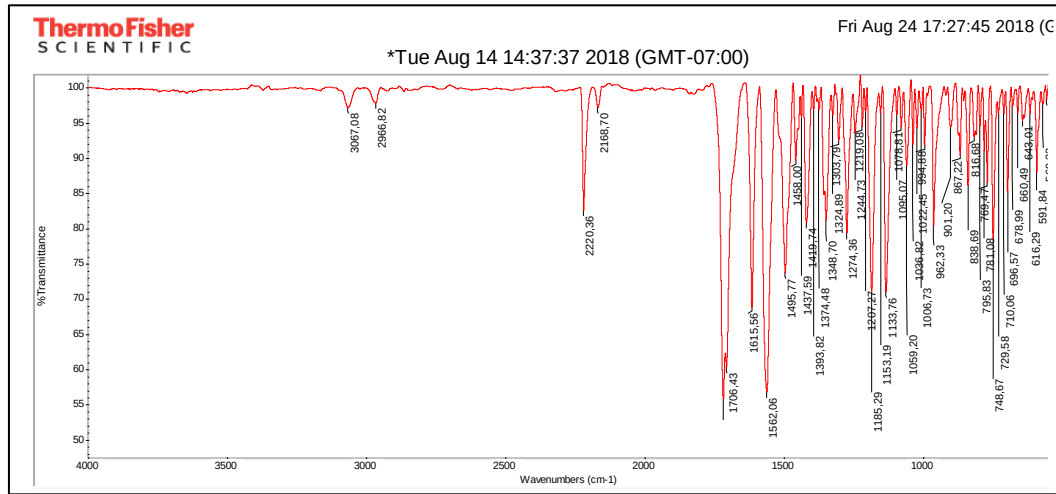


Şekil 4.3. (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(7-hidroksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu

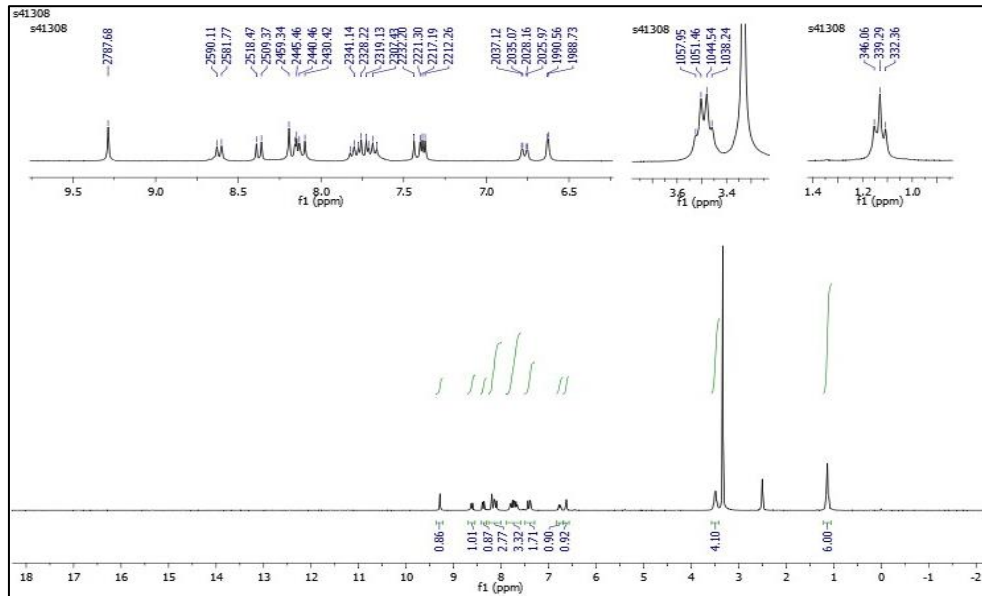


Şekil 4.4. (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(7-hidroksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril bileşiğine ait HR-MS spektrumu

EK-5. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(3-okso-3H-benzo[f]kromen-2-il)alliliden)malononitril (38) Bileşiğı

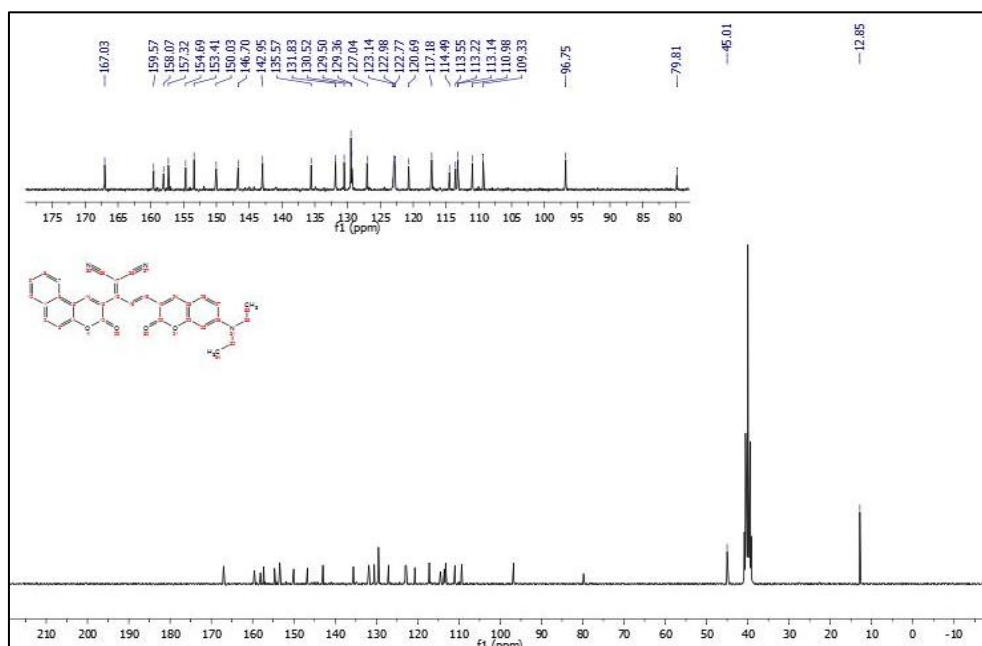


Şekil 5.1. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(3-okso-3H-benzo[f]kromen-2-il)alliliden)malononitril bileşiğine ait IR (ATR) spektrumu

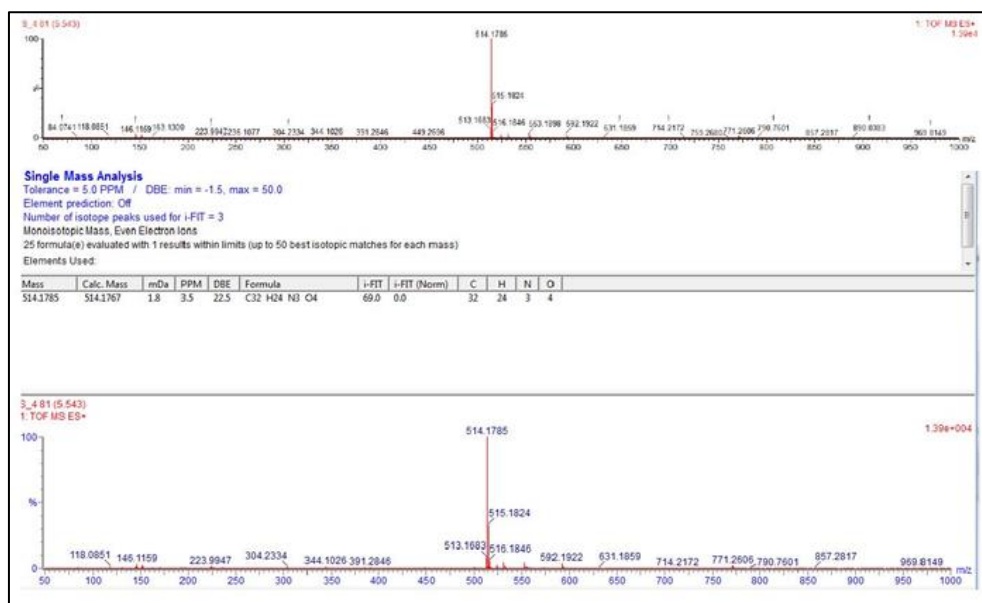


Şekil 5.2. (E)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)-1-(3-okso-3H-benzo[f]kromen-2-il)alliliden)malononitril bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu

EK-5. (devam) (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(3-okso-3*H*-benzo[*f*]kromen-2-il)alliliden)malononitril (38) Bileşiğı

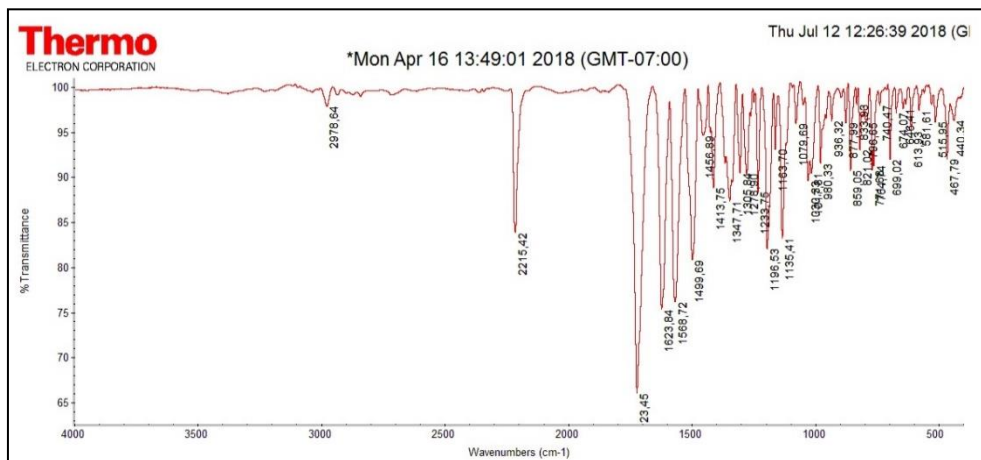


Şekil 5.3. (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(3-okso-3*H*-benzo[*f*]kromen-2-il)alliliden)malononitril bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu

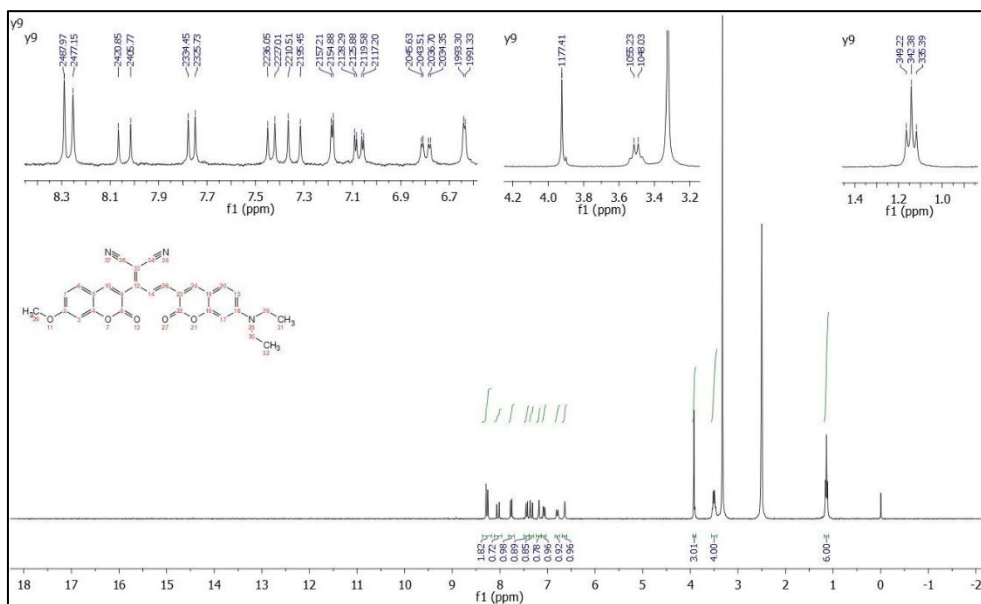


Şekil 5.4. (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(3-okso-3*H*-benzo[*f*]kromen-2-il)alliliden)malononitril bileşiğine ait HR-MS spektrumu

EK-6. (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril (39) Bileşiğı

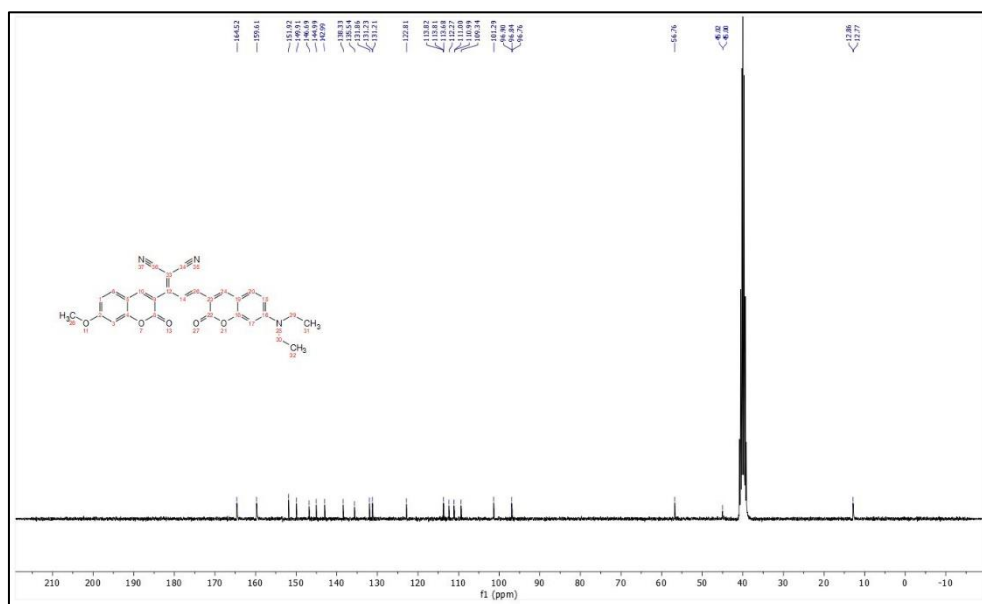


Şekil 6.1. (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril (39) bileşiğıne ait IR (ATR) spektrumu

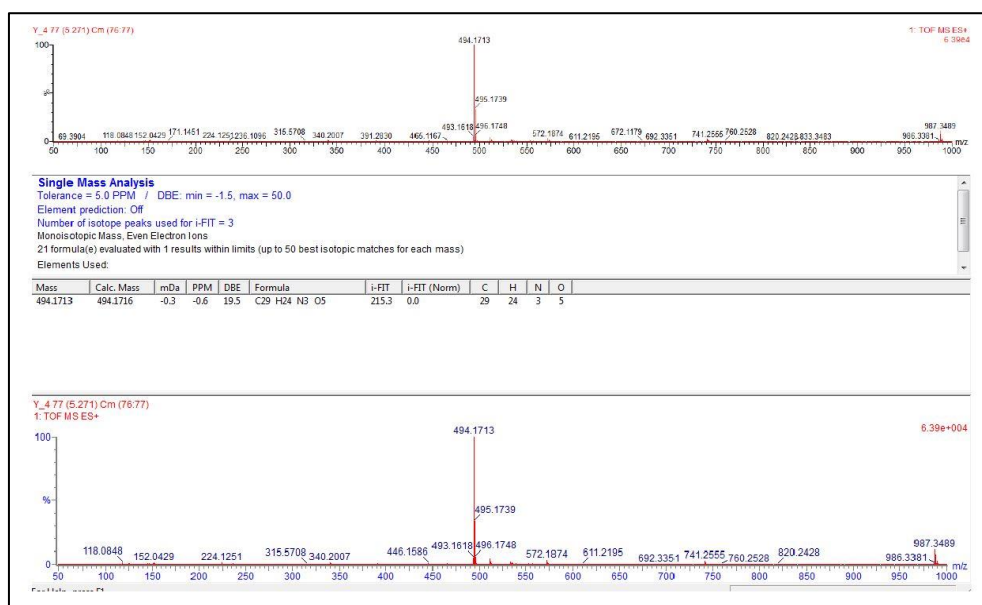


Şekil 6.2. (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril (39) bileşiğıne ait ^1H NMR spektrumu

EK-6. (devam) (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril (39) Bileşiği



Şekil 6.3. (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril (39) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.4. (*E*)-2-(3-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)-1-(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)alliliden)malononitril (39) bileşiğine ait HR-MS spektrumu



GAZİ GELECEKTİR..