



**TRİFENİLAMİN TEMELLİ DONÖR- π -AKSEPTÖR-DONÖR (D- π -A-D)
SİSTEMİ İÇEREN YENİ FONKSİYONEL BOYAR MADDELERİN
SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL, NLO VE İSİSAL ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Emine ÇATAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2019

Emine ÇATAL tarafından hazırlanan “TRİFENİLAMİN TEMELLİ DONÖR- π -AKSEPTÖR-DONÖR (D- π -A-D) SİSTEMİ İÇEREN YENİ FONKSİYONEL BOYAR MADDELERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL, NLO VE İSİSAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Başkan: Doç. Dr. Ayşe UZGÖREN BARAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

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

.....

Üye: Doç. Dr. Ebru AKTAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 16/07/2019

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

Emine ÇATAL

16/07/2019

TRİFENİLAMİN TEMELLİ DONÖR- π -AKSEPTÖR-DONÖR (D- π -A-D) SİSTEMİ
İÇEREN YENİ FONKSİYONEL BOYAR MADDELERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL,
NLO VE İSİSAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)

Emine ÇATAL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2019

ÖZET

Donör- π -Akseptör-Donör (D- π -A-D) sistemini içeren organik malzemeler kolay türevlendirilmeleri ve ışık ile etkileşimlerinde yüksek polarlanma etkileri göstermelerinden dolayı iyi birer NLO (doğrusal olmayan optik) aday bileşiklerdir. NLO bileşiklerinin bir kısmı metal içerirken (inorganik), büyük bir kısmı organik temellidir. Son yıllarda sentezlenen organik temelli NLO bileşikler inorganik temelli olanlara göre daha fazla avantaja sahiptirler. Genel olarak tipik organik NLO aday bileşikler π -konjuge köprüsü, kuvvetli donör ve akseptör grupları içerir. Tez kapsamında sentezlenen trifenilamin temelli bileşiklerde D- π -A-D sistemine sahip konjuge bir sistem kurulmuştur. Sentezlenen bileşiklerde donör özelliği iyi bilinen trifenilamin ve iyi bir akseptör disiyanometilen grubu bulunmaktadır. Ayrıca, kurulan bu konjuge sisteme iki farklı donör grup olan 4-Aminofenil ve 7-dietilaminokumarin takılarak yeni bir seri D- π -A-D bileşikler sentezlenmiştir. Kurulan bu konjuge sistemde 4-Aminofenil yerine 7-dietilaminokumarin takılarak sentezlenen bileşiklere floresan özellik kazandırılması veya mevcut floresan özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Bileşiklerin yapıları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR ve HRMS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini belirlemek için farklı polariteye sahip çözücüler Diklorometan (DCM), Aseton, Tetrahidrofuran (THF), 1,4-dioksan (DIOX) ve Dimetilsülfoksit (DMSO)) içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelenmiş, kuantum verimleri ve Stokes kaymaları hesaplanmıştır. Bileşiklerin NLO özellikleri deneysel olarak EFISH yöntemiyle belirlenmiştir. Deneysel olarak belirlenen fotofiziksel ve NLO özellikleri teorik olarak da açıklanmıştır. Bileşiklerin ısısal kararlılıkları termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle ortaya koyulmuştur. Sonuçlar bileşiklerin iyi birer NLO aday bileşik olabileceğini göstermiştir.

BilimKodu : 20114
Anahtar : Trifenilamin, Kumarin, D- π -A-D, disiyanometilen, vinil
Kelimeler : köprüsü, donör- π -akseptör, UV-GB, Floresan boyar maddeler,
TGA, NLO, DFT
Sayfa Adedi : 89
Danışman : Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

INVESTIGATION OF SYNTHESIS, PHOTOPHYSICAL, NLO AND THERMAL
PROPERTIES OF NEW FUNCTIONAL DYES WITH TRIPHENYLAMINE BASED
DONOR- π -ACCEPTOR-DONOR SYSTEM

(M. Sc. Thesis)

Emine ÇATAL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

Organic materials containing the donor- π -acceptor-donor (D- π -A-D) system are good NLO (nonlinear optics) candidate compounds because of their easy derivatization and high polarization effects when interacting with light. While some of the NLO compounds contain metal (inorganic), most of them are organic-based. Organic-based NLR compounds synthesized in recent years have more advantages than inorganic based ones. In general, typical organic NLO candidate compounds contain π -conjugated bridges, strong donor and acceptor groups. A conjugated system with D- π -A-D system was established in the triphenylamine based compounds synthesized in the thesis. The synthesized compounds have triphenylamine and a good acceptor dicyanomethylene group of well-known donor properties. Besides, a new series of D- π -A-D compounds were synthesized by attaching two different donor groups, 4-Aminophenyl, and 7-diethylaminocoumarin to this conjugated system. In this conjugated system, 7-diethylaminocoumarin was replaced with 4-aminophenyl to give fluorescence to the compounds synthesized or to increase the existing fluorescence properties. The structures of the compounds were determined by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR and HRMS spectroscopic methods. To determine the photophysical properties of the compounds, the absorption and emission spectra of the solvents of different polarity in Dichloromethane (DCM), Acetone, Tetrahydrofuran (THF), 1,4-dioxane (DIOX) and Dimethylsulfoxide (DMSO) were examined and quantum yields and Stokes shifts were calculated. The NLO properties of the compounds were determined experimentally by EFISH method. The experimentally determined photophysical and NLO properties are also explained theoretically. The thermal stability of the compounds was determined by thermal gravimetric analysis (TGA). The results showed that the compounds may be good NLO candidate compounds.

Science Code : 20114

Key Words : Triphenylamine, D- π -A-D, dicyanomethylene, malononitrile vinyl bridge, donor-acceptor, UV-GB, TGA, NLO, DFT

Page Number : 89

Supervisor : Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan, tekrardan organik kimyayı, bilimi ve Ankara'yı sevmeme sebep olan kıymetli danışman hocam Sayın Prof.Dr. Zeynel SEFEROĞLU'na sonsuz teşekkür ederim ve saygılarımı sunarım.

Proje kapsamında sentezlenen moleküllere ait deneysel verilerin teorik çalışmalar ile de desteklenmesi için gerekli hesaplamaları yapan Sayın Doç. Dr.Nurgül SEFEROĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım esnasında laboratuvarı bünyesindeki florimetri cihazını kullanımına sunarak gösterdiği destekten ötürü Sayın Prof.Dr. Mehmet Sayim KARACAN'a ve UV cihazını kullanımına sunarak gösterdiği destekten ötürü Prof. Dr. Gülsen ASMAN teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvarda bilgileri ve tecrübeleriyle yardımcı olan Öğr. Gör. Dr. Burcu AYDINER ve Dr. Öğr. Üyesi Ergin YALÇIN hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarı paylaştığım, tüm çalışmalarım boyunca desteklerini her zaman hissettiğim çok kıymetli arkadaşlarım Ergin KELEŞ, Arş. Gör. Halil DUYAR, Tuğçe AKSUNGUR, Dr. Ebru GÜLŞEN, Deniz ÇAKMAZ ve tüm kıymetli dostlarıma çok teşekkür ederim.

Sevgilerini ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, sabır ve anlayışlarıyla bana her zaman destek olan, sonsuz güvenlerini her zaman hissettiğim, verdikleri emeklerle beni bugünlere getiren annem Zinet ÇATAL, babam Mehmet ÇATAL, çok kıymetli abim Fehmi ÇATAL, eşi Esengül ÇATAL, yeğenim Mehmet ÇATAL'a, ve dayım Rıdvan KESMEN ve ailesine çok çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca 215Z567 no'lu 1002 projesiyle destek sağlayan TÜBİTAK'a (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) teşekkür ederim.

NLO özellikleri deneysel olarak, Dr. Alberto Barsella (Département d'Optique Ultra-Rapide et Nanophotonique, France) ve Dr. Sylvain Achelle (Institut des Sciences Chimiques de Rennes, France) tarafından EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic Generation) tekniği ile incelenmiştir kendilerine çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Trifenilamin ve Fonksiyonel Boyar Maddeler	3
2.2. Floresans	7
2.3. Floresansı Etkileyen Faktörler	8
2.4. Doğrusal Olmayan Optik (NLO)	9
2.5. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT).....	12
2.6. Çalışmanın Amacı	13
3. DENEYSEL KISIM	15
3.1. Materyal ve Araçlar.....	15
3.2. Kumarin Sentezi.....	16
3.2.1. (3-Asetil-7-(<i>N,N</i> -dietilamino)-2 <i>H</i> -kromen-2-on) (18) bileşiği	16
3.2.2. 3-Asetil-7-(dietilamino)-2 <i>H</i> -kromen-2-on (19) bileşiği	16
3.3. 4-Amino asetofenon türevinin sentezi	17
3.3.1. 2-(1-(4-Aminofenil)etiliden)malonitril (20) sentezi	17
3.4. Trifenilamin Bileşiğinin Formilleme Türevlerinin Sentezleri	18
3.4.1. 4-(Difenilamino)benzaldehit bileşiğinin sentezi	18

	Sayfa
3.4.2. 4,4'-Diformiltrifenilaminbenzaldehit bileşığının sentezi.....	18
3.4.3. 4,4',4''-triformiltribenzaldehit bileşığının sentezi.....	19
3.5. Trifenilamin Temelli Hedef Sitiril Bileşiklerin Sentezi	20
3.5.1. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)alliliden)malonitril (23a) bileşığının sentezi	20
3.5.2. 2,2'-((2E,2'E)-((fenilazanedil)bis(4,1-fenilen))bis(1-(4-aminofenil)prop-2-en-3-il-1-iliden))dimalononitril (23b) bileşığının senteti	21
3.5.3. 2,2',2''-((2E,2'E,2''E)-(nitriltris(benzen-4,1-diil))tris(1-(4-aminofenil)prop-2-en-3-il-1-iliden))trimalonitril (23c) bileşığının senteti	22
3.6. Kumarin İçeren Sitiril Bileşiklerinin Sentezi	23
3.6.1. (E) -2- (1- (7- (dietilamino) -2-okso-2H-kromen-3-il) -3- (4-(difenilamino) fenil) alliliden) malononitril (24a) bileşığının senteti	23
3.6.2. 2,2' - ((2E, 2'E) - ((phenylazanediyil) bis (4,1-fenilen)) bis (1 (7-(dietilamino) -2-okso-2H-kromen-3-il) prop-2-en-3-il-1-iliden)) dimalonitrile (24b) bileşığının senteti	24
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	25
4.1. Mono-, di ve Triformül Trifenilaminlerin Sentezi	25
4.1.1. Kumarin içeren bileşiklerin sentez mekanizması.....	25
4.1.2. Kumarin bileşiklerinin senteti	26
4.1.3. 2-Kumarinil-1-etiliden malonitril bileşığının senteti	27
4.2. Tez kapsamında Tasarlanan Bileşiklerin Sentez Mekanizması	27
4.3. Tez Kapsamında Sentezi Tasarlanan Bileşiklerin Karakterizasyonları	28
4.3.1. 4-(Difenilamino)benzaldehit (22a) bileşığının yapısı	29
4.3.2. 4,4'-Diformiltrifenilamin (22b) bileşığının yapısı	30
4.3.3. 4,4',4''-triformiltribenzaldehit (22c) bileşığının yapısı.....	30
4.3.4. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)alliliden)malonitril (23a) bileşığının yapısı.....	31

4.3.5. 2,2'-((2E,2'E)-((fenilazanedil)bis(4,1-fenilen))bis(1-(4-aminofenil)prop-2-en-3-il-1-iliden))dimalononitril (23b) bileşiğinin yapısı	31
4.3.5. 2,2',2''-((2E,2'E,2''E)-(nitriltris(benzen-4,1-diil))tris(1-(4-aminofenil)prop-2-en-3-il-1-iliden))trimalononitril (23c) bileşiğinin yapısı	32
4.3.6. (E) -2- (1- (7- (dietilamino) -2-okso-2H-kromen-3-il) -3- (4- (difenilamino) fenil) alliliden) malononitril (24a) bileşiğinin yapısı.....	33
4.3.7. 2,2 ' - ((2E, 2'E) - (((fenilazanedil) bis (4,1-fenilen)) bis (1- (7- (dietilamino) -2-okso-2H-kromen-3-il) prop-2-en-3-il-1-iliden)) dimalononitrile (24b) bileşiğinin yapısı.....	33
5. BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	35
5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumlarının İncelenmesi	35
5.1. Fonksiyonel Grupların ve Sübstitüentlerin Absorpsiyon Ve Emisyon Spektrumuna Etkileri	43
6. HESAPLAMALAR	45
6.1. Fotofiziksel Özelliklerin Belirlenmesi	45
6.2. NLO Özelliklerinin Belirlenmesinde Genel Yöntem:.....	45
6.3. Geometri Optimizasyonları	46
6.4. Elektronik Absorpsiyon Spektrum (TD-DFT)	51
6.5. Molekül Orbital Teorisi.....	53
6.6. NLO Özelliklerinin EFISH Yöntemi ile Belirlenmesi.....	55
6.7. NLO Özelliklerinin DFT Yöntemi ile Belirlenmesi	56
7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZLERİ	59
8. SONUÇLAR.....	61
KAYNAKLAR	63
EKLER.....	67
EK-1. 22a bileşiği	68

	Sayfa
EK-2. 22b bileşigi	70
EK-3. 22c bileşigi	72
EK-4. 23a bileşigi	74
EK-5. 23b bileşigi	76
EK-6. 23c bileşigi	78
EK-7. 24a bileşigi	80
EK-8. 24b bileşigi	82
EK-9. 23a'nin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısının hesaplanması	84
EK-10. 23b'nin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısının hesaplanması	85
EK-11. 23c'nin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısının hesaplanması	86
EK-12. 24a'nin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısının hesaplanması	87
EK-13. 24b'nin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısının hesaplanması	88
ÖZGEÇMİŞ	89

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. 27a nin genel ve MDI yöntemi ile elde edilen verimleri	27
Çizelge 4.2. 29a genel ve MDI yöntemi ile elde edilen verimleri	27
Çizelge 5.1. 23a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri	36
Çizelge 5.2. 23b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri	37
Çizelge 5.3. 23c bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri	39
Çizelge 5.4. 24a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri	40
Çizelge 5.5. 24b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri	42
Çizelge 6.1. 23a için gaz fazında optimize geometri yapısı ve seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı (°) değerleri	47
Çizelge 6.2. 23b için gaz fazında optimize geometri yapısı ve seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı (°) değerleri	48
Çizelge 6.3. 23c için gaz fazında optimize geometri yapısı ve seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı (°) değerleri	49
Çizelge 6.4. 24a için gaz fazında optimize geometri yapısı ve seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı (°) değerleri	50
Çizelge 6.5. 24b için gaz fazında optimize geometri yapısı ve seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açısı (°) değerleri	51
Çizelge 6.6. Bileşiklerin deneysel absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{den.}}$) değerleri ve cam-B3LYP/631+G(d,p) metodu ile hesaplanan maximum dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$), osilatör kuvveti (f), ilgili geçişler ve CI katsayı değerleri	52
Çizelge 6.7. Sentezlenen bazı bileşiklerin $\mu\beta$ eğerleri	56
Çizelge 6.8. 23a, 23b, 23c, 24a, 24b bileşikleri için B3LYP/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan elektrik dipol moment (μ), polarizebilite (α) ve birinci derece hiperpolarizebilite (β_{top}) ve bileşenleri değerleri. Bileşenler a.u. birimdedir	58
Çizelge 7.1. Sentezlenen bileşiklere ait termal bozunma (Td) sıcaklıkları	59

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin genel yapısı	2
Şekil 2.1. Trifenilamin (TFA) bileşiğinin yapısı	3
Şekil 2.2. Analog 4 ve 5-7'nin moleküler yapısı, gün ışığı ve UV ışığı fotoğrafları	4
Şekil 2.3. Jung-Ying Pan ve arkadaşları tarafından sentezlenen Yıldız şeklindeki (star-shape) moleküller	5
Şekil 2.4. Yalçın ve arkadaşları tarafından sentezlenen donör-akseptör gruplarına sahip NLO aday fonksiyonel boyar maddeler	6
Şekil 2.5. Trifenilamin fonksiyonlu politiyofen	7
Şekil 2.6. Uyarılmış haldeki molekülün temel hale dönüşü sırasındaki mümkün olabilecek olaylar	8
Şekil 2.7. 17'nin pH etkisiyle floresansının sönmemesinin öngörülen mekanizması	9
Şekil 2.8. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin sentez şeması.....	14
Şekil 3.1. (3-Asetil-7-(<i>N,N</i> -dietilamino)-2 <i>H</i> -kromen-2-on) (18) bileşiği yapısı	16
Şekil 3.2. 3-Asetil-7-(dietilamino)-2 <i>H</i> -kromen-2-on (19) bileşiği yapısı	17
Şekil 3.3. 2-(1-(4-Aminofenil)etiliden)malononitril (20) bileşiği yapısı.....	17
Şekil 3.4. 4-(Difenilamino)benzaldehit (22a) bileşiğinin yapısı.....	18
Şekil 3.5. 4,4'-Diformiltrifenilaminbenzaldehit (22b) bileşiğinin yapısı	18
Şekil 3.6. 4,4',4"-triiformiltribenzaldehit (22c) bileşiğinin yapısı	19
Şekil 3.7. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)alliliden)malonitril (23a) bileşiğinin yapısı	20
Şekil 3.8. 2,2'-((2 <i>E</i> ,2' <i>E</i>)-((fenilazanedil)bis(4,1-fenilen))bis(1-(4-aminofenil)prop-2-en-3-il-1-iliden))dimalononitril (23b) bileşiğinin yapısı.....	21
Şekil 3.9. 2,2',2"-((2 <i>E</i> ,2' <i>E</i> ,2'' <i>E</i>)-(nitriltris(benzen-4,1-diil))tris(1-(4-aminofenil)prop-2-en-3-il-1-iliden))trimalononitril (23c) bileşiğinin yapısı.....	22
Şekil 3.10. (<i>E</i>) -2- (1- (7- (dietilamino) -2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il) -3- (4-(difenilamino) fenil) alliliden) malononitril (24a) bileşiğinin yapısı	23

Şekil	Sayfa
Şekil 3.11. 2,2' - ((2E, 2'E) - ((phenylazanediy) bis (4,1-fenilen)) bis (1 (7-(dietilamino) -2-okso-2H-kromen-3-il) prop-2-en-3-il-1-iliden)) dimalonitrile (24b) bileşiğinin yapısı.....	24
Şekil 4.1. 22a, 22b ve 22c bileşiklerinin sentezi.....	25
Şekil 4.2. Kumarin bileşiklerinin oluşum mekanizması	26
Şekil 4.3. Kumarin bileşiğinin sentezi	26
Şekil 4.4. 2-Kumarinil-1-etilidenmalonitril bileşiklerinin sentezi.....	27
Şekil 4.5. Tez kapsamındaki bileşiklerin sentezi için önerilen mekanizma	28
Şekil 4.6. 22a bileşiğinin yapısı.....	29
Şekil 4.7. 22b bileşiğinin yapısı.....	30
Şekil 4.8. 22c bileşiğinin yapısı.....	30
Şekil 4.9. 23a bileşiğinin yapısı	31
Şekil 4.10.23b bileşiğinin yapısı	31
Şekil 4.11. 23c bileşiğinin yapısı	32
Şekil 4.12. 24a bileşiğinin yapısı.....	33
Şekil 4.13. 24b bileşiğinin yapısı.....	33
Şekil 5.1. 23a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	35
Şekil 5.2. 23b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	37
Şekil 5.3. 23c bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	38
Şekil 5.4. 24a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	40
Şekil 5.5. 24b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	41
Şekil 6.1. Bileşiklerin gaz fazında elde edilen HOMO ve LUMO şekilleri	53
Şekil 7.1. Sentezlenen bileşiklerin TGA eğrileri	59

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. 23a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı ($\lambda_{uyarılma}=365$ nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları. Sırasıyla soldan sağa çözücüler; DMSO, Aseton, DCM, DIOX, THF	36
Resim 5.2. 23b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı ($\lambda_{uyarılma}=365$ nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları. Sırasıyla soldan sağa çözücüler; DMSO, Aseton, DCM, DIOX, THF	37
Resim 5.3. 23c bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı ($\lambda_{uyarılma}=365$ nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları. Sırasıyla soldan sağa çözücüler; DMSO, Aseton, DCM, DIOX, THF	38
Resim 5.4. 24a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı ($\lambda_{uyarılma}=365$ nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları. Sırasıyla soldan sağa çözücüler; DMSO, Aseton, DCM, DIOX, THF	40
Resim 5.5. 24b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı ($\lambda_{uyarılma}=365$ nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları. Sırasıyla soldan sağa çözücüler; DMSO, Aseton, DCM, DIOX, THF	41

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

cm	Santimetre
g	Gram
Hz	Hertz
J	Jiromanyetik katsayı
mL	Mililitre
nm	Nanometre
Φ	Kuantum verimi

Kısaltmalar

Açıklamalar

b	birli
ç	çoklu
DCM	Diklorometan
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DIOX	1,4-Dioksan
DSSC	Boya duyarlı güneş hücresi
D-π-A-D	Donör-pi-Akseptör-Donör
E.N.	Erime noktası
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HRMS	High resolution mass spectrometry (Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi)
i	ikili
ii	ikilinin ikilisi
MİYT	Molekül içi yük transferi
NLO	Doğrusal olmayan optik sistemler
NMR	Nükleer manyetik rezonans
TGA	Termalgravimetrik analiz

Kısaltmalar**Açıklamalar****THF**

Tetrahidrofuran

ü

üçlü



1. GİRİŞ

Hayatımız renklerle doludur ve canlılar için renkler birçok şeyi ifade eder. Tavus kuşunun tüylerindeki renkler gibi bazı renkler bu tüylerde bulunan moleküllerin ışığı absorblaması sonucu oluşur. Doğada bulunan renklerin çoğu organik bileşikler tarafından, görünür ışığın belli dalga boylarında soğurulması ve tamamlayıcı rengin yansması sonucudur.

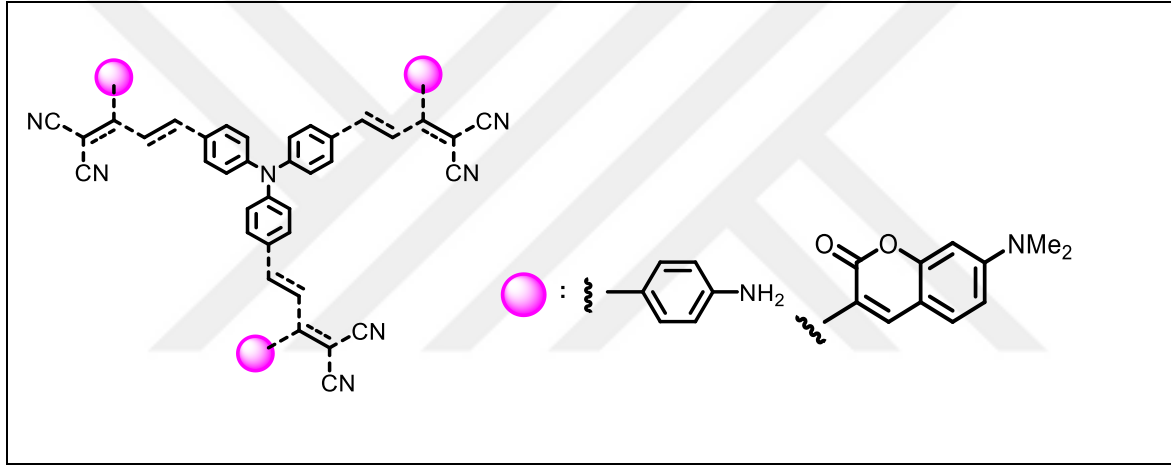
Malzemeleri renklendirmek için kullanılan maddelere boyar madde denir. Organik boyar maddeler tekstilde, kumaşların renklendirilmesinde ve polimer yüzeylerin kaplanmasında kullanılmaktadır. Günümüzde organik boyar maddeler optik cihazlar, elektronik malzemeler ve yüksek teknoloji uygulamaları için de giderek önemi artan malzemeler haline gelmiştir. Bu alanlarda kullanılan organik boyar maddeler genel olarak fonksiyonel boyar maddeler olarak adlandırılır. Geniş uygulama alanına sahip bu fonksiyonel boyar maddeler son yıllarda floresan problemlerde, organik ışık yayan cihazlarda (OLED) , fotokatalizörlerde, organik fotokodiletkenlerde ve boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC) kullanılmaktadır [1].

Boyar maddeler genel olarak yapılarında kromofor ve oksokrom gruplar içerirler. Kromofor gruplar (azo, nitro, mono/di/polimetin vb.) bileşiğe renk veren gruplardır. Oksokrom gruplar (hidroksi, metoksi, amino vb.) ise bileşiğin rengini artıran süstitüentlerdir [2]. Boyar maddelerin içerdikleri kromofora göre kullanım alanları da farklılık gösterir. Dimetin (vinil) kromoforunu (-HC=CH-) içeren moleküller doğrusal olmayan optik sistem (NLO) özelliklerinin yanında donör/akseptör sistemlerinde fonksiyonel boyar madde, OLED’lerde emisyon malzemesi, biyolojik moleküllerde floresan prob (uç) ve DSSC’lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Dimetin köprüsünün en önemli özelliği donör/akseptör sistemi içeren bileşiklerde donörden akseptöre doğru olan yük transferini oldukça verimli bir şekilde iletebilmesidir [3-4]. Yük transferinin artmasıyla π -orbitalleri arasındaki enerji aralığı azalır ve dolayısıyla elektronları uyarılmış duruma geçirmek için absorplanması gereken enerji de o kadar düşük olur. Bundan dolayı, bu tür yapılar tasarlanırken molekül içi yük transferini (MİYT) arttıracak yönde yol izlenmektedir.

Tez kapsamında trifenilamin temelli bileşiklerde donör- π -akseptör-donör (D- π -A-D) konjuge sistemi kuruldu. Mono-, di-, trimetin köprüleri ve kuvvetli donör-akseptör grupları ile bileşiklerin MİYT ve fotofiziksel özelliklerinin artırılması planlanmıştır. Ayrıca,

floresan özelliği iyi bilinen 7-dietilaminokumarin içeren bileşikler (24a ve 24b) diğerlerine göre (23a-23c) daha iyi fotofiziksel özellik göstermektedir.

Bileşiklerin NLO özelliklerinin deneysel olarak belirlenmesi grubumuzun araştırma ortağı Dr. Alberto Barsella (Strasbourg Üniversitesi, Fransa) tarafından EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic Generation) tekniğiyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen tüm bileşiklerin fotofiziksel ve NLO özellikleri DFT yöntemi kullanılarak teorik olarak da açıklanmıştır. Ayrıca, sentezlenen boyar maddelerin optik sistemlerde kullanılma potansiyellerinin belirlenmesinde önemli bir parametre olan ısısal kararlılıklar için termal gravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır.



Şekil 1.1. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin genel yapısı

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Trifenilamin ve Fonksiyonel Boyar Maddeler



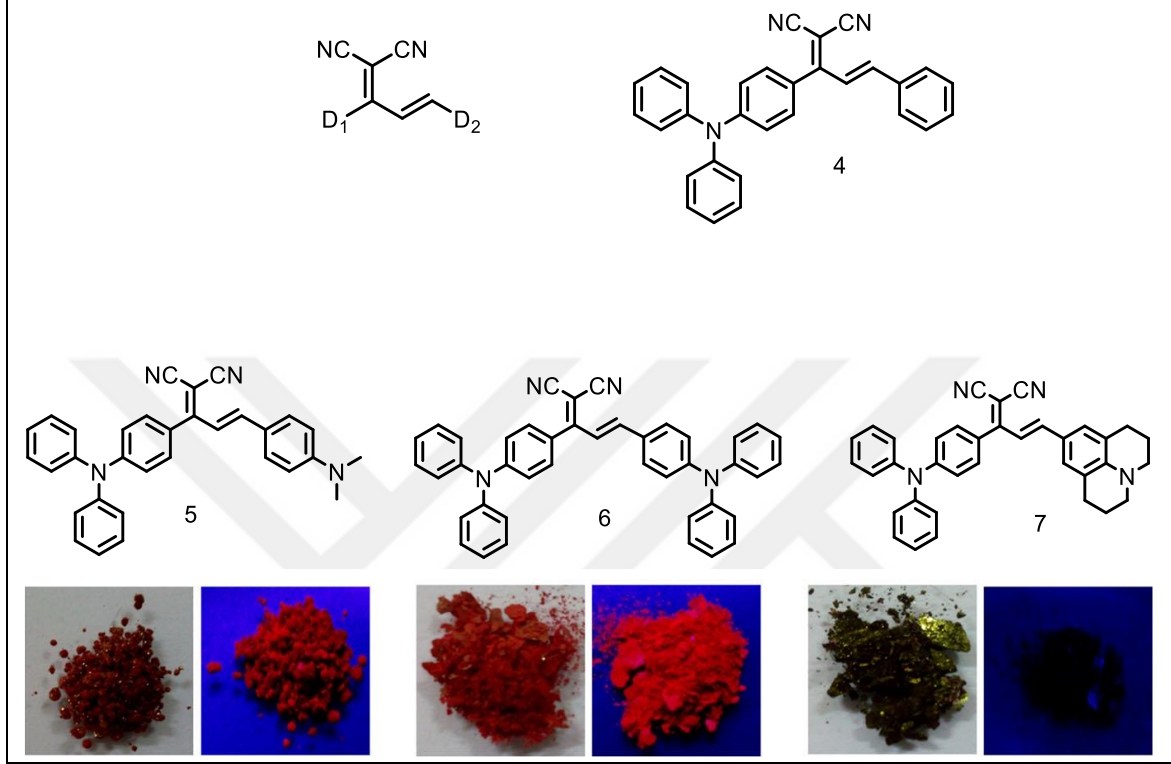
Şekil 2.1. Trifenilamin (TFA) bileşiğinin yapısı

Trifenilamin ($(C_6H_5)_3N$) formülüne sahip organik bir bileşiktir. Trifenilamin karakteristik kokulu, beyazdan renksiz değişen toz halindedir. Suda çözünürlüğü çok zayıftır. Trifenilamin aminlerin aksine bazik değildir. Trifenilamin temelli organik bileşikler elektriksel iletkenlik ve elektrolüminesans gibi önemli özelliklere sahiptir.

Trifenilamin, sahip olduğu çok iyi elektron verici özelliğiyle literatürde bilinen önemli donör gruplardandır. Yapısındaki merkezi azot atomu ve üç bitişik fenil grubu arasında kesintisiz konjugasyon bulunmaktadır [4]. Elektronca zengin trifenilamin, iyi elektron verici ve yüksek konjugasyon özelliklerinden dolayı, son yıllarda D- π -A sistemleri için ideal bir donör olarak sunulmaktadır [3]. Trifenilamin içeren MİYT özelliklerine sahip olan bileşikler genellikle molekülün en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) orbitali arasındaki boşluğu azaltarak yakın infrared (near IR) bölgede absorpsiyon yaparlar [4].

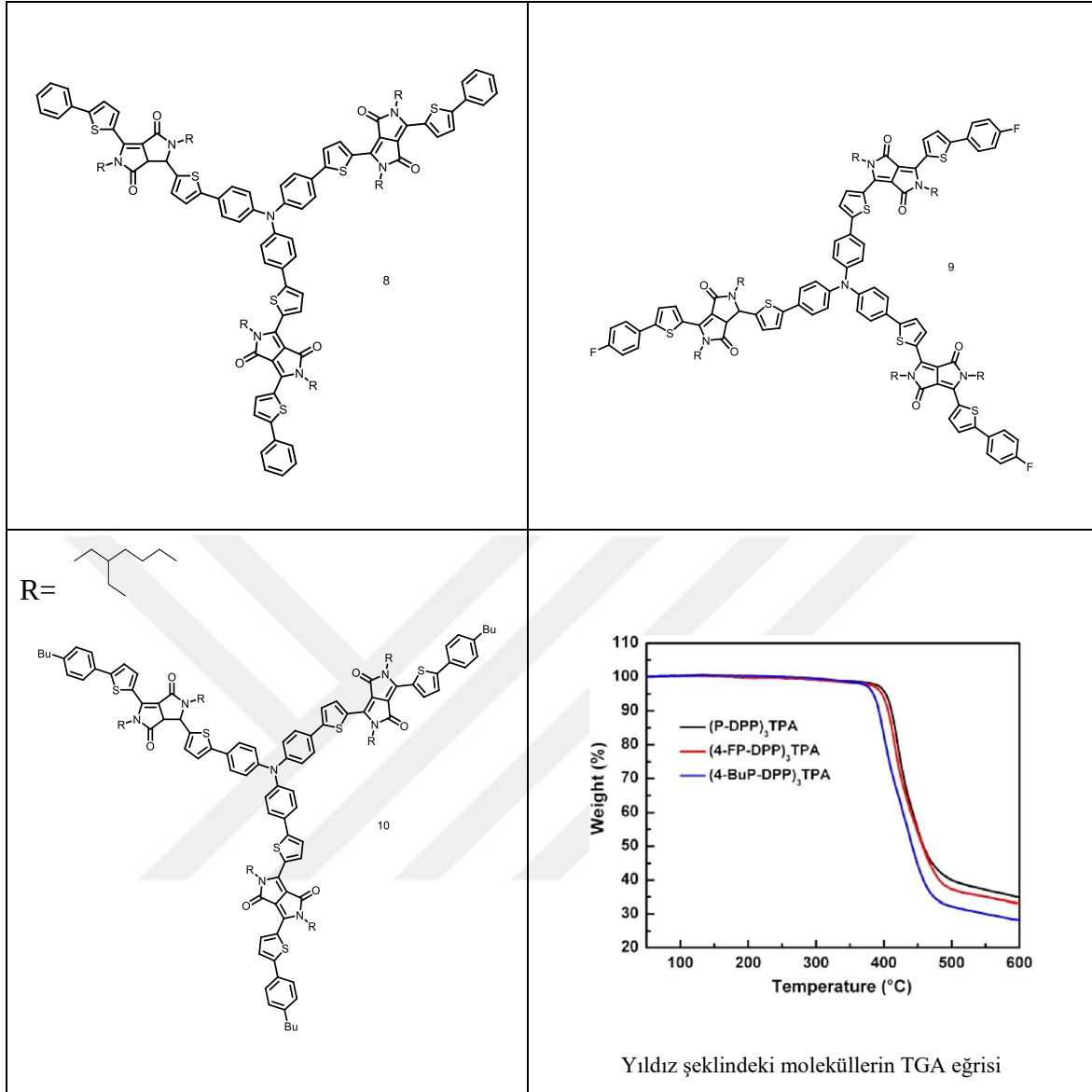
Boyar maddeler önemli fotofiziksel özelliklerinin yanında absorpsiyon-emisyon maksimum dalga boyları ultraviyole bölgeden (UV) yakın IR bölgesine kadar geniş bir aralıktadır. Bu avantajlar bu boyar madde sınıfının nükleik asit ve protein gibi biyomoleküllerin yapı ve fonksiyonlarını belirlenmesinde kullanım olanağı sağlamaktadır. Tıpta biyomoleküllerin teşhisi için kullanılmasının dışında yüksek teknolojide lazer boyası olarak da kullanılmaktadır. Fonksiyonel boyar maddelerin deoksiribo nükleik asit (DNA) ile etkileşmesi sonucu genellikle zayıf olan floresans şiddetleri artar. Bundan dolayı DNA-duyarlı floresans uç olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. DNA'ya karşı yüksek ilgileri yapılarında bulunan kuarternize olmuş azottan (sperminelike groups) dolayıdır.

Ayrıca, yapısal türevlendirilmelerle boyar maddelerde istenen düzeyde fotofiziksel özellik, kimyasal kararlılık ve çözünürlük sağlanabilmektedir. Bu tür boyar maddeler NLO sistemlerinde de kullanılmak için oldukça uygundur [5-7].



Şekil 2.2. Analog 4 ve 5-7'nin moleküler yapısı, gün ışığı ve UV ışığı fotoğrafları

Bu çalışmada D- π -A-D tipi sitiril boyar maddeleri (5-7) ile farklı ikincil donörler sentezlemişler ve doğrusal olmayan ve doğrusal optik özelliklerini incelemişlerdir. Boyar maddelerin yapı-özellik ilişkileri sistematik fotofiziksel ve teorik araştırmalar ışığında açıklanmıştır. TD-DFT hesaplamaları yapılmış ve benzerlerine göre daha iyi NLO özellik gösterdiklerini belirtmişlerdir[8].

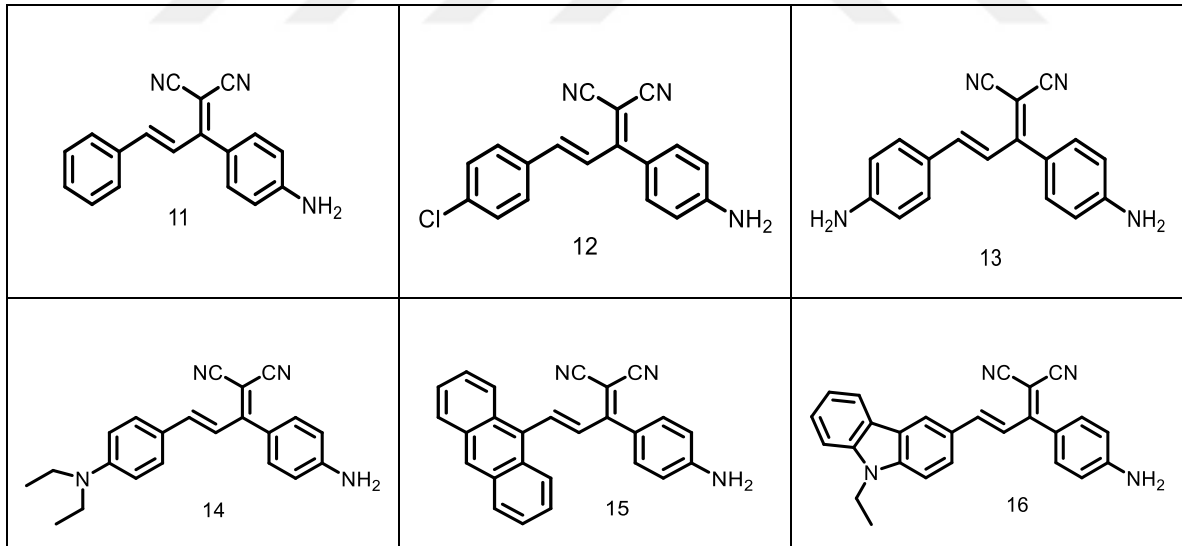


Şekil 2.3. Jung-Ying Pan ve arkadaşları tarafından sentezlenen Yıldız şeklindeki (star-shape) moleküller

Jung-Ying Pan ve arkadaşları [9] yıldız şeklinde donör-akseptör sistemine sahip trifenilamin temelli, 8, 9 ve 10 üç adet bileşik sentezlemişler. Uç grup olarak süstitüe fenil halkaları kullanılmıştır. Tüm bileşikler nispeten dar optik bant boşlukları ve HOMO enerji seviyeleri ile DSSC için iyi elektron aktarıcı özelliğe sahip olduklarını göstermişlerdir. Yapılan birçok çalışmada yıldız şeklindeki bileşik, eş doğrusal bileşiklerle karşılaştırıldığında, ışık absoplanması ve yük taşınmasında yüksek izotropi sergilemişlerdir. Bileşikler aynı absorpsiyon maksimumuna sahip olduğu için fenil gruplarındaki süstitüentlerin, moleküler enerji seviyesi üzerinde bir etkisi olmadığı görülmüştür. Özetle, suzuki-kenetleme reaksiyonu ile yıldız şeklinde üç bileşik sentezlenmiş ve bileşikler görünür bölgede geniş

absorpsiyon aralığı ve iyi termal kararlılık göstermiştir. Ayrıca, bileşiklerin yüksek MİYT sayesinde organik güneş hücrelerinde kullanılmaya aday bileşikler oldukları bildirilmiştir [9].

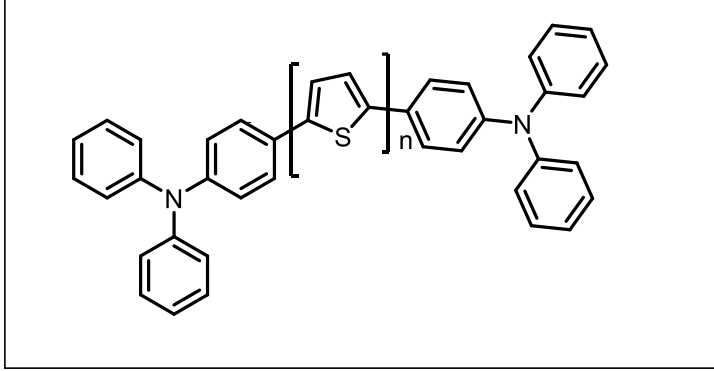
D-A özelliğine sahip bir seri yeni sitiril boyar maddeleri Yalçın ve arkadaşları [10] tarafından sentezlenmiştir. Sentezlenen boyar maddelerin spektroskopik özellikleri incelenmiş ve deneysel sonuçlar teorik hesaplamalarla açıklanmıştır. Donör ve akseptör gruplarıyla yapılar da kuvvetli MİYT sağlanmıştır. Tüm bileşikler görünür bölge aralığında absorpsiyon yapmışlardır. Teorik çalışmalar sonucu elde edilen maksimum dalga boyu verileri deneysel olarak bulunan değerleri destekler nitelikte olduğunu belirtmişlerdir. Tasarlanan bileşiklerde NLO yanıtlarının ortaya çıktığı deneysel ve teorik olarak belirlenmiştir. MİYT arttığında ve aynı zamanda düzlemselliğin sağlandığı yapılar da hiperpolarizebilite değerleri daha yüksek çıkmıştır. Elde edilen verilere göre, en fazla kutuplanmanın bileşik 14'te olduğu belirlenmiştir. Kuvvetli donör özelliğe sahip *N,N*-dietyl grubu ile MİYT etkili bir biçimde sağlanmıştır. Sentezlenen bu bileşiklerin NLO sistemlerinde kullanılmaya aday bileşikler oldukları belirtmişlerdir.



Şekil 2.4. Yalçın ve arkadaşları tarafından sentezlenen donör-akseptör gruplarına sahip NLO aday fonksiyonel boyar maddeler

Trifenil amin türevleri OLED yapısında kullanılmak üzere bir çok bileşikte görülmektedir. Triaril amin içeren bileşikler genel olarak kırmızı ışık dalga boyunda elektrolüminesans özelliği göstermektedir. Bu sebeple triaril amin türevleri kırmızı ışık yayan bir çok OLED'de kullanılmaktadır. Triarilamin bileşiklerinde azot üzerindeki bağ yapmamış elektron çifti

diğer aromatik halkalar üzerinde rahatça hareket edebilmektedir. Konjugasyonu artırıcı yönde özellik göstermektedir.(Şekil 2.5) [11].



Şekil 2.5. Trifenilamin fonksiyonlu politiyofen

2.2. Floresans

Lüminesans elektronik olarak uyarılmış bir türden ultraviyole, görünür ya da infrared ışınlarının emisyonudur. Latince'den gelen Lüminesans kelimesi (lümen=ışık) 1988 yılında Eilhardt Wiedemann tarafından ilk defa ısı ile ışık yaymanın aksine “sıcaklıkta bir artış olmaksızın ışığın bütün olayları” şeklinde belirtilerek lüminescenz kelimesi ile tanımlanmıştır. Lüminesans bileşikler farklı gruplara sahip olabilir [12]:

- “Organik bileşikler: Aromatik hidrokarbolar (naftalin, antrasen, fenantren, pren, perilen vb.) floressein, aminoasitler, rodamin, kumarin, oksasinler, polienler, difenilpolienler, (triptofan, trosin, fenilalanin vb.)”[12].
- “İnorganik bileşikler: Uranil iyonu (UO^{+2}), lantanit iyonları (Eu^{+3}, Tb^{+3} vb.), katkılı cam (Nd, Mn, Ce, Sn, Cu, Ag ile), kristaller ($ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, GaS, GaP, Al_2O_3/Cr^{+3}$) vb.)” [12].
- “Organometalik bileşikler: Rutenyum kompleksleri ($Ru(bipy)_3$ vb.), lantanit iyonları ile olan kompleksler, floresans şelat ajanları ile olan kompleksler (8- hidroksikinolin, oksin olarak adlandırılır), vb.)” [12].

Floresans soğuk cisimlerde moleküler fotonun tutulmasının daha uzun bir dalga boyunda diğer bir fotonun yayılmasını tetiklemesiyle gerçekleşen ışık verme (ışılma) olayı olarak ifade edilir. Bir molekülün ışık soğurma yeteneği onun yapısındaki atomik çekirdek etrafında elektronların bulunduğu konuma bağlıdır. Bu şekilde molekül tarafından bir foton

soğurulduğunda bir elektron daha yüksek enerji seviyeli bir orbitale yükselir. Bir foton soğurmuş molekül uyarılmış durumdadır ve kararlı değildir. Uyarılmış molekülde daha yüksek enerjili orbitallere taşınan elektronlar genellikle kendi düşük enerjili orbitallerine geri dönerler. Uyarılmış molekülün eski durumuna dönmesiyle salınan ışık floresans olarak adlandırılır. Floresan ışıma daima soğurulan dalga boyundan daha uzun dalga boylu yani daha düşük enerjilidir [12].



Şekil 2.6. Uyarılmış haldeki molekülün temel hale dönüşü sırasında mümkün olabilecek olaylar

2.3. Floresansı Etkileyen Faktörler

Bir maddenin luminesans yapıp yapmayacağına kimyasal çevre ve moleküler yapı etki eder ve emisyon şiddetini belirler [12].

Yapı: En şiddetli floresans, düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip aromatik fonksiyonel grupları içeren bileşiklerde görülür.

Yapısal rijitlik: Molekül yapısı rijitse floresansı artar.

pH: Asit veya baz grubu içeriğine göre aromatik bileşiklerin pH ile birlikte floresansı değişir.

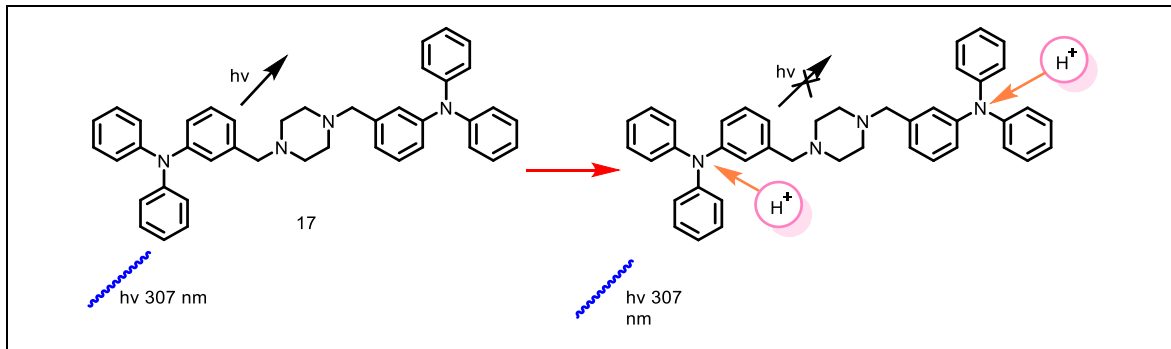
Sıcaklık ve Çözelti: Birçok molekül için floresans kuantum verimi sıcaklık arttıkça azalır. Sıcaklığın yükselmesi moleküllerin çarpışmasını artırır dolayısıyla floresans ışımasını azaltır. Çözücünün polarlığının artması da floresansı artırır. Ağır atom içeren çözücülerin kullanılması da triplet oluşum olasılığını arttıracığından floresans şiddeti azalır.

Çözünmüş oksijen: Genellikle floresans şiddetini azaltır.

Gelen ışığın dalga boyu ve şiddeti: Floresansı oluşturan ışığın dalga boyunun alt sınırı 250 nm'dir. Gelen ışığın şiddetinin artması floresansı artırır.

Konsantrasyon: Floresans şiddeti çözelti içindeki floresant maddenin konsantrasyonuyla orantılıdır. Bu yöntem yüksek duyarlılığa sahip olduğu için çok seyreltik çözeltilerle madde miktarı analizi yapmak mümkündür[12].

Gu ve arkadaşları [13] trifenilamin-piperazin içeren bileşiklerin asidokromik özellikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda *N,N*-di[3-(difenilamin)benzil]piperazin bileşiği ile çalışılmıştır. Sentezlenen bu bileşiğin UV ışığında emisyonlarını ve kuantum verimlerini, su/DMF (4:1, v/v) içerisinde 307 nm'deki floresans şiddetinin pH'a bağlı olarak değişimini incelemişlerdir. Şekil 2.7.'de 17 bileşiğinin çözelti içerisindeki değişen pH ile birlikte floresan değişimi, bu bileşiğin herhangi bir sistem için ortam pH'ının değişimlerinin izlenilmesinde kullanılabilecek bir bileşik olduğunu göstermiştir. Teorik çalışma sonuçları protonlanma sonucu floresansın sönümlendiğini göstermiştir. Gu ve arkadaşları bu çalışmanın genişletilerek kimyasal ve biyolojik sistemlerde pH probu olarak potansiyel uygulamaları olabileceğini bildirmişlerdir [13].



Şekil 2.7. 17'nin pH etkisiyle floresansının sönümlenmesinin öngörülen mekanizması

2.4. Doğrusal Olmayan Optik (NLO)

Doğrusal olmayan optik özellikler (NLO) birçok alanda önemli bir yere sahiptir. NLO özelliğine sahip bileşikler optik bellek cihazları, modern iletişim teknolojisi malzemelerin tasarımı, sinyal işleme, optik anahtarlar kullanılmaktadır.[14].

NLO maddenin elektronların elektrik alana gösterdikleri tepki ile optik özelliklerini ifade etmektedir. Madde üzerine gönderilen ışığın elektrik alan vektörü o maddeyi kutuplar ve bir molekülün veya bir atomun polarizebilitesi ise çekirdek ve elektronların denge durumlarından kolay bir şekilde yer değiştirebildiğini göstermektedir.

Bu maddenin elektriksel bir karakteristiğidir. İzole edilmiş molekülün uygulanan dış elektrik alana karşı verdiği tepki molekülün dipol momentinin yeniden şekillenmesine neden olur [15].

NLO özellik gösteren birçok uygulama alanında, optik malzemeler elektro-optik, telekomünikasyon, veri toplama ve alma, bilgisayar ve gösteri teknolojisi alanlarında yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. NLO malzemeleri yarı iletken tabakalı yapılar olarak gruplandırılır. Bu nedenle, inorganik, organik ve organometalik moleküler sistemlerin birçok çeşidi NLO aktivitesi için incelenebilir. Moleküllerin doğrusal olmayan optik özellikleri molekül boyunca hareket eden delokalize π -elektronlarından kaynaklanır. Molekülde konjugasyonun artması doğrusal olmayan optik özellikleri artırır. Molekül içindeki konjugasyonun artması ve moleküle donör ve akseptör grupların eklenmesi ile molekülde NLO özellikleri artırmaktadır. Donör ve akseptör gruplar polarizite ve hiperpolarizebilite için önemlidir. Moleküllerde bulunan donör ve akseptör grupların yeterince güçlü olması, delokalize π elektron bulutunda artış meydana getirir. Bunun sonucunda organik moleküllerin polarizite ve hiperpolarizebilitesinde artış meydana gelmektedir. Molekülün HOMO ile LUMO arasındaki enerji boşluğu polarlanabilirliğini etkiler. Moleküldeki verici ve alıcı grupları gücündeki artış HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu değerini azaltır. Bu nedenle moleküllerin doğrusal olmayan optik özelliklerini artırır. Enerji boşluğu küçük olan moleküler, enerji boşluğu büyük olan moleküllerden daha fazla kutuplanabilir. HOMO-LUMO enerji boşluğunun düşük değeri uyarma için daha az enerji gerektiğini göstermektedir. Molekülün küçük enerji boşluğuna sahip olması soğurma bandlarını görünür bölgeye doğru kaydırmaktadır. Kuantum kimyasal hesaplamalar moleküllerin elektronik yapıları ve doğrusal olmayan optik özellikleri arasındaki ilişkiyi tanımlamada kullanılır. Modern hesapsal simülasyon metotları yardımıyla orbital, optiksel ve yapısal özellikler doğru bir şekilde hesaplanabilir ve genellikle sonuçlar deneysel verilerle kıyaslanabilir yakınlıktadır. Bu nedenle, kristaller, nano-malzemeler ve yüzey alaşımlar gibi çeşitli formlardaki çeşitli malzemelerin fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri gibi özellikler, deneysel çalışmalar olmadan açıklanabilmektedir. Son yıllarda, moleküler sistemlerin

elektronik yapısını hesaplamada DFT yöntemleri ve uyarma enerjilerini hesaplamada TD-DFT yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler deneysel yöntemlere göre daha düşük maliyetlidir ve tatmin edici sonuçlar vermektedir [14,16]

NLO özelliklerini hesapsal olarak öngörmek için toplam statik dipol moment (μ_0), ortalama lineer polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$), birincil hiperpolarizibilite (β_0) parametrelerinden faydalanılır. Toplam statik dipol moment üç boyutta statik dipol momentlerin toplamıdır. Bir boyutta dipol momentlerin hesaplanmasında iyi bir yaklaşım, bütün atomlar üzerindeki kısmi yüklerin büyüklüğünü ve yerlerini göz önüne almayı gerektirir. Çoğu moleküler yapıda kısmi yükler yazılım programları çıktı dosyasında verilir. Örneğin x koordinatı doğrultusundaki dipol momentini hesaplamak için her atom üzerindeki kısmi yüke ihtiyaç duyulur ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\mu_x = \sum Q_J x_J \quad (2.1)$$

Eşitlikte Q_J J atomunun kısmi yükü, x_J J atomunun x koordinatıdır ve Σ işareti moleküldeki J atomlarını gösterir. Benzer şekilde μ_y ve μ_z de hesaplanır. Elektriksel olarak nötral bir molekül için koordinatların orijini keyfi seçilir. μ nün büyüklüğü μ_x , μ_y ve μ_z bileşenlerinin büyüklükleri ile ilgilidir ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (2.2)$$

Uygulanan bir elektrik alan molekülün sürekli elektrik dipol momentine göre moleküldeki yük dağılımını bozabilir. Buna indüklenmiş dipol moment (μ^*) denir. İndüklenmiş dipol momentin büyüklüğü aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi uygulanan elektrik alan şiddeti (E) ile doğru orantılıdır.

$$\mu^* = \alpha E \quad (2.3)$$

Eşitlikte orantı katsayısı olan α ya ortalama lineer polarizibilite denir. Belli bir elektrik alanda polarizibilitesi büyük olan moleküllerin indüklenmiş dipol momentleride büyüktür. Polarizibilitenin x, y ve z koordinatları doğrultusundaki bileşenleri α_{xx} , α_{yy} ve α_{zz} olmak üzere ortalama lineer polarizibilite hesap programı çıktılarından aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

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

Polarizibilitenin uygulanan elektrik alanın doğrultusuna göre değişmesine anizotropik polarizibilite denir. Çoğu moleküller için polarizibilite, anizotropiktir. Anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) uygulanan elektrik alanına göre molekülün yönelmesine bağlıdır. Örneğin, elektrik alan benzen molekülünün düzlemine dik uygulandığında, benzen molekülünün polarlanabilir hacmi $0,0067 \text{ nm}^3$ iken molekül düzleminden uygulandığında polarlanabilir hacim $0,0123 \text{ nm}^3$ tür.

Birincil hiperpolarizibilite (β) uygulanan elektrik alana göre polarizibilitenin birinci türevidir. Birincil hiperpolarizibilitenin, moleküllerin statik dipol momenti ile ilişkisi aşağıdaki gibidir.

$$\mu^* = \alpha E + 1/2 \beta E^2 + \dots \quad (2.5)$$

Bu parametre tüm maddelerin elektro-optik katsayılarına katkı yapar. Birincil hiperpolarizibilite, hesaplama yöntemlerinden elde edilen β bileşenlerinden aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzx} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (2.6)$$

Tez kapsamında çalışılan komplekslerin ve standart olarak alınan ürenin NLO özellikleri DFT(B3LYP)/6-31G(d) seviyede hesaplandı [14].

2.5. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)

Kimya, yani madde bilimi, evrende ve tüm canlılardaki atomlar ve bunları birbirine bağlayan bağlardaki karmaşık dönüşümleri incelemektedir. Genel bir ifade ile kimya bir laboratuvar bilimi olarak bilinmektedir ve laboratuvarsız kimya düşünülmektedir. Hesaplamalı kimya ise, fizik prensiplerinden (kuantum mekanik, moleküler mekanik, moleküler dinamik) türetilmiş matematiksel denklemleri (teorik kimya yöntemleri) kullanarak kimyanın bilgisayar ortamında atomik ve moleküler boyutta modellenmesidir. Bilgisayar teknolojisindeki ve algoritmalarındaki hızlı gelişmeler hesaplamalı kimya alanının da çok hızlı bir şekilde ilerlemesini sağlamıştır ve laboratuvar deneyleri yapmadan da kimya araştırmaları mümkün hale gelmiştir. Hesaplamalı kimyanın kurucuları John Pople ve Walter Khan'ın 1998 yılında

Nobel ödülüne layık görülmüştür. Bu alanda bilime ve insanlığa yeni ufuklar açmışlardır. Yıllar içinde hesaplamalı kimya gelişmeye devam etmiştir. İlaç ve fonksiyonel malzemelerin tasarımındaki araştırmalar da hız kazanmıştır [17]. DFT (yoğunluk fonksiyonel teorisi) kuantum mekaniğinin metodlarından biridir. Kuantum kimyasal metodlarından DFT elektron yoğunluğunu temel alan bir metottur. DFT metodunda tek elektron denkleminde elektron yoğunluğu $n(r)$ vasıtasıyla daha basit bir denklem ile çözülmektedir. DFT hesaplamaları sonucu elde edilen geometri, dipol moment, titreşim frekansları vb. pek çok verinin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, DFT ve zamana bağımlı DFT (TD-DFT) hesaplama teknikleri ile moleküllerin NLO özelliklerinin doğru ve tam olarak yeniden elde edilmesi, deneysel verilerin desteklenmesi ve yeni moleküllerin tasarımları mümkün olmuştur. Ucuz maliyeti ve doğru sonuçları üretebilme yeteneği sebebi ile elektronik yapı çalışmalarında DFT metodu en çok kullanılan metod haline gelmiştir [18].

2.6. Çalışmanın Amacı

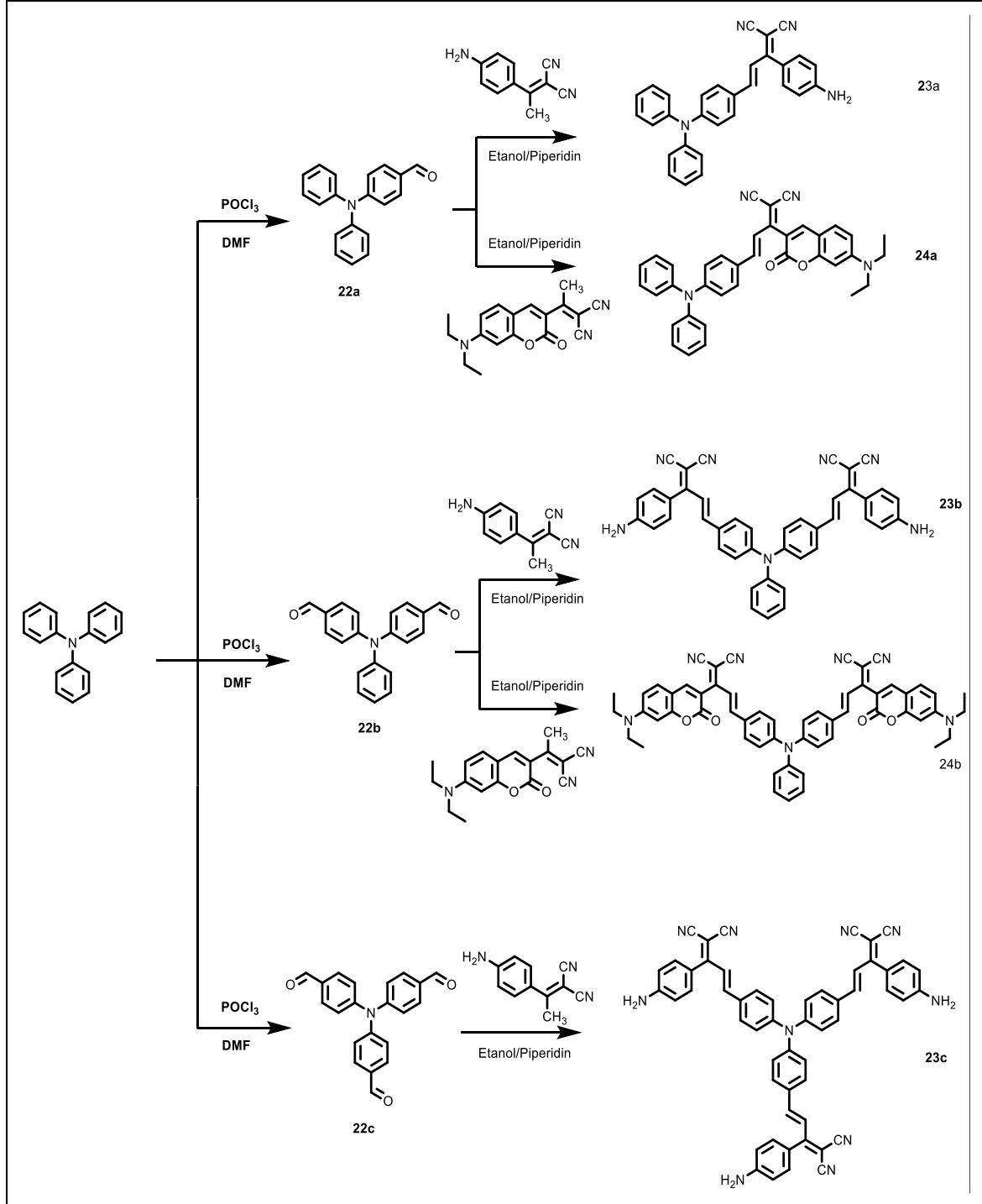
Donör- π -Akseptör-Donör (D- π -A-D) sistemini içeren organik malzemeler kolay türevlendirilmeleri ve ışık ile etkileştiklerinde yüksek polarlanma özelliği göstermelerinden dolayı iyi bir NLO aday bileşiklerdir ve son yıllarda sentezlenen organik temelli NLO bileşikleri inorganik temelli olanlara göre daha fazla avantaja sahiptirler.

Genel olarak tipik organik NLO aday bileşikler π -konjuge köprüsü, kuvvetli donör ve akseptör grupları içerir. Tez kapsamında sentezlenen trifenilamin temelli bileşiklerde donör- π -akseptör-donör sistemine sahip konjuge bir sistem kurulmuştur.

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerde donör özelliği iyi bilinen trifenilamin ve iyi bir akseptör olan disiyanometilen grubu içeren 5 adet bileşiğin sentezi ve fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, sentezlenen 3 bileşikte disiyanometilen grubuna konjuge serbest amino grubu bulunurken diğer 2 bileşikte floresan özelliği iyi bilinen 7-dietilkumarin bulunması ile bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin artırılması planlanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde sentezlenen tüm bileşiklerin NLO özelliklerinin deneysel olarak EFISH yöntemiyle ve teorik olarak da DFT yöntemi ile açıklanması hedeflenmiştir.

Çalışmanın son kısmında, bileşiklerin optik boyar madde sınıfına katkı sağlayacağı düşünüldüğünden bileşiklerin ısısal kararlılıklarının termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle belirlenmesi planlanmıştır.



Şekil 2.8. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin sentez şeması

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Materyal ve Araçlar

Bütün sentez basamaklarında ve spektrofotometrik/spektroflorimetrik ölçümlerde kullanılan kimyasal ve çözücüler Sigma Aldrich USA şirketinden temin edilmiştir. Kimyasal ürünler, daha ileri bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden ticari saflıkta kullanılmıştır. Çözücüler analitik saflıkta temin edilmiş gerekli görülen durumlarda destile edilerek reaksiyon ve ölçüm ortamlarında kullanılmıştır. Tez süresi boyunca sentez aşamalarında kullanılan bütün sıvı bazlar destile edilerek kullanılmıştır.

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ölçümlerinde kullanılan $\text{DMSO}-d_6$ ve CDCl_3-d_1 çözücüler Merck Germany şirketinden temin edilerek kullanılmıştır.

Bileşiklerin mikrodalga ışıması (MDI) yöntemi ile sentezleri için Milestone Start mikrodalga cihazı kullanılmıştır.

^1H -NMR spektrumları Bruker 300 MHz spektrofotometresi ile alınmıştır.

^{13}C -NMR spektrumları Bruker 75 MHz spektrofotometresi ile alınmıştır.

Erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazı ile ölçülmüştür.

Sentezlenen bileşiklerin bir kısmı yüksek çözünürlük de kütle spektrumları Waters LCT Premier XE (HRMS) cihazı kullanılarak Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Kimya laboratuvarında alınmıştır.

UV-GB absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1800UV-VIS spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

Emisyon spektrumları HITACHI F-7000 FL ile ölçülmüştür.

FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet iS5 ATR cihazı ile alınmıştır.

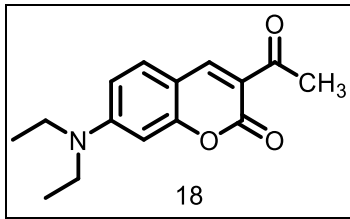
Sentezlenen bileşiklerin termogravimetrik analiz ölçümleri EXSTAR TG/DTA 6300 kullanılarak Eskişehir Osmangazi Üniversitesinden alınmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının teorik hesaplamalarla aydınlatılması ve fotofiziksel özellikleri ve NLO özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar Gaussian 09 paket programı (Frisch, 2009) kullanılarak yapılmıştır.

3.2. Kumarin Sentezi

3.2.1. (3-Asetil-7-(*N,N*-dietilamino)-2*H*-kromen-2-on) (18) bileşiği

2-kumarinil-1-etilidenmalononitril bileşiğinin sentezi için kullanılan kumarin 18 bileşiği literatürdeki yöntemle göre sentezlenmiştir [19]. 100 mL balon içine konulan 2,0 mmol 4-(dietilamino)-2-hidroksibenzaldehit 50 mL'lik etanol içerisinde çözüldü. Çözündükten sonra pembe renkli karışım oluştu. Karışımın üzerine oda sıcaklığında 2,4 mmol etilasetoasetat, katalizör olarak piperidin (1 mL) eklenerek oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilerek 24 saat sonra tepkime sonlandırıldı. Buz banyosunda soğutuldu ve çöken katı süzülerek kurutuldu. Etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Parlak sarı renkli ürün elde edildi. Verim: % 89. E.N. : 153 °C (Lit. 152-154 °C) [19].

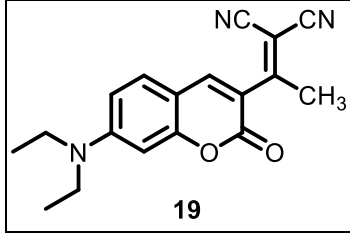


Şekil 3.1. (3-Asetil-7-(*N,N*-dietilamino)-2*H*-kromen-2-on) (18) bileşiği yapısı

3.2.2. 3-Asetil-7-(dietilamino)-2*H*-kromen-2-on (19) bileşiği

Kumarin-tiyofen bileşiğinin sentezi için kullanılan 2-kumarinil-1-etilidenmalononitril bileşiği 19 literatürdeki yöntemle göre sentezlenmiştir [19]. 100 mL'lik balon içine konulan 2 mmol kumarin bileşiği 10 mL CH₃COOH/NH₄Ac (2:8 eşdeğer) tampon çözeltisinde çözüldü ve üzerine 2 mmol malononitril eklendi ve Dean-Stark tuzagında geri soğutucu altında kaynatıldı. İTK ile reaksiyon takip edilerek 4 saat sonra sonlandırıldı. Oluşan katı

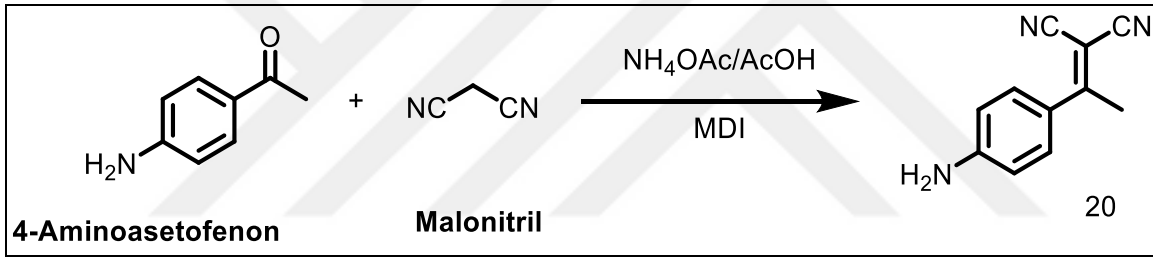
süzülerek kurutuldu, etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Parlak kırmızı renkli ürün elde edildi. Verim: % 56. E.N. :167 °C (Lit.167-168 °C) [19].



Şekil 3.2. 3-Asetil-7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (19) bileşiği yapısı

3.3. 4-Amino asetofenon türevinin sentezi

3.3.1. 2-(1-(4-Aminofenil)etiliden)malonitril (20) sentezi

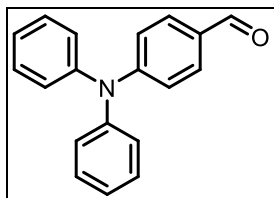


Şekil 3.3. 2-(1-(4-Aminofenil)etiliden)malononitril (20) bileşiği yapısı

2 mmol 4-aminoasetofenon 10 mL asetik asit-amonyum asetat tamponu içerisinde çözülerek üzerine 2 mmol malononitril eklendi. Reaksiyon 2 dk, 300W 120 °C koşullarında mikrodalga ışımasıyla (MDI) gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına getirildikten sonra buz banyosunda çöken katı süzülerek kurutuldu. %95 etanol-su karışımından kristallendirildi. Sarı-yeşil renkli ürün elde edildi. Verim: %80 renk :sarı E.N. : 190 °C (Lit. 190-198 °C) [19,34].

3.4. Trifenilamin Bileşiğinin Formilleme Türevlerinin Sentezleri

3.4.1. 4-(Difenilamino)benzaldehit bileşiğinin sentezi

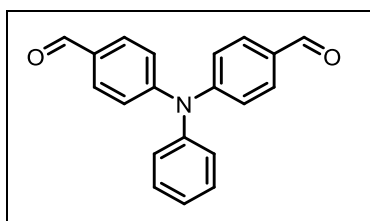


Şekil 3.4. 4-(Difenilamino)benzaldehit (22a) bileşiğinin yapısı

22a numaralı bileşik literatürde bilinen yöntemle göre sentezlenmiştir [21]. 250 ml iki boyunlu balona POCl_3 (60,9 mmol, 5,7 mL) eklendi. Sıcaklığı buz banyosunda 0°C getirildi. Sıcaklık sağlandıktan sonra inert N_2 ortamında yavaş yavaş DMF (94 mmol, 7,74 mL) eklendi. Karışım bir saat karıştırıldı. Bir saat sonunda oda sıcaklığında bir süre karıştırıldıktan sonra daha önce DMF de çözünmüş trifenilamin (1g, 4,08 mmol) eklendi. Sıcaklık 95°C ye getirildi. Deney İTK ile takip edilir ve 4 saat sonra deney bitirilerek oda sıcaklığında soğutuldu. Soğutulan reaksiyon karışımı 200 mL su-buz karışımına yavaş yavaş eklendi. pH 7'ye getirildi. Elde edilen ham ürün etanol de kristallendirildi. Daha sonra etilasetat/n-hekzan (1:3) karışımında kolon kromatografisi ile ayrıldı. Verim: %85, renk: açık sarı, E.N. : $128-129^\circ\text{C}$ (Lit. $129-133^\circ\text{C}$) [21].

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3037 Aromatik (C-H), 2829-2741 Aldehit (C-H), 1683 (C=O), 1600 (C=C)¹H-NMR (DMSO- d_6 , δ): 9.75 (b, 1H), 7.70 (i, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.40 (ü, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.24 – 7.15 (ii, 8H), 6.86 (i, $J = 8.7$ Hz, 2H). ¹³C-NMR (DMSO- d_6 , δ): 191.0, 153.2, 146.0, 131.8, 130.5, 129.0, 126.9, 125.9, 118.6. HRMS (m/z), (M-H)⁺: $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}$, hesaplanan: 274.1187; bulunan: 274.1229.

3.4.2. 4,4'-Diformiltrifenilaminbenzaldehit bileşiğinin sentezi

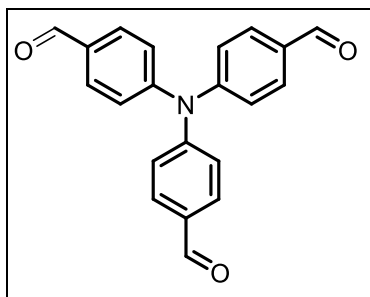


Şekil 3.5. 4,4'-Diformiltrifenilaminbenzaldehit (22b) bileşiğinin yapısı

22b numaralı bileşik literatürde bilinen yöntemle göre sentezlenmiştir [21]. 250 ml iki boyunlu balona POCl_3 (102 mmol, 9,52 mL) eklendi. Sıcaklığı buz banyosunda 0°C getirilir. Sıcaklık sağlandıktan sonra inert N_2 ortamında yavaş yavaş DMF (94 mmol, 7,24 mL) eklendi. Karışım bir saat karıştırıldı. Bir saat sonunda oda sıcaklığında bir süre karıştırıldıktan sonra daha önce DMF de çözünmüş trifenilamin (1g, 4,08 mmol) eklendi. Sıcaklık 95°C 'ye getirilir. Deney İTK ile takip edildi ve 4 saat sonra deney bitirilerek oda sıcaklığında soğutuldu. Soğutulan reaksiyon karışımı 200 mL su-buz karışımına yavaş yavaş eklendi. pH 7'ye getirildi. Elde edilen ham ürün etanol de kristallendirildi. Daha sonra etilasetat/n-hekzan (1:3) karışımında kolon kromatografisi ile ayrıldı. (Verim: %82, literatürde E.N.: $142-146^\circ\text{C}$, E.N.: $146-147^\circ\text{C}$)

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3055 Aromatik (C-H), 2803-2733 Aldehit (C-H), 1686 (C=O), 1582 (C=C)¹H-NMR (DMSO- d_6 , δ): 9.88 (b, 2H), 7.84 (i, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.46 (i, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.31 (ü, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.19 (ii, $J = 14.0, 8.1$ Hz, 4H). ¹³C-NMR (DMSO- d_6 , δ): 191.7, 151.9, 145.5, 131.8, 131.4, 130.8, 127.6, 126.8, 122.9. HRMS (m/z), (M-H)⁺ : $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_2$, hesaplanan: 302.1136; bulunan: 302.1169

3.4.3. 4,4',4''-triformiltribenzaldehit bileşiğinin sentezi



Şekil 3.6. 4,4',4''-triformiltribenzaldehit (22c) bileşiğinin yapısı

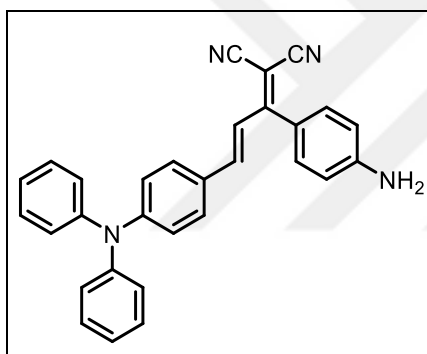
22c numaralı bileşik literatürde bilinen yöntemle göre sentezlenmiştir [21]. 250 ml iki boyunlu balona POCl_3 (85 mmol, 8,01 mL) eklendi. Sıcaklığı buz banyosunda 0°C getirildi. Sıcaklık sağlandıktan sonra inert N_2 ortamında yavaş yavaş DMF (102 mmol, 7,87 mL) eklendi. Karışım bir saat karıştırıldı. Bir saat sonunda oda sıcaklığında bir süre karıştırıldıktan sonra daha önce DMF de çözünmüş 22b (1 g, 0,3 mmol) eklendi. Sıcaklık $95-100^\circ\text{C}$ ye getirildi. Deney İTK ile takip edildi ve 4 saat sonra deney bitirilerek oda sıcaklığında soğutuldu. Soğutulan reaksiyon karışımı 200 mL su-buz karışımına yavaş yavaş

eklendi. pH 7'ye getirildi. Elde edilen ham ürün etanol de kristallendirildi. Daha sonra etilasetat/n-hekzan (1:3) karışımında kolon kromatografisi ile ayrıldı. Verim: %74, renk: beyaz kristal, E.N. : 245 °C (Lit. 244-248 °C) [21].

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3044 Aromatik (C-H), 2849-2731 Aldehit (C-H), 1673 (C=O), 1575 (C=C) $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 9.92 (s, 3H), 7.89 (i, $J = 8.6$ Hz, 6H), 7.26 (i, $J = 8.5$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 191.9, 151.2, 132.7, 131.9, 124.9. HRMS (m/z), (M-H) $^+$: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, hesaplanan: 330.1085; bulunan: 330.1138

3.5. Trifenilamin Temelli Hedef Sitiril Bileşiklerin Sentezi

3.5.1. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)alliliden)malonitril (23a) bileşiğinin sentezi



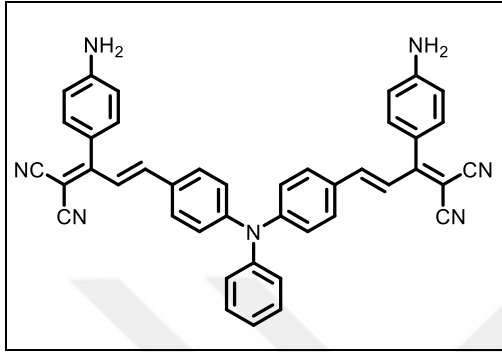
Şekil 3.7. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)alliliden)malonitril (23a) bileşiğinin yapısı

100 mL'lik balona 22a (2 mmol) bileşiği alındı ve 40 ml etanol ilave edildi. Bu çözeltiye 20 nolu (2 mmol) bileşiği ve 3 damla piperidin ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında sekiz saat kaynatıldı. Deney ince tabaka kromatografiyle (İTK) ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve ham ürün süzüldü. Ham ürün etanol ile kristallendirme yapıldı. Verim: %74, renk: kırmızı, E.N. :205-207 °C

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3456-3361 , 3036, 2217, 1626-1600-1581. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 7.58 (i, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.38 (ü, $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.26 (ii, $J = 12.0, 3.4$ Hz, 2H), 7.16 (ii, $J = 18.6, 7.5$ Hz, 6H), 7.00 (i, $J = 15.3$ Hz, 1H), 6.87 (i, $J = 8.6$ Hz, 1H), 6.67 (i, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.13 (b, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 171.4, 170.2, 153.6, 150.7, 148.3, 132.5, 130.9,

130.3, 127.6, 126.1, 125.3, 120.6, 116.4, 116.1, 115.5, 113.6, 73.3. HRMS (m/z) , ($M-H$)⁺: $C_{30}H_{22}N_4$ hesaplanan: 439.1878; bulunan: 439.1935

3.5.2. 2,2'-((2E,2'E)-((fenilazanedil)bis(4,1-fenilen))bis(1-(4-aminofenil)prop-2-en-3-il-1-iliden))dimalononitril (23b) bileşiğinin sentezi



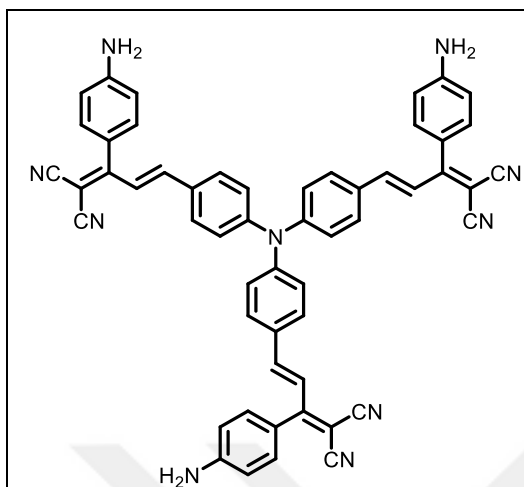
Şekil 3.8. 2,2'-((2E,2'E)-((fenilazanedil)bis(4,1-fenilen))bis(1-(4-aminofenil)prop-2-en-3-il-1-iliden))dimalononitril (23b) bileşiğinin yapısı

Bir balona 22b (2mmol) alınır ve 40 mL etanol ilave edildi. Bu çözeltiye 13 (5.76 mmol) bileşiği ve 3 damla piperidin ilave edildi. Reaksiyon 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Deney ince tabaka kromatografiyle (İTK) ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Oluşan ham ürün süzülüp etanol ile kristallendirildi..Verim: %70, renk: koyu kırmızı ,E.N. :250 °C

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3487-3375(NH_2 'ye ait N-H gerilmesi), 3336 (Aromatik ya da vinilik C-H gerilesi), 2592 ($C\equiv N$ gerilmesi) 1600 ($C=C$ gerilmesi)¹H-NMR (DMSO- d_6 , δ): 7.66 (i, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.45 – 6.95 (ç, 21H), 6.68 (i, $J = 8.6$ Hz, 1H), 6.17 (b, 4H).¹³C-NMR (DMSO- d_6 , δ): 171.2, 153.8, 149.3, 147.8, 145.8, 132.6, 130.9, 130.6, 129.6, 126.8, 126.1, 123.4, 119.8, 116.3, 115.4, 113.6, 73,7.

MS (m/z) , ($M-H$)⁺ : $C_{42}H_{29}N_7$, hesaplanan: 632.2518; bulunan: 632.2573

3.5.3. 2,2',2''-((2E,2'E,2''E)-(nitriltris(benzen-4,1-diil))tris(1-(4-aminofenil)prop-2-en-3-il-1-iliden))trimalonitril (23c) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.9. 2,2',2''-((2E,2'E,2''E)-(nitriltris(benzen-4,1-diil))tris(1-(4-aminofenil)prop-2-en-3-il-1-iliden))trimalonitril (23c) bileşiğinin yapısı

İki boyunlu balona 22c (0,71 mmol) alındı ve 40 ml asetonitril ilave edildi. Daha sonra 20 (3,57 mmol) bileşiği ve 1-2 damla piperidin ilave edildi. Reaksiyon 12 saat boyunca inert N₂ gazı ortamında geri soğutucu altında karıştırıldı. Su-buz karışımında çöktürülüp pH=7 ayarlanır ve süzme işlemi yapıldı. Daha sonra etilasetat/n-hekzan (6:1) karışımında kolon kromatografisi ile ayrıldı. Verim: %40, renk : koyu kırmızı E.N. :175 °C

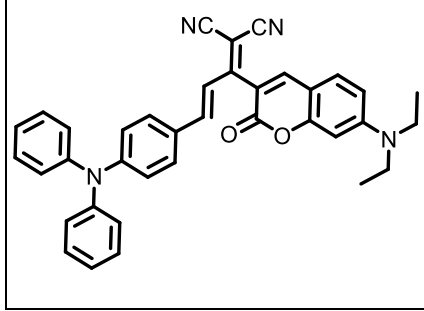
FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm⁻¹): 3471-3370 (NH₂'ye ait N-H gerilmeleri), 2213 (C≡N gerilmesi), 1623 (C=C gerilmesi). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 7.70 (i, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.60 (i, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.31 (i, *J* = 8.6 Hz, 6H), 7.31 6.65 (ii, *J* = 14.2, 8.7 Hz, 10H), 6.55 (i, *J* = 8.7 Hz, 3H), 6.19 (i, *J* = 7.2 Hz, 3H), 6.02 (b, 6H). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 172.8, 171.1, 154.7, 154.6, 153.7, 132.7, 132.0, 131.4, 131.3, 131.0, 113.6, 113.3, 76.7.

HRMS (*m/z*) , (M-H)⁺ : C₅₄H₃₆N₁₀, hesaplanan: 824.3158; bulunan: 824.3205

3471-3370, 2213, 1623. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 7.70 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.60 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.31 (d, *J* = 8.6 Hz, 6H), 7.31 6.65 (dd, *J* = 14.2, 8.7 Hz, 10H), 6.55 (d, *J* = 8.7 Hz, 3H), 6.19 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H), 6.02 (s, 6H). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 172.8, 171.0, 154.7, 154.5, 153.6, 132.7, 132.0, 131.4, 131.2, 131.0, 113.6, 113.3, 76.6. HR-MS (*m/e*) , (M-H)⁺: C₅₄H₃₆N₁₀, calculated: 825.3158 ; found: 825.3205

3.6. Kumarin İçeren Sitiril Bileşiklerinin Sentezi

3.6.1. (E) -2- (1- (7- (dietilamino) -2-okso-2H-kromen-3-il) -3- (4- (difenilamino) fenil) alliliden) malononitril (24a) bileşiğinin sentezi

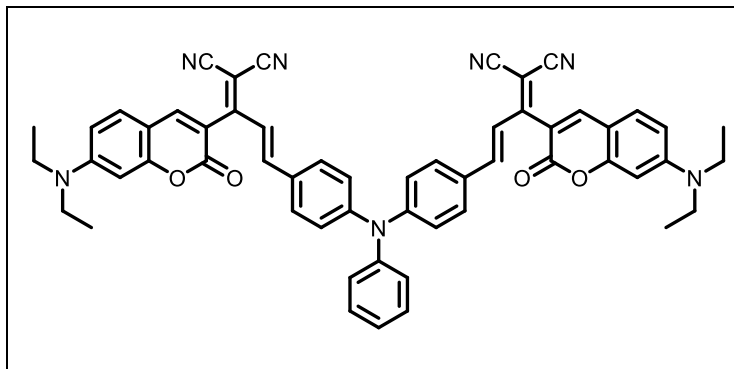


Şekil 3.10. (E) -2- (1- (7- (dietilamino) -2-okso-2H-kromen-3-il) -3- (4- (difenilamino) fenil) alliliden) malononitril (24a) bileşiğinin yapısı

100 mL'lik balona 22a (2 mmol) bileşiği alınır ve 40 mL etanol ilave edilir. Bu çözeltiye 15 (2 mmol) bileşiği ve 3 damla piperidin ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında dört saat kaynatılır. Deney ince tabaka kromatografiyle (İTK) ile kontrol edilerek sonlandırılır. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulur ve katı madde süzülür. Katı madde etanol ile kristallendirme yapılır. ACN ile yıkanır. Verim: % 86 renk: koyu kırmızı; E.N. : 235 °C

FT-IR (KBr, ν_{maks} , cm^{-1}): 3062, 2967, 2222, 1706, 1622, 1579. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 7.63 (i, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.55 (i, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.43 (i, $J = 5.7$ Hz, 2H), 7.38 (i, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.26 (i, $J = 15.4$ Hz, 2H), 7.21 (i, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.14 (i, $J = 7.7$ Hz, 2H), 6.85 (i, $J = 8.7$ Hz, 1H), 6.80 (i, $J = 8.9$ Hz, 1H), 6.64 (b, 1H), 3.49 (d, $J = 13.6, 6.7$ Hz, 4H), 1.15 (ü, $J = 6.9$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 166.9, 158.7, 157.6, 152.4, 151.1, 148.8, 147.1, 146.1, 131.5, 131.3, 130.4, 127.2, 126.3, 125.5, 120.6, 120.1, 114.7, 112.4, 110.2, 107.7, 96.8, 78.7, 44.8, 12.7. HRMS (m/z), (M-H) $^+$: $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$, hesaplanan: 563.2402; bulunan: 563.2471

3.6.2. 2,2' - ((2E, 2'E) - ((phenylazanediy) bis (4,1-fenilen)) bis (1 (7- (dietilamino) -2-okso-2H-kromen-3-il) prop-2-en-3-il-1-iliden)) dimalonitrile (24b) bileşığının sentezi



Şekil 3.11. 2,2' - ((2E, 2'E) - ((phenylazanediy) bis (4,1-fenilen)) bis (1 (7- (dietilamino) -2-okso-2H-kromen-3-il) prop-2-en-3-il-1-iliden)) dimalonitrile (24b) bileşığının yapısı

Bir balona 22b (2mmol) alınır ve 40 ml etanol ilave edilir. Bu çözeltiye 15 (5.76 mmol) bileşığı ve 3 damla piperidin ilave edilir. Reaksiyon 48 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Deney ince tabaka kromatografiyle (İTK) ile kontrol edilerek sonlandırılır. Oluşan katı süzülüp etanol ile kristallendirilir. (Verim: % 86 renk: koyu kırmızı; E.N. : 265 °C)

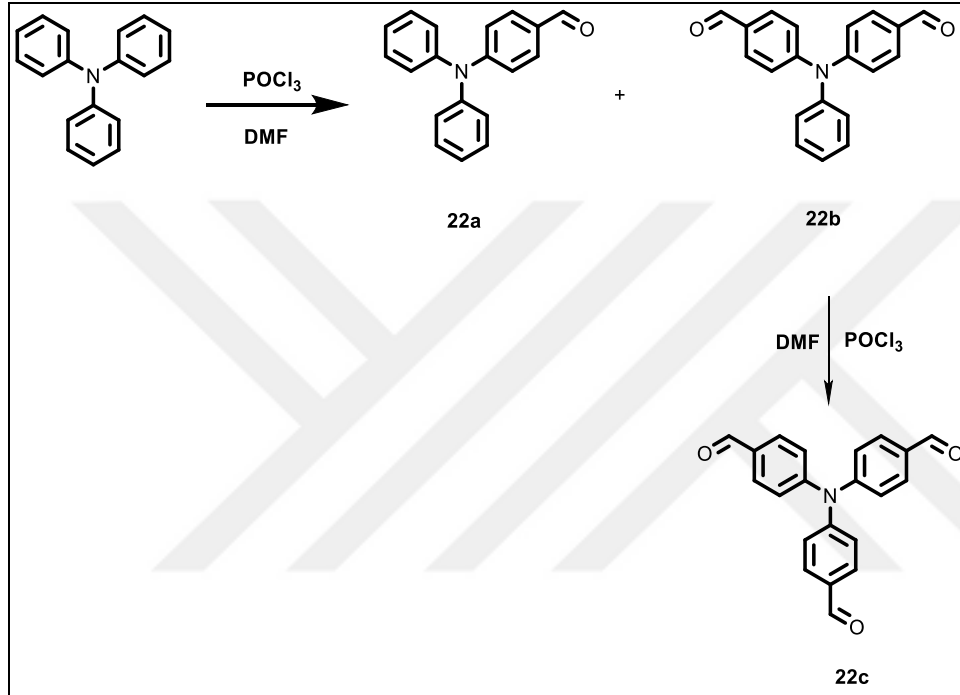
FT-IR (KBr, ν_{maks} , cm^{-1}): 2929, 2216, 1714, 1615 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , δ): 166.9, 158.6, 157.6, 152.5, 149.6, 148.2, 147.3, 147.0, 145.6, 131.4, 130.6, 129.5, 126.9, 123.3, 112.3, 112.1, 110.2, 108.7, 107.7, 96.8, 83.4, 79.8, 44.8, 22.0, 12.7.

HRMS (m/z), ($M-H$) $^+$: $\text{C}_{56}\text{H}_{45}\text{N}_7\text{O}_4$, hesaplanan: 879.3158; bulunan: 880.3205

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Mono-, di ve Triformül Trifenilaminlerin Sentezi

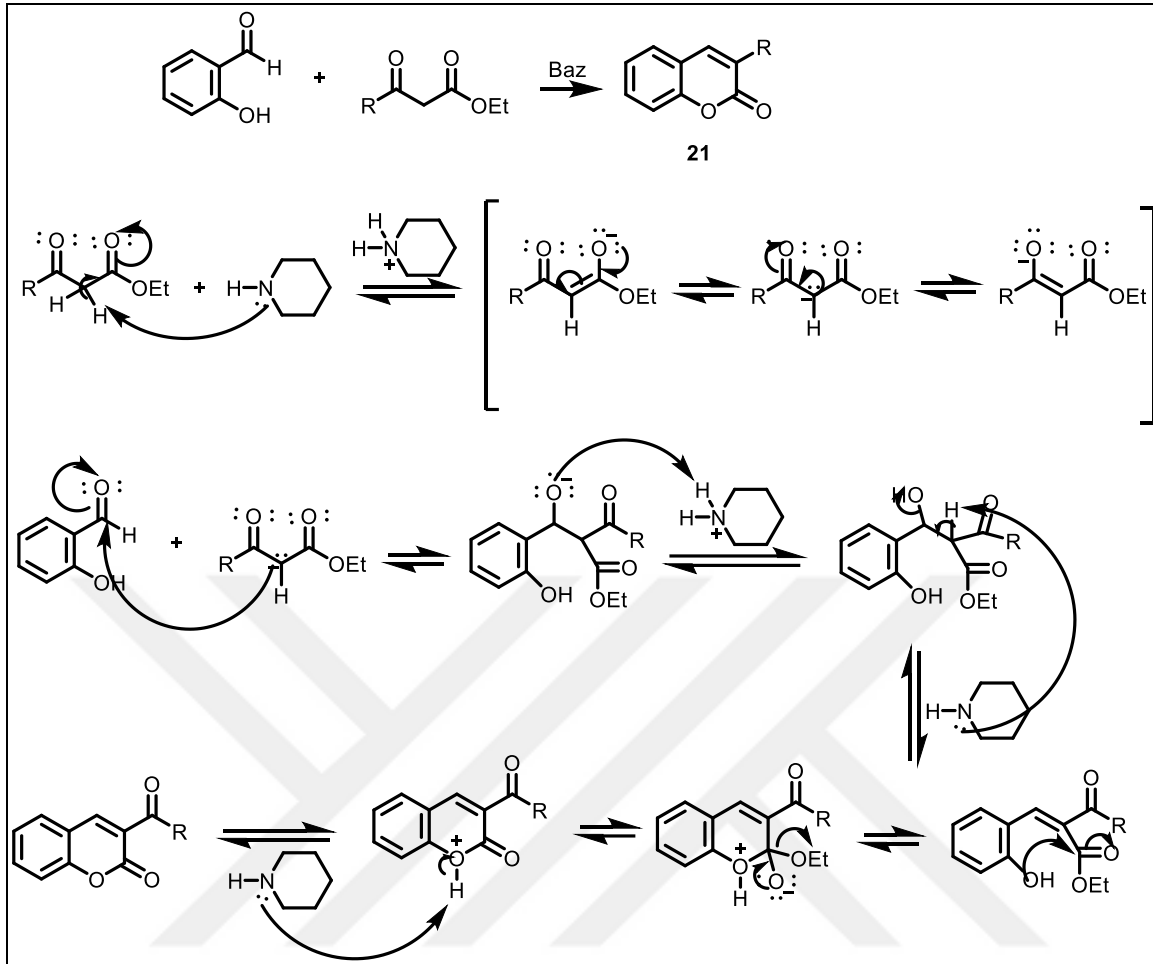
Trifenilamin bileşiği Vilshmeier-Hack tepkimesi ile formillenerek mono, di ve triformil trifenilamin bileşiği elde edilmiştir.



Şekil 4.1. 22a, 22b ve 22c bileşiklerinin sentezi

4.1.1. Kumarin içeren bileşiklerin sentez mekanizması

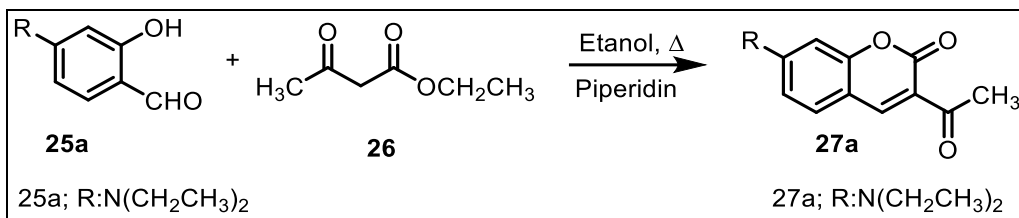
Knoevenagel kondenzasyonu ile kumarin bileşikleri, o-hidroksi benzaldehyitlerin piridin, piperidin veya organik baz varlığında, etilasetoasetat, etil malonat vb. ile reaksiyonu sonucu elde edilir [24-22]. Tepkimede ilk olarak o-hidroksi benzaldehyitin, etilasetoasetat, etil malonat vb. ile kondenzasyonu sonucu su ayrılır. Devamında ikinci bir kondenzasyon ile molekül düzenlenir ve halka kapanması ile piron halkası oluşur [22, 23] (Şekil 2.3).



Şekil 4.2. Kumarin bileşiklerinin oluşum mekanizması

4.1.2. Kumarin bileşiklerinin sentezi

Kumarin bileşikleri uygun salisil aldehit türevlerinin etilasetoasetat ile Knoevenagel kondenzasyonu ve sonrasında halka kapanma tepkimesiyle sentezlenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.3. Kumarin bileşiğinin sentezi

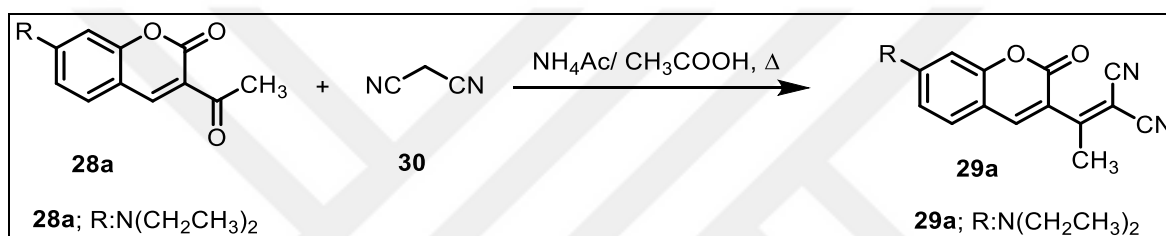
Kumarin bileşiği 27a literatürde bulunan bileşiktir. Bu bileşik, literatürde yer alan genel yöntemin yanısıra geliştirilen MDI (mikrodalga ışıması) yöntemi ile daha kısa zamanda ve yüksek verimle elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. 27a nin genel ve MDI yöntemi ile elde edilen verimleri

Bileşik	Genel Yöntem Verim (%) Süre: 24saat	MDI Yöntemi Verim (%) Süre: 2 dakika
27a	89	93

4.1.3. 2-Kumarinil-1-etiliden malonitril bileşiğinin sentezi

2-Kumarinil-1-etilidenmalonitril bileşiği 29a, kumarin bileşiği 28a 'nin malonitril ile kondenzasyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.4. 2-Kumarinil-1-etilidenmalonitril bileşiklerinin sentezi

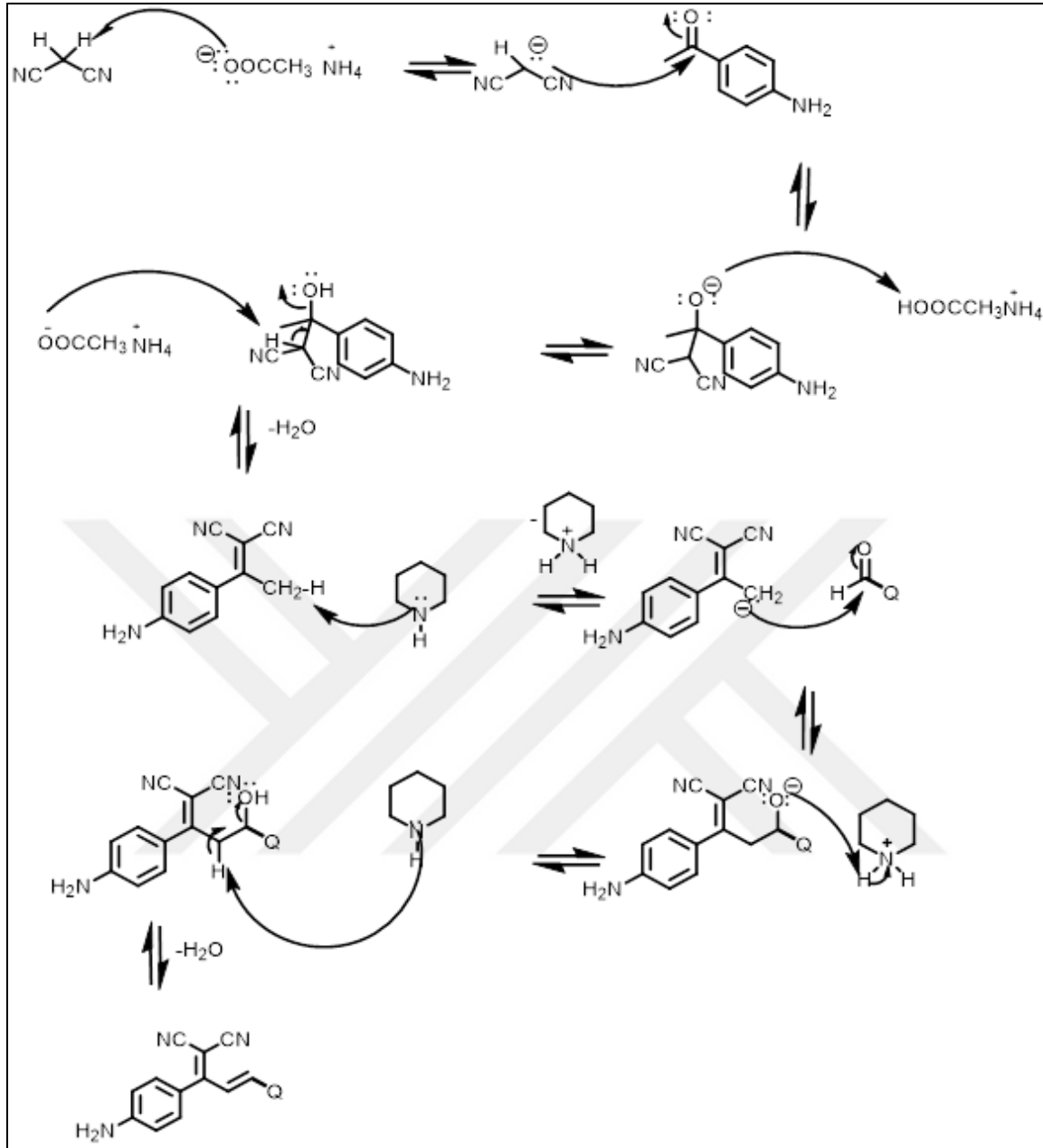
Bileşik 29a literatürde bulunan bileşiktir. Bileşikler, literatürdeki yöntemden farklı olarak geri soğutucu altında amonyum asetat/asetik asit çözeltisinde genel yöntem ile 4 saatte ve geliştirilen MDI yöntemi ile 2 dakikada yüksek verimlerle sentezlenmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. 29a genel ve MDI yöntemi ile elde edilen verimleri

Bileşik	Genel Yöntem Verim (%) Süre: 4saat	MDI Yöntemi Verim (%) Süre: 2 dakika
29a	82	90

4.2. Tez kapsamında Tasarlanan Bileşiklerin Sentez Mekanizması

Sentezi tasarlanan tamamen özgün sitiril temelli bileşiklerin sentez yöntemi; Knoevenagel kondenzasyon tepkimesidir (Şekil 3.4). Sentezlenen bileşiklerin DFT ve TD-DFT hesaplamalarında kullanılan yöntem ise B3LYP/6-311G+(d,p)'dir.



Şekil 4.5. Tez kapsamındaki bileşiklerin sentezi için önerilen mekanizma

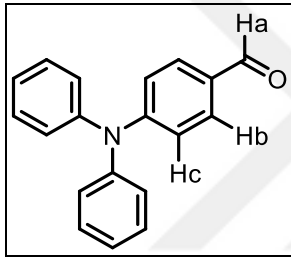
4.3. Tez Kapsamında Sentezi Tasarlanan Bileşiklerin Karakterizasyonları

İyi bir donör özelliğe sahip olduğu bilinen trifenilamin halkası içeren sahip mono-, di- ve trivinil köprüsü içeren yeni fonksiyonel boyar maddelerin (Şekil.2.7.) spektroskopik özelliklerinin deneysel olarak araştırılmıştır. Sentezlenen bileşikler literatürde bulunmayan özgün bileşiklerdir. Sentezlene bileşikler serbest amino gruplarının bulunması bileşiklerin özgün değerini artıran önemli etkindir.

Donör-akseptör grubuna sahip, mono-, di- ve trivinil köprüsü içeren bir seri özgün trifenilamin temelli bileşiğin sentezi, IR, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR ve kütle spektroskopisi yöntemleriyle karakterizasyonu ve fotofiziksel özelliklerinin deneysel olarak (UV/Floresans maksimum dalga boyları, Stokes kaymaları, molar absorpsiyon katsayıları, kuantum verimleri) ve sentezlenen bileşiklerin ısısal kararlılıkları termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilecek moleküllerin yapısal parametreleri ile elektronik ve NLO özellikleri (dipole moment (μ), moleküler polarizebilite (α), anizotropik polazebilite ($\Delta\alpha$) ve hiperpolarizebilite (β)) teorik olarak elde edilecektir.

4.3.1. 4-(Difenilamino)benzaldehit (22a) bileşiğinin yapısı

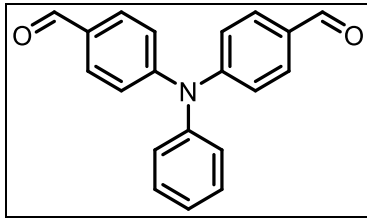


Şekil 4.6. 22a bileşiğinin yapısı

Bileşiğin ATR cihazından alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde 3037 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşimine; $2829\text{-}2741\text{ cm}^{-1}$ deki band aldehit C-H gerilme titreşimine; 1683 cm^{-1} 'deki şiddetli band C=O gerilme titreşimine; 1600 cm^{-1} 'deki band aromatik C=C gerilme titreşimine aittir (Şekil 1, EK-1, Sayfa 67).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 9.75 ppm birli pikin ,aldehit teki karbonil karbonuna bağlı H_a hidrojenine aittir, 7.70 ppm (i, $J = 8.8\text{ Hz}$, 2H) ikili pik aromatik H_c hidrojenine aittir, 7.40 ppm (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, 2H) üçlü pik aromatik H_b hidrojene aittir. Bileşiğin kütle spektrumu sonuçları molekül yapısını desteklemektedir.

4.3.2. 4,4'-Diformiltrifenilamin (22b) bileşiğinin yapısı

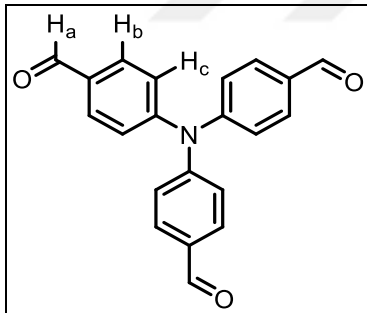


Şekil 4.7. 22b bileşiğinin yapısı

Bileşiğin ATR cihazından alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde 3065 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşimine), $2803\text{-}2733\text{ cm}^{-1}$ deki band aldehit C-H gerilme titreşimine; 1686 cm^{-1} 'deki şiddetli band C=O gerilme titreşimine, 1582 cm^{-1} 'deki band aromatik C=C gerilme titreşimine aittir (Şekil 2, EK-2, Sayfa 69).

Bileşiğin kütle spektrumu sonuçları molekül yapısını desteklemektedir.

4.3.3. 4,4',4''-triformiltribenzaldehit (22c) bileşiğinin yapısı

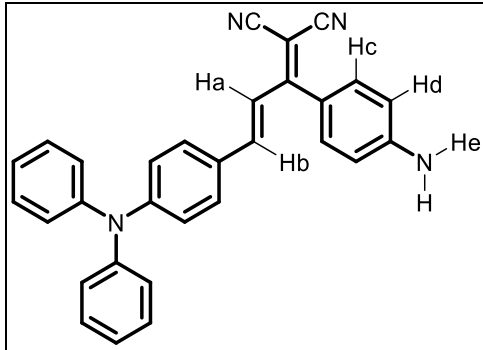


Şekil 4.8. 22c bileşiğinin yapısı

Bileşiğin ATR cihazından alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde 3044 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşimine), $2849\text{-}2731\text{ cm}^{-1}$ deki band aldehit C-H gerilme titreşimine; 1673 cm^{-1} 'deki şiddetli band C=O gerilme titreşimine, 1575 cm^{-1} 'deki band aromatik C=C gerilme titreşimine aittir (Şekil 3, EK-3, Sayfa 71).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 9.92 ppm (b, 3H) birli pik aldehitin H_a hidrojenine ait, 7.89 ppm (i, $J = 8.6\text{ Hz}$, 6H) ikili pik aromatik H_b hidrojenine ait, 7.26 ppm (i, $J = 8.5\text{ Hz}$, 6H) ikili pik aromatik H_c hidrojenine aittir. Bileşiğin kütle spektrumu sonuçları molekül yapısını desteklemektedir.

4.3.4. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)alliliden)malonitril (23a) bileşiğinin yapısı

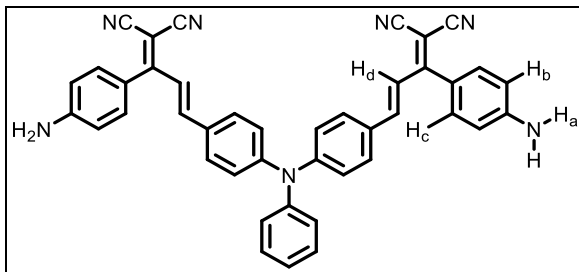


Şekil 4.9. 23a bileşiğinin yapısı

Bileşiğin ATR cihazından alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde 3456-3361 cm^{-1} 'deki bandlar NH_2 ait N-H gerilme titreşimine; 3062 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşimine, 2967 cm^{-1} 'deki band aldehit C-H gerilme titreşimine; 2222 cm^{-1} 'deki band $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine; 1706 cm^{-1} 'deki şiddetli band $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine, 1579 cm^{-1} 'deki band aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine aittir (Şekil 4, EK-4, Sayfa 73).

Bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ içinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 6.13ppm (b, 2H) birli pik aromatik H_e hidrojenine aittir. Bileşiğin kütle spektrumu sonuçları molekül yapısını desteklemektedir.

4.3.5. 2,2'-((2E,2'E)-((fenilazanedil)bis(4,1-fenilen))bis(1-(4-aminofenil)prop-2-en-3-il-1- iliden))dimalononitril (23b) bileşiğinin yapısı



Şekil 4.10. 23b bileşiğinin yapısı

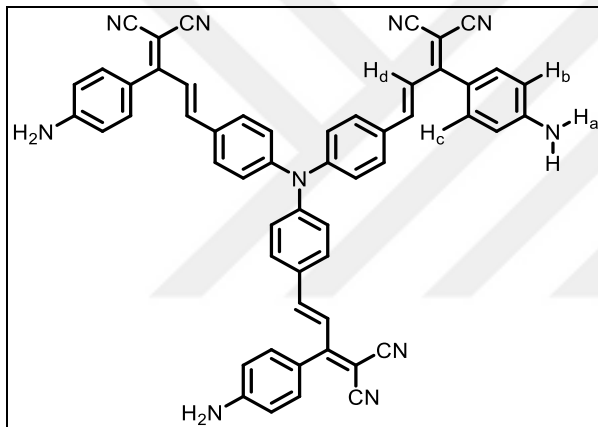
Bileşiğin ATR cihazından alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde 3487-3375 cm^{-1} 'deki bandlar NH_2 ait N-H gerilme titreşimine; 3336 cm^{-1} 'deki band aromatik ya da vinilik C-H

gerilmesi =C-H gerilme titreşimine; ; 2592 cm^{-1} 'deki band C $\equiv$ N gerilme titreşimine; 1600 cm^{-1} 'deki şiddetli band C=C gerilme titreşimine aittir (Şekil 5, EK-5, Sayfa 74).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, simetrik bir yapı görüyoruz. Çevreleri aynı olduğundan dolayı $-\text{NH}_2$ gruplarını 6.17 ppm’de görmekteyiz. İntegrali 6 protona karşılık gelmektedir. 6.68 ppm’e karşılık gelen yerde ise $-\text{NH}_2$ nin bağlı bulunduğu beznenin NH_2 ’ye yakın protonlarının çıktığını söyleyebiliriz.

Bileşiğin kütle spektrumu sonuçları molekül yapısını desteklemektedir.

4.3.5. 2,2',2''-((2*E*,2'*E*,2''*E*)-(nitriltris(benzen-4,1-diil))tris(1-(4-aminofenil)prop-2-en-3-il-1-iliden))trimalononitril (23c) bileşiğinin yapısı

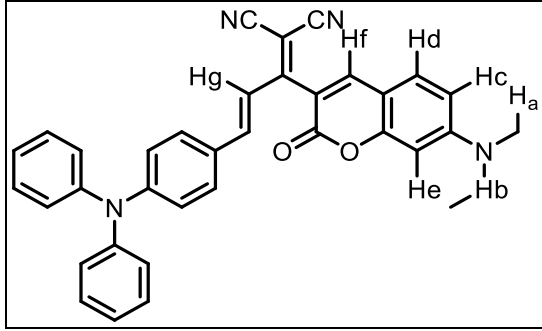


Şekil 4.11. 23c bileşiğinin yapısı

Bileşiğin ATR cihazından alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde $3471\text{-}3370\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar NH_2 ait N-H gerilme titreşimine; 3336 cm^{-1} 'deki band aromatik ya da vinilik C-H gerilesi C-H gerilme titreşimine; 2213 cm^{-1} 'deki band $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine; 1623 cm^{-1} 'deki şiddetli band $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine aittir (Şekil 6, EK-6, Sayfa 75).

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, simetrik bir yapı görüyoruz. Çevreleri aynı olduğundan dolayı $-\text{NH}_2$ gruplarını 6.2 ppm’de görmekteyiz. İntegrali 6 protona karşılık gelmektedir. 6.7 ppm’e karşılık gelen yerde ise $-\text{NH}_2$ nin bağlı bulunduğu beznenin NH_2 ’ye yakın protonlarının çıktığını söyleyebiliriz.

4.3.6. (E) -2- (1- (7- (dietilamino) -2-okso-2H-kromen-3-il) -3- (4- (difenilamino) fenil) alliliden) malononitril (24a) bileşğinin yapısı

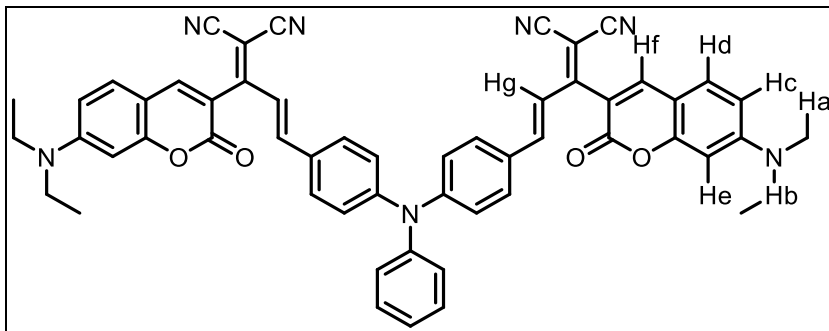


Şekil 4.12. 24a bileşğinin yapısı

Bileşğın ATR cihazından alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde $3062\text{-}2967\text{ cm}^{-1}$ 'deki band aromatik ya da vinilik C-H gerilmesi C-H gerilme titreşimine; 2222 cm^{-1} 'deki band $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine; 1706 cm^{-1} 'deki şiddetli band $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimine; 1622 cm^{-1} 'deki şiddetli band $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine; 1579 cm^{-1} 'deki şiddetli band C-O gerilme titreşimine aittir (Şekil 7, EK-7, Sayfa 77).

Bileşğın DMSO- d_6 içinde alınan ^1H NMR spektrumu ait, 6.80 ppm (i, $J = 8.9\text{ Hz}$, 1H) ikili pik aromatik H_c hidrojenine ait, 6.64 ppm (b, 1H) birli pik aromatik H_e hidrojenine ait, 3.49 ppm (d, $J = 13.6, 6.7\text{ Hz}$, 4H) dörtlü pik aldehit H_b hidrojenine ait, 1.15 ppm (ü, $J = 6.9\text{ Hz}$, 6H)) üçlü pik aldehit H_a hidrojenine aittir. Bileşğın kütle spektrumu sonuçları moleköl yapısını desteklemektedir.

4.3.7. 2,2' - ((2E, 2'E) - (((fenilazanedii) bis (4,1-fenilen)) bis (1- (7- (dietilamino) -2-okso-2H-kromen-3-il) prop-2-en-3-il-1-iliden)) dimalononitrile (24b) bileşğinin yapısı



Şekil 4.13. 24b bileşğinin yapısı

Bileşğin ATR cihazından alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde 2929 cm^{-1} 'deki band aromatik ya da vinilik C-H gerilesi C-H gerilme titreşimine; 2216 cm^{-1} 'deki band $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine; 1706 cm^{-1} 'deki şiddetli band $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimine; 1622 cm^{-1} 'deki şiddetli band $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine; 1579 cm^{-1} 'deki şiddetli band C-O gerilme titreşimine aittir (Şekil 8, EK-8, Sayfa 81).

Bileşğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H NMR spektrumu ait, 3.56-3.41 ppm (d, $J = 13.6, 6.7$ Hz, 4H) dörtlü pik aldehit H_b hidrojenine ait, 1.15 ppm (ü, $J = 6.9$ Hz, 6H)) üçlü pik aldehit H_a hidrojenine aittir. Bileşğin kütle spektrumu sonuçları molekül yapısını desteklemektedir.

Bileşğin kütle spektrumu sonuçları molekül yapısını desteklemektedir.

5. BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları polariteleri farklı diklorometan (DCM), aseton, tetrahidrofuran (THF), 1,4-dioksan (DIOX) ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücülerinde alınmıştır. Absorpsiyon spektrumları 2×10^{-5} M çözeltiler içinde alınırken emisyon spektrumları 1×10^{-5} M çözeltiler içinde alınmıştır. Çözücülerin fotofiziksel çalışmalarda derişimleri 2×10^{-5} M alınmıştır. Bileşiklerin bahsedilen çözücülerde Stokes kayma değerleri belirlenmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin kuantum verimleri aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmış ve referans madde olarak Floresin kullanılmıştır.

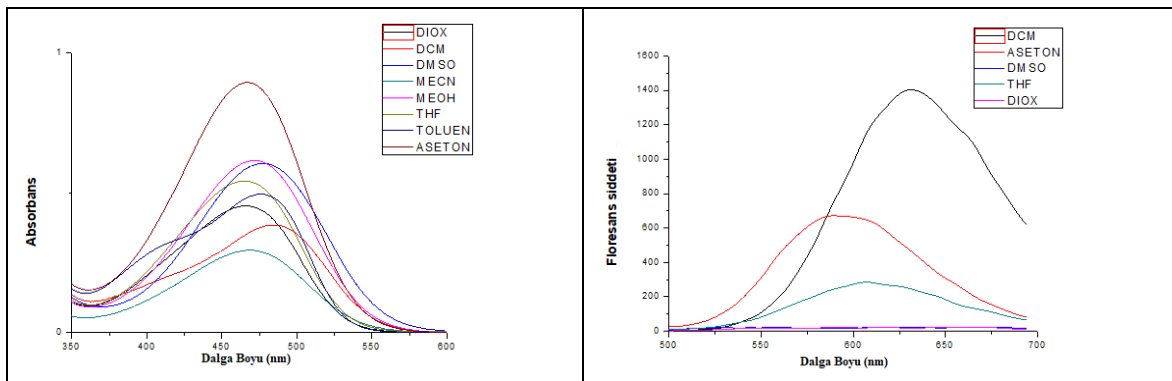
$$\Phi_s = [(A_r I_s n_s^2) / (A_s I_r n_r^2)] \Phi_r$$

s ölçüm yapılan örneği; r kullanılan referans maddeyi, Φ_r kuantum verimi, Φ_s örneğin relatif kuantum verimini, A uyarılma dalga boyundaki absorbans, I emisyon eğrisinin altında kalan alan, n çözücülerin refraktif indeksi belirtmektedir.

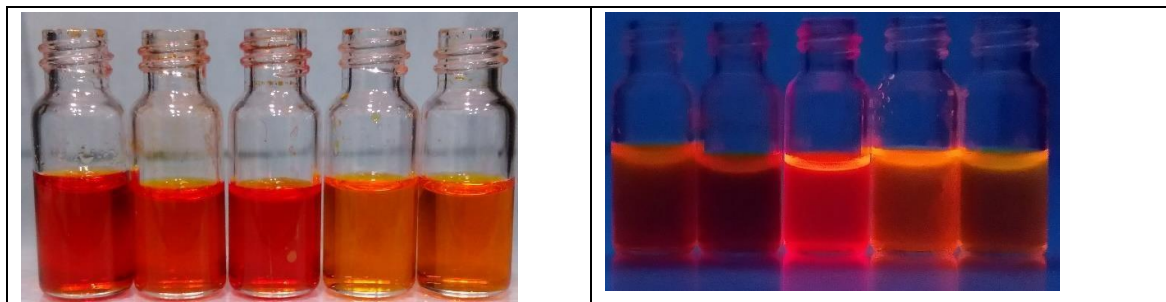
Bileşiklerin relatif kuantum verimleri belirlenirken slit ayarı ex.: 2,5 nm; em.: 5 nm olarak ve PMT voltajı 700 V olarak ayarlanmıştır.

Referans Floresin bileşiğinin kuantum verimi 0,92'dir (0,1 M NaOH içinde). Bileşiklerin $A = \sim 0,1$ absorbansda çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin emisyonları üç kez belirlenmiştir.

5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumlarının İncelenmesi

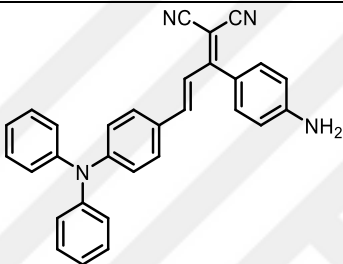


Şekil 5.1. 23a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



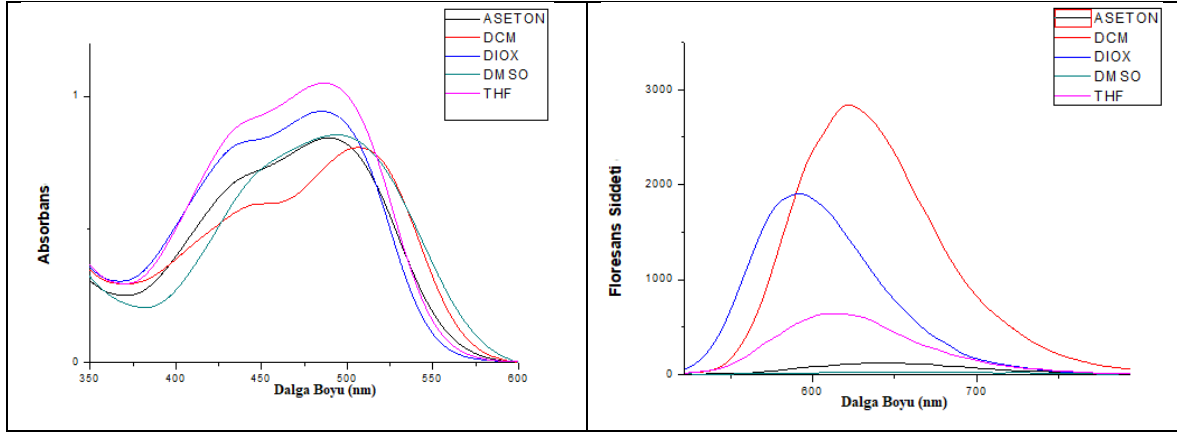
Resim 5.1. 23a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı ($\lambda_{uyarılma}=365$ nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları. Sırasıyla soldan sağa çözücüler; DMSO, Aseton, DCM, DIOX, THF

Çizelge 5.1. 23a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

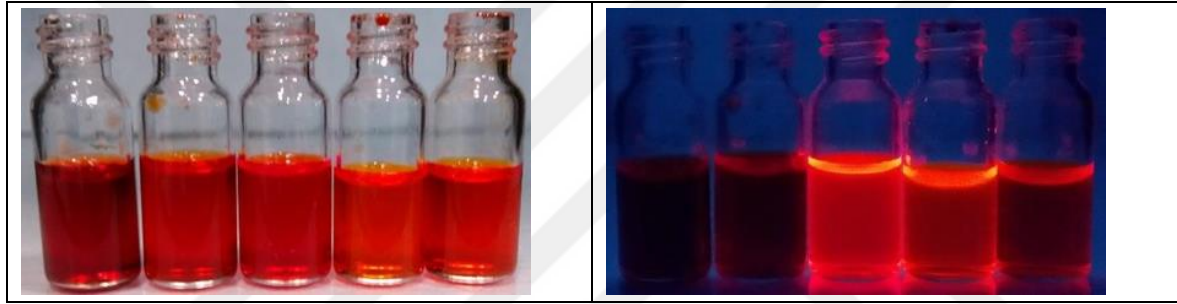
					
Çözücü No	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Φ_F^a	Stokes kayması (nm)
1	ASETON	467	589	0.004	122
2	DMSO	477	523	0.002	46
3	DCM	484	31	0.067	147
4	THF	465	607	0.016	142
5	DİOX	466	594	0.055	128

a: Referans Floresin kuantum verimi, Φ_F , 0,92'dir (0,1 M NaOH içinde).

23a bileşiğine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 5.1'de görülmektedir. Bu bileşik farklı çözücülerde 465 nm - 484 nm aralığında değişen absorpsiyon maksimumu değerine sahiptir. Artan çözücü polaritesi ile (DCM→DMSO) bileşiğin absorpsiyon maksimumu batokromik kaymaya uğramıştır. Ancak DCM istisnai bir durum yaratmakta ve en uzun dalga boyundaki absorpsiyon ($\lambda_{abs,max}=484$ nm) bu çözücü içinde gerçekleşmektedir. Bileşiğin emisyon spektrumu incelendiğinde artan çözücü polaritesi ile birlikte emisyon dalga boyunun hipsokromik kaymaya neden olduğu gözlemlenmektedir ve Stokes kayması değerleri çözücü polaritesi ile düzenli bir korelasyon göstermemiştir. En düşük Stokes kayması değeri DMSO çözücüsü içinde (1843 cm^{-1}) bulunmuştur. Emisyon şiddeti, çözücü polaritesinin artışı ile azalış göstermiştir. Emisyon şiddeti genel olarak daha polar çözücüler içinde diğer çözücülere nazaran daha düşüktür.

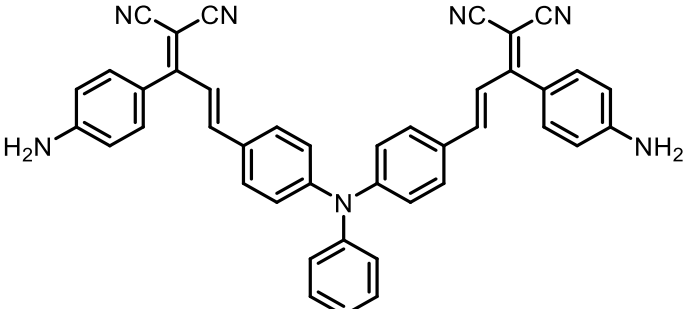


Şekil 5.2. 23b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



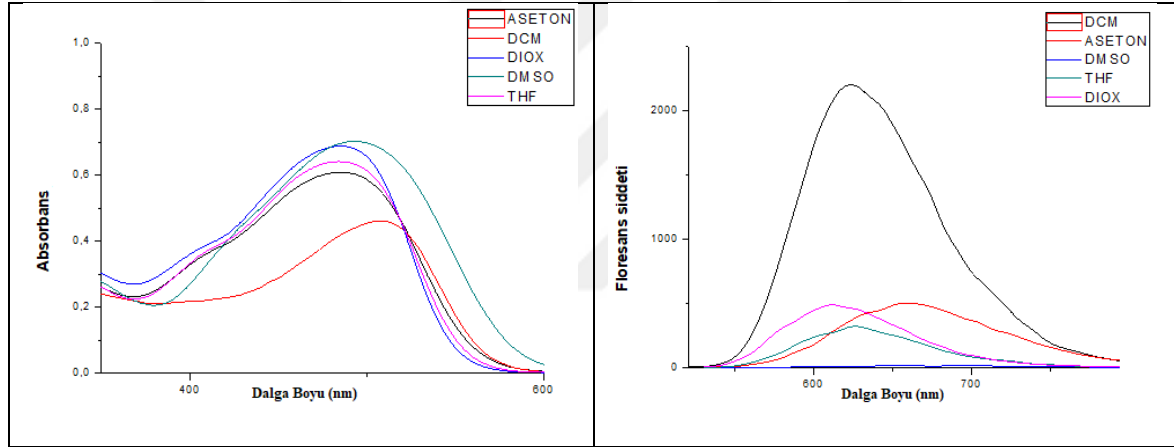
Resim 5.2. 23b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı ($\lambda_{uyarlama}=365$ nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları. Sırasıyla soldan sağa çözücüler; DMSO, Aseton, DCM, DIOX, THF

Çizelge 5.2. 23b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

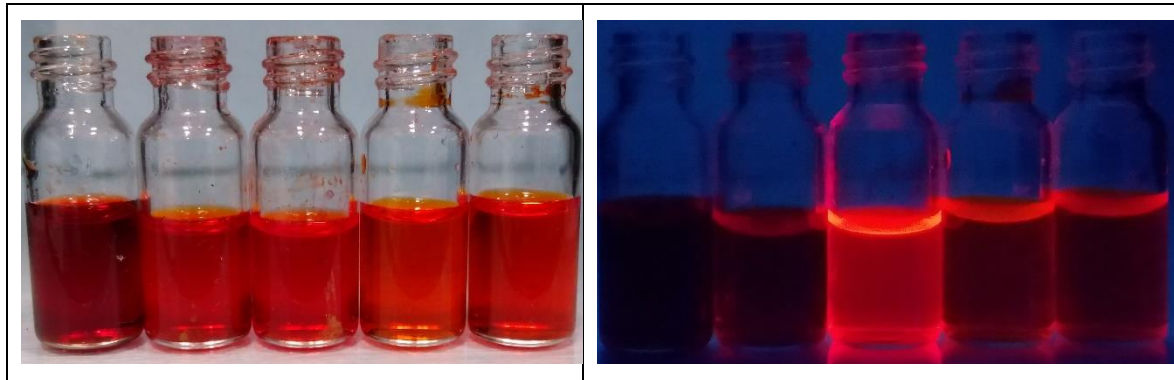
					
Çözücü No	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Φ_F^a	Stokes kayması (nm)
1	ASETON	489	638	0.004	149
2	DMSO	494	644	0.001	150
3	DCM	506	621	0.119	115
4	THF	486	614	0.019	128
5	DİOX	485	592	0.075	107

a: Referans Floresin kuantum verimi, Φ_F , 0,92'dir (0,1 M NaOH içinde).

23b bileşiğine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 5.2’de görülmektedir. Bu bileşik farklı çözücülerde 485 nm - 506 nm aralığında değişen absorpsiyon maksimumu değerine sahiptir. Artan çözücü polaritesi ile genellikle (DCM→DMSO) bileşiğin absorpsiyon maksimumu hipsokromik kaymaya uğramıştır. Ancak bileşiğin absorpsiyon maksimumu DMSO ($\lambda_{abs,max}=494$ nm) ve Asetona ($\lambda_{abs,max}=489$ nm) göre 5 nm daha batokromiğe kaymıştır. Diğer bileşiklerde olduğu gibi DCM içinde en uzun dalga boyundaki absorpsiyon maksimum değeri ($\lambda_{abs,max}=506$ nm) gözlemlenmiştir. Bileşiğin emisyon spektrumu incelendiğinde çözücü polaritesi ile birlikte emisyon dalga boyunun ve Stokes kayması değerlerinin düzgün bir korelasyon göstermediği görülmektedir. Çözücü polaritesi en düşük olan DCM’da en yüksek emisyon şiddeti gözlemlenmiştir ve en düşük Stokes kayması değeri (3659 cm^{-1}) bu çözücü içinde bulunmuştur.

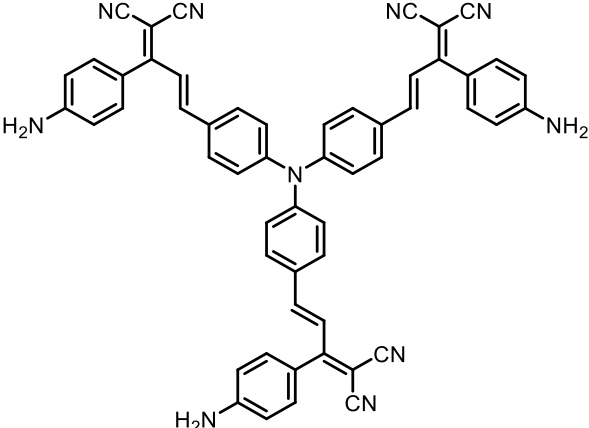


Şekil 5.3. 23c bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



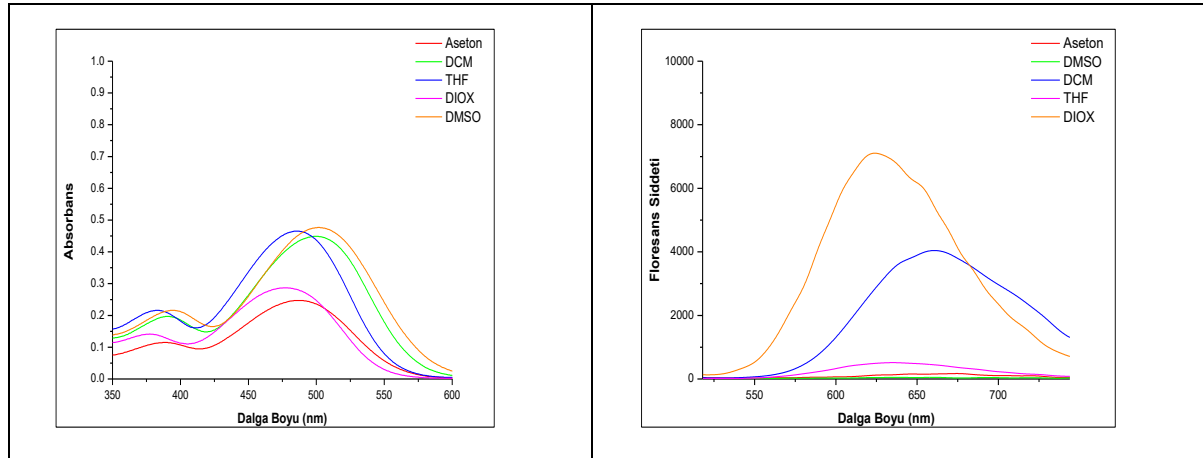
Resim 5.3. 23c bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı ($\lambda_{uyarılma}=365$ nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları. Sırasıyla soldan sağa çözücüler; DMSO, Aseton, DCM, DIOX, THF

Çizelge 5.3. 23c bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

					
Çözücü No	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Φ_F^a	Stokes kayması (nm)
1	ASETON	485	650	0.005	165
2	DMSO	493	650	0.000	157
3	DCM	505	623	0.152	118
4	THF	484	616	0.012	132
5	DİOX	485	602	0.025	117

a: Referans Floresin kuantum verimi, Φ_F , 0,92'dir (0,1 M NaOH içinde).

23c bileşiğine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 5.3'de görülmektedir. Bu bileşik farklı çözücülerde 484 nm - 505 nm aralığında değişen absorpsiyon maksimumu değerlerine sahiptir. Artan çözücü polaritesi ile genellikle (DCM→DMSO) bileşiğin absorpsiyon maksimumu batokromik kaymaya uğramıştır. Ancak DCM istisnai bir durum yaratmakta ve en uzun dalga boyundaki absorpsiyon ($\lambda_{abs,max}$: 505 nm) bu çözücü içinde gerçekleşmektedir. Bileşiğin emisyon spektrumu incelendiğinde çözücü polaritesi ile birlikte emisyon dalga boyunun ve stok kayması değerlerinin düzgün bir korelasyon göstermediği görülmektedir. Çözücü polaritesi en düşük olan DCM'da en yüksek emisyon şiddetine gözlemlenmiştir. DMSO çözücüsü içinde en küçük Stokes kayması değeri (3392 cm^{-1}) bulunmuştur.

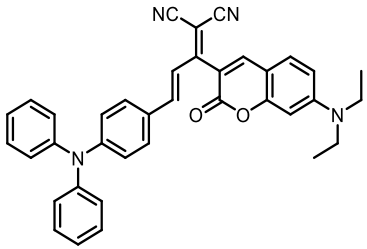


Şekil 5.4. 24a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



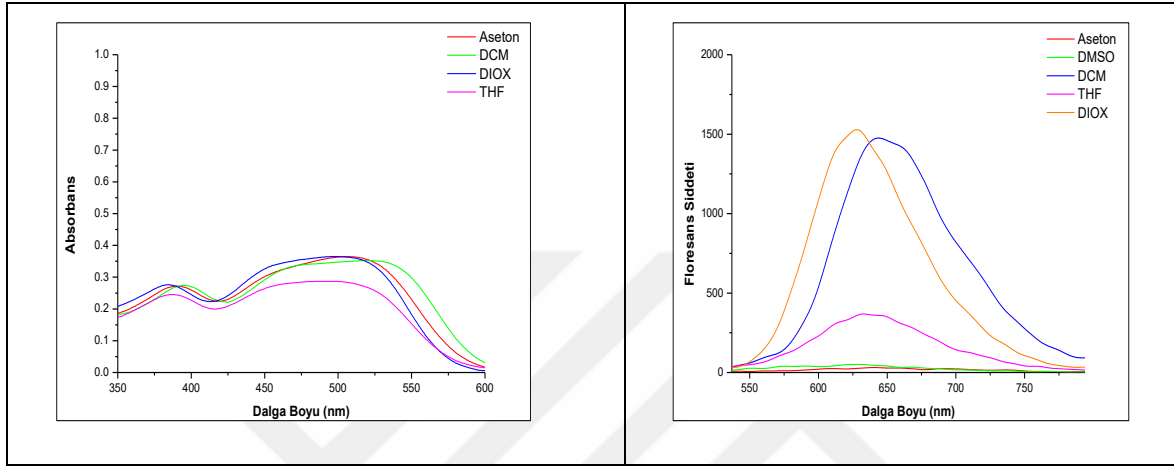
Resim 5.4. 24a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı ($\lambda_{uyarılma}=365$ nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları. Sırasıyla soldan sağa çözücüler; DMSO, Aseton, DCM, DIOX, THF

Çizelge 5.4. 24a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

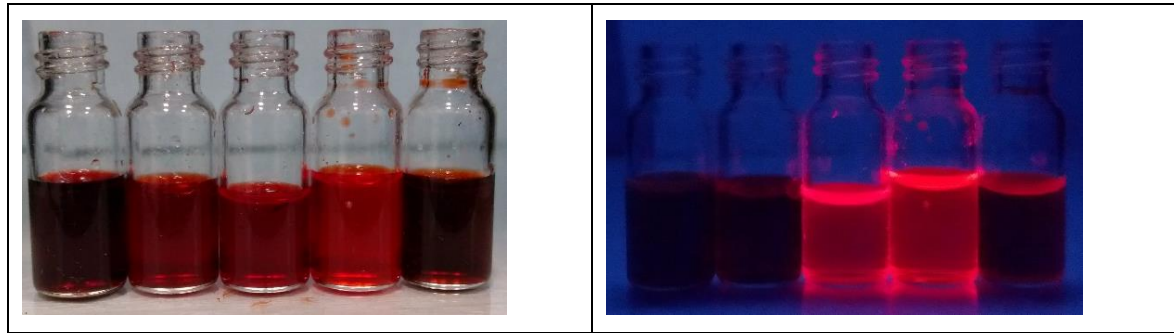
					
Çözücü No	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Φ_F^a	Stokes kayması (nm)
1	ASETON	487	646	0.001	159
2	DMSO	493	638	0.001	145
3	DCM	505	660	0.049	155
4	THF	484	637	0.022	153
5	DİOX	485	624	0.053	139

a: Referans Floresin kuantum verimi, Φ_F , 0,92'dir (0,1 M NaOH içinde).

24a bileşiğine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 5.4’de görülmektedir. Bu bileşik farklı çözücülerde 484-505 nm aralığında değişen absorpsiyon maksimumu değerine sahiptir. Artan çözücü polaritesi ile (DCM→DMSO) bileşiğin absorpsiyon maksimumu batokromik kaymaya uğramıştır. Ancak DCM istisnai bir durum yaratmakta ve en uzun dalga boyundaki absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs. max}}=505$ nm) bu çözücü içinde gerçekleşmektedir.

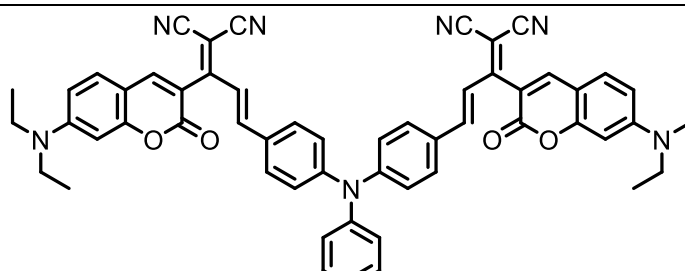


Şekil 5.5. 24b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 5.5. 24b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı ($\lambda_{\text{uyarılma}}=365$ nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları. Sırasıyla soldan sağa çözücüler; DMSO, Aseton, DCM, DIOX, THF

Çizelge 5.5. 24b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

					
Çözücü No	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Φ_F^a	Stokes kayması (nm)
1	ASETON	507	640	0.002	133
2	DMSO	515	628	0.001	113
3	DCM	521	643	0.061	122
4	THF	491	633	0.071	142
5	DİOX	499	643	0.113	144

a: Referans Floresin kuantum verimi, Φ_F , 0,92'dir (0,1 M NaOH içinde).

24b bileşiğine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 5.5'de görülmektedir. Bu bileşik farklı çözücülerde 491 nm - 521 nm aralığında değişen absorpsiyon maksimumu değerine sahiptir. Artan çözücü polaritesi ile (DCM→DMSO) bileşiğin absorpsiyon maksimumu batokromik kaymaya uğramıştır. Ancak DCM istisnai bir durum yaratmakta ve en uzun dalga boyundaki absorpsiyon ($\lambda_{abs,max}=521$ nm) bu çözücü içinde gerçekleşmektedir.

Sentezlenen trifenilamin temelli bileşiklerin fotofiziksel özellikleri 5 farklı polariteye sahip çözücü içerisinde incelenmiştir. Bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon maksimumları, kuantum verimleri ve Stokes kaymaları değerlerinin birbirine yakın çıktığı gözlemlenmiştir.

Genel olarak bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon maksimumları, kuantum verimleri ve Stokes kaymalarına bakıldığında artan çözücü polaritesiyle belirgin bir kolerasyon göstermedikleri belirlenmiştir. Bileşiklerin DMSO içerisinde kuantum verimi ve emisyon şiddetlerinin belirgin bir şekilde düştüğü görülmektedir. Yüksek viskoziteye sahip DMSO'nun uyarılmış halden temel hale geçişteki durulma olayını yavaşlattığı düşünülmektedir.

5.1. Fonksiyonel Grupların ve Sübstitüentlerin Absorpsiyon Ve Emisyon Spektrumuna Etkileri

Tez kapsamında sentezlenen 5 bileşiğin çözücü etkileri incelendiğinde, 23a bileşiğinin absorpsiyon spektrumunun tek band olarak çıktığı gözlemlenmiştir. Geçiş hali trifenilaminden dimetin köprüsü üzerindeki disiyanometine doğrudur. 23b’de ise vinil köprüsü yapısı iki tanedir ve geçiş ilkinde trifenilamin üzerinden vinil köprüsündeki disiyanometine doğruyken ikinci disiyanometinde elektron çekme eğilimindedir. Bu durumdan dolayı absorpsiyon spektrumunda kısa dalga boyunda omuzlama olduğu gözlemlendiği düşünülmektedir. 23c bileşiğinde ise yine kısa dalga boyunda omuzlanmalar görülmektedir, fakat 23b’ye göre yük dağılımı daha eşit olduğu için omuzlanmaların şiddeti daha azdır. 23a’da ise vinil köprüsü yapısı iki tanedir ve geçiş ilkinde trifenilamin üzerinden vinil köprüsündeki malononitrile doğruyken ikinci malononitrile elektron çekme eğilimindedir. Bu durumdan dolayı absorpsiyon spektrumunda kısa dalga boyunda omuzlama olduğu düşünülmektedir. 23b bileşiğinde de omuzlanmalar gözlenmektedir. Bu beş bileşiğin gün ışığında farklı çözücülerdeki renkleri monometinden trimetine doğru koyulaşmaktadır. 24a ve 24b bileşiğinde de yine kısa dalga boyunda omuzlanmalar görülmektedir. 24a ve 24b bileşiği içinde baktığımızda genel olarak baktığımızda artan çözücü polaritesi ile (DCM→DMSO) bileşiğin absorpsiyon maksimumu batokromik kayma gözlemlenmiştir.



6. HESAPLAMALAR

Tezde sentezlenen bileşiklerin taban durum geometrileri gaz fazında B3LYP metodu kullanılarak 6-31G (d) temel seti ile elde edildi.

6.1. Fotofiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

Hesaplamalarda, Becke'nin üç parametrelili enerji fonksiyoneli (B3LYP) ile 6-31G (d) temel seti kullanıldı. Aynı seviyede frekans hesabı yapılarak, her optimizasyondan sonra bulunan geometrinin doğru minimum yapı olup olmadığı analitik frekans hesaplamaları ile kontrol edildi. Bileşiklerin UV-GB absorpsiyon spektrumları farklı çözücülerde (Aseton ($\epsilon=20,7$), THF($\epsilon=7,58$), CH_2Cl_2 ($\epsilon=8,93$), DMSO ($\epsilon=46,7$) ve 1-4,dioksan ($\epsilon=2,25$)) elde edilen taban durum geometrileri temel alınarak ilgili çözücülerde TD-DFT metodu ve cam-B3LYP temel seti alınarak hesaplandı. Maksimum dalga boyu üzerinde çözücü etkisi teorik olarak incelenerek deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

23a, 23b, 23c, 24a ve 24b kodlu bileşiklerin ikinci derece NLO özellikleri teorik olarak tespit edildi. Hesaplamalar gaz fazında, B3LYP metodu ve 6-31G (d) temel seti alınarak yapıldı. Moleküllerin, NLO özelliklerini ortaya koymak amacıyla dipol moment (μ), polarizebilite (α) ve hiperpolarizebilite (β) değerleri bulundu. NLO hesaplamalarında, tipik bir referans bileşik olan üre için aynı metod ve temel set için NLO hesaplamaları yapılarak ilgili moleküllerin NLO özellikleri ortaya kondu. Hesaplamalarda Gaussian 09 paket programı [ref] kullanıldı. Elde edilmesi planlanan tüm teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırılarak benzer moleküller için bir altyapı oluşturulacaktır [20].

6.2. NLO Özelliklerinin Belirlenmesinde Genel Yöntem:

Birinci hiperpolarizebilite (β), bir $3 \times 3 \times 3$ matrix ile ifade edilir ve 3-boyutlu matriksin 27 bileşini, Kleinmann simetrisine göre toplam 10 bileşene ($\beta_{xyx} = \beta_{xyx} = \beta_{yyx}$; $\beta_{yyz} = \beta_{zyy} = \beta_{zyy}, \dots$) indirgenir. Gaussian 09 hesaplamaları, β_{xxx} ; β_{xxy} ; β_{xyy} ; β_{yyy} ; β_{xxz} ; β_{xyz} ; β_{yyz} ; β_{xzz} ; β_{yzz} ; β_{zzz} bileşenlerini hesaplamaya imkân verir. Literatürde, hiperpolarizebilite, β_{vek} (β vektör), $\beta_{//}$ (β paralel) ve β_{top} (β toplam) şeklinde ifade edilmektedir. β_{vek} , deneysel olarak Stark Spektroskopisi ile ölçülen dipol moment yönündeki bileşeni göstermektedir. $\beta_{//}$, taban durumdaki yük transferine paralel olan β bileşeni ve β_{top} , toplam hiperpolarizebilitedir.

Proje kapsamında, moleküllerin NLO özellikleri incelenirken β_{top} değeri hesaplanacaktır. Bunun için, β bileşenleri $i \neq j$ olmak üzere, $\beta_i = (\beta_{iii} + 1/3 \sum (\beta_{iii} + \beta_{jjj} + \beta_{jji}))$, $i, j, k = x, y, z$ genel ifadesi ile hesaplanır ve bu değerler kullanılarak $\beta_{top} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}$ ifadesi ile β_{top} elde edilir. G09 hesaplama sonuçlarına göre,

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx}$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \text{ belirlenebilir.}$$

Diğer taraftan,

$$\alpha = 1/3(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) \text{ ile elde edilir.}$$

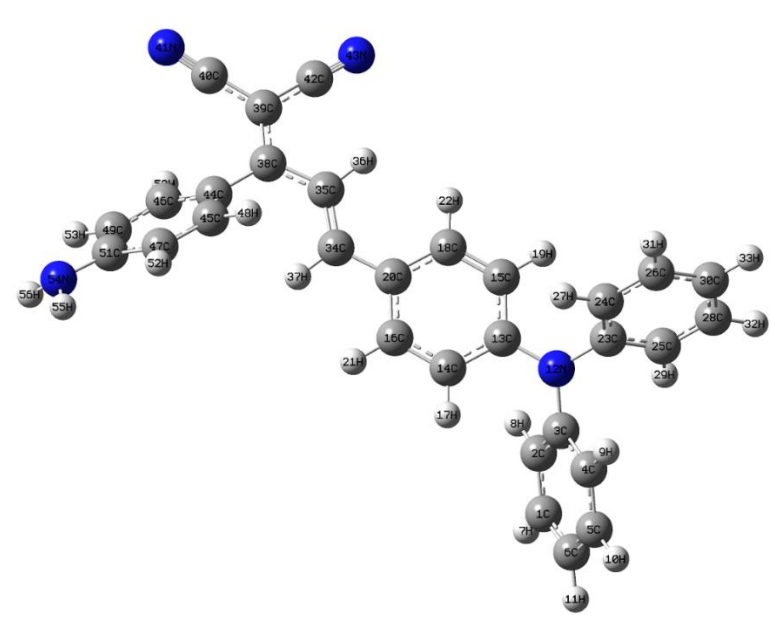
Sonuç olarak tez çalışmasında trifenilamin temelli D- π -A-D sistemine sahip fonksiyonel boyar maddelerin deneysel olarak belirlenen spektroskopik ve optik özellikleri teorik olarak da açıklanmıştır. Elde edilen tüm teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırılarak benzer moleküller için bir altyapı oluşturulmuştur[14,20].

6.3. Geometri Optimizasyonları

Sentezlenen bileşiklerin gaz fazında elde edilen optimize yapıları ve seçilmiş bazı geometri parametre değerleri (bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı) Şekil 6.1-6.5’de listelenmiştir. Bileşiklerin taban durum geometrilerinde, trifenilamine bağlı fenil halkası, π köprüsü ve akseptör siyano grubu düzlemsel bir düzene sahiptir. 23b ve 23c bileşikleri C1 karbonu simetri nokta grubundadır, dolayısıyla trifenilamin çokluğunun orta noktasının her iki yanında bulunan bağlar birbirinden farklıdır. Bununla birlikte, trifenilamine ait üç halka arasındaki bağ açıları birbirinden farklıdır. Örneğin; 23a için C23-N12-C13=120,87° iken C3-N12-C23=118,35° (Şekil 6.1), 23b için C23-N12-C13=121,26° iken C3-N12-C23=119,39° (Şekil 6.2), 23c için C3-N10-C11= C3-N10-C21=119,99° ve C11-N10-C21=120,02° (Şekil 6.3). Bağ açısı ve bağ uzunluklarında görülen uzama ve kısalmalar, molekülün sahip olduğu donör ve akseptör grupların etkisinden kaynaklanmaktadır.

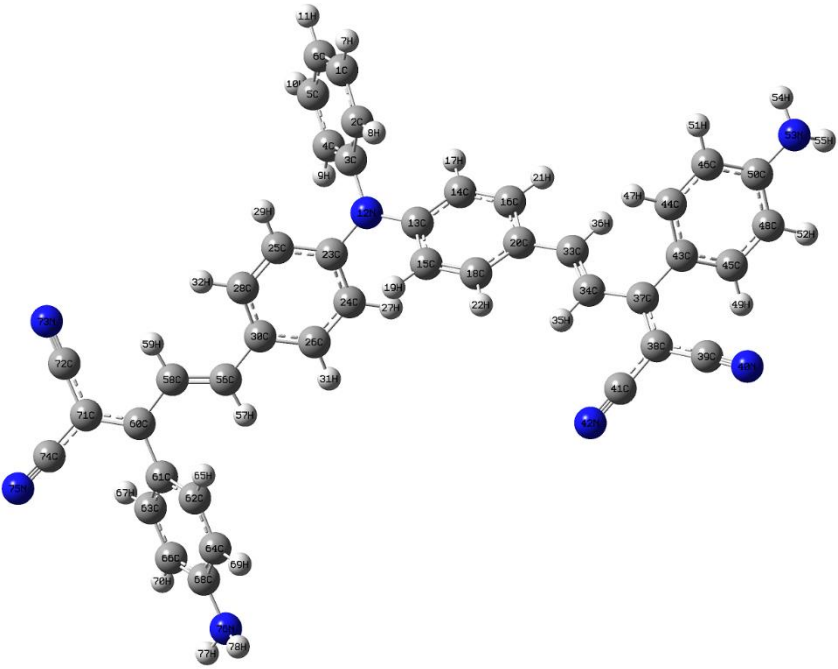
23a bileşiğinin optimize geometrisi, C18-C20-C39-N43 boyunca 14.84° değerinde küçük bir bükülme açısına sahiptir. 23b bleşiği, C18-C20-C38-N42 ve C28-C30-C71-N73 dihedralleri boyunca, sırasıyla, $18,55^\circ$ ve $18,87^\circ$ değerinde bükülme açısına sahiptir. Benzer şekilde, 23c bileşiği C26-C28-C69-N71, C1-C100-C83-N92 ve C16-C18-C36-N40 boyunca, sırasıyla, $21,68^\circ$, $21,76^\circ$, $22,41^\circ$ bükülme açılarına sahiptir.

Çizelge 6.1. 23a için gaz fazında optimize geometri yapısı ve seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açısı ($^\circ$) değerleri



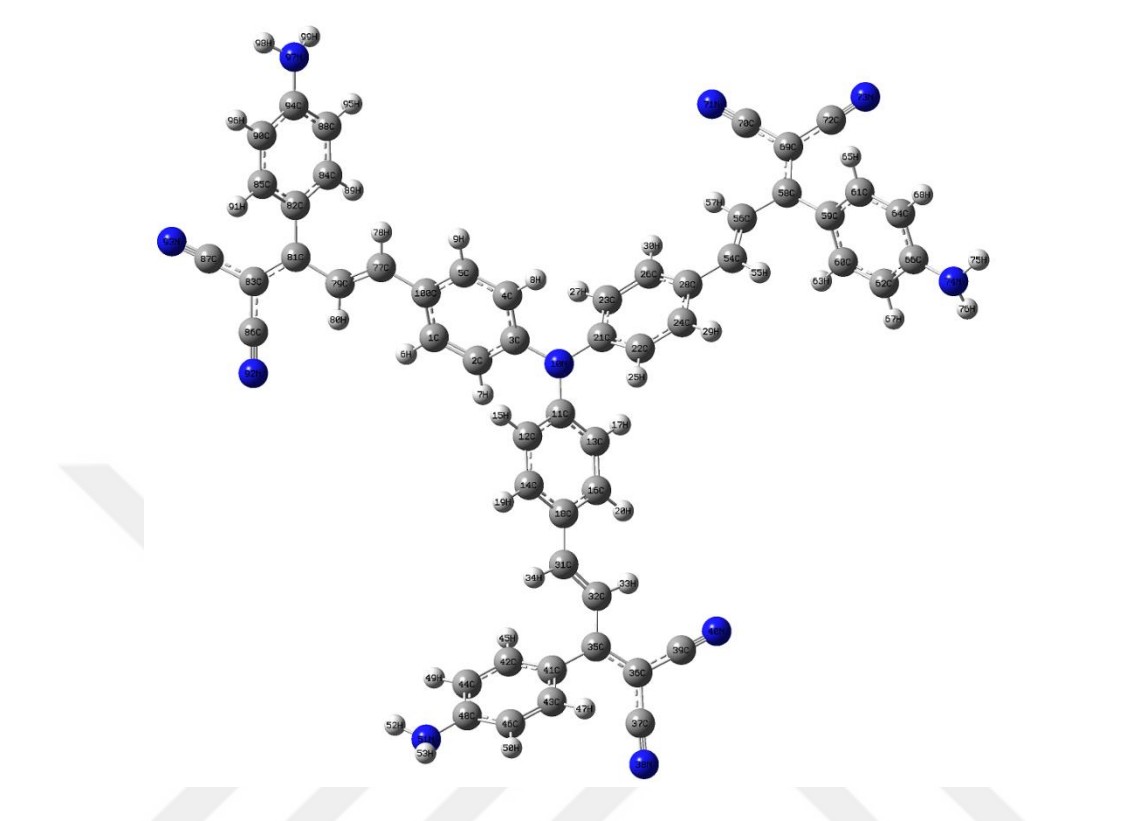
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ Açısı ($^\circ$)		Dihedral ($^\circ$)	
C3-N12	1,430	C3-N12-C13	120,9	C16-C20-C34-C35	179,0
C23-N12	1,430	C23-N12-C13	121,1	C20-C34-C35-C38	178,6
C13-N12	1,399	C20-C34-C35	127,2	C14-C13-N12-C23	150,1
C20-C34	1,446	C46-C44-C38	121,3		
C34-C35	1,364	C3-N12-C23	117,9		
C35-C38	1,442				
C38-C44	1,475				

Çizelge 6.2. 23b için gaz fazında optimize geometri yapısı ve seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^{\circ}$) ve dihedral açısı ($^{\circ}$) değerleri



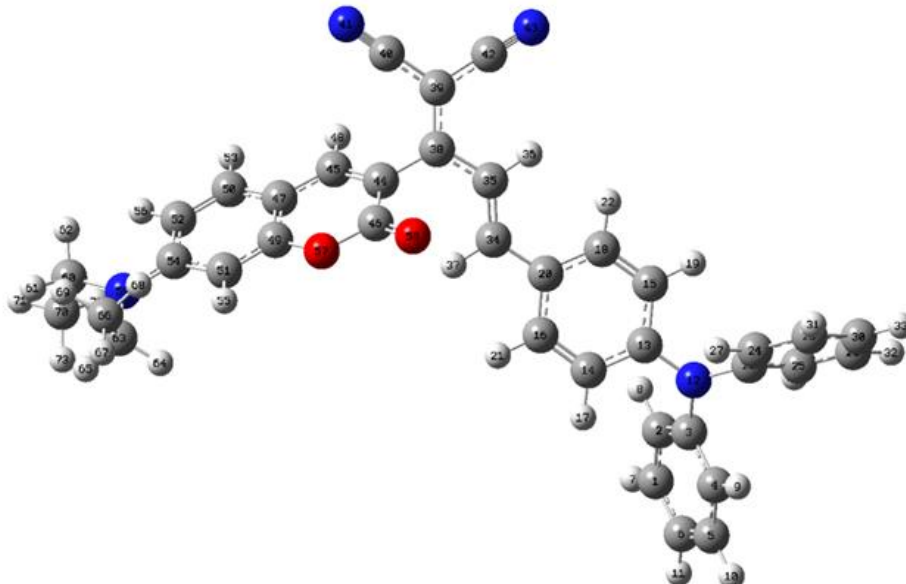
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ Açısı ($^{\circ}$)		Dihedral ($^{\circ}$)	
C56-C58	1,362	C3-N12-C13	119,3	C3-N12-C13-C15	143,5
C33-C34	1,361	C3-N12-C23	119,3	C3-N12-C23-C24	144,4
C3-N12	1,434	N12-C13-C14	120,6	C14-C13-N12-C23	143,9
N12-C23	1,411	C13-N12-C23	121,2	C13-N12-C23-C25	145,9
N12-C13	1,411	C37-C43-C44	120,9	N12-C13-C14-16C	179,1
C30-C56	1,451	C72-C71-C60	121,8	N12-C23-C25-C28	179,1
C60-C61	1,451	C60-C71-C74	123,6	C20-C33-C34-C37	178,7
C37-C43	1,473				

Çizelge 6.3. 23c için gaz fazında optimize geometri yapısı ve seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı ($^{\circ}$) ve dihedral açı ($^{\circ}$) değerleri



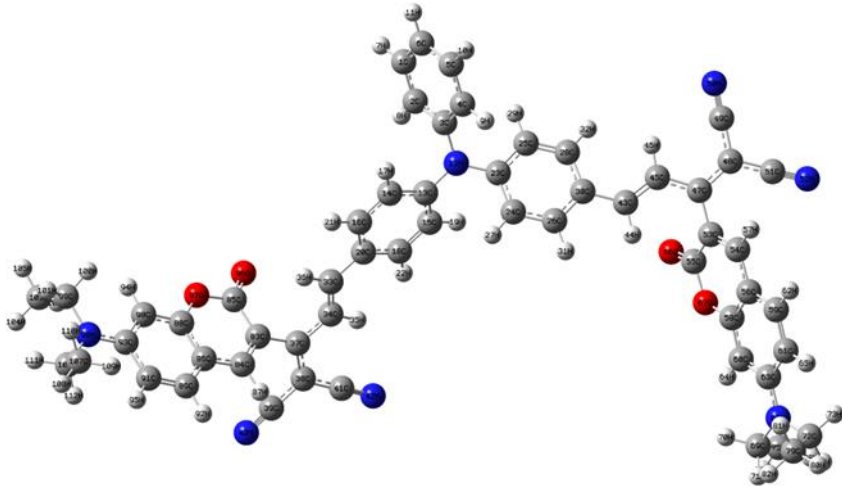
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ Açısı ($^{\circ}$)		Dihedral ($^{\circ}$)	
N10-C3	1,418	C82-C81-C79	120,8	C81-C79-C77-C100	178,9
N10-C11	1,418	C83-C81-C79	118,6	C3-N10-C11-C13	140,5
N10-C21	1,418	C3-N10-C21	119,9	C35-C32-C31-C18	179,2
C54-C56	1,360	C3-N10-C11	119,9	C28-C54-C56-C58	179,3
C31-C32	1,359	C21-N10-C11	120,0	C54-C56-C58-C69	-163,1
C77-C79	1,360	C81-C79-C77	120,8		
C28-C54	1,453	C35-C32-C31	117,3		
C18-C31	1,454				
C77-C100	1,453				

Çizelge 6.4. 24a için gaz fazında optimize geometri yapısı ve seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açı (°) değerleri



Bağ uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)		Dihedral (°)	
C3-N12	1,430	C3-N12-C13	121,0	C16-C20-C34-C35	-179,4
C23-N12	1,430	C23-N12-C13	120,9	C20-C34-C35-C38	179,4
C13-N12	1,398	C20-C34-C35	127,2	C14-C13-N12-C23	-152,5
C20-C34	1,443	C46-C44-C38	118,6		
C34-C35	1,364	C3-N12-C23	117,9		
C35-C38	1,433				
C38-C44	1,484				

Çizelge 6.5. 24b için gaz fazında optimize geometri yapısı ve seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve dihedral açı (°) değerleri



Bağ uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)		Dihedral (°)	
C33-C34	1,362	C3-N12-C13	119,1	C3-N12-C13-C15	144,3
C43-C45	1,362	C3-N12-C23	119,2	C3-N12-C23-C24	145,2
C3-N12	1,435	N12-C13-C14	120,5	C14-C13-N12-C23	145,5
N12-C23	1,410	C13-N12-C23	121,8	C13-N12-C23-C25	146,2
N12-C13	1,411	C37-C83-C85	118,6	N12-C13-C14-16C	179,0
C30-C43	1,448	C47-C53-C55	118,6	N12-C23-C25-C28	179,5
C47-C53	1,483	C45-C47-C53	121,3	C20-C33-C34-C37	179,3
C37-C83	1,483	C38-C37-C83	118,7		

6.4. Elektronik Absorpsiyon Spektrum (TD-DFT)

Bileşiklerin elektronik absorpsiyon spektrumları optimize yapılar üzerinden ilgili çözücü ortamında TD-DFT hesaplamaları ile elde edildi. Hesaplamalarda, cam-B3LYP/6-31+G(d,p) metodu kullanılmıştır. Elde edilen maksimum dalga boyu, osilatör kuvveti, ilgili geçişler ve CI katsayıları Çizelge 6.1’de verilmiştir. Tablodaki değerler, osilatör kuvvetinin en yüksek olduğu durumlarda CI katsayısının en yüksek olduğu geçişler için verilmiştir. Her bir bileşik için çözücü polaritesi arttıkça, DMSO’dan 1,4-dioksana doğru, maksimum dalgaboyu

değerinin arttığı görülmektedir. Örneğin, 23a bileşiğinde 1,4-dioksanda 428 nm olan dalga boyu DMSO'da 439 nm değerine çıkmaktadır. Benzer davranış tüm bileşiklerde görülmektedir ve deneysel sonuçlarla uyumludur.

Çizelge 6.6. Bileşiklerin deneysel absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{den.}}$) değerleri ve cam-B3LYP/631+G(d,p) metodu ile hesaplanan maximum dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$), osilatör kuvveti (f), ilgili geçişler ve CI katsayı değerleri

Bileşikler	Çözücü	$\lambda_{\max}^{\text{den.}}$	Absorb.	$\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$	f	Geçişler	CI
23a	DMSO	477	0,604	439	1,3868	H→L	0,66008
	Aseton	467	0,893	436	1,3736	H→L	0,66054
	CH ₂ Cl ₂	484	0,384	436	1,3882	H→L	0,66058
	THF	465	0,541	435	1,3841	H→L	0,66081
	Diox	466	0,452	428	1,3897	H→L	0,66234
23b	DMSO	494	0,854	469	1,9015	H→L	0,646
	Aseton	489	0,843	466	1,8837	H→L	0,6461
	DCM	506	0,807	464	1,8892	H→L	0,6457
	THF	486	1,049	462	1,8813	H→L	0,6456
	Diox	485	0,943	450	1,8522	H→L	0,6442
23c	DMSO	493	0,701	447	1,6447	H→L	0,632
	Aseton	485	0,608	451	1,6503	H→L	0,6314
	DCM	505	0,460	450	1,6523	H→L	0,63014
	THF	484	0,641	443	1,6402	H→L	0,6311
	Diox	485	0,687	435	1,6433	H→L	0,6291
24a	DMSO	502	0,477	466	1,5109	H→L	0,65137
	Aseton	487	0,247	463	1,4944	H→L	0,65010
	DCM	500	0,499	462	1,5035	H→L	0,65057
	THF	486	0,465	460	1,4973	H→L	0,65017
	Diox	478	0,287	449	1,4557	H→L	0,64963
24b	DMSO	515	0,215	469	1,9793	H→L	0,62746
	Aseton	507	0,365	466	1,9686	H→L	0,62678
	DCM	521	0,352	466	1,9821	H→L	0,62757
	THF	491	0,287	465	1,9789	H→L	0,62737
	Diox	499	0,365	456	1,9848	H→L	0,62738

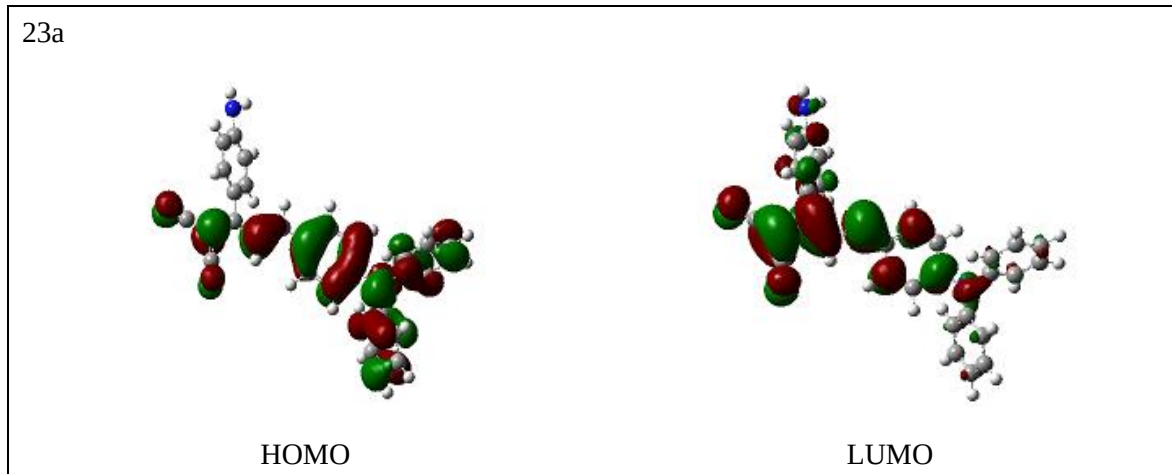
İncelenen bileşiklerde, absorpsiyon dalga boyuna karşılık gelen geçiş, genellikle, en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO:H) en düşük boş moleküler orbitale (LUMO:L)

doğrudur, çalışılan moleküller için, gaz fazında B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 6.6.'da görülmektedir. Tezde sentezlenen bileşikler incelendiğinde, D- π -A tasarımı yapılmış ve tasarım sonucu bir dizi bileşik sentezlenmiştir. Öncelikle mono, di ve trivinilin amino bileşiklerinin (23a, 23b ve 23c) çalışmalarına bakıldığında, bu üç bileşik için HOMO'dan LUMO'ya geçiş, elektron verici trifenilaminden vinil köprüsü üzerindeki disiyanometin grubuna doğru bir geçiş vardır.

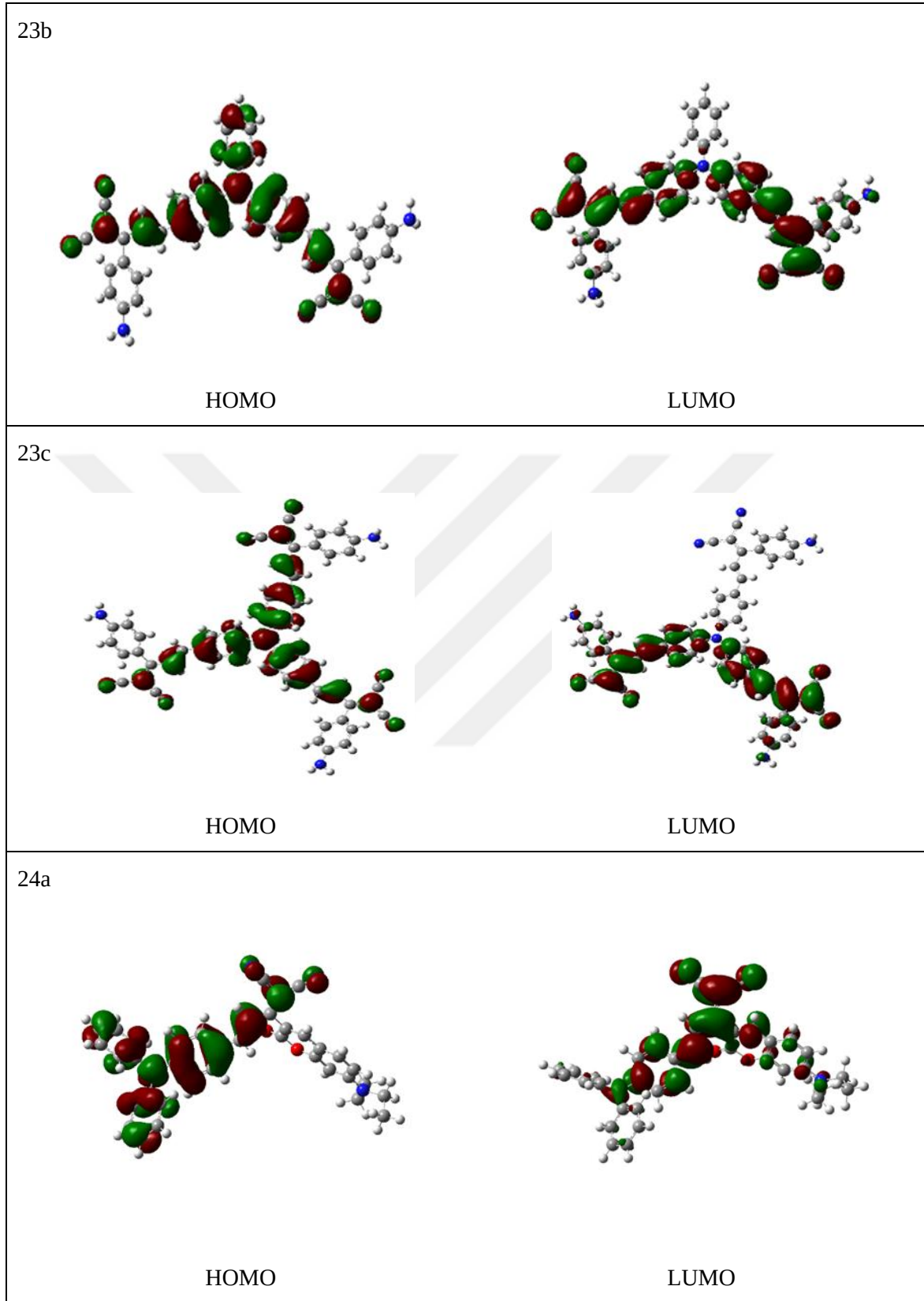
Ayrıca 24a, 24b bileşiklerinin çalışmalarına bakıldığı zaman bu iki bileşik için HOMO'dan LUMO'ya geçiş elektron vinil köprüsünden malononitril grubuna doğru geçiş vardır.

6.5. Molekül Orbital Teorisi

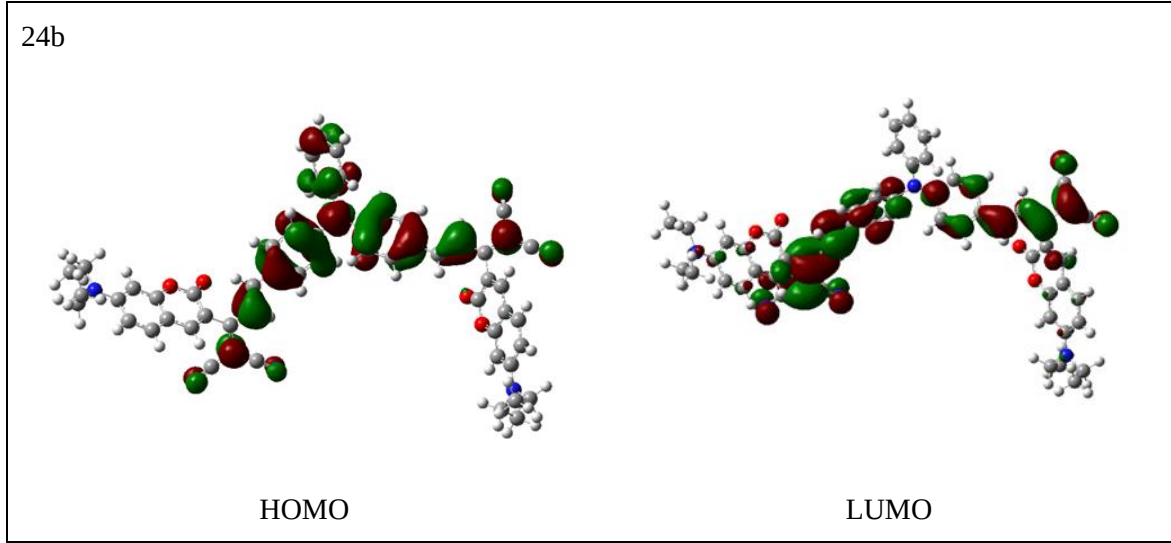
Moleküller meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerlerdir. En yüksek dolu molekül orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş molekül orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. HOMO bir elektron verici orbital gibi davranabilmektedir çünkü elektronları taşıyan en dıştaki (en yüksek enerjili) orbitaldir. LUMO ise bir elektron alıcı orbital olarak rol alabilmektedir, çünkü elektronları alabilecek boşluklara sahip en içteki (en düşük enerjili) orbitaldir. HOMO enerjisi doğrudan iyonlaşma potansiyeliyle ve LUMO enerjisi ise doğrudan elektron ilgisiyle ilişkilidir. HOMO-LUMO bant aralığı, yani HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark, önemli bir kararlılık indeksidir [25].



Şekil 6.1. Bileşiklerin gaz fazında elde edilen HOMO ve LUMO şekilleri



Şekil 6.1. (devam) Bileşiklerin gaz fazında elde edilen HOMO ve LUMO şekilleri



Şekil 6.1. (devam) Bileşiklerin gaz fazında elde edilen HOMO ve LUMO şekilleri

6.6. NLO Özelliklerinin EFISH Yöntemi ile Belirlenmesi

Tez kapsamında tasarlamış olduğumuz 23a, 23b, 23c, 24a, 24b'nin ikinci derece NLO özellikleri EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic Generation) tekniği ile incelenmiştir.

Sentezlenen bazı bileşiklerin, doğrusal olmayan optik özellikleri kloroform içerisinde, 1907 nm dalga boyu temel alınarak, EFISH tekniği ile ölçülmüş ve ölçüm sonuçları değerlendirilmiştir. NLO sistemlerinde ve taban durum dipol momentinde, $\mu\beta$ 'nın değeri ve işareti geçişin yönüne bağlıdır. β ve μ paralel veya antiparalel olduğunda negatif veya pozitif $\mu\beta$ değerleri elde edilmektedir. Çalışılan bileşikler için tespit edilen $\mu\beta$ değerleri çizelge 6.6'da verilmektedir. Buna göre, elde edilen $\mu\beta$ değerlerinin pozitif olması, uyarılmış durumun taban durumuna göre daha fazla polarize olduğunu göstermektedir ($\mu_e > \mu_g$) [26]. Ayrıca belirtilen taban durum ve uyarılmış durumda polarizasyonun yönü aynıdır. Yapısında donör grup olarak 4-Aminofenil içeren Bileşik 23a, 23b ve 23c'nin $\mu\beta$ değerleri monometin (23a) içeren bileşikten trimetin (23c) içerene doğru azalış gösterirken, yapısında 4-dietilaminokumarin içeren monometin (24a) bileşiğinin $\mu\beta$ değeri dimetin içeren (24b) bileşiğinin değerine göre daha düşüktür. Ayrıca, 4-Aminofenil içeren bileşiklerin $\mu\beta$ dietilaminokumarin içerenlere göre daha düşüktür [33].

Çizelge 6.7. Sentezlenen bazı bileşiklerin $\mu\beta$ eğerleri[33]

	23a	23b	23c	24a	24b
$\mu b [10^{-48} \text{ esu}]^a$	880	770	670	1400	1750
$\mu\beta 0 [10^{-48} \text{ esu}]^b$	610	510	450	930	1240
$\mu b/MW^b$	2,0	1,2	0,8	2,5	2,0

^aKloroform içinde 1907 nm’ de $\mu\beta$ değerleri. Ölçümler için 10^{-3} - 10^{-2} M aralığındaki konsantrasyonlar kullanılmıştır.

^bMolekül ağırlığı üzerine β değerleri.

6.7. NLO Özelliklerinin DFT Yöntemi ile Belirlenmesi

Hesaplamalı kimyanın kurucuları John Pople ve Walter Khan’ın 1998 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür. Bu alanda bilime ve insanlığa yeni ufuklar açmışlardır. Yıllar içinde hesaplamalı kimya gelişmeye devam etmiştir, ilaç ve fonksiyonel malzemelerin tasarımındaki araştırmalar da hız kazanmıştır. DFT özellikle atomlarda, moleküllerde ve yoğun fazlarda birçok iskelet sisteminin elektronik yapısını araştırmak için fizikte, kimyada ve malzeme biliminde kullanılan hesaplamalı kuantum mekaniksel modelleme yöntemidir. Bu yöntem ile birçok elektron sistemi fonksiyonellerin kullanımıyla belirlenebilir. Organik malzemeler kolay türevlendirilebilmektedir. Işık ile etkileştiklerinde yüksek polarlanma etkileri göstermeleri sonucunda daha iyi bir NLO cevabı vermesinden dolayı inorganik malzemelere göre daha fazla avantaja sahiptirler. İkinci derece NLO özelliğinin, moleküldeki süstituentlerin ve heterohalkaların donör/akseptör kapasitesi ve π -konjuge köprüsünün uzunluğuna bağlı olduğu çok iyi bilinmektedir. Bundan dolayı çalışmalar genellikle π -konjuge köprüsü ile bağlı donör ve akseptör gruplarını içeren (D- π -A) moleküller üzerine odaklanmıştır. Molekül içindeki konjugasyonun artması ve moleküle donör ve akseptör grupların eklenmesi ile NLO özellikleri artmaktadır. Donör ve akseptör gruplar polarlanabilirlik ve hiperpolarizebilite için önemlidir. Moleküllerde bulunan donör ve akseptör gruplar yeterince güçlü olduğundan, delokalize π elektron bulutunda artış meydana gelir ve bunun sonucunda da organik moleküllerin polarlanabilirlik ve hiperpolarizebilitesinde artış olur [27,14-28].

Tez kapsamında sentezlenen 23a, 23b, 23c, 24a ve 24b bileşiklerinin ikinci derece doğrusal olmayan optik özellikleri DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu kullanılarak gaz fazında hesaplanmıştır. Çizelge 6.3’ de hesaplanan dipol moment (μ), birinci derece

hiperpolarizabilite (β_{top}) ve molekülerpolarizebilite (α) değerleri verilmektedir. Her bir niceliğin bileşenleri de çizelge 6.3'da verilmiştir.

Bilindiği üzere, moleküllerin yüksek NLO özelliğine sahip olmaları, dipol moment, moleküler polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin yüksek olması ile karakterize edilir. Bileşik 23a için α değeri $74,4 \times 10^{-24}$ esu, μ değeri 11,9 D ve β değeri 221×10^{-30} esu olarak bulunmuştur. Bileşik 23b için α değeri 110×10^{-24} esu, μ değeri 10,4 D ve β değeri 201×10^{-30} esu olarak bulunmuştur. Bileşik 23c için α değeri $74,4 \times 10^{-24}$ esu, μ değeri 7,6 D ve β değeri 36×10^{-30} esu olarak bulunmuştur. Bileşik 24a için α değeri $84,9 \times 10^{-24}$ esu, μ değeri 11,71 D ve β değeri 238×10^{-30} esu olarak bulunmuştur. Bileşik 24b için α değeri 144×10^{-24} esu, μ değeri 17,11 D ve β değeri 238×10^{-30} esu olarak bulunmuştur.

β bileşenleri incelendiğinde, Bileşik 23a için β_{xxx} bileşeninin daha baskın, Bileşik 23b için β_{yyy} bileşeninin daha baskın, Bileşik 23c için ise β_{xxy} bileşeninin daha baskın olduğu görülmektedir. Belirli bir baskın bileşenin olması, bu yönde önemli bir yük transferinin olduğu anlamına gelmektedir.

Doğrusal olmayan optik özelliklerin incelenmesinde gösterdiği özelliklerden dolayı üre genel bir referans olarak dikkate alınır. Moleküllerin NLO özellikleri, üre ile kıyaslanarak değerlendirilir. Üre'nin çalışma kapsamında kullanılan B3LYP/6-31G+(d) seviyesinde gaz fazında yapılan hesaplamalar sonucunda β_{top} değeri, $0,53 \times 10^{-30}$ esu olarak bulunmuştur. 23a, 23b ve 23c için bulunan β_{top} değerleri ile karşılaştırıldığında, üreden 417, 380 ve 68 kat daha yüksek bir hiperpolarizebilite değerine sahip oldukları görülmüştür. Buna göre, proje kapsamında sentezlenen 23a, 23b ve 23c bileşiklerinin iyi birer NLO özellik gösteren malzeme adayı olabileceği öngörülmektedir. Bunun yanısıra, β_{top} değerinin 23a ve 23b bileşiklerinde 23c bileşiğine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, 23a ve 23b bileşiklerinde dallanmanın artması ile artan molekül içi yük transferi olabilir. Diğer taraftan, 23c bileşiğinin diğer iki bileşeye göre daha simetrik bir düzene sahip olması ise hiperpolarizebilitenin azalmasına neden olmuştur.

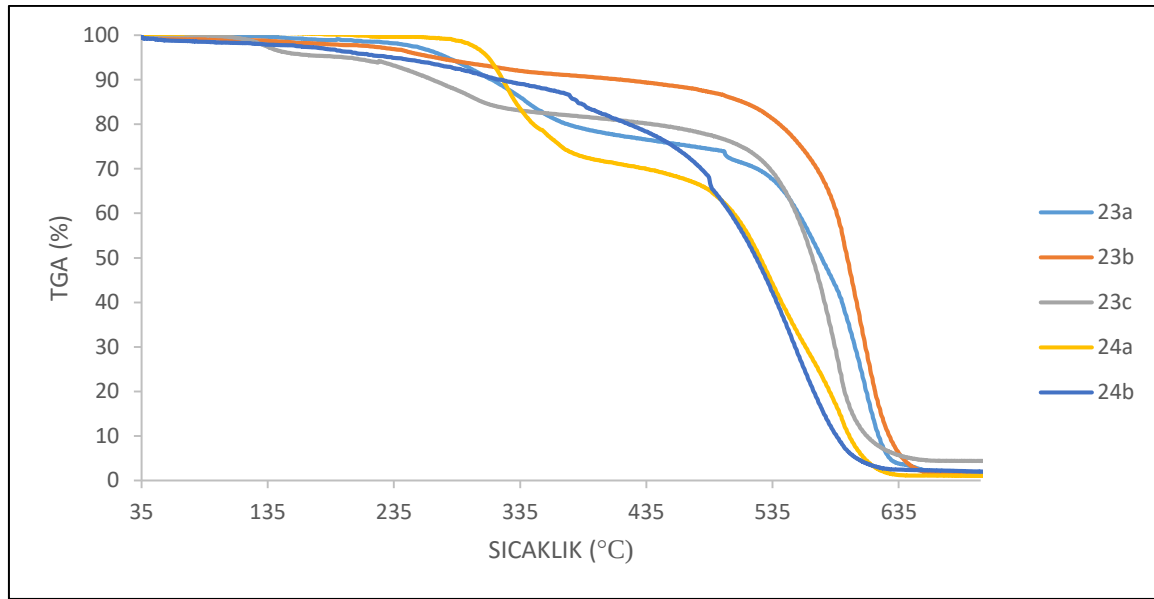
Çizelge 6.8. 23a, 23b, 23c, 24a, 24b bileşikleri için B3LYP/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan elektrik dipol moment (μ), polarizebilite (α) ve birinci derece hiperpolarizebilite (β_{top}) ve bileşenleri değerleri. Bileşenler a.u. birimdedir

23a				23b				23c			
α_{xx}	705.739	β_{xxx}	26353.3	α_{xx}	1121.06	β_{xxx}	-6064.6	α_{xx}	1273.14	β_{xxx}	-20361
α_{xy}	-21.896	β_{xxy}	-3643.7	α_{xy}	-37.624	β_{xxy}	-24567	α_{xy}	0.8184	β_{xxy}	26905
α_{yy}	401.257	β_{xyy}	-2320.3	α_{yy}	728.472	β_{xyy}	4165.32	α_{yy}	1267.07	β_{xyy}	20084
α_{xz}	-23.562	β_{yyz}	-844.03	α_{xz}	-21.703	β_{yyz}	1404.03	α_{xz}	1.315	β_{yyz}	-25805
α_{yz}	11.835	β_{xxz}	-1325.1	α_{yz}	1.89932	β_{xxz}	2107.97	α_{yz}	-0.6926	β_{xxz}	-2025.1
α_{zz}	236.751	β_{xyz}	-382.59	α_{zz}	280.156	β_{xyz}	413.425	α_{zz}	355.466	β_{xyz}	38.2495
α (esu)	74.4×10^{-24}	β_{yyz}	-502.23	α (esu)	110×10^{-24}	β_{yyz}	1016.81	α (esu)	74.4×10^{-24}	β_{yyz}	-1983.5
μ_x	-2.8159	β_{zzz}	-374.84	μ_x	2.7218	β_{zzz}	-51.604	μ_x	-0.2228	β_{zzz}	-31.426
μ_y	3.4978	β_{yzz}	-134.32	μ_y	2.11033	β_{yzz}	185.571	μ_y	0.42675	β_{yzz}	-56.279
μ_z	1.02767	β_{zzz}	8.81792	μ_z	-2.1899	β_{zzz}	-46.482	μ_z	2.96693	β_{zzz}	32.9983
μ (D)	11.9	β_{top} (esu)	221×10^{-30}	μ (D)	10.4	β_{top} (esu)	201×10^{-30}	μ (D)	7.6	β_{top} (esu)	36×10^{-30}

24a				24b			
α_{xx}	869.8661	β_{xxx}	-21017.3	α_{xx}	1432.91	β_{xxx}	28710.65
α_{xy}	-33.14	β_{xxy}	15125.97	α_{xy}	66.23724	β_{xxy}	-22372.3
α_{yy}	544.8622	β_{xyy}	-915.381	α_{yy}	980.4804	β_{xyy}	-16463.7
α_{xz}	46.89826	β_{yyy}	1358.871	α_{xz}	-19.5128	β_{yyy}	1204.423
α_{yz}	-2.75476	β_{xxz}	-2418.73	α_{yz}	36.40636	β_{xxz}	-8762.62
α_{zz}	304.9218	β_{xyz}	152.9351	α_{zz}	495.4419	β_{xyz}	-2606.66
α (esu)	84.9×10^{-24}	β_{yyz}	-536.511	α (esu)	144×10^{-24}	β_{yyz}	-2588.49
μ_x	-0.1988	β_{zzz}	-38.5312	μ_x	-3.39186	β_{zzz}	377.8099
μ_y	-4.5725	β_{yzz}	-111.82	μ_y	-1.45766	β_{yzz}	-537.216
μ_z	-0.54156	β_{zzz}	-111.82	μ_z	5.631846	β_{zzz}	-101.811
μ (au)	4.60874	β_{top} (esu)	238×10^{-30}	μ (au)	6.734031	β_{top} (esu)	238×10^{-30}

7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZLERİ

Sentezlenen bütün bileşiklerin ısısal kararlılıkları saptanmıştır. Bileşikler %100 bozunmaya sahiptirler. Elde edilen yüksek T_d (bozunma sıcaklığı) değerleri bu organik bileşiklerin bu yüksek sıcaklık değerlerine kadar kalabildiğini, dolayısıyla elektro-optik cihazlarda, OLEDlerde, floresan boyar madde olarak kullanma potansiyellerinin yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.1. Sentezlenen bileşiklerin TGA eğrileri

Çizelge 7.1. Sentezlenen bileşiklere ait termal bozunma (T_d) sıcaklıkları

Bileşik	$T_d(^{\circ}\text{C})$
23a	515
23b	557
23c	501
24a	500
24b	552

Sentezlenen bileşiklerin termogravimetrik grafikleri (Şekil 7.1.) ve termal bozunma sıcaklıkları (T_d) Çizelge 7.1.'de gösterilmektedir. Bileşiklerin T_d değerine göre, bileşiklerin termal bozunması bileşik 23b'nin dışında iki basamakta gerçekleşmektedir.



8. SONUÇLAR

Çalışmamızda başlangıç bileşiği olarak kullandığımız mono-, di- ve triformiltrifenilamin, 7-(*N,N*-dietilamino)kumarin ve 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril bileşiklerinin sentezi literatürde bilinen yöntemlerle yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyon sonuçları literatür ile uyumludur.

Mono-, di- ve triformiltrifenilamin bileşiğinin, 2-(1-(4-aminofenil) etiliden)malonitril ve 7-dietilaminokumarin ile kenetlenme tepkimesi gerçekleştirilerek beş adet yeni D- π -A-D sistemine sahip fonksiyonel boyar maddeler sentezlenmiştir.

Tezde sentezlenebilen bileşiklerin uygun konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak absorpsiyon ve emisyon spektrumları elde edilmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmada tüm çözücülerde 23a bileşiğinin maksimum absorpsiyon dalga boyu 23b ve 23c bileşiğine göre hipsokromik kayma göstermiştir. Deneysel olarak elde edilen fotofiziksel özellikler teorik olarak da açıklanmaya çalışılmıştır.

Elde edilen NLO sonuçları 23a, 23b ve 23c için bulunan β_{top} değerleri ile karşılaştırıldığında, üreden sırasıyla 417, 380 ve 68 kat daha yüksek hiperpolarizebilite değerine sahip oldukları görülmüştür. 24a ve 24b'nin 428 kat daha yüksek bir hiperpolarizebilite değerine sahip oldukları görülmüştür. Sentezlenen 23a, 23b, 23c, 24a ve 24b bileşiklerinin iyi birer NLO özellik gösteren malzeme adayı olabileceği öngörülmektedir. Bunun yanısıra, β_{top} değerinin 23a ve 23b bileşiklerinde 23c bileşiğine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, 23a ve 23b bileşiklerinde dallanmanın artması ile artan MİYT olabilir. Diğer taraftan, 23c bileşiğinin diğer iki bileşeğe göre daha simetrik bir yapıya sahip olması ise hiperpolarizebilitenin azalmasına neden olmuştur.

Bileşiklerin TGA verileri incelendiğinde hepsinin ısısal bozunma sıcaklarının 300 °C'un üzerinde olduğu görülmüştür. Bileşiklerin ısısal kararlılıklarının yüksek olması elektro optik (EO) sistemlerde kullanım potansiyellerinin olduğunu göstermektedir.



KAYNAKLAR

1. El-Shishtawy, M. E. (2009). Functional dyes, and some hi-tech applications. *International Journal of Photoenergy*, 2009, 1-21.
2. İnternet: The Essential Chemical Industry Online. (2015). Manipulating the colour and application of dyes. URL: <http://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/colorants.html>, Son Erişim Tarihi: 03.04.2019.
3. Sekar, N. (2013). Red emitting solid state fluorescent triphenylamine dyes: Synthesis, photo-physical property and DFT study. *Dyes and Pigments*, 97(3), 429-439.
4. Sekar, N. (2016). Aggregation induced emissive carbazole-based push pull NLOphores: Synthesis, photophysical properties and DFT studies. *Dyes and Pigments*, 124, 82-92.
5. Deligeorgiev, T., Kaloyanova S., Vaquero, J.J. and Vasilev A. (2010). “Styryl dyes – synthesis and applications during the last 15 years. *Coloration Technology*, 126, 55–80.
6. Bendre, S., Bineesh, P., Kanetkar, V., Rajule, R. and Satam, V. (2009). Synthesis and application of novel styryl dyes derived from 1,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxyquinoxaline. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 46, 221-225.
7. Allain, C., Bordeau, G., Charra, F., Fiorini-Debuisschert, C., Lartia, R., Schmidt, F., Tauc, P. and Teulade-Fichou, M. P. (2007). Vinyl-pyridinium triphenylamines: novel farred emitters with high photostability and twophoton absorption properties for staining DNA. *ChemBioChem*, 8, 424-433.
8. Raikwar, M. M., Mathew, E., Varghese, M., Joe, I. H. and Nethi, S. N. (2019). NLOphoric triphenylamine derived donor-p-acceptor-p-donor based colorants: Synthesis, spectroscopic, density functional theory and z-scan studies. *Photochemistry and Photobiology*, 95(4), 931-945
9. Chen, H., Chen, M., Fu, L., Fu, W., Gu, X., Hu, X., Li, H., Pan, J., Shi, H., Shi, M. and Zuo, L. (2013). Star-shape D-A small molecules based on diketopyrrolopyrrole and triphenylamine for efficient solution-processed organic solar cells. *Accounts of Chemical Research Applied Materials & Interfaces*, 5, 972-980.
10. Achelle, S., Barsella, A., Bayrak, Y., Seferoğlu, N., Seferoğlu, Z. and Yalçın, E. (2015). Styryl-based non-linear optical chromophores: Synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculations. *Tetrahedron Letters*, 56, 2586-2589.
11. Murat, G. (2006). *Organik ışık yayan cihazlarda kullanılmak üzere okzadiazol içeren konjuge bileşiklerin sentezi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 64.
12. Şahin, Ö. (2011). *Floresans özellik gösteren kaliks [4] aren türevlerinin sentezi, karakterizasyonu ve bazı özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 24-29.

13. Gu, D., Yang, G., He, Y., Qia, B., Wang, G. and Su, Z. (2009). Triphenylamine-based pH chemosensor: Synthesis, crystal structure, photophysical properties and computational studies. *Synthetic Metals*, 159, 2497–2501.
14. Erkan, K. S. (2016). *Alkin birimli piridilligantları içeren bazı dinükleer metalkarbonillerin kuantum kimyasal hesaplama yöntemleriyle yapısal, spektroskopik ve optik özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 103.
15. Irak, Z. T. ve Gümüş, S. (2017). Donör-akseptör gruplar içeren bazı heterosiklik bileşiklerin çizgisel olmayan özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1), 1-8.
16. Achelle, S., Barsella, A.; Baudequin, C., Caro, B. and Robin-le Guen F. J. (2012). Synthesis and Photophysical Investigation of a Series of Push-pull Arylvinyldiazine Chromophores. *The Journal of Organic Chemistry*, 77, 4087–4096.
17. İnternet: Erdem, S. Hesaplamalı kimya nedir? URL: http://mimoza.marmara.edu.tr/~erdem/doc/Hesaplamali_Kimya%20nedir.htm, Son Erişim Tarihi: 03.04.2019.
18. Wu, Y. L., Jarowski, P. D., Schweizer, W. B., and Diederich, F. (2010). Mechanistic Investigation of the Dipolar [2+ 2] Cycloaddition–Cycloreversion Reaction between 4-(N, N-Dimethylamino) phenylacetylene and Arylated 1, 1-Dicyanovinyl Derivatives To Form Intramolecular Charge-Transfer Chromophores. *Chemistry–A European Journal*, 16(1), 202-211.
19. Yanar, U., Babür, B., Pekyılmaz, D., Yahaya, I., Aydın, B., Dede, Y. and Seferoğlu, Z. (2014). A fluorescent coumarin-thiophene hybrid as a ratiometric chemosensor for anions: Synthesis, photophysics, anion sensing and orbital interactions, *Journal of Molecular Structure*, 1108, 269-277.
20. Seferoğlu, N., Yasmina, B., Yalçın, E., Seferoğlu, Z., Sylvain, A. and Barsella, A. (2014). Styryl-based non-linear optical chromophores: Synthesis, spectroscopic properties, and theoretical calculations, *Journal of Molecular Structure*, 56, 2586-2589.
21. Mallegol, T., Gmouh, S., Meziane, M.A.A., Blanchard-Desce, M. and Mongin, O. (2005). Practical and efficient synthesis of tris (4-formylphenyl) amine, a key building block in materials chemistry. *Synthesis*, 2005(11), 1771-1774.
22. Hepwarh J. D., Boulton A. J., Killop A. (1984). Pyrans and Fused Pyrans: Synthesis and Applications, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 3, 799-809,
23. Sethna, S.M., Shah, N.M., (1945). The chemistry of coumarins. *Chemical Reviews*, 36, 1-62,
24. Knoevenagel, E. (1898). Condensation of malonic acid with aromatic aldehydes by ammonia and amines, *Chemische Berichte*, 31, 2585- 2596.
25. Adams, R., Bockstahler, T.E. (1952). Preparation and reactions of o-hydroxycinnamic acids and esters, *Journal of American Chemical Society*, 74, 5346-5348.

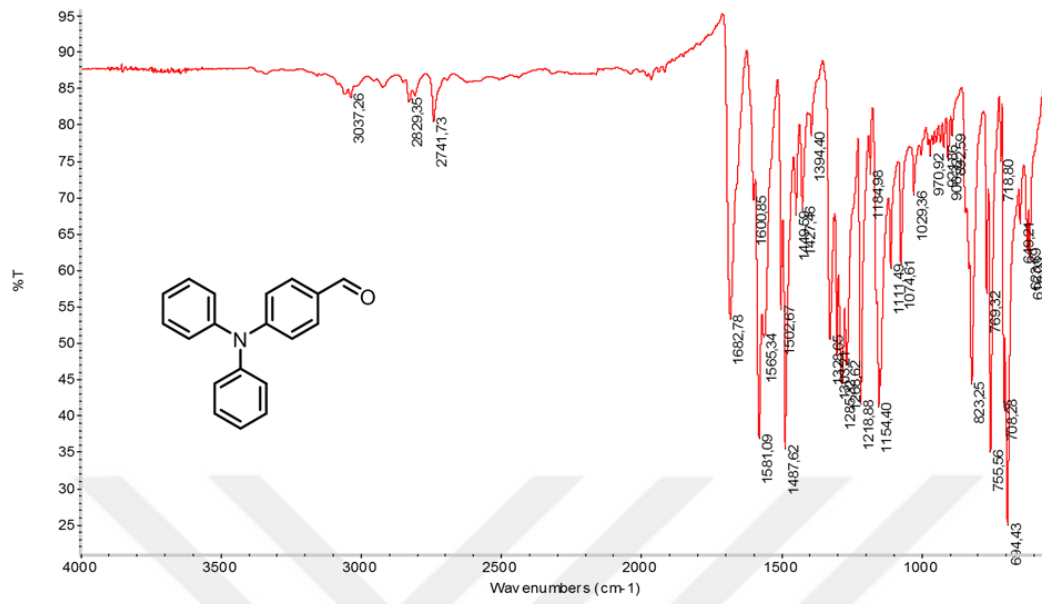
26. Schiemenz, G.P. (1962). Synthesen mit cyanessigsäure, III. Zur reaktion von 2-hydroxy-benzaldehyd mit cyanacetamid und malodinitril. *Chemische Berichte*, 95, 483-486.
27. Kadin, S.B. (1966). Reduction of conjugated double bonds with sodium borohydride, *Journal of Organic Chemistry*, 31, 620-622,
28. Jones, G. (1967). Knoevenagel condensation. *Organic Reactions*, 15, 204-599.
29. Hepwarh, J. D., Boulton, A. J., Killop, A., (1984). Pyrans and Fused Pyrans: Synthesis and Applications, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 3, 799-809,
30. Albayrak, Y. (2017). *Kuvvetli donör ve akseptör gruplari içeren yeni sitiril temelli boyar maddelerin sentezi, çeşitli fotofiziksel ve nlo özelliklerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi*. Ankara: TÜBİTAK, 21.
31. Achelle, S., Kahlal, S., Barsella, A., Saillard, J. Y., Che, X. and Vallet, J. (2015). Improvement of the quadratic non-linear optical properties of pyrimidine chromophores by N-methylation and tungsten pentacarbonyl complexation. *Dyes and Pigments*, 113, 562–570.
32. Thanthiriwatte, K. S. and De Silva, K. N. (2002). Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—ab initio quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 617(1-3), 169-175.
33. Çatal, E., Keleş, E., Seferoğlu, N., Achelle, S., Barsella, A., le Guen, F.R. and Seferoğlu, Z. (2018). Triphenylamine-based allylidenemalononitrile chromophores: synthesis, and photophysical and second-order nonlinear optical properties. *New Journal of Chemistry*, 42(18), 15052-15060.
34. Yalçın, E., Achelle, S., Bayrak, Y., Seferoğlu, N., Barsella, A. and Seferoğlu, Z. (2015). Styryl-based non-linear optical chromophores: synthesis, spectroscopic properties, and theoretical calculations. *Tetrahedron Letters*, 56(20), 2586-2589.



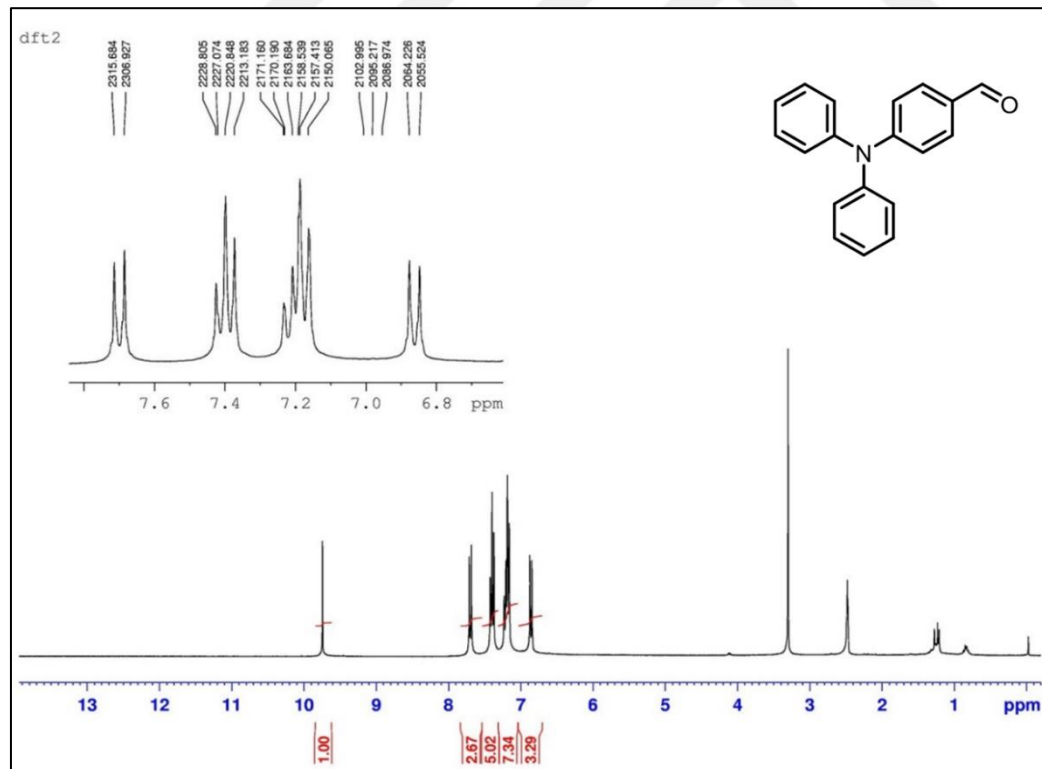


EKLER

EK-1. 22a bileşiği

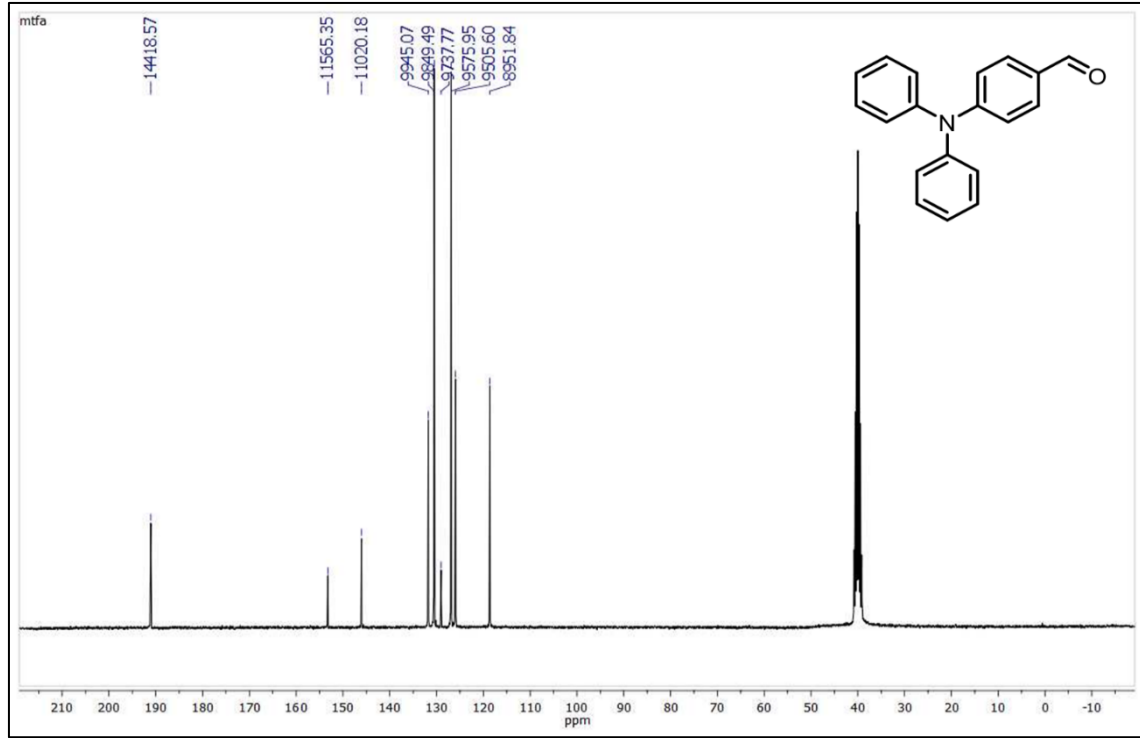


Şekil E1. 22a Bileşiğinin FT-IR spektrumu

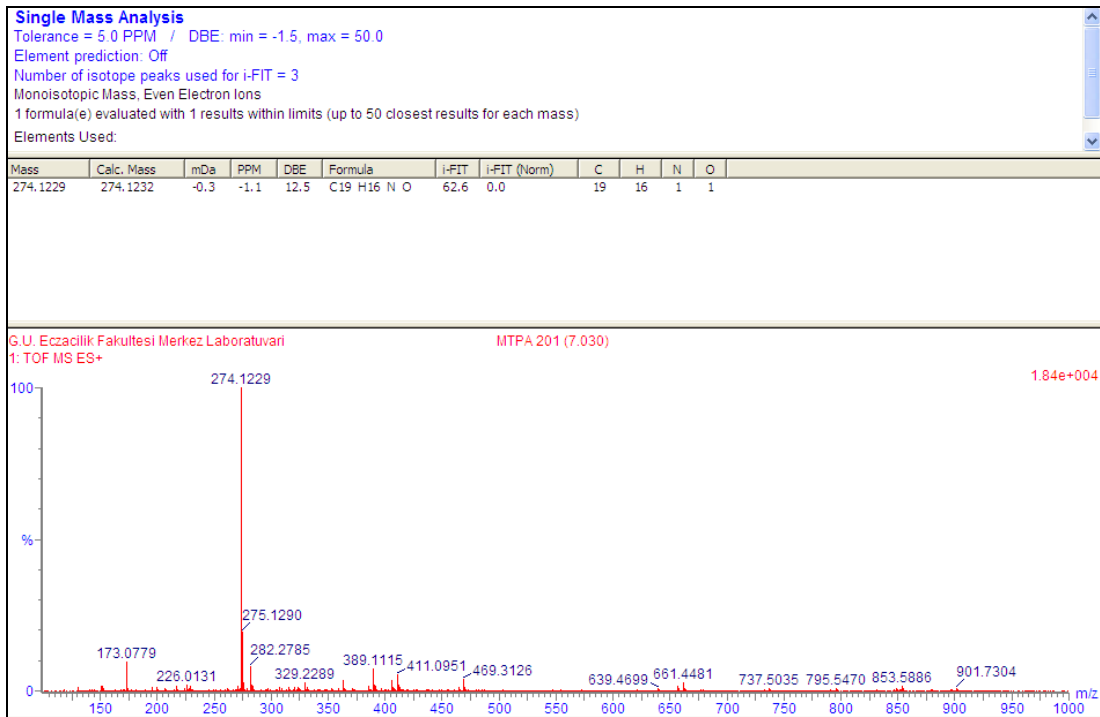
Şekil E2. 22a Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

EK-1. (devam) 22a bileşiği

^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

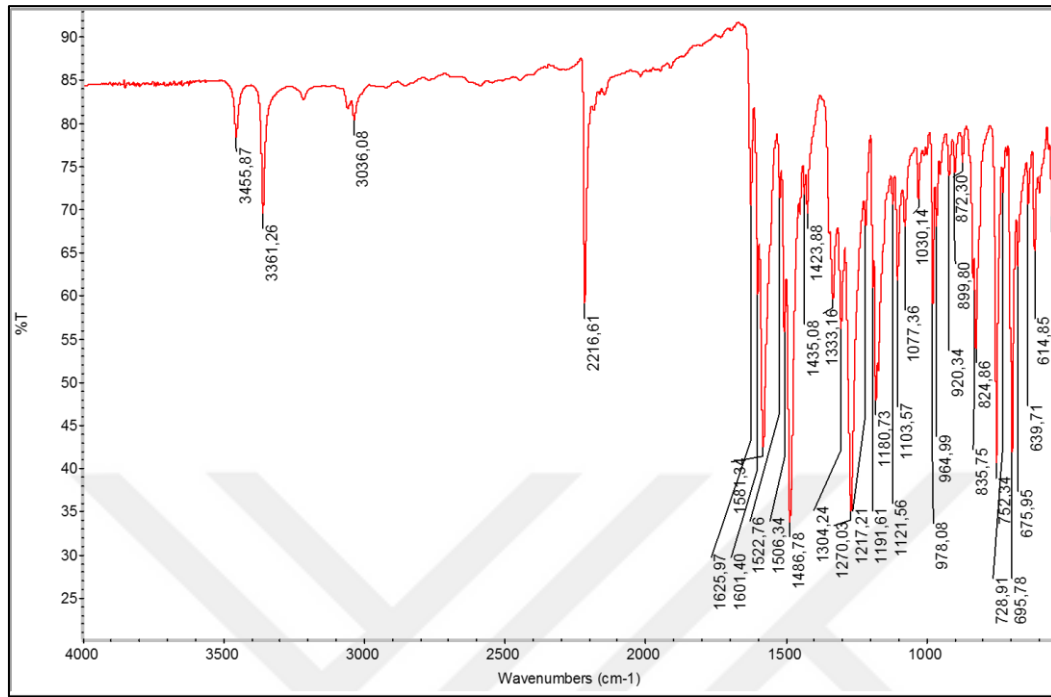


Şekil E3. 22a Bileşiğinin ^{13}C -NMR spekturumu

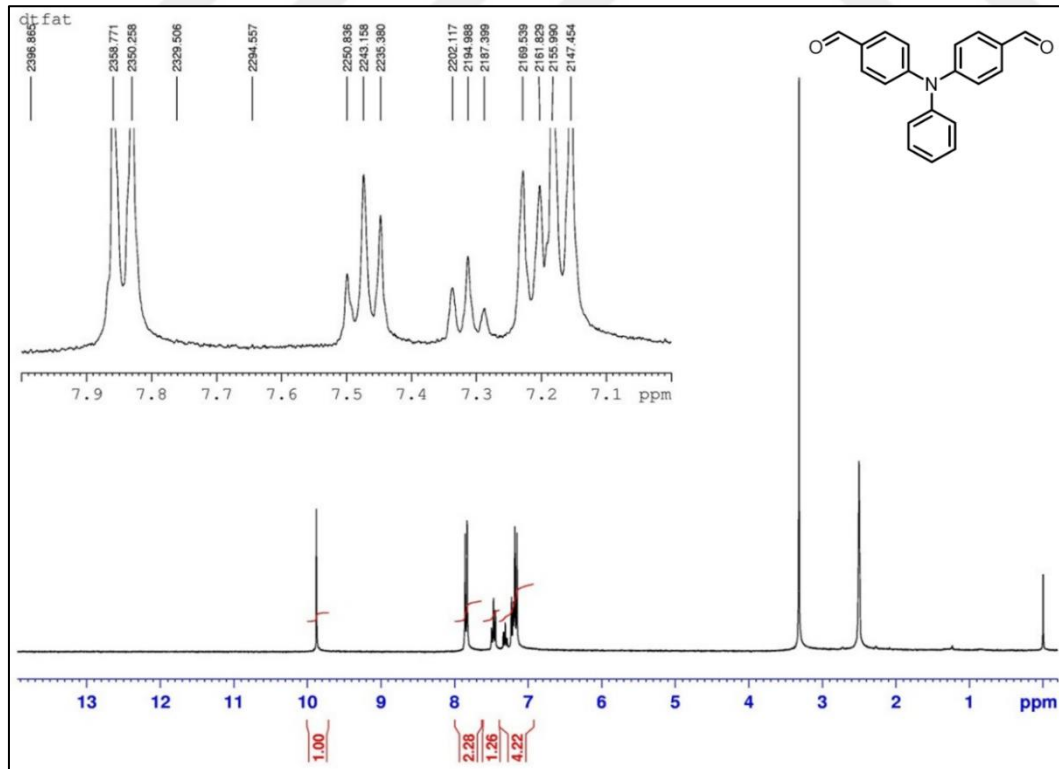


Şekil E4. 22a Bileşiğinin ^{13}C -NMR spekturumu

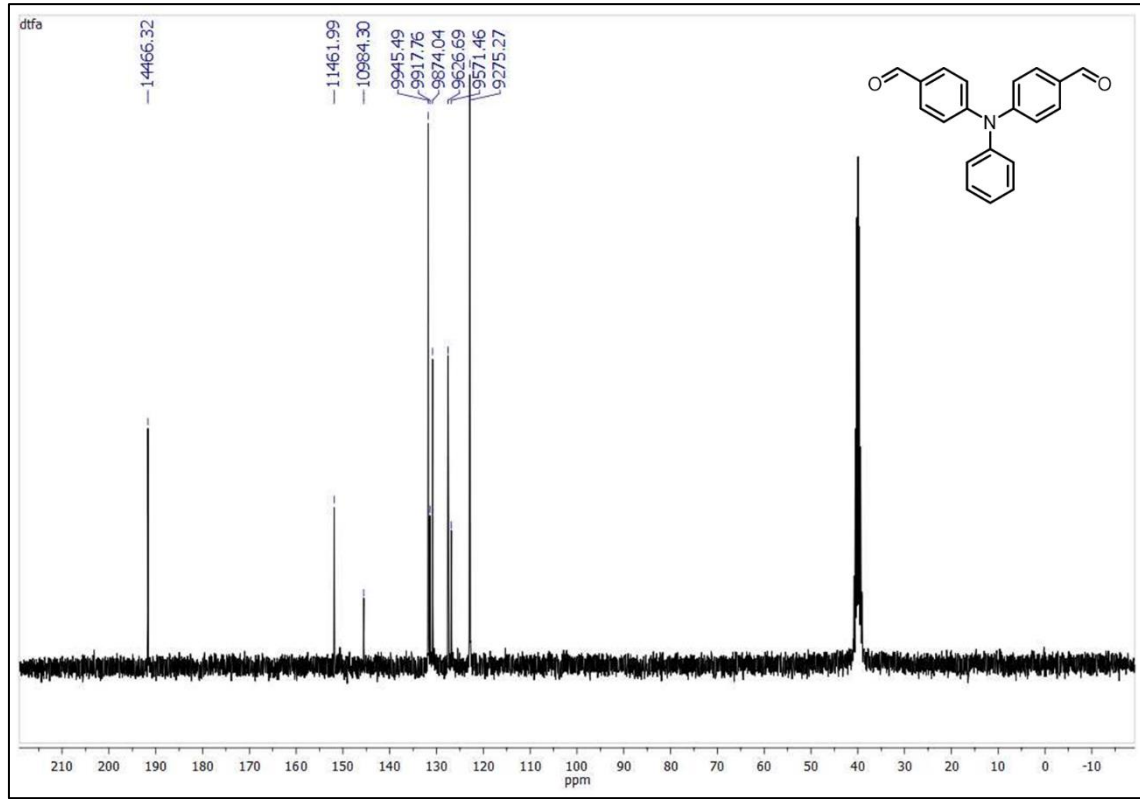
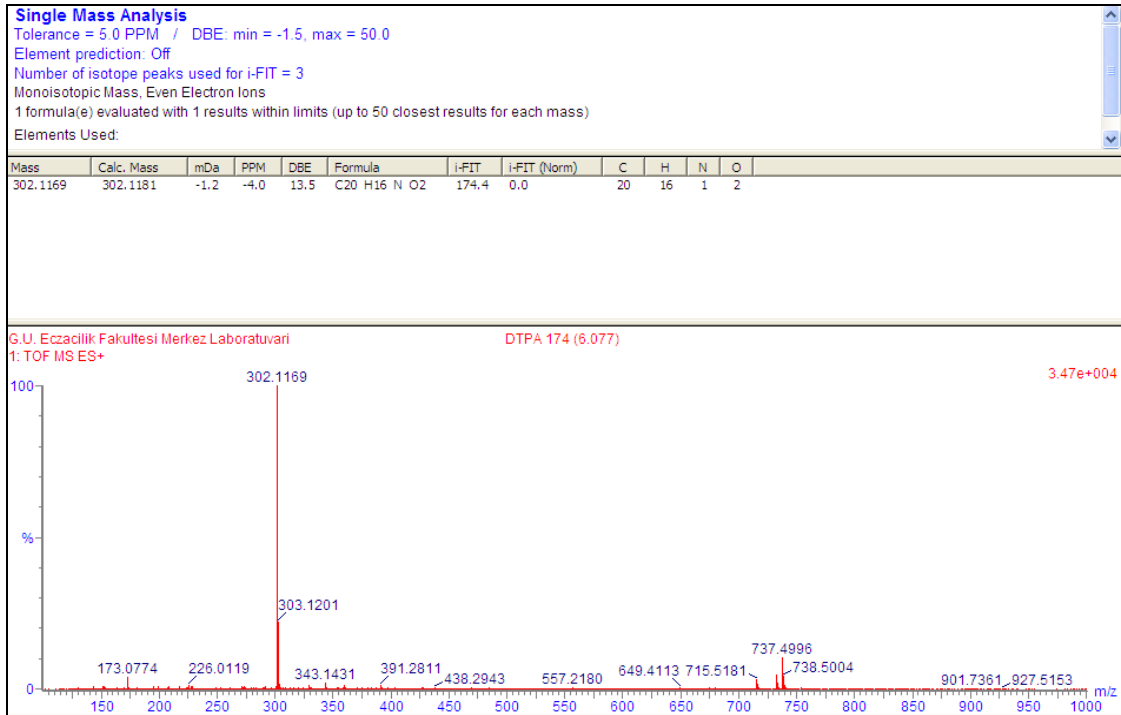
EK-2. 22b bileşiği



Şekil E5. 22b Bileşiğinin FT-IR spektrumu

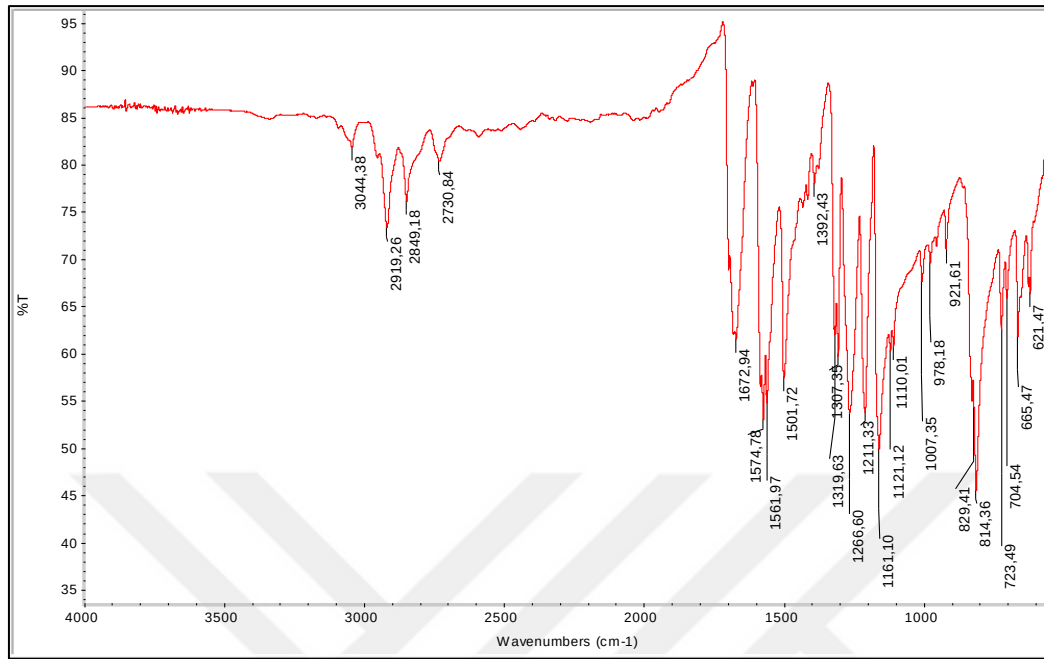
Şekil E6. 22b Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

EK-2. (devam) 22b bileşiği

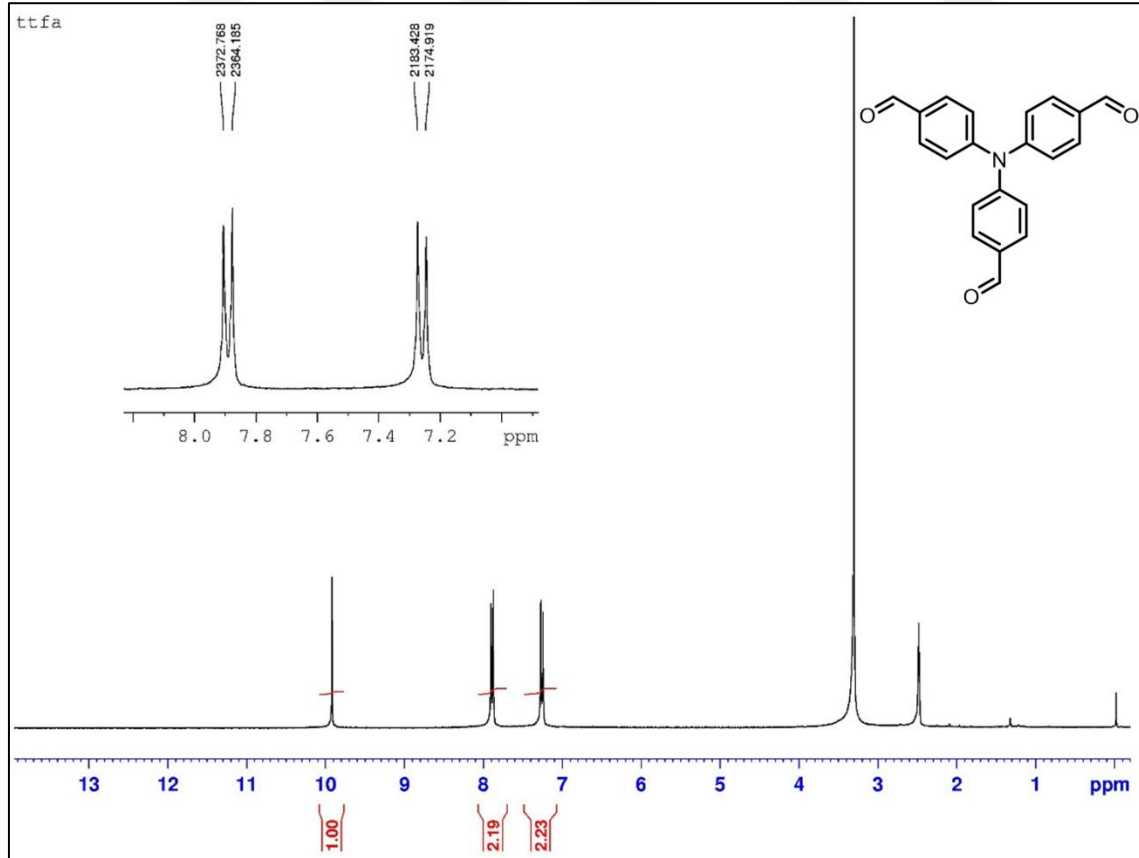
Şekil E7. 22b Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil E8. 22b Bileşiğinin HR-MS spektrumu

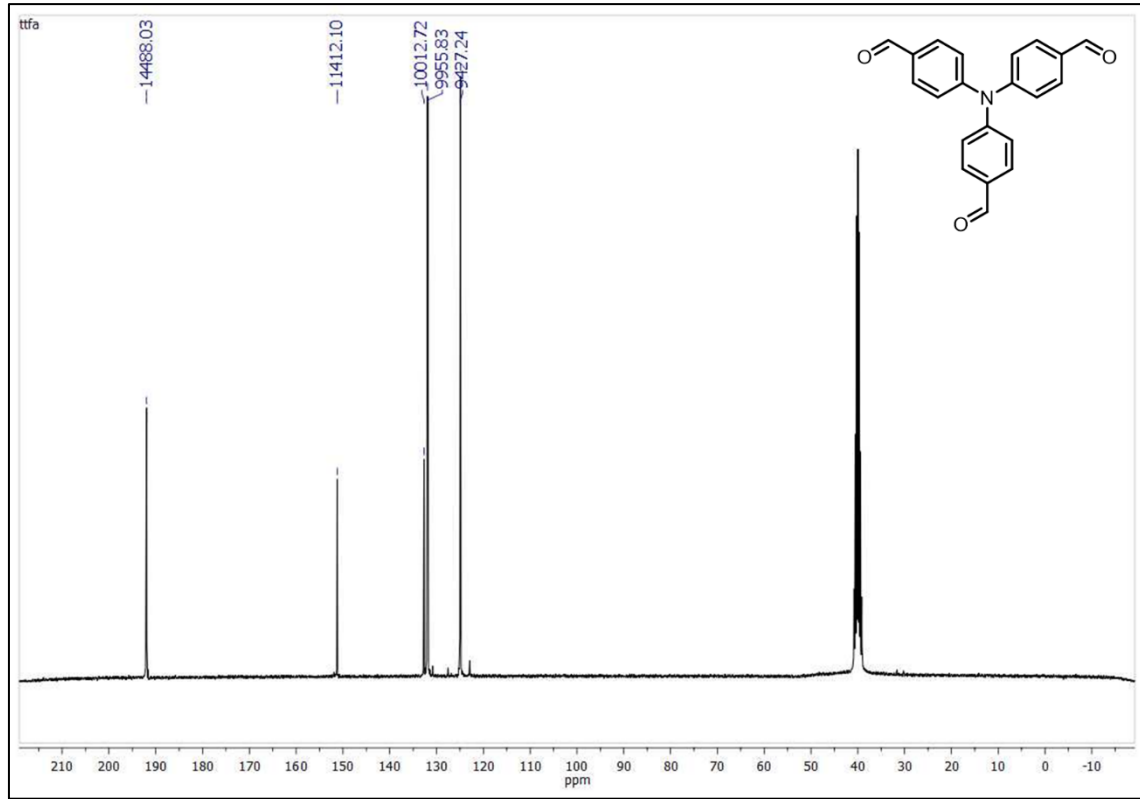
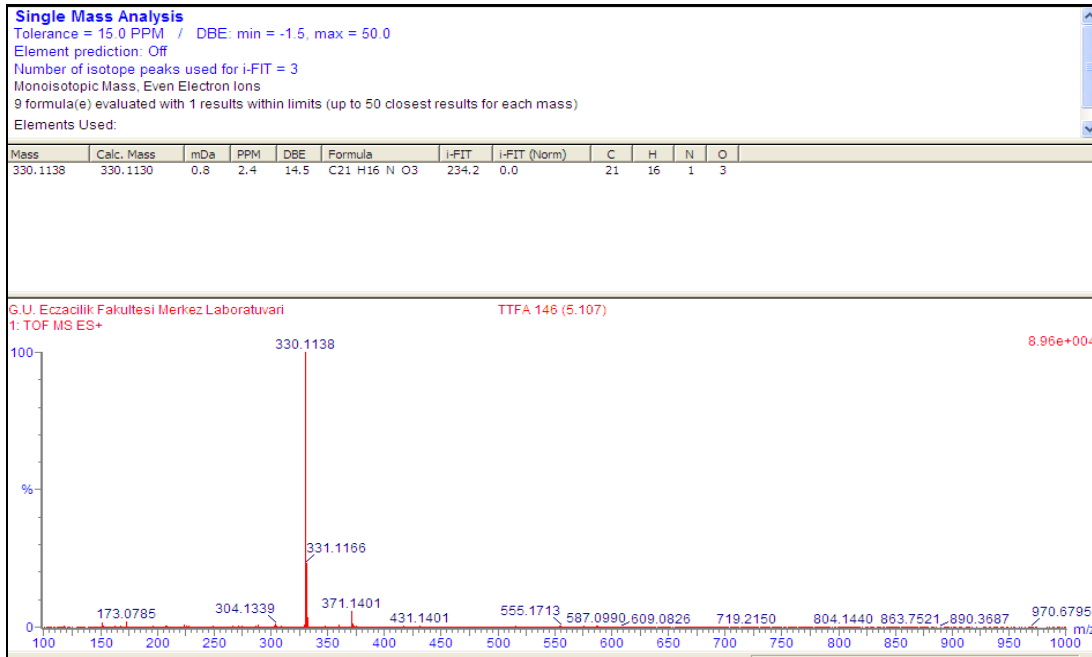
EK-3. 22c bileşiği



Şekil E9. 22c Bileşiğinin FT-IR spektrumu

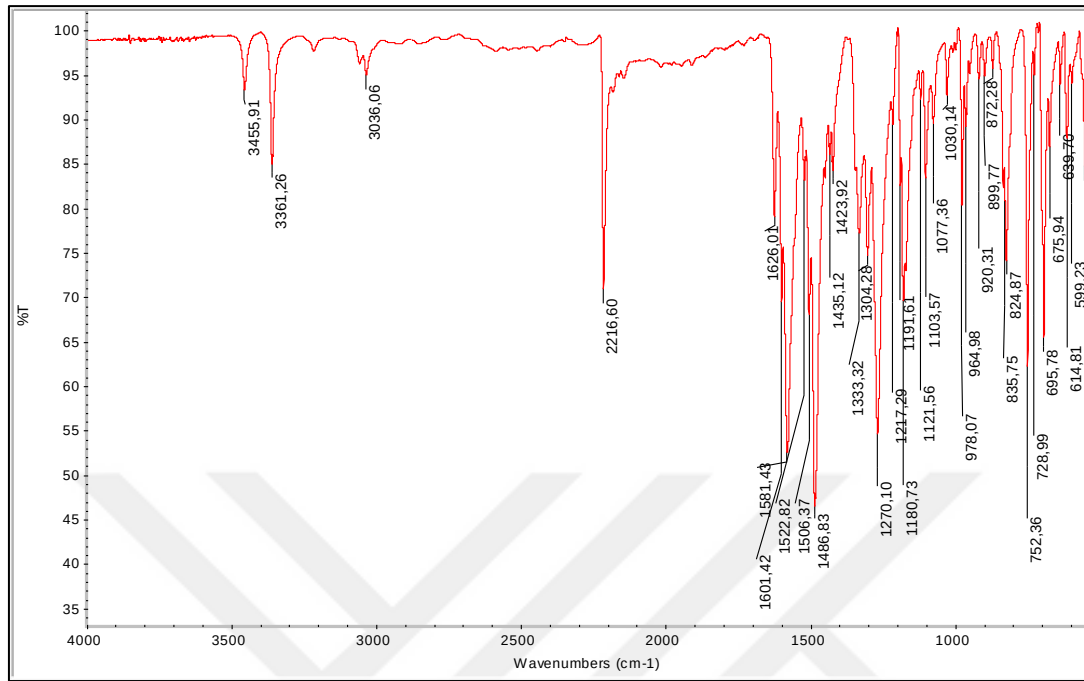
Şekil E10. 22c Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

EK-3. (devam) 22c bileşiği

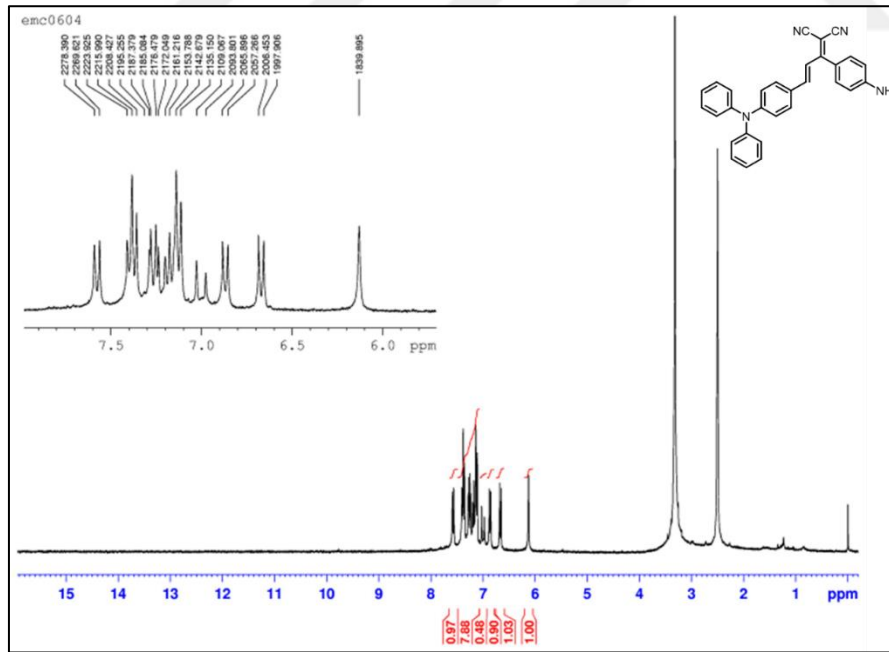
Şekil E11. 22c Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

Şekil E12. 22c Bileşiğinin HR-MS spektrumu

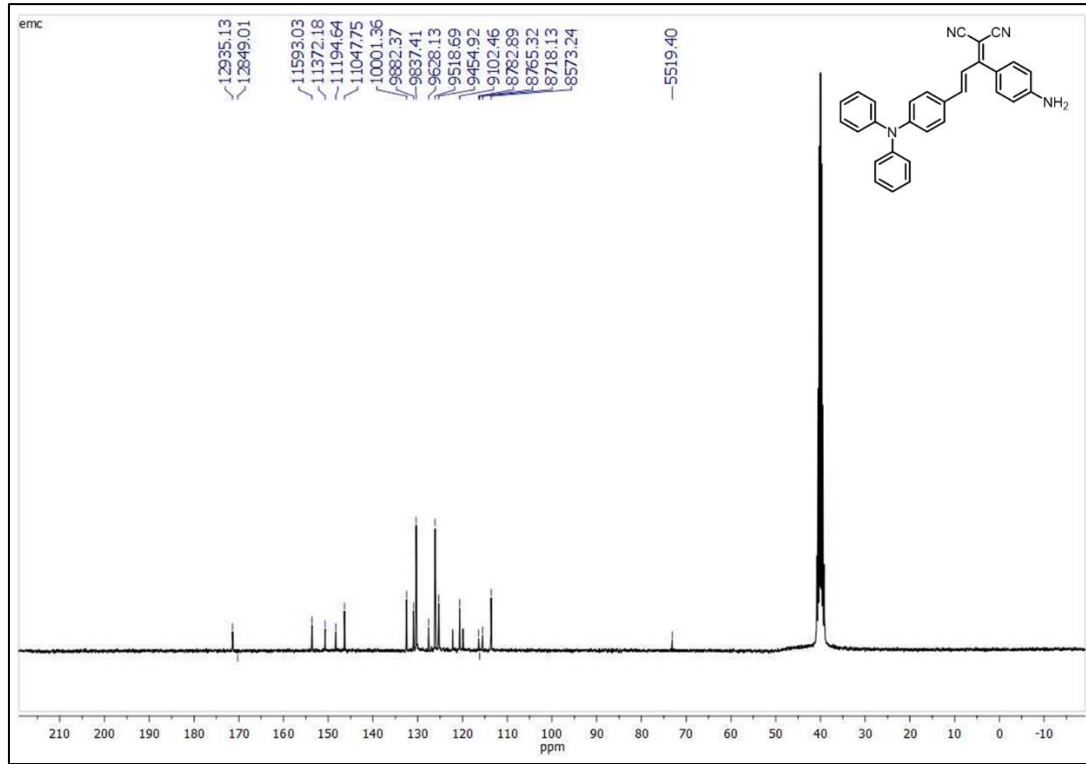
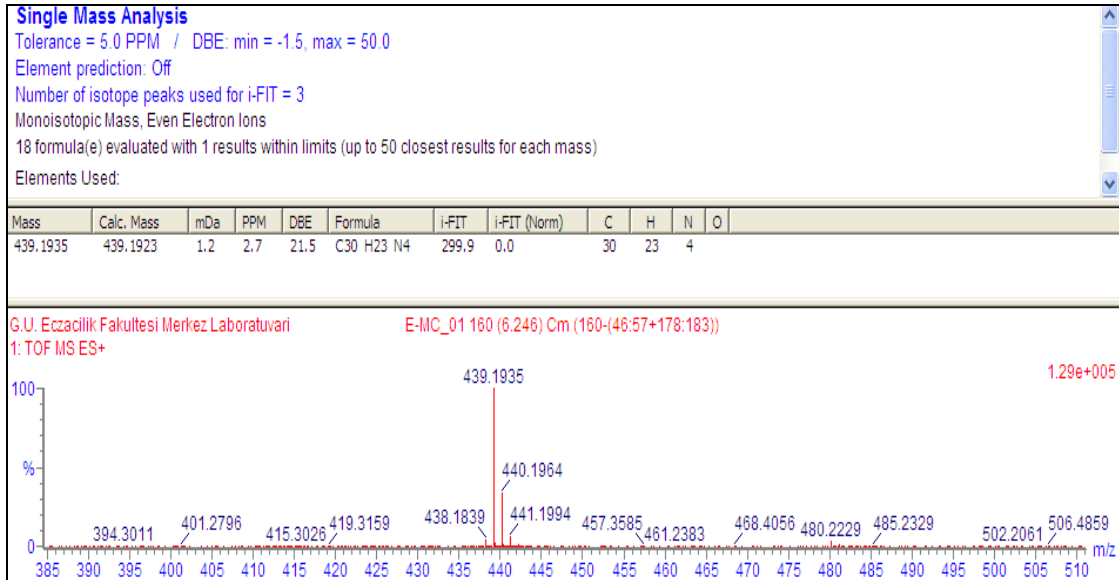
EK-4. 23a bileşiği



Şekil E13. 23a Bileşiğinin FT-IR spektrumu

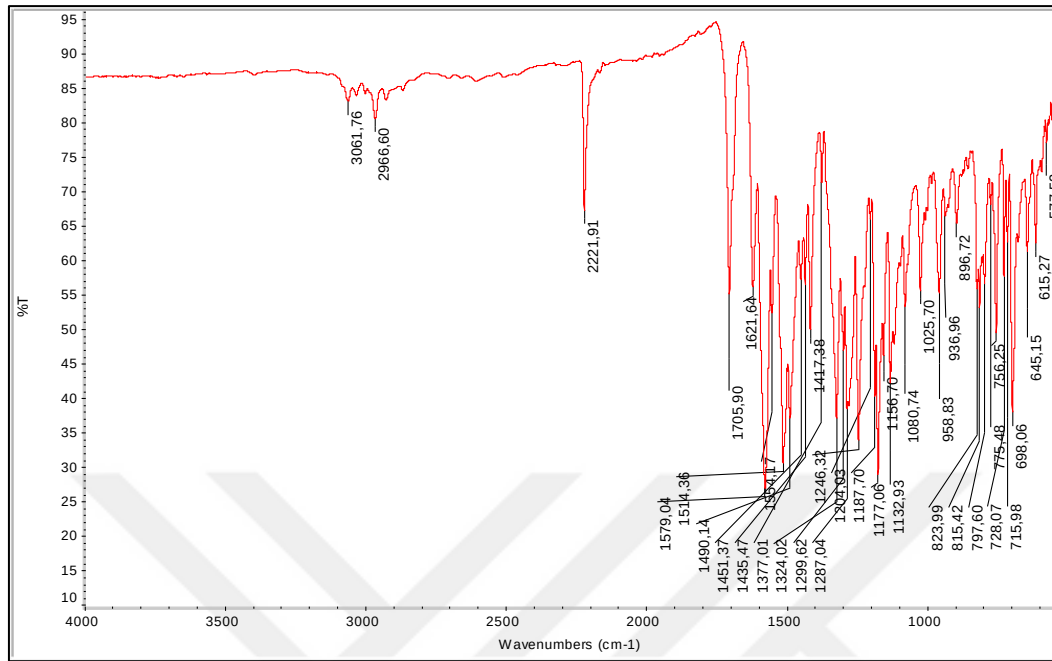
Şekil E14. 23a Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

EK-4. (devam) 23a bileşiği

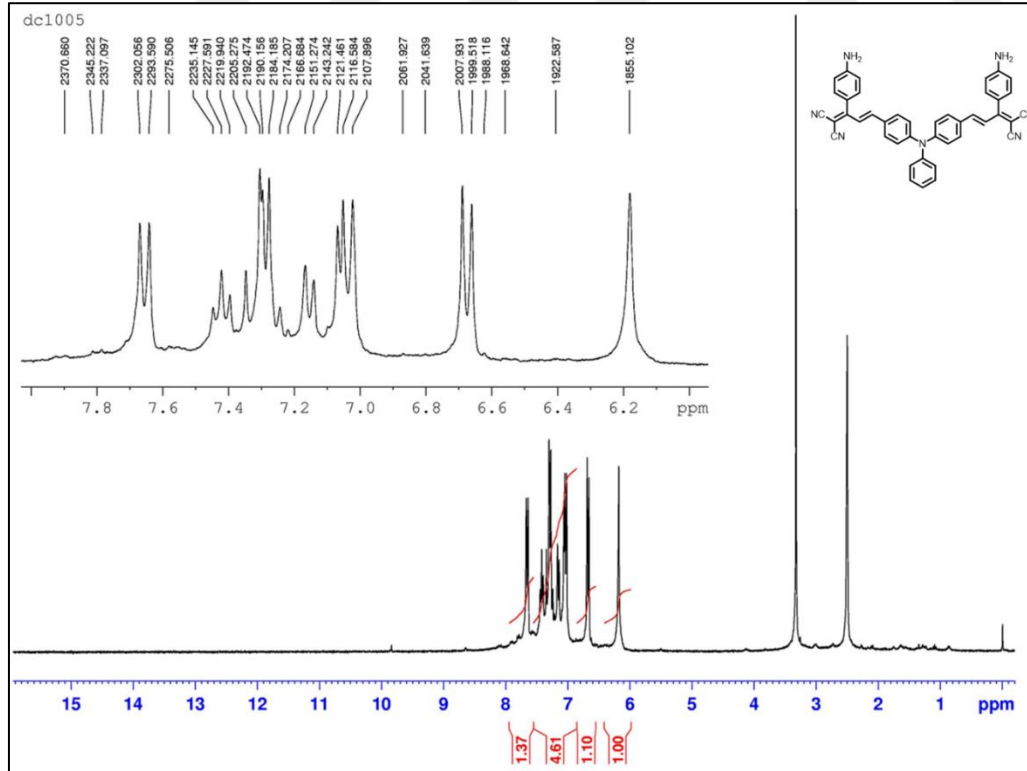
Şekil E15. 23a Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil E16. 23a Bileşiğinin HR-MS spektrumu

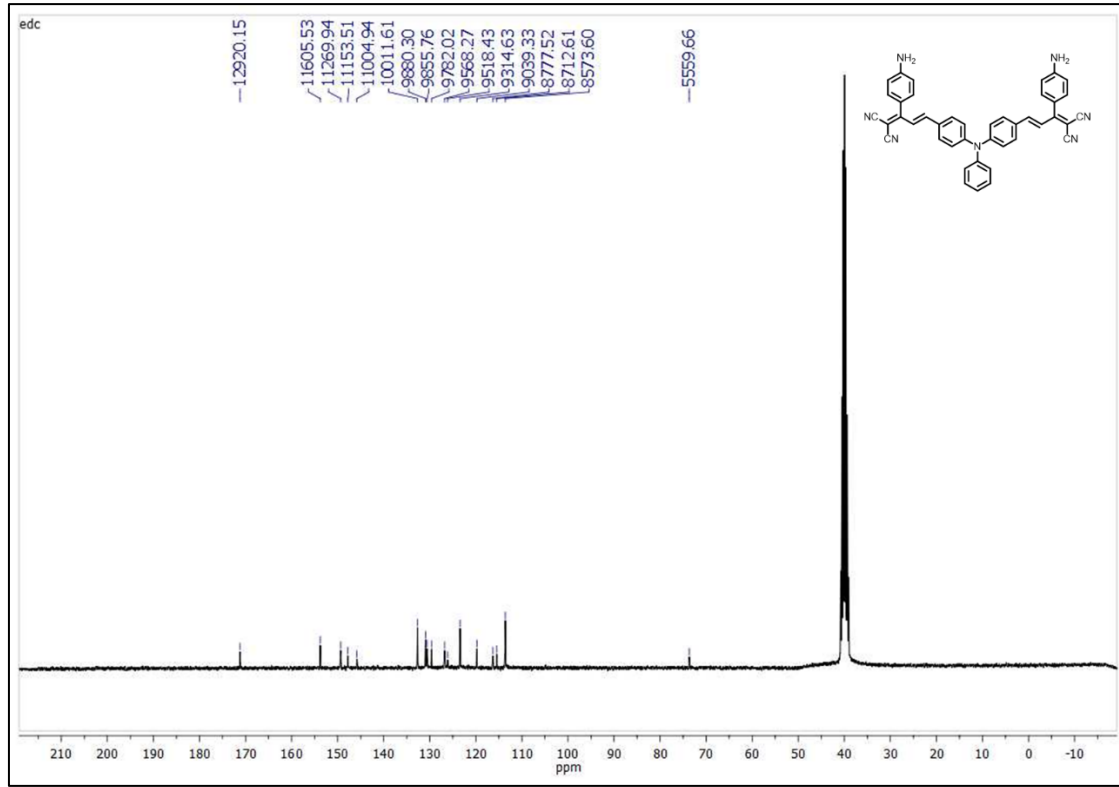
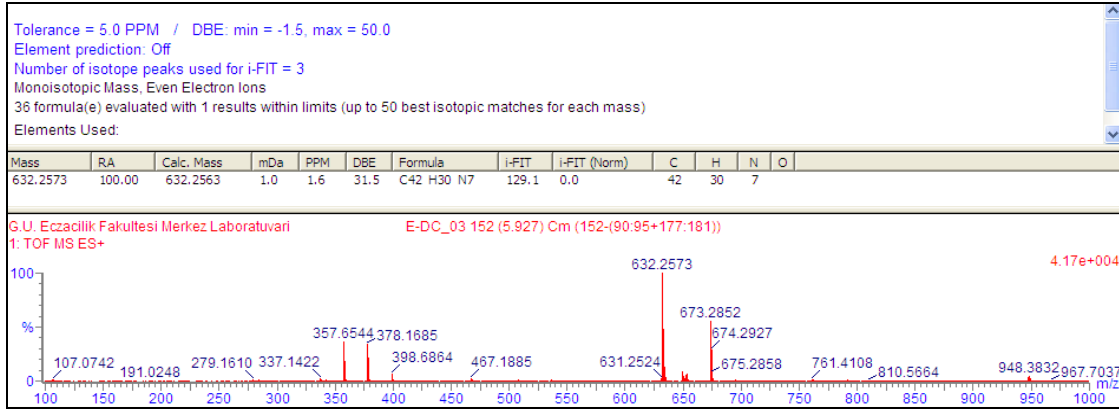
EK-5. 23b bileşiği



Şekil E17. 23b Bileşiğinin FT-IR spektrumu

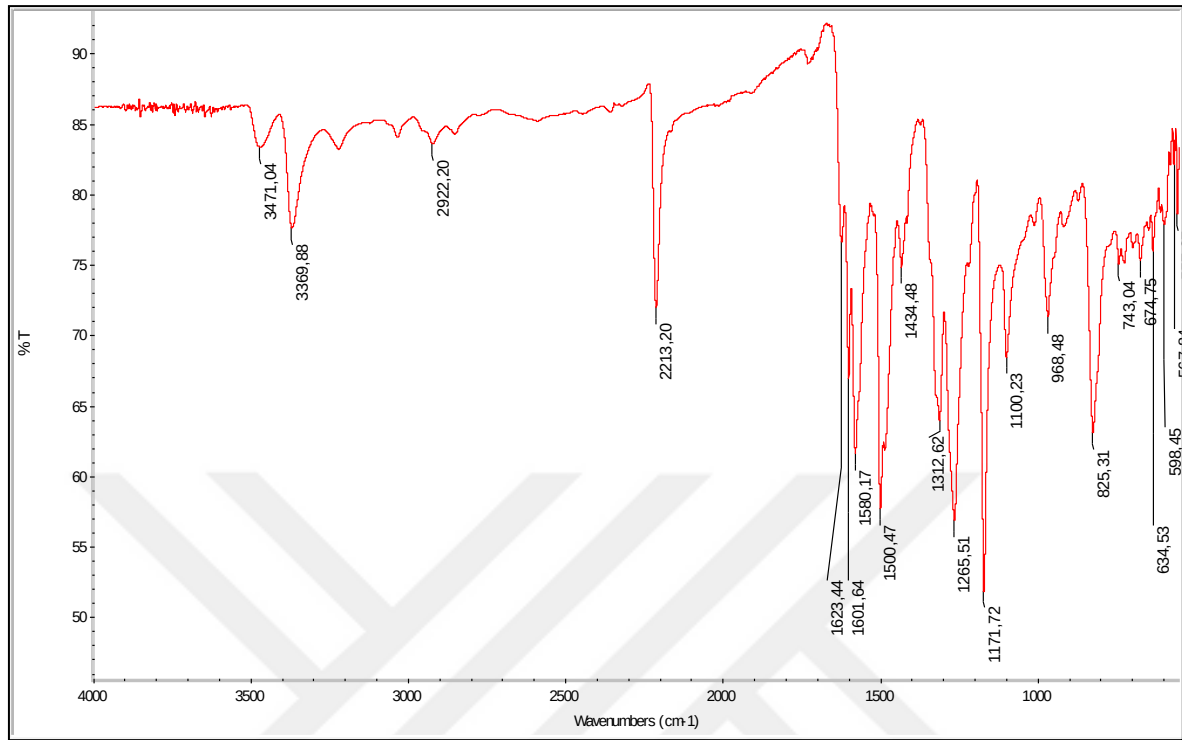
Şekil E18. 23b Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

EK-5. (devam) 23b

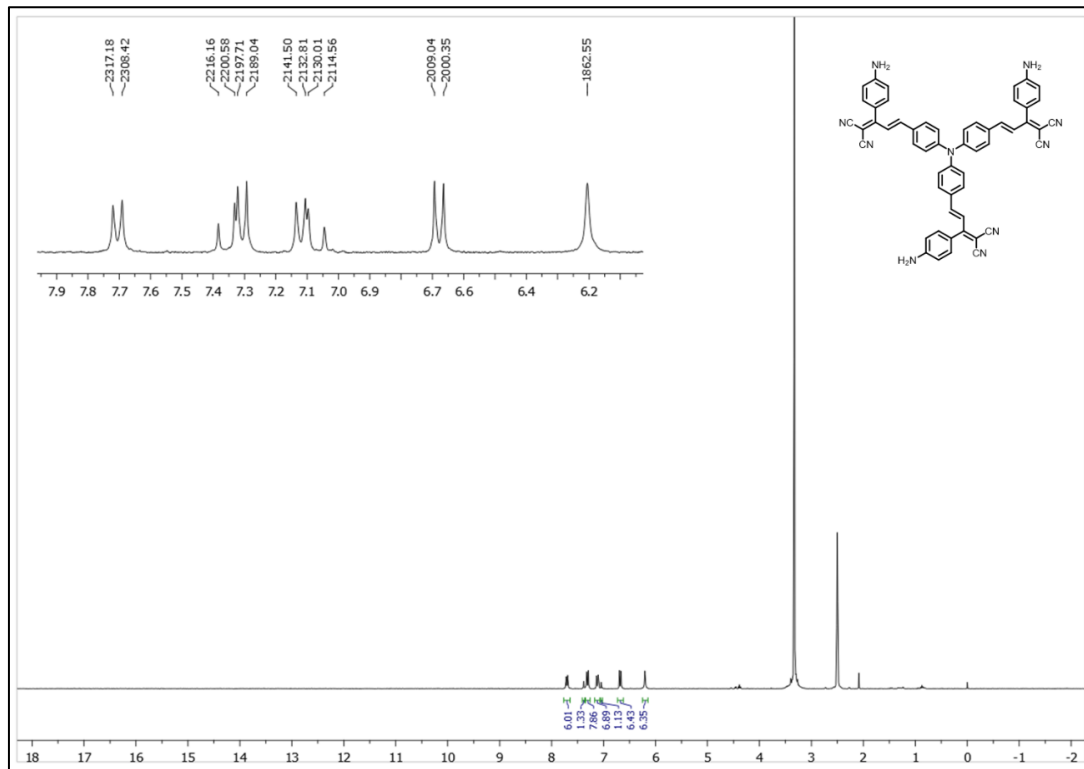
Şekil E19.23b Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil E20.23b Bileşiğinin HR-MS spektrumu

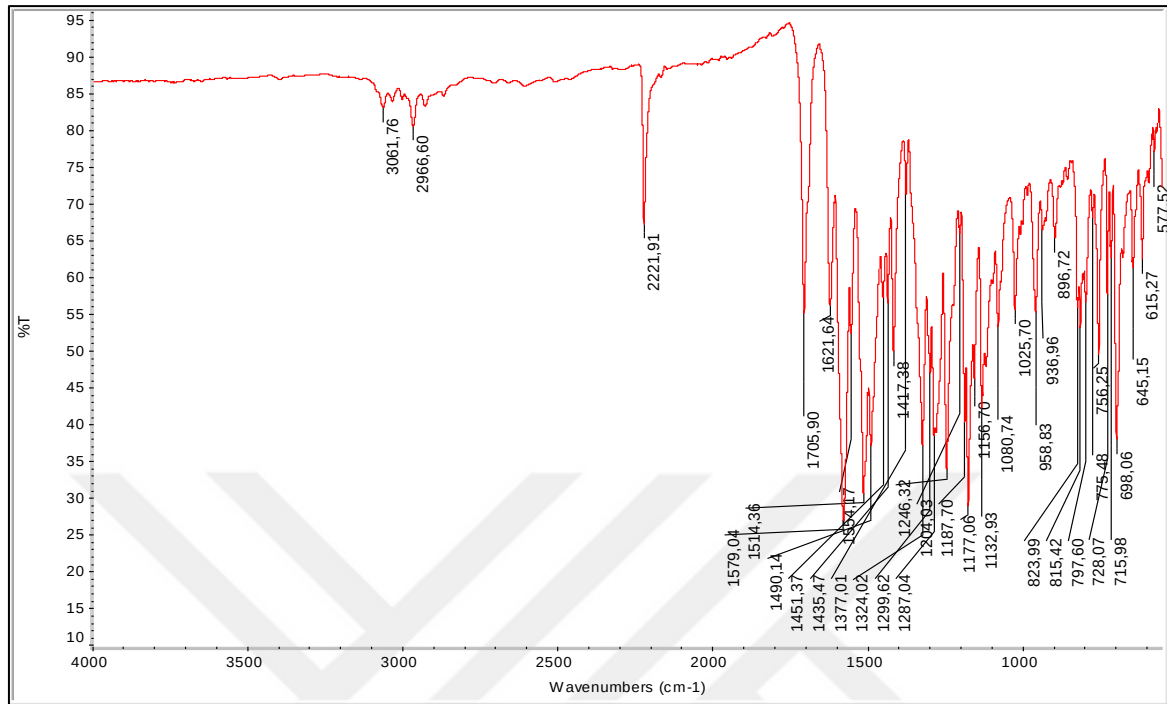
EK-6. 23c bileşiği



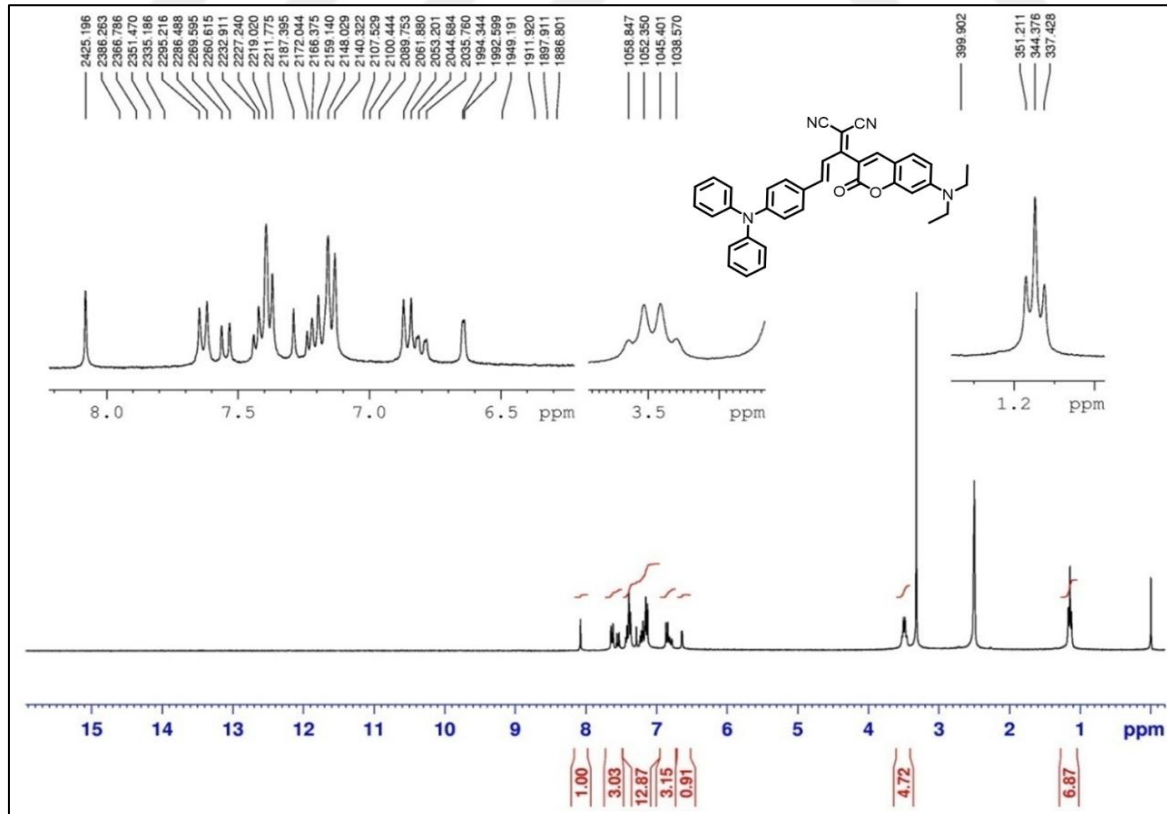
Şekil E21.23c Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil E22.23c Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

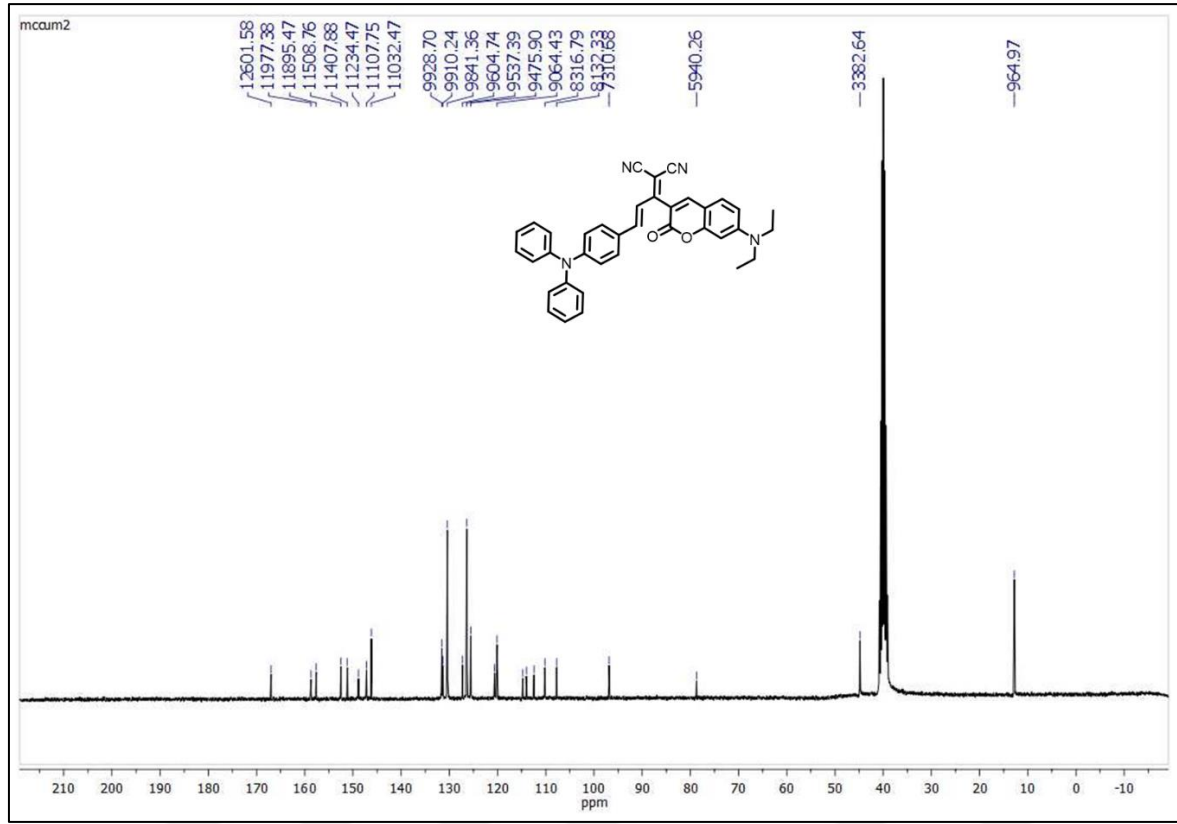
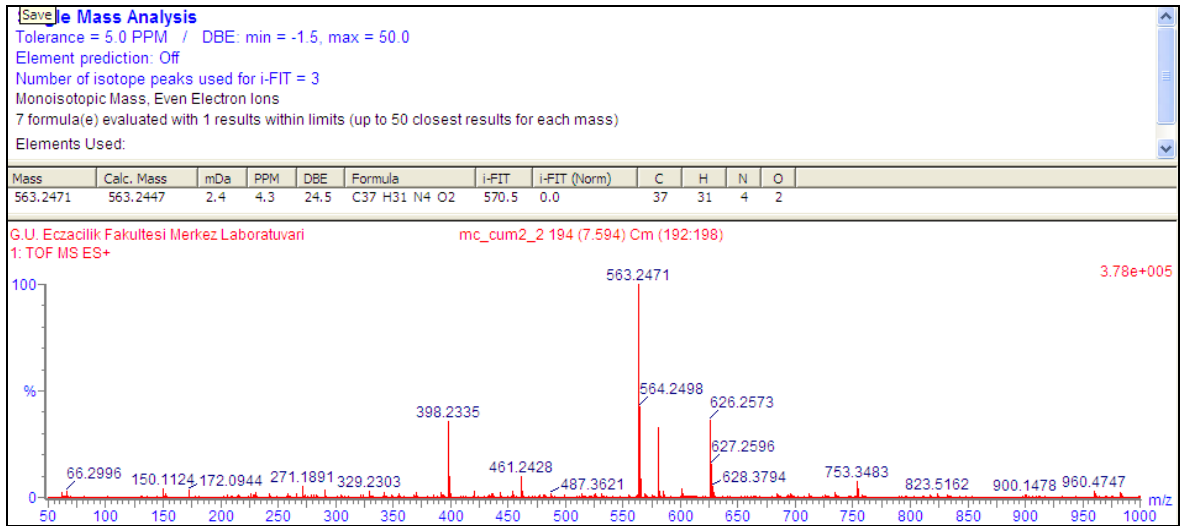
EK-7. 24a bileşiği



Şekil E25. 24a Bileşiğinin FT-IR spektrumu

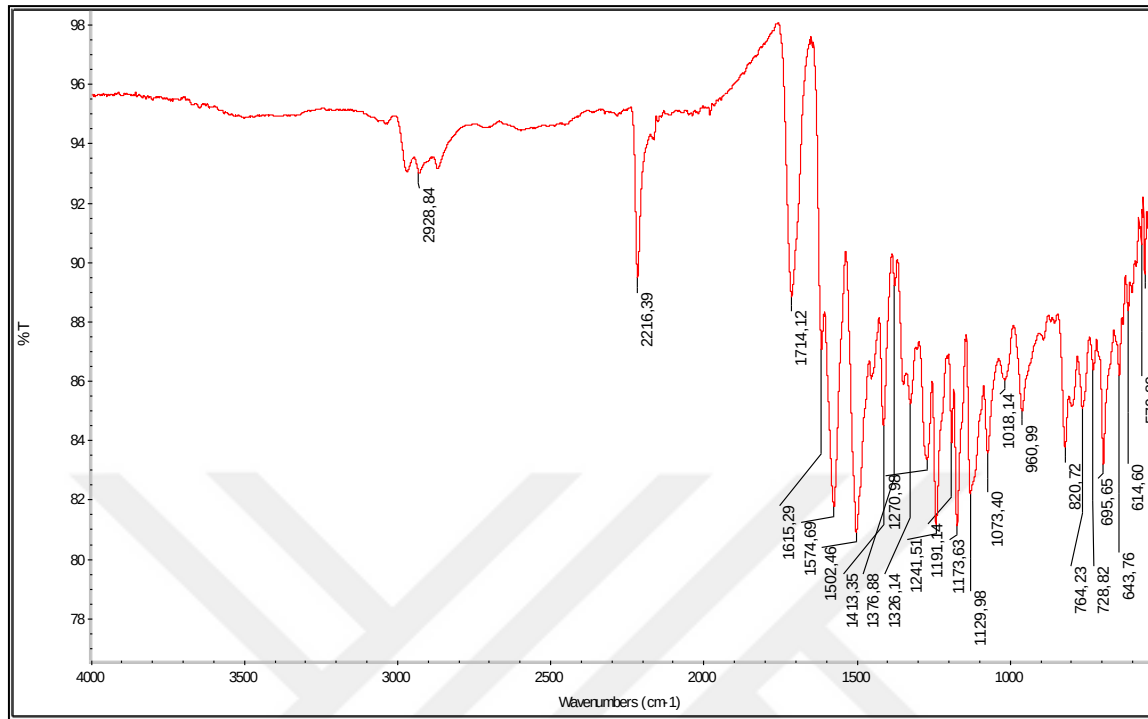
Şekil E26. 24a Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

EK-7. (devam) 24a bileşiği

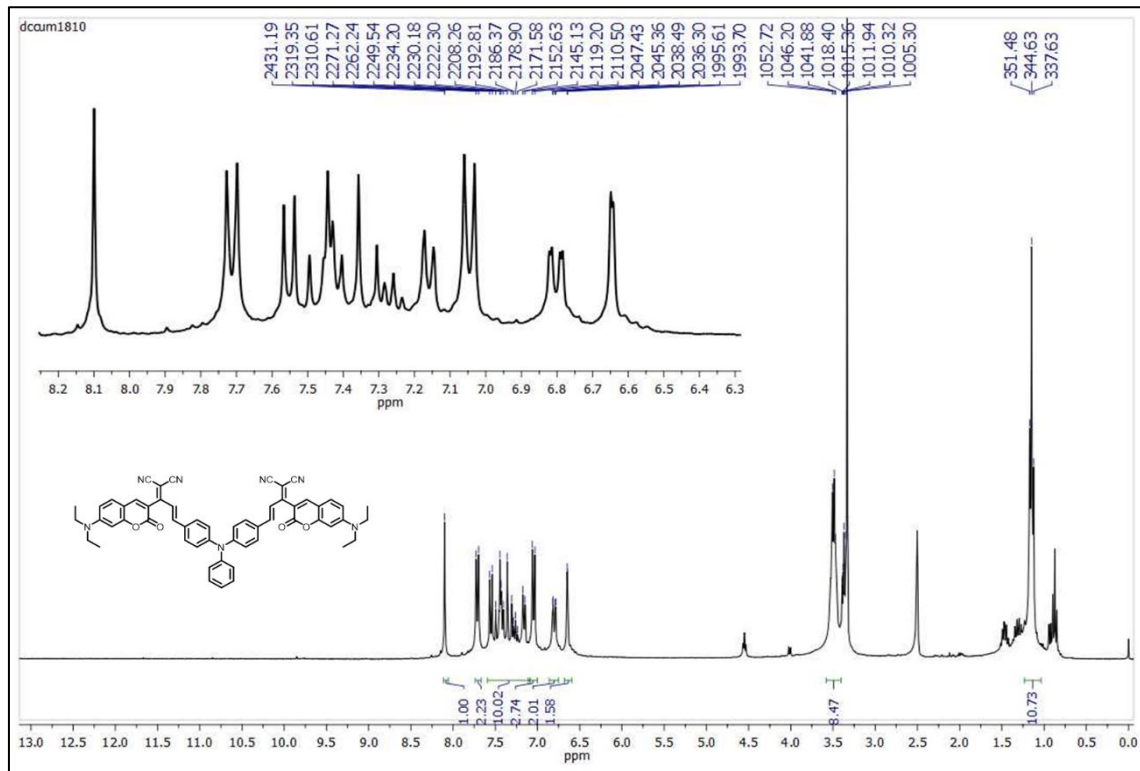
Şekil E27.24a Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil E28.24a Bileşiğinin HR-MS spektrumu

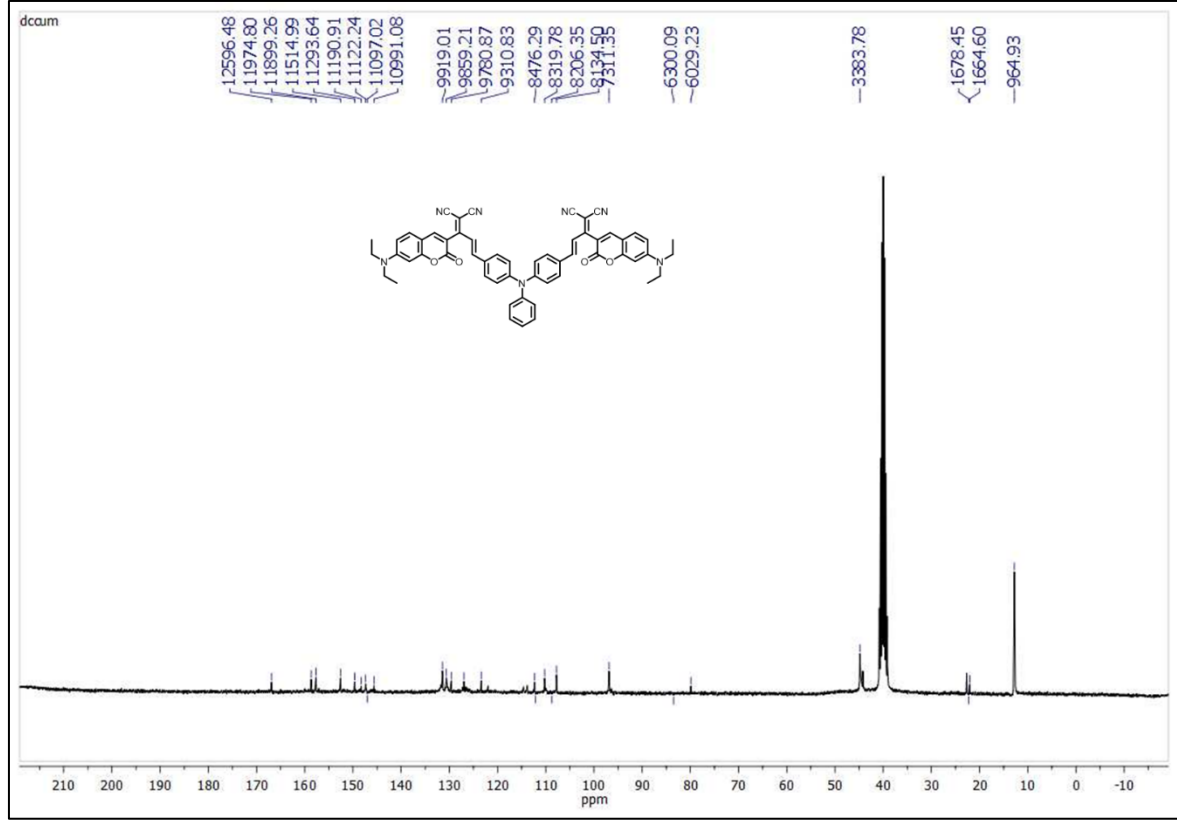
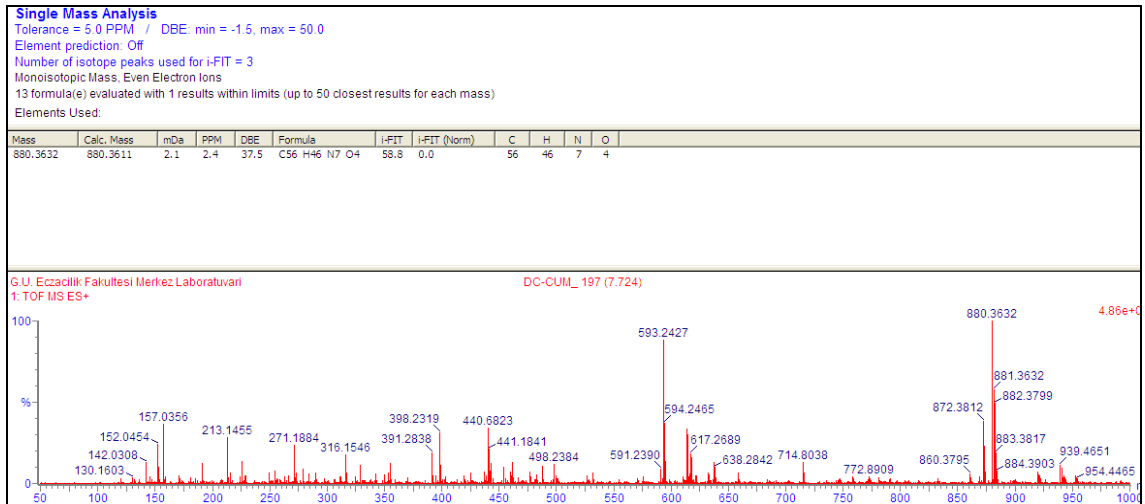
EK-8. 24b bileşiği



Şekil E29. 24b Bileşiğinin FT-IR spektrumu

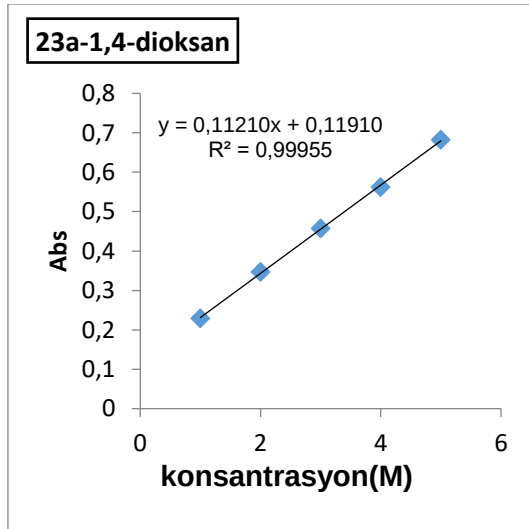
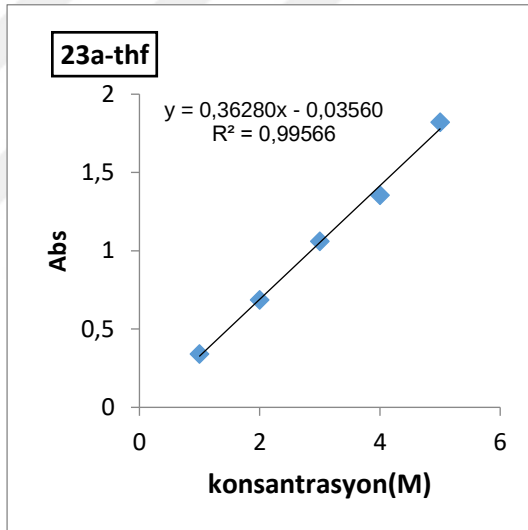
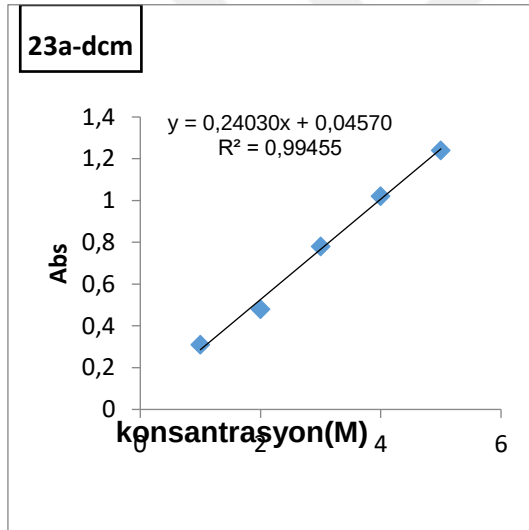
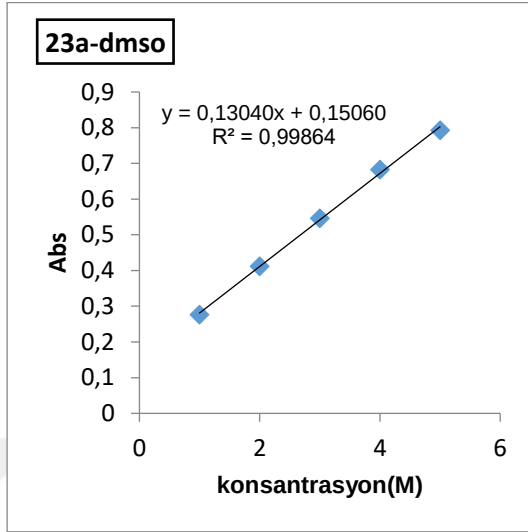
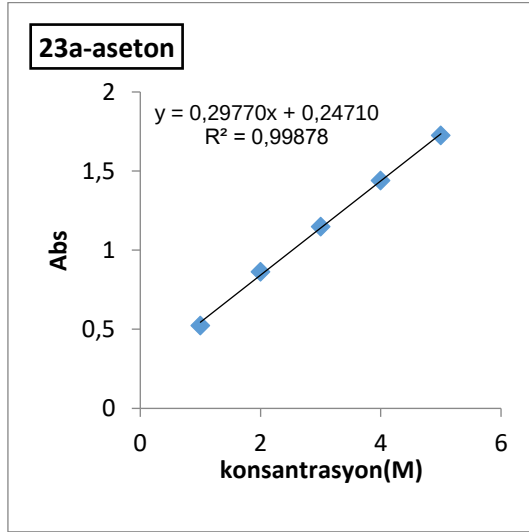
Şekil E30. 24b Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

EK-8. (devam) 24b bileşiği

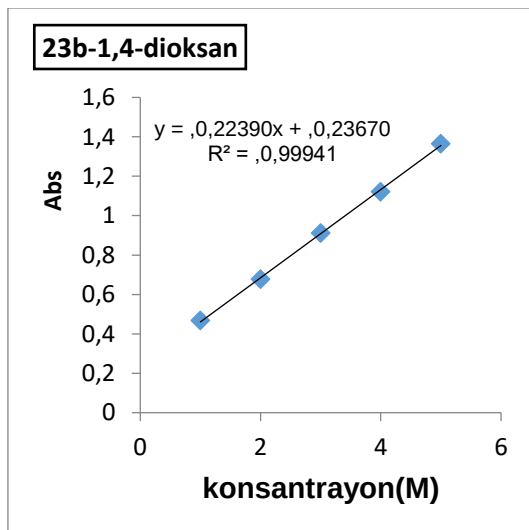
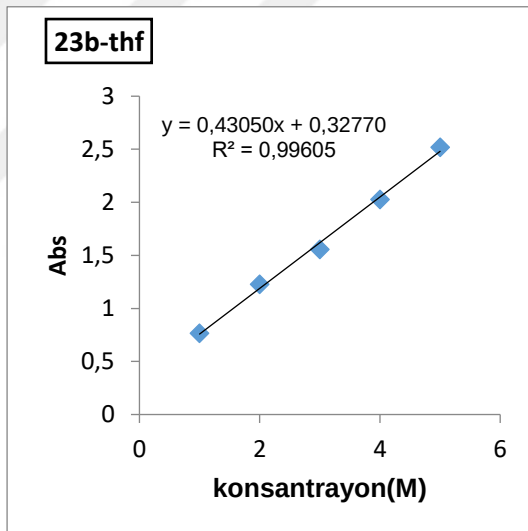
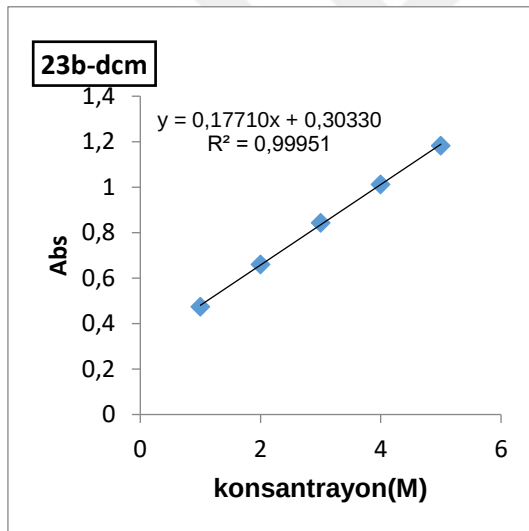
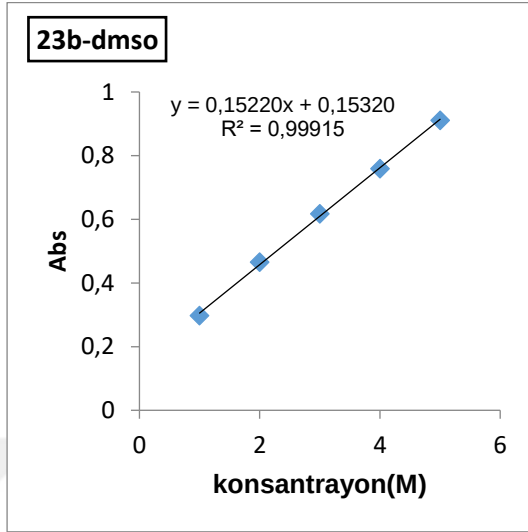
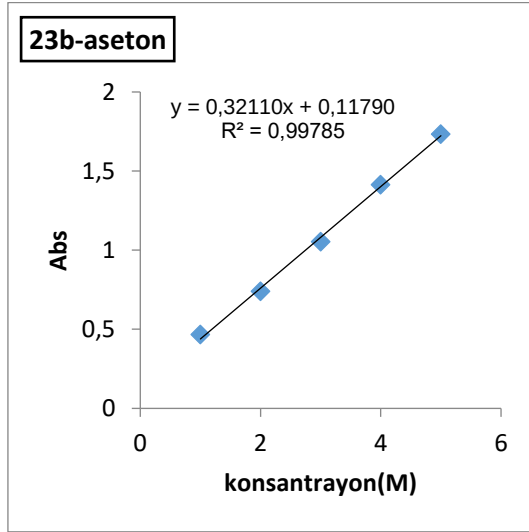
 ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)Şekil E31.24b Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil E32. 24b Bileşiğinin HR-MS spektrumu

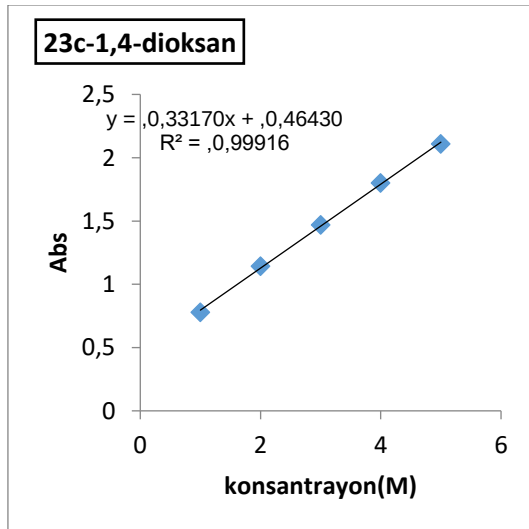
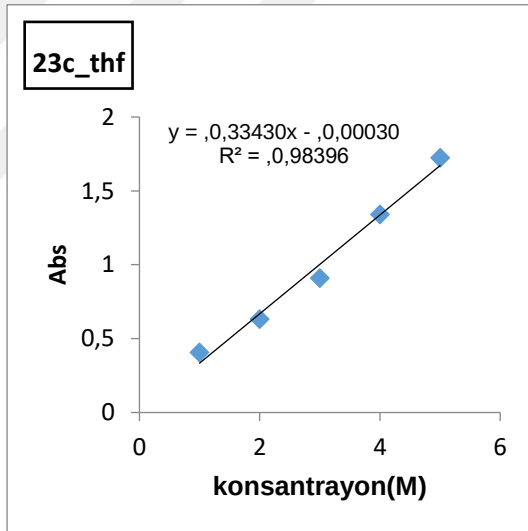
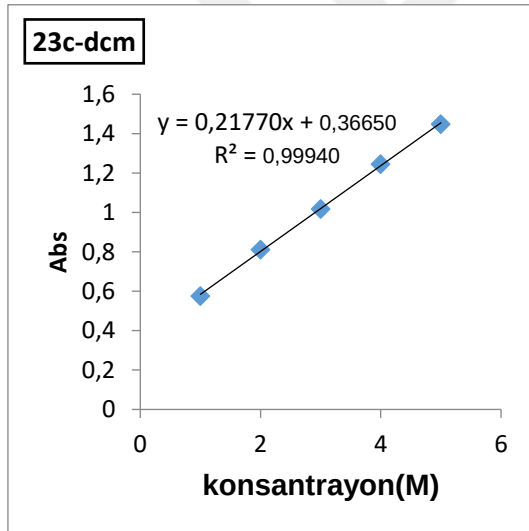
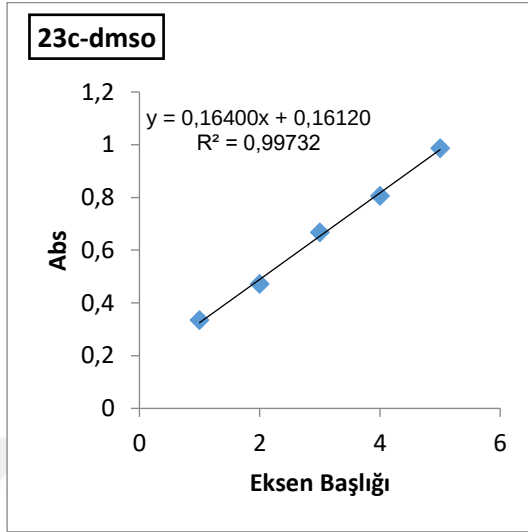
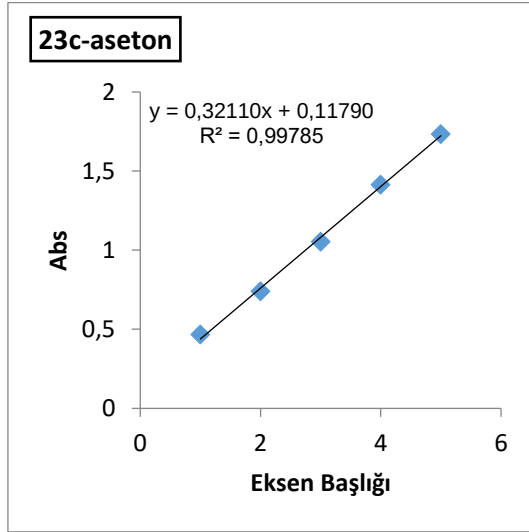
EK-9. 23a'nin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısının hesaplanması



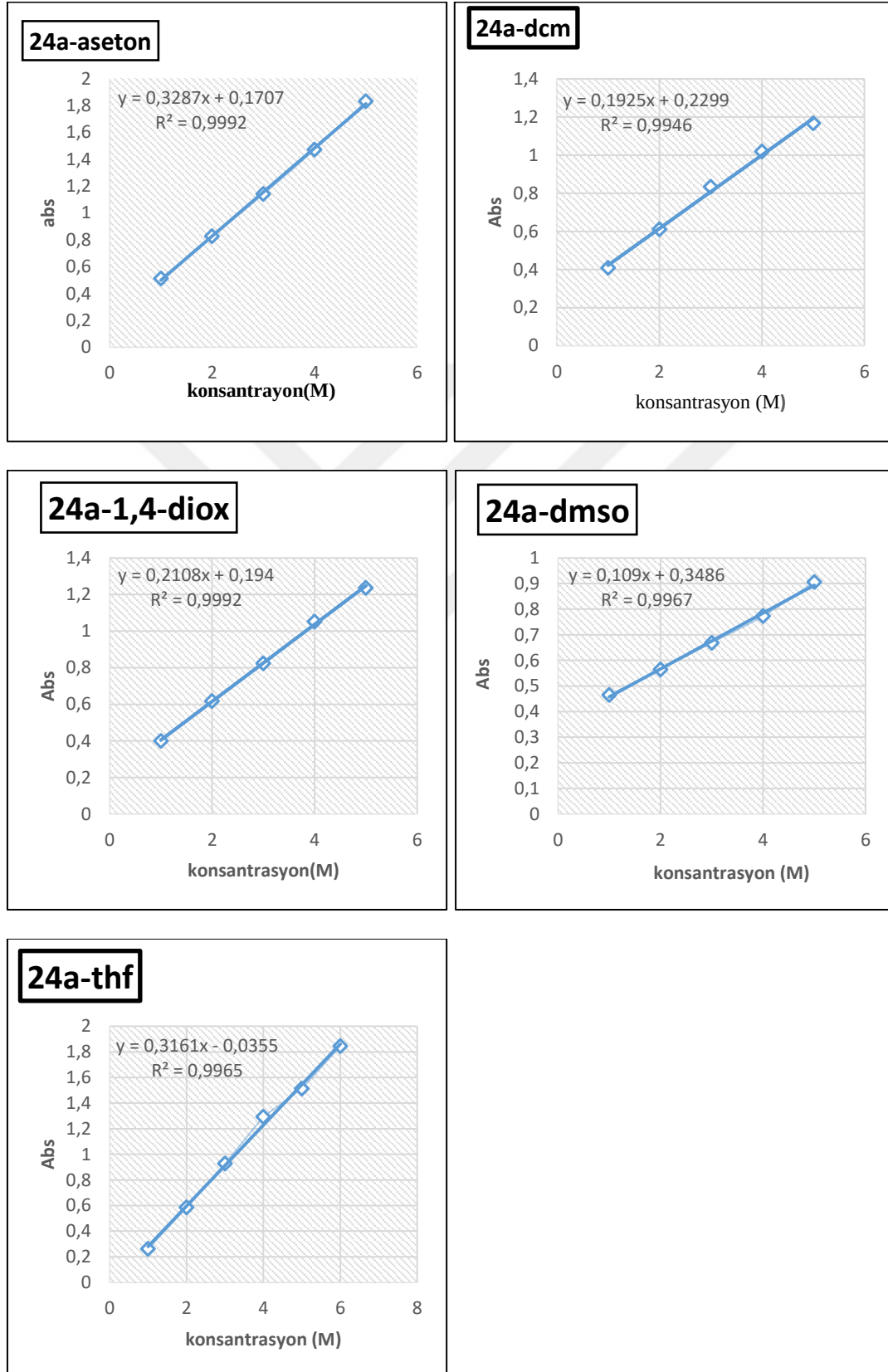
EK-10. 23b'nin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısının hesaplanması



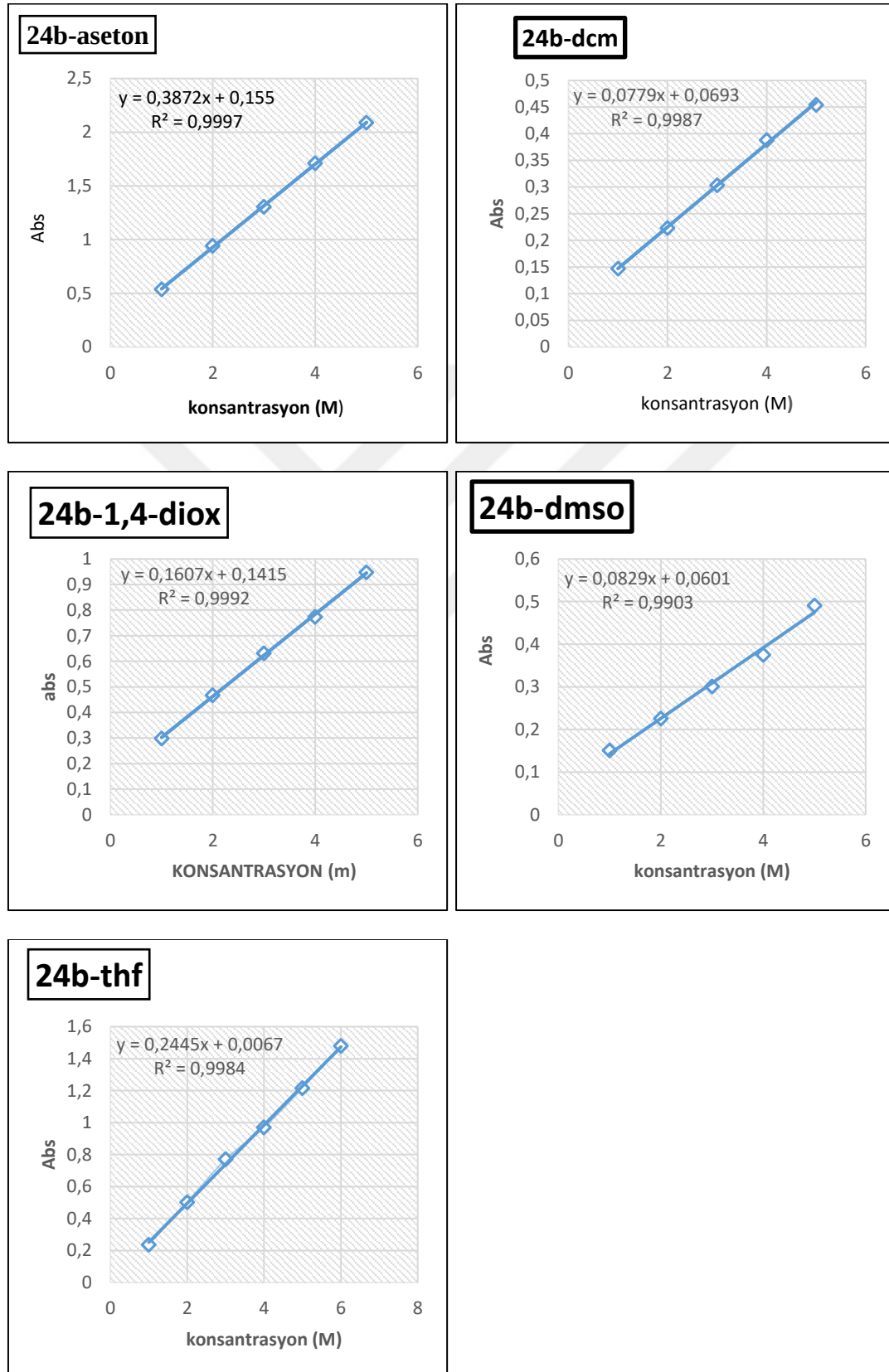
EK-11. 23c'nin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısının hesaplanması



EK-12. 24a'nin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısının hesaplanması



EK-13. 24b'nin farklı çözücü ve konsantrasyonlardaki molar absorpsiyon katsayısının hesaplanması



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇATAL, Emine
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 23.02.1989, Samsun
 Medenihali : Bekar
 Telefon : 0(538)602 69 85
 e-mail : eminectll@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	Devam ediyor
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi/ Kimya	2014
Lise	Yabancı Dil Ağırlıklı Vezirköprü Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
-	-	-

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Çatal, E., Keleş, E., Seferoğlu, N., Achelle, S., Barsella, A., le Guen, F.R. and Seferoğlu, Z. (2018). Triphenylamine-based allylidenemalononitrile chromophores: synthesis, and photophysical and second-order nonlinear optical properties. *New Journal of Chemistry*, 42(18), 15052-15060.

Hobiler

Müzik dinlemek, kitap okumak, yürüyüş yapmak



GAZİ GELECEKTİR..