



**YENİ FLORESAN KUMARİN-PIREN/ANTRASEN HİBRİT
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL, KEMOSENSÖR VE
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ezgi Zöhre ERKAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2023

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.

Ezgi Zöhre ERKAN

02/05/2023

YENİ FLORESAN KUMARİN-PIREN/ANTRASEN HİBRİT BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL, KEMOSENSÖR VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN

İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ezgi Zöhre ERKAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2023

ÖZET

Kumarin bileşikleri yüksek kuantum verimleri ve geniş Stokes kaymaları ile üstün fotofiziksel ve biyolojik aktivite gibi farklı özelliklere sahip heterosiklik bileşiklerdir. Kumarin bileşiklerinin farklı konumlarına elektron çekici veya verici grupların takıldığı sistemlerde molekül içi yük transferinin artması ile floresans özelliklerinin arttığı ve ortamdaki analitler ile etkileştirildiğinde floresans sönümlenmesi veya artışı ile ortamdaki analitleri tespit edildiği bilinmektedir. Bu amaçla, tez kapsamında donör- π -akseptör sistemine sahip kumarin-disiyanometilenvinil-piren/antresen türevi bileşikler elde edilmiş ve yapıları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR ve HR-MS ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini belirlemek için farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelenmiş, kuantum verimleri ve Stokes kaymaları hesaplanmıştır. Ayrıca bileşiklerin çeşitli anyonlara karşı duyarlılık/seçicilik özellikleri spektrofotometrik ve spektroflorimetrik titrasyonlar ile araştırılmıştır. Elektro-optik sistemlerde kullanılan bileşikler için önemli bir parametre olan ısıl karalılıklarını belirlemek için terma gravimetrik analizleri (TGA) yapılmıştır.

Bilim Kodu : 20114
Anahtar Kelimeler : Kolorimetik kemosensör, Florimetrik kemosensör,
disiyanometilenvinil, kumarin, anyon tespiti
Sayfa Adedi: : 64
Danışman : Doç. Dr. Burcu AYDINER

SYNTHESIS, INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL, CHEMOSENSORS AND
THERMAL PROPERTIES OF NEW FLUORENS COUMARIN-
PYRENE/ANTHRACENE HYBRID COMPOUNDS

(M. Sc. Thesis)

Ezgi Zöhre ERKAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2023

ABSTRACT

Coumarin compounds are heterocyclic compounds with large quantum yields and wide Stokes shifts that exhibit exceptional photophysical and biological activities. Fluorescence properties are known to increase with increased intramolecular charge transfer in systems where electron-withdrawing or electron-donating groups are attached to different positions of coumarin compounds, and they can be used to detect analytes in the environment by quenching or enhancing fluorescence when interacting with the analytes. In this thesis, donor- π -acceptor based coumarin-dicyanomethylenevinyl-pyrene/anthracene derivatives were synthesized and characterized using $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, and HR-MS. To investigate the photophysical characteristics of the synthesized compounds, absorption and emission spectra were analyzed in solvents with varying polarities, and their quantum yields and Stokes shifts were determined. Furthermore, the compounds' anion sensitivity/selectivity characteristics were studied using spectrophotometry and spectrofluorometry. Thermogravimetric studies to determine thermal stability, which are crucial parameters for chemicals utilized in electro-optic systems, were also performed.

Science Code : 20114
Keywords : Colorimetric chemosensor, fluorimetric chemosensor,
dicyanomethylenevinyl, coumarin, anion detection
Number of Pages : 64
Supervisor : Assoc. Dr. Burcu AYDINER

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana gösterdiği destekten dolayı danışmanım Doç. Dr. Burcu AYDINER ve Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU hocalarıma teşekkür ederim. Çalışma grubumuz SYNGTOM'un üyelerine yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Çalışmalarına 119Z589 no'lu 1001 projesi ile destek sağlayan TÜBİTAK'a (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) teşekkür ederim. Hayatımın her noktasında yanımda olan, manevi desteklerini esirgemeyen babam Rasim ERKAN, annem Gülüzar ERKAN, abim Şafak ERKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Kumarin.....	4
2.2. Kolorimetrik ve Florimetrik Kemosensörler.....	6
2.3. Kemosensör Tasarımında Kullanılan Yöntemler.....	7
2.4. Anyonlar.....	9
3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	13
4. DENEYSEL KISIM	15
4.1. Materyal ve Araçlar.....	15
4.2. Deneylede Kullanılan Cihazlar	15
4.3. Yöntem.....	16
4.3.1. Deneysel yöntem	16
4.4. Başlangıç Bileşiklerin Sentezi.....	16
4.4.1. 3-Asetil-2 <i>H</i> -kromen-2-on (1) bileşiğinin sentezi	16
4.4.2. 3-Asetil-7-(diethylamino)-2 <i>H</i> -Kromen-2-on (2) bileşiğinin sentezi.....	17
4.4.3. 2-(1-(2-Okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)etiliden)malononitiril (3) bileşiğinin sentezi.....	17

Sayfa

4.4.4. 2-(1-(7-(Dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)etiliden)malononitril (4) bileşiğinin sentezi.....	18
4.5. Hedef Bileşiklerinin Sentezi	18
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	23
5.1. Hedef Bileşiklerin Sentezleri Üzerine Elde Edilen Sonuçlar.....	23
6. BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	25
6.1. Bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumlarının İncelenmesi	25
6.2. Sentezlenen Bileşiklerin Anyon Duyarlılık Çalışması.....	30
6.3. Bileşiklerin CN ⁻ Anyonuna Karşı Etkileşimi ve Trifloroasetik Asit (TFA) ile Geri Dönüşümünün UV-GB ve Floresan Spektroskopisi Yöntemleriyle İncelenmesi.....	36
6.4. Bileşiklerin Farklı DMSO:Su Oranlarında Çözünürlük Çalışması.....	37
6.5. Bileşiklerin DMSO:Su Çözücü Karışımındaki Spektrofotometrik ve Florimetrik Titrasyon Çalışması.....	41
7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZLERİ	45
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
EKLER.....	53
EK-1. Sentezlenen başlangıç bileşikleri.....	54
EK-2. 5 Bileşiği.....	56
EK-3. 6 Bileşiği.....	58
EK-4. 7 Bileşiği.....	60
EK-5. 8 Bileşiği.....	62
ÖZGEÇMİŞ	64

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin verimleri	23
Çizelge 6.1. 5 Numaralı bileşiğinin farklı polaritedeki çözücülerde absorpsiyon grafiklerinden elde edilen veri sonuçları.....	26
Çizelge 6.2. 6 Numaralı bileşiğin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiklerinden elde edilen veri sonuçları.....	28
Çizelge 6.3. 7 Bileşiğinin farklı polaritedeki çözücülerde absorpsiyon grafiklerinden elde edilen veri sonuçları	29
Çizelge 6.4. 8 Bileşiğinin farklı polaritedeki çözücülerde absorpsiyon grafiklerinden elde edilen veri sonuçları	30
Çizelge 7.1. TGA sonuçlarına göre belirlenen bileşiklerin bozunma sıcaklıkları	45

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kumarin ve türevlerinin farmakolojik özellikleri.....	5
Şekil 2.2. Kumarin ve Kromen bileşikleri	5
Şekil 2.2. Kumarin 120'nin rezonans formları.....	6
Şekil 2.3. Literatürde kullanılan kemosensör türleri.....	7
Şekil 2.4. Optik kemosensörlerin tasarımında kullanılan yöntemler.....	8
Şekil 2.6. Cheng ve diğerleri tarafından sentezlenen kemosensörün CN algılama mekanizması ve siyanür eklenmesi sonrası oluşan renk değişimleri.....	11
Şekil 2.7. Chemchem ve diğerleri tarafından sentezlenen kemosensörün CN ⁻ algılama mekanizması ve CN ⁻ ve diğer anyonların eklenmesiyle elde edilen emisyon grafiği.....	11
Şekil 2.8. Kemosensörün siyanür anyonu ile etkileşim mekanizması ve DMSO/H ₂ O (7/3, v/v) içerisindeki floresans spektrumu.....	12
Şekil 4.1. Bileşiklerin genel sentez basamakları ve elde edilen bileşikler.....	16
Şekil 4.2. 1 Numaralı bileşiğin sentezi	16
Şekil 4.3. 2 Numaralı bileşiğinin sentezi	17
Şekil 4.4. 3 Numaralı bileşiğinin sentezi	17
Şekil 4.5. 4 Numaralı bileşiğin sentezi	18
Şekil 4.6. 5 numaralı bileşik yapısı.....	19
Şekil 4.7. 6 numaralı bileşik yapısı.....	19
Şekil 4.8. 7 numaralı bileşik yapısı.....	20
Şekil 4.9. 8 numaralı bileşik yapısı.....	20
Şekil 6.1. 5 Numaralı bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorpsiyon (80µM) ve emisyon (20 µM) spektrumları.....	25
Şekil 6.2. 6 numaralı bileşiğin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorpsiyon (sol) (80µM) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	27
Şekil 6.3. 7 Bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorpsiyon (200 µM) spektrumu	28

Şekil	Sayfa
Şekil 6.4 8 numaralı bileşiğin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorpsiyon (80µM) spektrumu.....	29
Şekil 6.5. 5 (80µM) Bileşiğinin DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol anyonlar ile absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	31
Şekil 6.6. 5 Bileşiğinin DMSO (80µM) içerisinde artan eşdeğer mol TBACN ile titrasyonuna ait absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	31
Şekil 6.7. 6 (80 µM) Bileşiği DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	32
Şekil 6.8. 6 (80µM) bileşiğinin DMSO içerisinde artan eşdeğer mol TBACN ile titrasyonuna ait absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	32
Şekil 6.9. 7 (100 µM) bileşiği DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorpsiyon spektrumu.....	33
Şekil 6.10. 7 (80µM) bileşiğinin DMSO içerisinde artan eşdeğer mol TBACN ile titrasyonuna ait absorpsiyon spektrumu.....	34
Şekil 6.11. 8 (80 µM) bileşiği DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorpsiyon spektrumu.....	35
Şekil 6.12. 8 (80µM) bileşiğinin DMSO içerisinde artan eşdeğer mol TBACN ile titrasyonuna ait absorpsiyon spektrumu.....	35
Şekil 6.13. 5 (80µM) Bileşiğinin DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol TBACN eklendikten sonra üzerine 100 eşdeğer mol TFA eklendiğinde absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	37
Şekil 6.14. Olası etkileşim mekanizması	37
Şekil 6.15. 5 (80µM) Bileşiğinin DMSO:SU karışımı (9:1; v/v) içerisindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	37
Şekil 6.16. 6 (80µM) Bileşiğinin DMSO:SU karışımı (9:1; v/v) içerisindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	38
Şekil 6.17. 7 (80µM) Bileşiğinin DMSO:SU karışımı (8:2; v/v) içerisindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumu.....	39
Şekil 6.18. 8 (80µM) Bileşiğinin DMSO:SU karışımı (9:1; v/v) içerisindeki absorpsiyon spektrumu	40
Şekil 6.19. 5 (80µM) Bileşiğinin DMSO:Su karışımı (9:1; v/v) içerisinde 50 eşdeğer mol TBACN eklendikten sonra absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	41

Şekil	Sayfa
Şekil 6.20. 27 (80µM) Bileşğinin DMSO:Su karışımı (9:1; v/v) içerisinde 50 eşdeğeri mol TBACN eklendikten sonra absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları	42
Şekil 6.21. 7 Bileşğinin DMSO:Su (8:2; v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorpsiyon spektrumu	43
Şekil 6.22. 8 Bileşğinin DMSO:Su (9:1; v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorpsiyon spektrumu	44
Şekil 7.1. Bileşiklerin TGA grafikleri.....	45

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. 5 Numaralı (20 μM) bileşiğinin artan polariteye göre (Dioksan \rightarrow DMSO) gün ışığı altında (sol) ve UV ışığı ($\lambda = 365 \text{ nm}$) altında (sağ) görüntüleri ...	26
Resim 6.2. 6 numaralı (40 μM) bileşiğinin artan polariteye göre (Dioksan \rightarrow DMSO) gün ışığı altında (sol) ve UV ışığı ($\lambda = 365 \text{ nm}$) altında (sağ) görüntüleri. ...	27
Resim 6.3. 7 Numaralı (200 μM) bileşiğinin artan polariteye göre (Dioksan \rightarrow DMSO) gün ışığı altında görüntüleri	28
Resim 6.4. 8 Numaralı (40 μM) bileşiğin artan polariteye göre (Dioksan \rightarrow DMSO) gün ışığı altında görüntüleri.	30
Resim 6.5. 5 (40 μM) bileşiğinin anyonlar ile etkileşim sonrası gün ışığında (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları	31
Resim 6.6 6 (80 μM) Bileşiğinin anyonlar ile etkileşim sonrası gün ışığında (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları	32
Resim 6.7. 7 (50 μM) Bileşiğinin anyonlar ile etkileşim sonrası gün ışığı altındaki fotoğrafı.....	33
Resim 6.8. 8 (40 μM) Bileşiğinin anyonlar ile etkileşim sonrası gün ışığı altındaki fotoğrafı.....	35
Resim 6.9. 5 (80 μM) Bileşiği DMSO:Su (9:1; v/v) içerisindeki gün ışığı (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları	38
Resim 6.10. 6 (80 μM) Bileşiği DMSO:Su (9:1; v/v) içerisindeki gün ışığı (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları	38
Resim 6.11. 7 (80 μM) Bileşiği DMSO:Su (8:2; v/v) içerisindeki gün ışığı altındaki fotoğrafı.....	39
Resim 6.12. 8 (80 μM) Bileşiği DMSO:Su (9:1; v/v) içerisindeki gün ışığı altındaki fotoğrafı.....	40
Resim 6.13. 5 (80 μM) Bileşiği DMSO:Su (9:1; v/v) içerisindeki gün ışığı (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları	41
Resim 6.14. 6 (80 μM) Bileşiği DMSO:Su (9:1; v/v) içerisindeki gün ışığı (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları	42
Resim 6.15. 7 (80 μM) Bileşiği DMSO:Su (8:2; v/v) içerisindeki gün ışığı (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları	43
Resim 6.16. 8 (80 μM) Bileşiği DMSO:Su (9:1; v/v) içerisindeki gün ışığı altındaki fotoğrafı.....	44

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Simgeler	Açıklamalar
g	Gram
Hz	Hertz
J	Eşleşme sabiti
Mg	Miligram
ml	Mililitre
mM	Milimolar
λ	Dalga boyu
μM	Mikromolar

Kısaltmalar

Kısaltmalar	Açıklamalar
b	Birli
ç	Çoklu
d	Dörtlü
DCM	Diklorometan
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSSC	Boyarmadde duyarlı güneş hücreleri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HR-MS	Yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi
i	İkili
ii	İkilinin ikilisi
İTK	İnce tabaka kromatografisi
MYT	Molekül içi yük transferi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TBACN	Tetrabutilamonyum siyanür
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofur

Kısaltmalar

Açıklamalar

UV-GB

Ultraviole-Görünür bölge

1. GİRİŞ

Floresan kemosensörler çevre kimyası, analitik ve biyomedikal kimya için oldukça önemlidir. Bu sensörler hızlı, kesin, uygulaması kolay, düşük maliyetli yöntemlerle aynı ortamda bulunan biyomoleküllerin, iyonların ya da toksik ağır metallerin tespitinde oldukça sık kullanılmaktadır.

1822 yılında Tonka bitkisinden izole edilen kumarinin ilk sentetik eldesi 1868 yılında Perkin tarafından yapılmıştır [1,2]. İlk sentezinden bu yana üstün fotofiziksel özellikleri ve biyolojik aktifliklerinin ortaya çıkması ile farmakoloji, kimya, biyoloji ve fizik alanlarında ve ticari floresan boyar madde olarak kullanımını artmıştır [3,4].

Özellikle, molekülün tasarım aşamasında çeşitli süstitüentlerin yapıya dahil edilmesi, kimyasal ve fotofiziksel özellikleri birbirinden farklı floresan uçların sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle uç olarak genellikle organik boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu çeşitlilik, olası uygulama aralığının oldukça genişlemesini sağlamaktadır.

Birçok ticari floresan boyar madde yapısında kumarin iskeleti içermektedir. Biyoloji, tıp, kozmetik, boyar madde kimyası, boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) yapımı gibi alanlarda göze çarpan kumarin bileşikler yüksek kuantum verimleri, büyük Stokes kaymaları, mükemmel ışık kararlılıkları ve düşük toksisiteleri nedeniyle kemosensör tasarımlarında oldukça sık kullanılan yapılardır [5].

Kumarinin bu özelliklerinden dolayı tez kapsamında disiyanometilenvinil köprüsüne sahip kumarin temelli bileşikler sentezlenmiş, bu bileşiklerin çözücü, anyon ilgilisi ve TGA özellikleri araştırılmıştır. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve HR-MS gibi spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. Farklı polariteye sahip çözücüler (DMSO, Kloroform, tetrahidrofuran, Diklorometan) içinde bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin (solvatokromizm/florosolvatokromizm) incelenmiştir. Absorpsiyon ve emisyon spektrumlarından alınan fotofiziksel verilerden bileşiklerin molar absorpsiyon katsayıları ve Stokes kaymaları hesaplanmıştır. Bileşiklerin elektro optik (EO) sistemlerde kullanılma potansiyellerinin belirlenmesinde çok önemli bir parametre olan ısısız

kararlılıklarının (<200 °C olması gerekmektedir) belirlenmesi için bileşiklerin termal gravimetrik analizleri (TGA) yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Son yıllarda donör- π -akseptör (D- π -A) sistemlerini içeren kolorimetrik veya florimetrik kemosensör çalışmaları organik kimya alanında çalışan araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmeye başlamıştır. Bu tür sistemleri içeren kromoforlar optik sınırlama [6], optik anahtarlama, elektronik sistemler, polimer kaplama ve ikinci ve üçüncü sıra doğrusal olmayan optik (NLO) cihazları gibi malzeme bilimleri alanındaki uygulamalarını içeren geniş bir uygulama alanını içermektedir [7–10]. Ayrıca D- π -A grupları içeren boyar maddeler uzun singlet ömürleri, Stokes kaymaları, geçiş dipol momentleri, yüksek floresan kuantum verimleri gibi fizikokimyasal ve fotofiziksel özellikleri birçok alanda ilgi duyulmasına olanak sağlamıştır [11].

2-Piron heterohalkası içeren kumarin bileşikleri ve türevleri doğada birçok bitkide bulunmaktadır [12]. Kumarin ve türevleri, yüksek floresan kuantum verimleri, geniş Stokes kayması, yüksek kararlılık, kolay türevlendirilebilmeleri ve genişletilmiş spektral aralık dahil olmak üzere çok iyi fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahip olduğu keşfedilen en yaygın floroforlar olarak kabul edilir. Bundan dolayı bu bileşikler boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC), doğrusal olmayan optik (NLO) sistem malzemelerinde, pH ve anyon-katyon sensörlerinde kullanılan kemosensörlerin ve malzemelerin ana iskeletinde kromofor ve florofor olarak bulunmaktadır [13–15]. Günümüzde yüksek seçicilik ve hassasiyetle bildirilen aktif ya da reaktif bölgelere ve kısa tepki süresine sahip olan kumarin temelli sensörlerin tasarımı ve sentezi geniş çapta araştırılmaktadır [16].

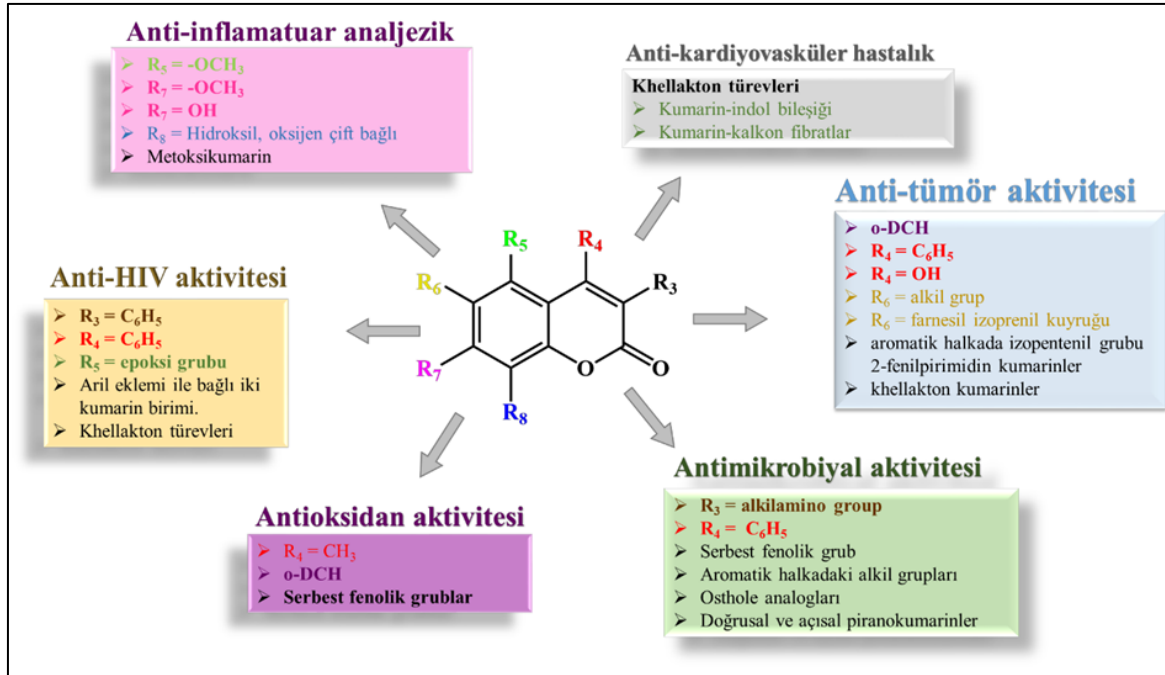
Anyonların, endüstriyel, klinik, çevresel ve kimyasal süreçlerdeki öneminden dolayı son 30 yılda varlığının tayin edilmesi ve miktar tayini ile ilgili çalışmalar büyük ölçüde önem kazanmıştır [17]. Birçok farklı anyonun biyolojik süreçte, buldukları ortamdaki konsantrasyonuna bağlı olarak farklı hastalıklara ve vücutta yan etkilere sebep olduğu anlaşılmıştır. Bu durumun anlaşılması ile birlikte son yıllarda anyonların teşhisi ile ilgili çalışmalar hızlı artış göstermiştir [18]. Kemosensörlerin dışında anyonların teşhisi için kullanılan yöntemler genellikle AAS, ICP-OES, ICP-MS, XPS'dir. Bu yöntemler uzun zaman, uzmanlık ve yüksek maliyetli cihazlar gerektiren enstrümantal tekniklerdir [19–21]. Bu nedenle anyonları seçici olarak algılayabilen sensörlerin yapımına odaklanılmıştır. Kimyasal analiz alanında, kemosensörlerin kullanılması çeşitli kimyasal türlerin kalitatif

tanımlaması ve kantitatif tayini son zamanlarda büyük ilgi görmüştür [22]. Daha geniş açıdan, kemosenörler ayrıca kemoreseptörler olarak da adlandırılabilir [23]. Sensör ve iyonik türler arasındaki kimyasal reaksiyonun bir sonucu olarak, yapısal değişiklik veya yeni kimyasal türlerin oluşumunu gösteren renk değişimi olabilir. Çıplak gözle algılanabilen bu değişimler hassas ve seçicidir. Ayrıca çıplak göz ile tespit edilebilen sensördeki değişiklik laboratuvara götürmeden yerinde tayin edilebilmektedir [24].

2.1. Kumarin

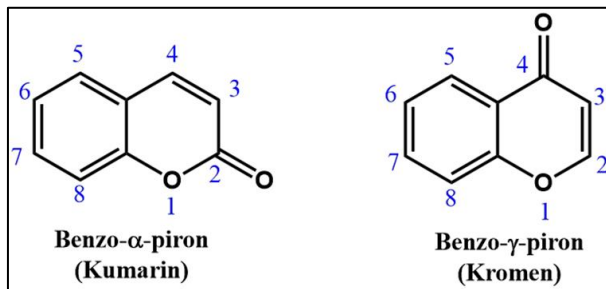
200 Yıl önce keşfedilen kumarin, ilk olarak Tonka fasulyesinden ve tatlı yonca çiçeklerinden ekstrakte edilerek izole edilmiştir. Kumarin 1820’de Fransızcada ‘Tonka fasüyesi’ anlamına gelen ‘Coumarou’dan ismini almaktadır. Kumarin ve türevleri bitkilerde yapısal izomeri ya da kendisi olarak bulunur. Hoş kokuludur ve birçok meyve ve bitkide bulunur. İlk kimyasal sentezi 1868’de W. H. Perkin tarafından asetik asit ve salisilaldehitin sodyum tuzunun ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Yapısı ise 1872’de Fittig, Tiemann ve Strecker tarafından sunulan 1-benzopirran-2-on olarak dünya çapında kabul edilmiştir. Kumarinin kristal yapısının ‘Cambridge Structure’ veritabanına ilk girişi 1973’te R. M. Myasnnikova tarafından sunulmuştur. Ancak Rama Swamy kumarinin kristal yapısını araştıran ilk kişi olmuştur [25].

Kumarin ve türevleri çok geniş kullanım alanına sahiptir. Kullanım alanlarının bir kısmı biyolojik sistemlerde yer almaktadır. Antibakteriyel, anti-HIV ve antikanser özellikleriyle farmakolojik aktivitede önemli bir rol oynamaktadır (Şekil 2.1). Yüksek kuantum verimleri, geniş stokes kayması, yüksek fotostabilite, mikro ortamlarının polaritesine hızlı tepki verebilme, mükemmel işlevsellik ve genişletilmiş spektral aralık dahil olmak üzere iyi fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahip olduğu keşfedilen en önemli floroforlardan biri olarak kabul edilir [15]. Bu nedenle lazer boyalarında, optik parlaticılarda, boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC), doğrusal olmayan optik (NLO) sistem (NLO) malzemelerinde, pH ve anyon-kasyon sensörlerinde kullanılan kemosenörlerin ve malzemelerin ana iskeletlerinde kumarin türevleri kromofor ve florofor olarak bulunmaktadır [12,24].



Şekil 2.1. Kumarin ve türevlerinin farmakolojik özellikleri

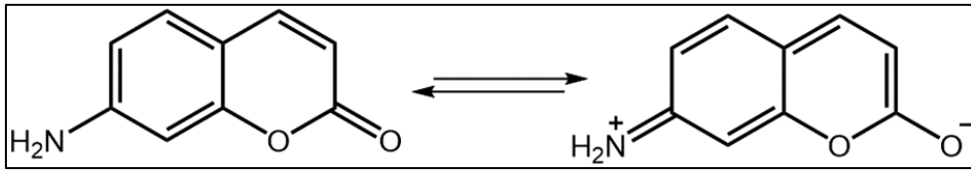
Kumarin, 1-benzopiran-2-on'a (bir diğer adı Benzo- α -piron'a) sahip heteroaromatik bileşiktir. Temel olarak yapısında benzen halkasına bitişik piron ve karbonil grubu bulunmaktadır. Yapısal izomeri kromen olarak iki yapıda bulunur. Her iki bileşiginde adlandırmaya laktone halkasının oksijeninden başlayarak sağdan sola doğrudur [25].



Şekil 2.2. Kumarin ve Kromen bileşikleri

Kumarin temelli kemosensörlerin çoğu iskelelet üzerine fonksiyonel reseptör ile birleştirilerek tasarlanmıştır. Fonksiyonelleştirilmemiş kumarin molekülünün floresans özelliği çok düşükken 7 pozisyonundaki karbona elektron veren (-OH, -OCH₃, -NH₂, -NEt₂ vb.) grupların eklenmesi kumarinin floresans şiddetinin belirgin şekilde artmasına yol açabileceği görülmüştür [17,25]. Laktondan benzen halkasına doğru π -konjuge sistemi devam ederken 7 konumundaki sübstitüentler elektron donör/verici laktone halkasındaki

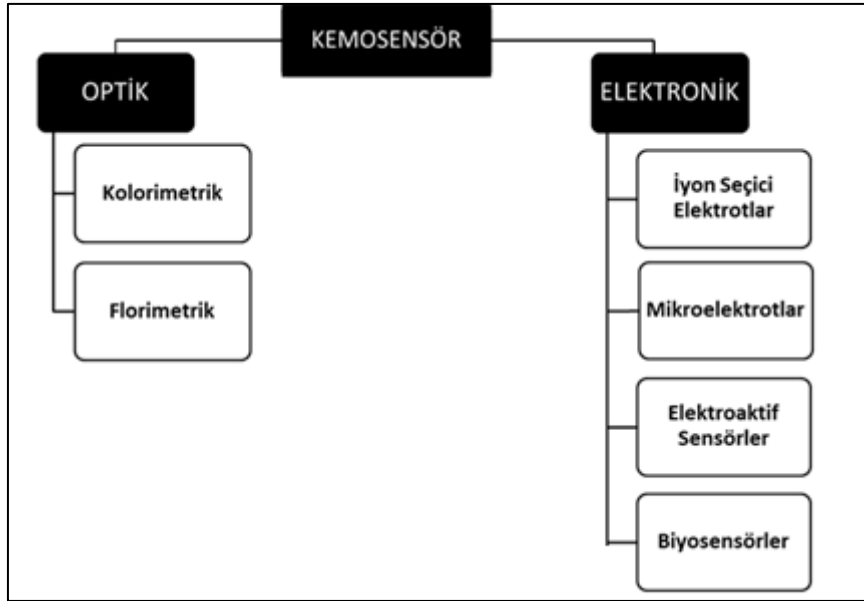
elektron akseptör/alıcı arasındaki durum molekül içi yük transferiyle (MYT) açıklanır [26]. Fotofiziksel özelliklerinin gelişmesi amacıyla yapılan çalışmalarda MYT karakterini ve floresans yoğunluğunu arttırmak için 3- veya 4-konumuna elektron çeken gruplar, 6- veya 7-konumuna elektron verici grupların olması gerekmektedir. Kumarinin 7-konumunda elektron veren grubun bulunması bileşikdeki dipol momentin arttığını bilinmektedir. [12]. Bundan dolayı iki rezonans form ile tanımlanabilir, biri düşük dipol momentli polar olmayan form ve pozitif yükün azot atomunda, negatif yükün oksijen atomunda olduğu daha polar formda daha yüksek dipol momentli formdur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Kumarin 120'nin rezonans formları

2.2. Kolorimetrik ve Florimetrik Kemosensörler

Kolorimetrik ve florimetrik kemosensörler pratik, kısa tespit süreleri ve yüksek hassasiyete sahip olmalarından dolayı anyon duyarlılık çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Kemosensörler analitin tespitinde kimyasal bir reaksiyon sonucunda gerçekleşen floresans renginde ve/veya gün ışığı altındaki gösterdiği renk değişimi sayesinde sensör olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Anthoyn W. Czarnik'in yaptığı tanıma göre kemosensörler; madde ve enerjinin varlığını işaret eden abiyotik kökenli moleküller olarak tanımlanabilir [27].

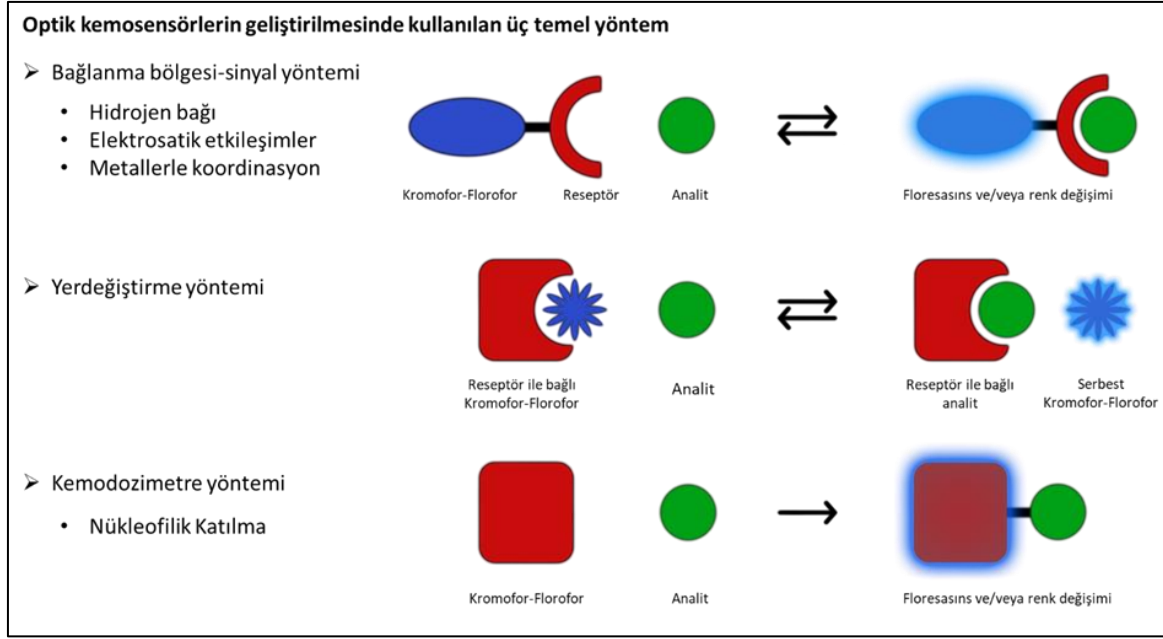


Şekil 2.3. Literatürde kullanılan kemosensör türleri

Kemosensörler ürettikleri sinyale göre elektronik ve optik sensörler olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir (Şekil 2.4). Florimetrik kemosensörler hedef analit ile etkileşime girdiğinden floresans bir sinyal gözlenmektedir. Bu sinyal ultraviyole lamba altında çıplak göz veya florimetre ile kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Kolorimetrik kemosensörler ise hedef analit ile etkileşmesi sonucunda verdiği sinyal renk değişimidir ve çıplak göz ile veya UV-GB absorpsiyon spektroskopisi ile kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Etkileşim sonucunda kemosensörün ürettiği sinyal, sinyal üreten yapının (kromofor-florofor) yani kemosensörün yapısında meydana gelen fotofiziksel özelliklerindeki değişimden kaynaklanmaktadır [28].

2.3. Kemosensör Tasarımında Kullanılan Yöntemler

Literatürde bulunan kemosensör çalışmalarının birçoğunda üç temel yöntem kullanılmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.4. Optik kemosensörlerin tasarımında kullanılan yöntemler

Bağlanma bölgesi-sinyal yöntemi

Çok sayıda kemosensör kromofor-florofor (sinyal bölgesi) kısmı ile reseptör (bağlanma bölgesi) kısmının kovalent olarak bağlandığı sistemlerden meydana gelmektedir. Bu yaklaşım anyon kemosensörlerin tasarlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.5’de görüldüğü üzere anyonun bağlanma bölgesi ile gerçekleştirdiği hidrojen bağı, elektrosatik etkileşimler veya koordinasyon sonucunda kemosensörün fotofiziksel özelliklerinde değişim meydana gelmektedir. Bu değişim floresansında veya görünür rengindeki bir değişim olabileceği gibi var olan floresansın artması veya azalmasıda olabilir [29].

Anyonlar ile olan elektrosatik etkileşimler kuarterner amonyum grupları gibi pozitif yüklü reseptörler kullanıldığında gözlenmektedir. Kuaterner amonyum tuzları pozitif yüklü olduğundan dolayı ortamın pH’ına bağı değildirler. Aminlerde protonlandığında anyonlarla elektrosatik etkileşimler verebilirler. Hidrojen bağı yapabilen gruplarda anyon tespiti için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek elektronegatifliğe sahip bir heteroatoma (O, N ve F) bağı olan bir hidrojene sahip bir grup ile elektron çiftine sahip başka bir elektronegatif atom ile etkileşime girdiğinde bir hidrojen bağı meydana gelmektedir.

Floresans sensörlerde anyon ile etkileşim olması amacıyla üre, tiyüre, pirol ve sülfonamit gibi gruplar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Yer değiştirme yöntemi

Bu yöntemde reseptör bölgesi kovalent olarak değil bir koordinasyon kompleksi halinde bağlıdır. Hedef anyon, kemosenör özelliği gösteren bileşiğin bulunduğu çözeltiliye eklendiğinde, bağlanma bölgesi anyon ile koordine olurken sinyal kısmı çözeltiliye geçmektedir. Sinyal kısmını içeren bileşiğin fotofiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimden dolayı bir sinyal gözlemlenir. Burada, anyon bağlanma bölgesi ve sinyal bölgesinin oluşumu için kararlılık sabiti, bağlanma bölgesi ve hedef anyon arasında olan kararlılık sabitinden küçük olmalıdır. Sadece bu şekilde yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşmektedir [29].

Kemodozimetre yöntemi

Bu yöntem diğer iki yöntemden farklı olarak tersinmez bir reaksiyon ile gerçekleşmektedir. Diğer iki yaklaşımda analit, reseptör bölgesinden ayrıldığında sinyal bölgesi eski fotofiziksel özelliklerini geri kazanmaktadır. Fakat tersinirlik kemodozimetre yönteminde gerçekleşmemektedir. Bunun sebebi diğer iki yöntemde analit ile reseptör arasındaki etkileşimler zayıf etkileşim olduklarından dolayı tersinirlik özellik gösterebilirken, kemodozimetre yaklaşımında genellikle reseptör ile analit arasındaki bağ kovalent bağ gibi güçlü bir bağ olduğundan dolayı tersinirlik gözlenmemektedir [29].

2.4. Anyonlar

Anyonlar, çok çeşitli kimyasal ve biyolojik süreçlerde temel bir rol oynamaktadır [26]. Anyonlar, optik sensörlerin geliştirilmesi, eczacılık, biyoloji, analitik, adli, gıda, tarımsal, madencilik, plastik üretimi, kağıt, tekstil gibi birçok alanda yaygın kullanımları nedeniyle son on yıldan beri çok dikkat çekmektedir [30,31].

Pestisitler, ilaçlar ve diğer toksik türlerin çevre kirliliği giderek daha fazla sorun haline gelmektedir. Bu kirleticiler ruhsal bozukluklar, alerji, oksidatif stres, kardiyovasküler bozukluk, böbrek hastalıkları, nörolojik hastalıklar, bebek ölümleri, solunum hastalıkları,

endotelial disfonksiyon, farklı kanser türleri ve diğer farklı zararlı etkileri gibi farklı sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle bu türlerin eser düzeyde tespiti çok önemlidir. Kantitatif tayin için potansiyometrik, elektrokimyasal ve voltametrik tekniklere dayanan birçok geleneksel tespit yöntemi vardır. Bu yöntemler pahalıdır, numune ile ön muamelesi gerektirir ve karmaşıktır. Bu nedenle, bu kirleticileri farklı numunelerde eser seviyelerde tespit etmek için basit, verimli, yüksek hassasiyetli ve seçici yöntemlere hala ihtiyaç duyulmaktadır [31,32].

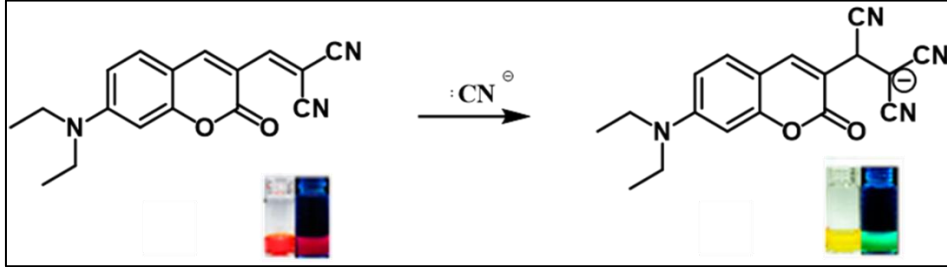
Siyanür anyonu (CN^-) vücut içerisine sigara içerek, yiyeceklerle, içme suyu, cilt veya akciğer yoluyla emilimi şeklinde alınabilir ve en zehirli anyonlardan biridir. Ayrıca sitokrom c oksidaz ile bu enzimin fonksiyonunun inhibisyonuna ve hücrenin oksijensiz kalmasına yol açan bir kompleks oluşturabilir. Dünya Sağlık Örgütü, içme suyunda kabul edilebilir maksimum siyanür konsantrasyonu 0,2 ppm olarak belirlemiştir. Siyanür tüketimi sinir sisteminde bozukluklara, solunum problemlerine ve nihayetinde ölüme neden olabilir [32] Kolorimetrik ve florimetrik problar siyanür anyonu tayini için kullanılmaktadır. Siyanürün sudaki çözünürlüğünün az olması, asetat, florür, hidroksi gibi anyonlarla girişim yapması problemlerin pratik uygulamasını azaltan faktörlerdendir [31].

Florür anyonu (F^-) kemik büyümesinin düzenlenmesinde, diş çürüklerinin ve kanserin önlenmesinde, normal fizyolojik fonksiyonun sürdürülmesinde ve osteoporoz tedavisinde hayati bir rol oynayan insanlarda son derece gerekli bir elementtir. Bununla birlikte, aşırı florür alımının iskelet ve diş florozunun bozulmasına, düşük doğum oranına, artan kemik kırıkları, çocuklarda düşük zeka ve bozulmuş tiroid fonksiyonuna neden olmaktadır [32].

Asetat anyonu (AcO^-) çeşitli metabolik reaksiyonlarda hayati rol oynayan ve bazı antibiyotiklere karşı kritik davranış gösteren biyolojik açıdan önemli bir anyondan biridir. Asetat iyonlarına aşırı maruz kalma, akut toksisiteye, gözlerde ve ciltte tahrişe, cilt hassasiyetine, üreme toksisitesine, açığa çıkarmaya, genotoksisiteye, fototoksisiteye ve kanserojenliğe neden olabilir [32].

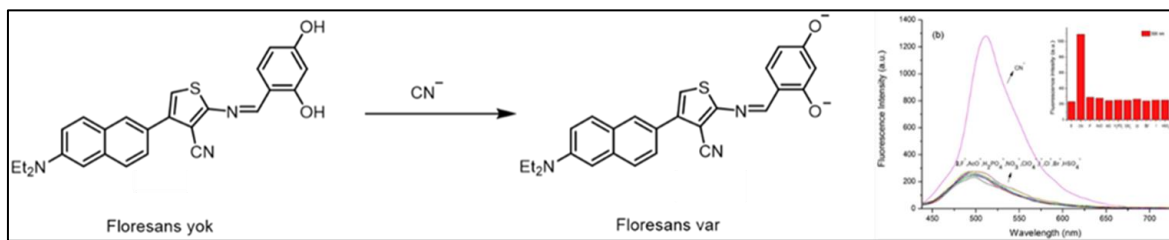
Cheng ve diğerleri (2012) yaptıkları çalışmada kumarin temelli floresan kemosensör sentezlenmiş ve çeşitli anyonlara karşı etkileşim çalışmaları yapılmıştır. CN^- 'ün disiyanometilen grubunun β -pozisyonuna nükleofilik katılmasıyla oluşan anyonik yapıdaki bileşik oluşmuştur. Bileşiğin UV-GB spektrumunda hipsokromik bir kayma, renk ve

floresansında sinyal değişikliği ile yüksek seçicilik ve duyarlılıkta siyanürü belirleyebilen floresan bir kemosensör olduğu tespit edilmiştir [33].



Şekil 2.6. Cheng ve diğerleri tarafından sentezlenen kemosensörün CN algılama mekanizması ve siyanür eklemesi sonrası oluşan renk değişimleri

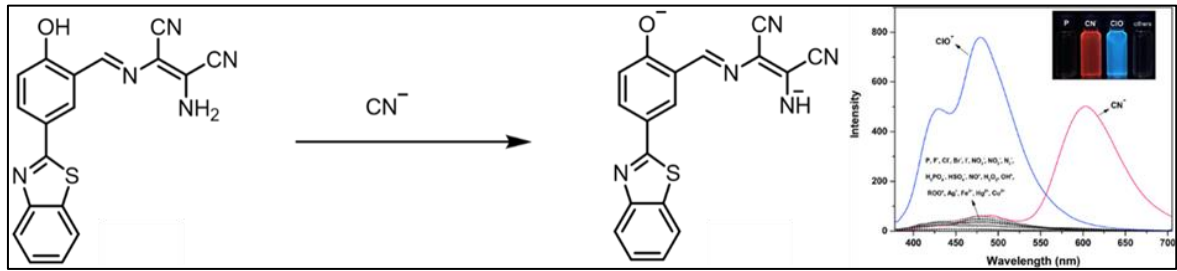
Chemchem ve diğerleri (2018) yaptığı başka bir çalışmada yeni kumarin temelli kemosensörü yüksek verimle sentezlenmiş ve çeşitli anyonlara karşı etkileşim çalışmaları yapılmıştır (Şekil 2.7). Sensörün siyanür anyonuyla olan etkileşim mekanizması ¹H-NMR titrasyonu, UV-vis ve florimetri gibi spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Sentezlenen kemosensörün siyanür anyonu ile etkileşimi sonucunda absorpsiyon maksimumunda batakmik kayma olduğu, floresansında ise şiddetli bir artma olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen sensör DMSO:Su çözücü karışımında seçici olarak tespit ettiği gözlenmiştir. Siyanür anyonunun diğer anyonlara karşın daha yüksek hidrasyon enerjisine sahip olmasından dolayı sulu ortamda diğer anyonlara karşı daha seçicilik göstermiştir. Ayrıca musluk suyunda da benzer seçicilikte siyanür anyonunu belirlenebilmiştir [34].



Şekil 2.7. Chemchem ve diğerleri tarafından sentezlenen kemosensörün CN⁻ algılama mekanizması ve CN⁻ ve diğer anyonların eklenmesiyle elde edilen emisyon grafiği

Malkondu, Erdemir ve Karakurt (2020) tarafından yapılan çalışmada, benzotiyazol ve diaminomalonitril yapılarını içeren bir kemosensör sentezlenmiştir. Sentezlenen sensörün, aynı anda hem CN⁻ ve hem de ClO⁻ anyonlarıyla etkileştiği görülmüştür (Dual-sensör).

Sensörün bu iki anyon ile reaksiyon mekanizması, ClO^- tarafından imin bağlarının oksidasyonu ve CN^- tarafından ise $-\text{NH}_2$ $-\text{OH}$ gruplarındaki deprotonasyon ile gerçekleştiği ifade edilmiştir ve bu mekanizmalar $^1\text{H-NMR}$ titrasyonu ile desteklenmiştir. Kemosensörün CN^- için 604 nm ve HClO_4^- 480 nm de yaklaşık olarak bir dakikalık zaman dilimi içerisinde şiddetli bir şekilde floresans off-on değişim gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca bu sensör, hücrelerde anyonların biyolojik görüntülenmesi için kullanılabilceği görülmüştür ve bununla ilgili DLD-1 hücreleri ile çalışmalar yapılmıştır [35].



Şekil 2.8. Kemosensörün siyanür anyonu ile etkileşim mekanizması ve DMSO/ H_2O (7/3, v/v) içerisindeki floresans spektrumu.

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Tez kapsamında donör- π -donör (D- π -D) sistemine sahip etkin fotofiziksel özelliklere sahip olacağı düşünülen bir seri özgün disiyanometilenvinil köprüsü içeren kumarin-piren ve kumarin-antrasen temelli dört yeni hibrit bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak için FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve HR-MS gibi spektroskopik yöntemler kullanıldı.

Farklı polariteye sahip çözücüler içinde bileşiklerin fotofiziksel özelliklerin (solvatokromizm/florosolvatokromizm) incelenmesi yapıldı. Absorpsiyon ve emisyon spektrumlarından alınan fotofiziksel verilerden bileşiklerin molar absorpsiyon katsayıları, Stokes kaymaları ve kuantum verimleri hesaplandı. Tüm bileşiklerin anyon duyarlılık çalışmaları organik çözücü, sulu çözelti (DMSO: su) içerisinde yapılarak belirgin bir analite karşı en seçici kemosensör belirlendi. Tüm etkileşimlerde meydana gelen değişimler gün ışığında ve UV ışığı altında (UV lambasının $\lambda_{\text{uyarılma}} = 365 \text{ nm}$) görüntüleri elde edildi. Bileşiklerin elektro optik (EO) sistemlerde kullanılması için önemli olan ısısız kararlılıklarının belirlenmesi için bileşiklerin Termal Gravimetrik Analizleri (TGA) yapıldı.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Materyal ve Araçlar

Kullanılan kimyasalların tümü Sigma Aldrich Chemical Company (USA) firmasından temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanılmıştır. Kullanılan çözücüler spektroskopik saflıkta olup, gerekli reaksiyonlar için çözücüler destile edilerek kullanılmıştır. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ölçümlerinde kullanılan $\text{DMSO-}d_6$ ve CDCl_3 çözücüleri Merck Germany şirketinden temin edilerek kullanılmıştır. UV-GB absorpsiyon ve emisyon ölçümlerinde kullanılan anyonlar alkilamonyum (tetrabütülamonyum, TBA) tuzları şeklinde temin edilerek kullanılmıştır.

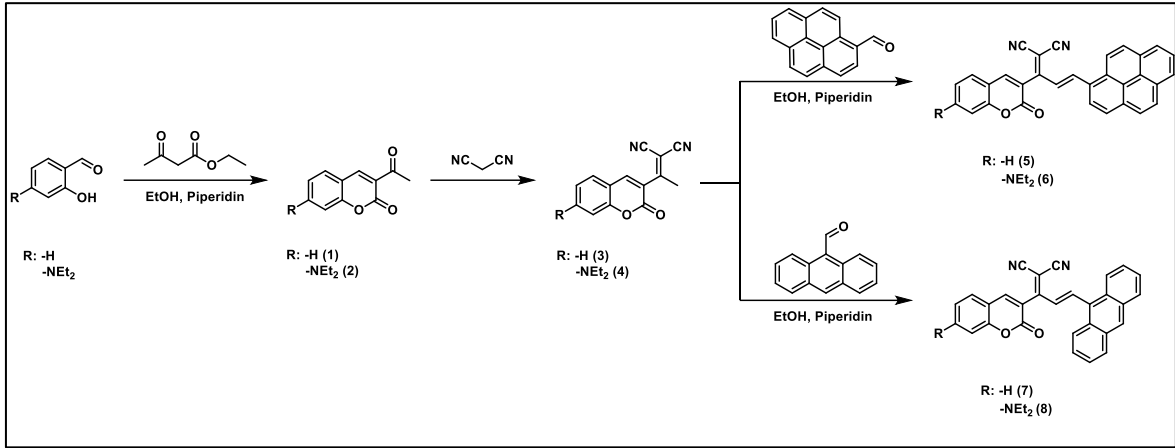
4.2. Deneylede Kullanılan Cihazlar

^1H -NMR ve ^{13}C NMR spektrumları TMS iç referansı varlığında ve $\text{DMSO-}d_6/\text{CDCl}_3-d_1$ içinde Bruker Ultrashield 300 MHz sıvı NMR spektrofotometresi (Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü) ve Bruker Ultrashield 500 MHz sıvı NMR spektrofotometresi (Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi) ile alınmış, kimyasal kaymaları δ birimiyle (ppm) ifade edilmiştir. FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet İS5 spektrofotometresi (Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü) kullanılarak alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazı ile ölçülmüş ve $^{\circ}\text{C}$ biriminde verilmiştir. Bileşiklerin kütleleri spektroskopisi sonuçları Premier XE (HRMS) cihazı kullanılarak Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Kimya laboratuvarında alınmıştır. Mor ötesi ve görünür bölge (UV-GB) absorpsiyon spektrumları ve floresans spektrumları HORIBA Duetta floresans ve absorbanans spektrofotometresi ile alınmıştır.

4.3. Yöntem

4.3.1. Deneysel yöntem

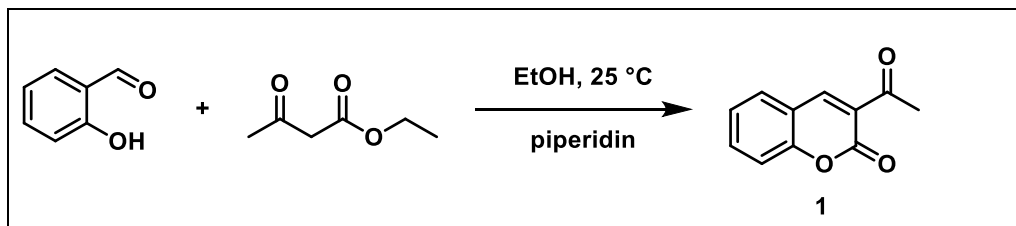
Şekil 4.1’de tez çalışmasında hedef bileşiklerinin sentez adımları verilmiştir.



Şekil 4.1. Bileşiklerin genel sentez basamakları ve elde edilen bileşikler

4.4. Başlangıç Bileşiklerin Sentezi

4.4.1. 3-Asetil-2H-kromen-2-on (1) bileşiğinin sentezi

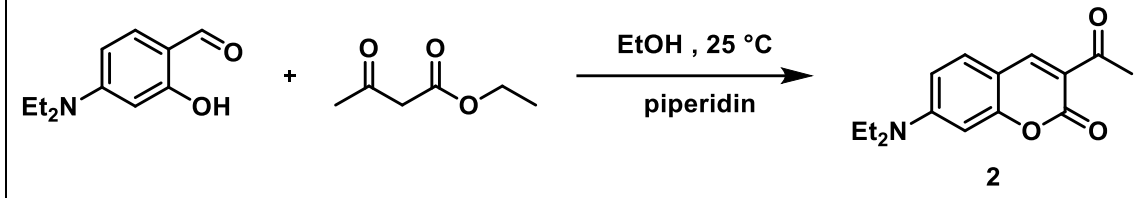


Şekil 4.2. 1 Numaralı bileşiğin sentezi

50 mL’lik bir balonda 2 mmol salisilaldehit 10 mL etanol içerisinde çözüldü. Oda sıcaklığında 2,2 mmol etil asetoasetat yavaş yavaş eklendi. Katalizör olarak katalitik miktarda piperidin eklendi ve reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edilerek deney sonlandırıldı. Oluşan katı süzüldü ve etanolla kristallendirilerek saflaştırıldı [36]. Verim: 0,311g, %82.

Erime noktası: 123 °C; (Lit.120-124 °C). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8,65 (b, 1H); 7,95 (ii, *J* = 7,7; 1,4 Hz, 1H); 7,80 – 7,66 (ç, 1H); 7,51 – 7,36 (ç, 2H); 2,57 (b, 3H).

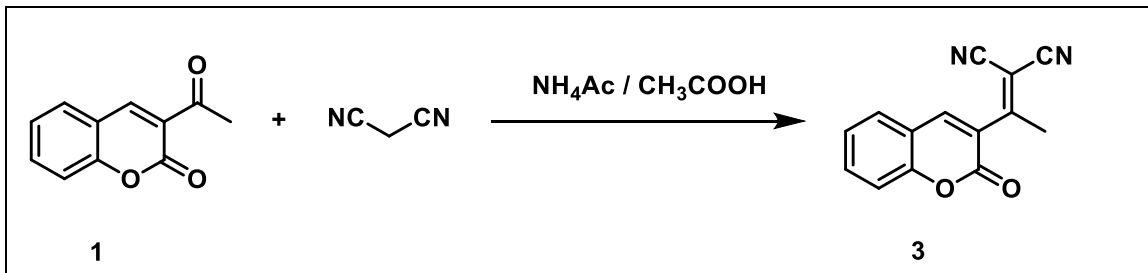
4.4.2. 3-Asetil-7-(dietilamino)-2*H*-Kromen-2-on (2) bileşiğinin sentezi



Şekil 4.3. 2 Numaralı bileşiğinin sentezi

50 mL'lik bir balonda 2 mmol 4-(Dietilamino)salisilaldehit 10 mL etanol içerisinde çözüldü. Oda sıcaklığında 2,2 mmol etil asetoasetat yavaş yavaş eklendi. Katalizör olarak katalitik miktarda piperidin eklendi ve reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edilerek deney sonlandırıldı. Oluşan katı süzüldü ve etanolla kristallendirilerek saflaştırıldı [36]. Verim: 0,414 g, %89. Erime noktası: 153 °C, (lit: 152-153 °C).¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8,44 (b, 1H); 7,40 (i, *J* = 8,9 Hz, 1H); 6,62 (ii, *J* = 9,0, 2,3 Hz, 1H); 6,47 (i, *J* = 2,3 Hz, 1H); 3,46 (d, *J* = 7,1 Hz, 4 H); 2,68 (b, 3H); 1,24 (ü, *J* = 7,1 Hz, 6H).

4.4.3. 2-(1-(2-Okso-2*H*-kromen-3-il)etiliden)malononitril (3) bileşiğinin sentezi

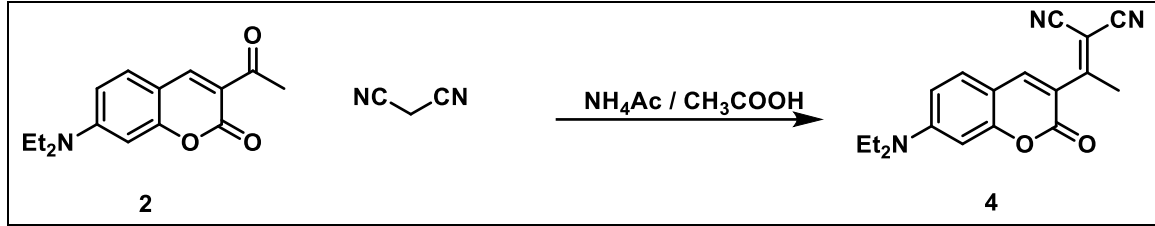


Şekil 4.4. 3 Numaralı bileşiğinin sentezi

50 mL'lik balonda 2 mmol 3-asetilkumarin, 5 mL CH₃COOH/NH₄Ac (1:4 eşdeğer mol) tamponunda çözüldü ve 2,2 mmol malononitril eklenerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Deney ortamı oda sıcaklığına düştükten sonra 5 mL etanol eklendi, oluşan katı süzüldü ve etanolla

kristallendirilerek saflaştırıldı [36]. Verim: 0,414 g, %87; E.N. 164 °C; (Lit.163-164 °C). ¹H NMR (300 MHz DMSO-d₆) δ: 8,52 (b, 1H); 7,85 (ii, *J* = 7,7; 1,5 Hz, 1H); 7,78 (ü, *J* = 8,5 Hz, 1H); 7,59 – 7,41 (ç, 2H); 2,59 (b, 3H).

4.4.4. 2-(1-(7-(Dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)etiliden)malononitril (4) bileşiğinin sentezi

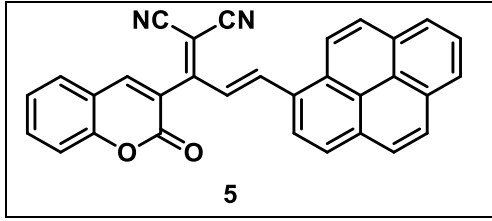


Şekil 4.5. 4 Numaralı bileşiğin sentezi

50 mL'lik balonda 2 mmol 3-Asetil-7-dietilaminokumarin, 5 mL CH₃COOH/NH₄Ac (1:4 eşdeğer mol) tamponunda çözüldü ve 2,2 mmol malononitril eklenerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edilerek sonlandırılır. Deney ortamı oda sıcaklığına düştükten sonra 5 mL etanol eklendi, oluşan katı süzüldü ve etanolla kristallendirilerek saflaştırıldı [36]. Verim: 0,557 g, %82, E.N. 167 °C, (lit: 166-168 °C). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 7,88 (b, 1H); 7,36 (i, *J* = 9,0 Hz, 1H); 6,63 (ii, *J* = 9,0; 2,5 Hz, 1H); 6,48 (i, *J* = 2,3 Hz, 1H); 3,47 (d, *J* = 7,1 Hz, 6H); 2,66 (b, 3H); 1,25 (ü, *J* = 7,1 Hz, 6H).

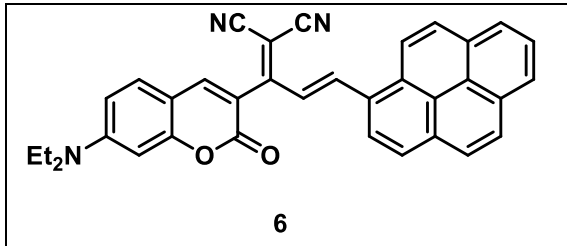
4.5. Hedef Bileşiklerinin Sentezi

50 mL'lik balon içerisinde 20 mL etanol 2,02 mmol uygun kumarin bileşiği ve 2 mmol uygun aldehit bileşiği ve katalitik miktarda piperidin eklenerek karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi, reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına gelene kadar bekletildi. Oluşan katı süzülerek sıcak etanolla yıkama yapıldı.



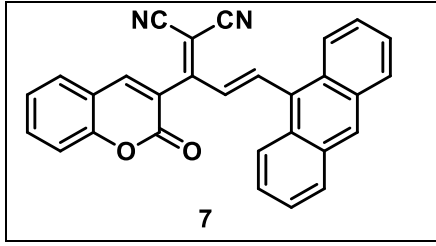
Şekil 4.6. 5 numaralı bileşik yapısı

Verim: %64, Erime noktası: 289-290 °C, FT-IR (KBr, ν_{maks} , cm^{-1}): 2975 (aromatik C-H gerilmesi), 2215 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1705 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi), 1617 (aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ : 8,73 (i, $J = 15,2$ Hz, 1H); 8,67 (i, $J = 8,3$ Hz, 1H); 8,61 (i, $J = 9,3$ Hz, 1H); 8,56 (b, 1H); 8,43 – 8,38 (ç, 2H); 8,34 (i, $J = 9,5$ Hz, 1H); 8,28 (ii, $J = 9,1, 5,2$ Hz, 1H); 8,13 (ü, $J = 7,6$ Hz, 1H); 7,91 (i, $J = 7,5$ Hz, 1H); 7,85 – 7,78 (ç, 2H); 7,62 (i, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7,50 (ü, $J = 7,5$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, DMSO-d_6) δ : 170,7, 161,4, 160,3, 156,17, 152,7, 151,7, 147,3, 145,9, 134,5, 131,2, 130,4, 129,7, 128,6, 128,5, 128,3, 127,8, 127,5, 126,1, 125,7, 125,6, 124. HR-MS (m/e), $(\text{M-H})^+$ $\text{C}_{31}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ Hesaplanan : 449,1285; Bulunan: 449,0829.



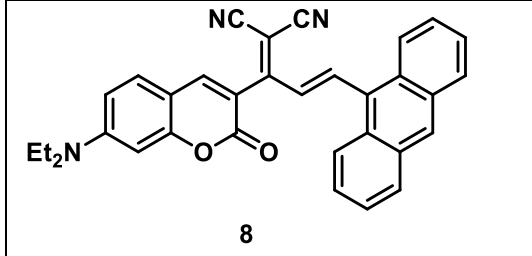
Şekil 4.7. 6 numaralı bileşik yapısı

Verim: %73, Erime noktası: 271- 273 °C, FT-IR (KBr, ν_{maks} , cm^{-1}): 3040 (aromatik veya vinilik C-H gerilmesi), 2930 (alifatik C-H gerilmesi), 2215 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1705 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi), 1616 (aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 8,63 (i, $J = 7,8$ Hz, 1H); 8,59 (i, $J = 4,4$ Hz, 1H); 8,55 (b, 1H); 8,39 (i, $J = 8,4$ Hz, 2H); 8,35 (i, $J = 4,4$ Hz, 1H); 8,31 – 8,23 (ç, 3H); 8,13 (ü, $J = 7,6$ Hz, 1H); 7,75 (i, $J = 15,2$ Hz, 1H); 7,61 (i, $J = 9,0$ Hz, 1H); 6,83 (ii, $J = 9,4, 1,8$ Hz, 1H); 6,71 (i, $J = 2,3$ Hz, 1H); 3,53 (d, $J = 7,0$ Hz, 4H); 1,18 (ü, $J = 7,0$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, DMSO-d_6) δ : 166,5, 158,8, 157,9, 152,7, 147,8, 144,7, 131,5, 131,2, 130,6, 129,4, 127,8, 127,8, 127,2, 126,8, 126,3, 126,0, 114,5, 114,0, 112,6, 110,2, 108,1, 96,9, 81,2, 44,6, 12,8. HR-MS (m/e), $(\text{M-H})^+$ $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ Hesaplanan : 520,2020, Bulunan: 520,2037.



Şekil 4.8. 7 numaralı bileşik yapısı

Verim: %61, E.N.: 296-297 °C, FT-IR (KBr, ν_{maks} , cm^{-1}): 2972 (aromatik C-H gerilmesi), 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1716 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi), 1616 (aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ : 8.76 – 8.67 (1H, m), 8.56 – 8.48 (1H, m), 8.33 – 8.27 (1H, m), 8.18 – 8.10 (1H, m), 7.67 – 7.53 (2H, m), 7.28 (1H, d, $J=15.8$ Hz), 6.86 – 6.78 (1H, m), 6.70 – 6.65 (1H, m), 3.49 (2H, d, $J=7.6$ Hz). ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO-d_6) δ : 165,2, 158,3, 154,7, 147,9, 147,5, 147,1, 134,3, 134,1, 132,0, 131,3, 130,1 130,0, 129,6, 129,4, 127,5, 127,3, 126,2, 126,1, 125,6, 125,4, 121,5, 118,9, 117,0, 116,7, 113,5, 112,8, 84,6 HR-MS (m/e), (M-H)⁺ Hesaplanan: 425,1285; Bulunan:425,1308.



Şekil 4.9. 8 numaralı bileşik yapısı

Verim: %68, Erime noktası: 264-265°C

FT-IR (KBr, ν_{maks} , cm^{-1}): 3328 (N-H gerilmesi), 3040 (aromatik veya vinilik C-H gerilmesi), 2972 (aromatik C-H gerilmesi), 2930 (alifatik C-H gerilmesi), 2215 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1705 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi), 1616 (aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ :8.72 (1H, s), 8.52 (1H, d, $J=15.8$ Hz), 8.42 (1H, s), 8.36 – 8.28 (2H, m), 8.24 – 8.12 (2H, m), 7.68 – 7.51 (6H, m), 7.29 (1H, d, $J=15.7$ Hz), 6.83 (1H, dd, $J=9.0, 2.4$ Hz), 6.70 (1H, d, $J=2.4$ Hz), 1.16 (8H, t, $J=6.9$ Hz) ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO-d_6) δ : 166,5, 158,8, 157,9, 152,7, 147,8, 144,7, 131,5, 131,2, 130,6, 129,4, 127,8, 127,8, 127,2, 126,8,

126,3, 126,0, 114,5, 114,0, 112,6, 110,2, 108,1, 97,5, 82,5, 44,6, 12,8. HR-MS (m/e), (M-H)⁺ Hesaplanan: 496,2020 Bulunan: 496,2023.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Hedef Bileşiklerin Sentezleri Üzerine Elde Edilen Sonuçlar

Hedeflenen bileşiklerin sentezi için öncelikle 3-asetilkumarin türevleri, salisilaldehit ve 4-dietilaminosalisil aldehit ile asetoetilasetatın Knoevenagel kondenzasyonu yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Daha sonra disiyanovinil türevleri için 3-asetilkumarin türevleri ile malonitril arasındaki kondenzasyon tepkime ile sentezlenmişlerdir. Kumarin türevi bileşikler (1, 2, 3, 4) literatürden bilinen yöntemler ile başarılı bir şekilde benzer verimler ile sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları literatürdeki erime noktaları ve ^1H NMR spektrumları kullanılarak kontrol edilmiştir (EK 1, 2)

Tez kapsamında hedeflenen 5, 6, 7 ve 8 kodlu bileşikler 3-disiyanovinilkumarin türevleri (3 ve 4) ile piren-1-karbaldehit ve antrasen-9-karbaldehit ile arasındaki kondenzasyon tepkimeleri sonucunda başarı ile sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır (EK-1'de verilmiştir) Hedef bileşiklerin iyi verimleri ile elde edilmişlerdir (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin verimleri

Bileşik	Verim (%) (24 saat)
26	64 (24 sa)
27	73 (24 sa)
28	61 (24 sa)
29	68 (24 sa)

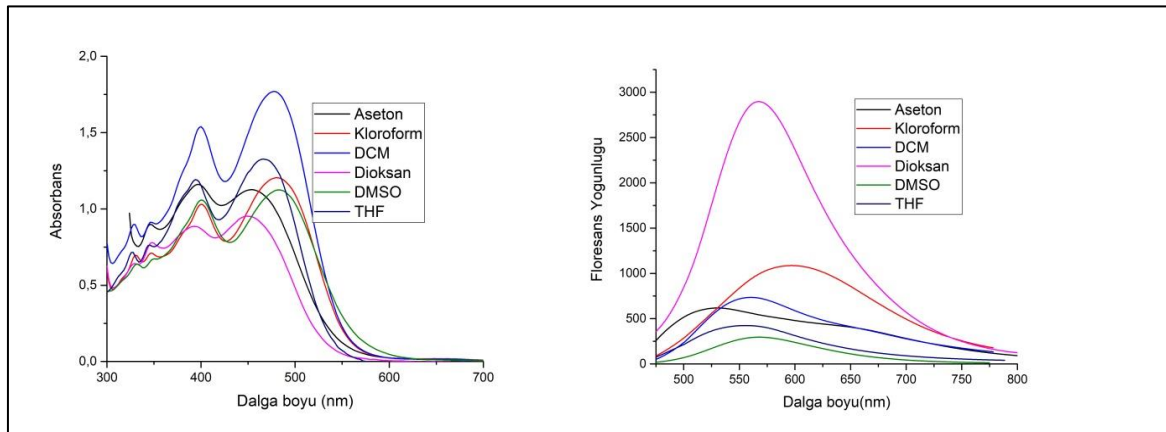
6. BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Tez kapsamında sentezlenen bileşikler farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde fotofiziksel özellikleri incelendi. Çözücülerin polariteleri Dimroth-Reichard sistemine göre $E_T(30)$ değerlerine göre sıralandı. Artan polariteye göre kullanılan çözücüler sırası ile dioksan ($E_T(30)=30,6$), tetrahidrofuran (THF, $E_T(30)=37,6$), kloroform ($CHCl_3$, $E_T(30)=39,1$), diklorometan (CH_2Cl_2 $E_T(30)=40,7$), aseton ($E_T(30)=42,2$), dimetilsülfoksit (DMSO) olarak seçilmiştir. Bileşiklerin çözünürlüğüne göre çözücü seçimi yapılmıştır [54].

Tez kapsamında yapılan spektroskopik çalışmalarda farklı çözücülerde alınan absorbans değerlerinin 1'den az ve 1'e yakın olduğu değerlerde çalışıldı. En uygun molaritede çalışmak için 10^{-3} M hazırlanan stok çözeltiler seyreltilerek kullanıldı.

Molar absorpsiyon katsayılarının (ϵ) hesaplanamaması Beer-Lambert yasası kullanılmıştır. 5 kodlu bileşik için 1920 μ L çözücü üzerine 10^{-3} M da hazırlanan farklı polaritedeki çözeltilerden 80, 90, 100, 110, 120 μ L ilave edilmiş ve absorpsiyon değerlerine karşı konsantrasyon grafiklerinden ϵ değerleri hesaplanmıştır. 6 ve 8 kodlu bileşiklerin için 1940 μ L çözücü üzerine 40, 50, 60, 70, 80, 100 μ L ilave sonrası absorpsiyon-derişim grafikleri çizildi. 7 kodlu bileşik için ise 1800 μ L çözücü üzerine 200, 210, 220, 230, 240, 250 μ L ilave edilmiştir ve absorpsiyon-derişim grafikleri çizilmiştir.

6.1. Bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumlarının İncelenmesi



Şekil 6.1. 5 Numaralı bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorpsiyon (80 μ M) ve emisyon (20 μ M) spektrumları



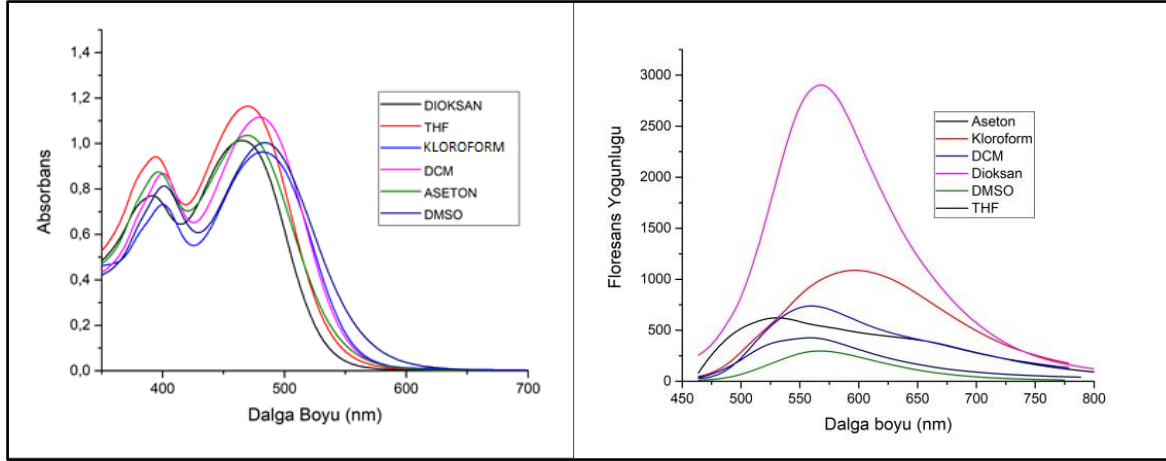
Resim 6.1. 5 Numaralı (20 µM) bileşiğinin artan polariteye göre (Dioksan→DMSO) gün ışığı altında (sol) ve UV ışığı ($\lambda = 365 \text{ nm}$) altında (sağ) görüntüleri

5 Bileşiğine ait absorpsiyon ve emsiyon spektrumları Şekil 6.1'de görülmektedir. Çözücü polaritesinin (Dioksan→DMSO) artması ile absorpsiyon ve emisyon maksimumları arasında bir korelasyon belirlenememiştir. (Çizelge 6.1). Molar absorpsiyon katsayıları ise 38841 ile 47767 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ değerlerine sahiptir. Bileşiğin gün ışığında diklorometan içerisinde belirgin turuncu renkte olduğu görülmektedir. Ayrıca UV ışığı altındaki fotoğraflarda polaritesi yüksek olan çözücüler içerisinde emisyon renginin turuncudan kırmızıya doğru değiştiği görülmektedir (Resim 6.1).

Çizelge 6.1. 5 Numaralı bileşiğinin farklı polaritedeki çözücülerde absorpsiyon grafiklerinden elde edilen veri sonuçları

Çözücü	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	$\epsilon (\text{M.cm})^{-1}$	Stokes Kayması
Dioksan	397, <u>473</u>	547	38841	73
THF	394, <u>476</u>	568	39673	92
Kloroform	400, <u>498</u>	603	42617	105
DCM	397, <u>488</u>	552	47767	64
Aseton	396, <u>476</u>	531	47601	55
DMSO	400, 488	548	44596	60

Not: Altı çizili banda göre ϵ değerleri ve Stokes kayması hesaplanmıştır.



Şekil 6.2. 6 numaralı bileşiğin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorpsiyon (sol) (80 μ M) ve emisyon (sağ) spektrumları



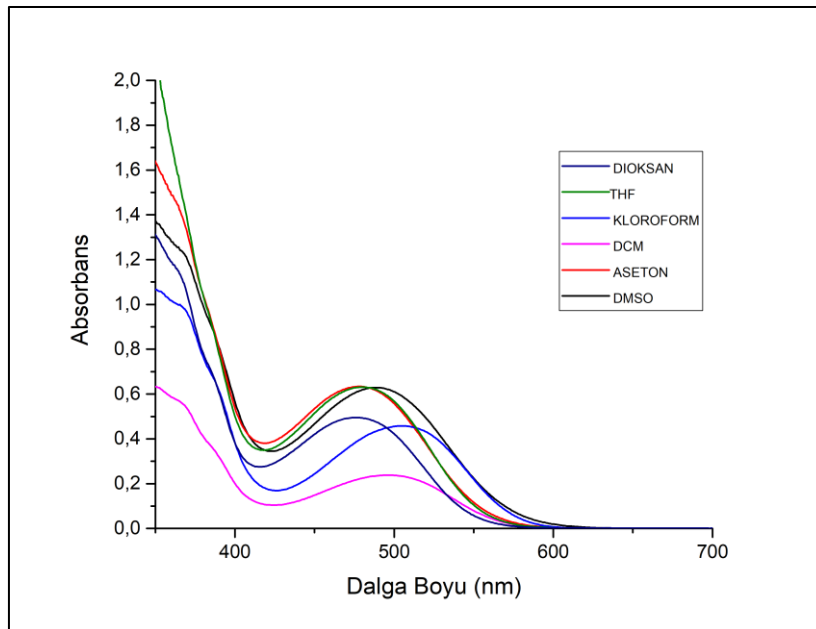
Resim 6.2. 6 numaralı (40 μ M) bileşiğinin artan polariteye göre (Dioksan→DMSO) gün ışığı altında (sol) ve UV ışığı ($\lambda = 365$ nm) altında (sağ) görüntüleri.

6 Bileşiğine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 6.2’de görülmektedir. Bu bileşiğin absorpsiyon ve emisyon maksimumu aseton hariç artan çözücü polaritesi (Dioksan→DMSO) ile batokromiğe doğru kaymaktadır. (Çizelge 6.2). Molar absorpsiyon katsayıları ise 43162 ile 77435 $M^{-1}.cm^{-1}$ değerlerine sahiptir. Bileşiğin gün ışığında artan polarite ile turuncu rengin koyulaştığı görülmektedir. Ayrıca UV ışığı altındaki fotoğraflarda polaritesi düşük olan dioksan ve THF’de sarı, kloroform ve diklorometan içerisinde turuncu ve daha yüksek polariteki aseton ve DMSO’da ise yeşil emisyon yaptığı görülmektedir (Resim 6.2).

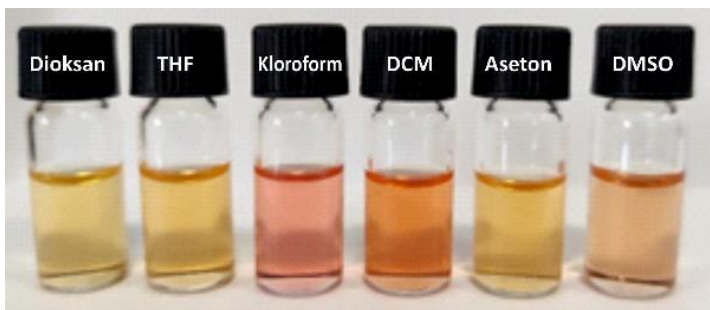
Çizelge 6.2. 6 Numaralı bileşiğin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiklerinden elde edilen veri sonuçları

Çözücü	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	ϵ (M.cm) ⁻¹	Stokes Kayması
Dioksan	395, <u>465</u>	543	77435	78
THF	397, <u>469</u>	567	67154	98
Kloroform	400, <u>482</u>	600	51246	118
DCM	400, <u>479</u>	567	58914	88
Aseton	397, <u>469</u>	522	43162	53
DMSO	398, <u>484</u>	543	72341	59

Not: Altı çizili banda göre ϵ değerleri ve Stokes kayması hesaplanmıştır.



Şekil 6.3. 7 Bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorpsiyon (200 μM) spektrumu

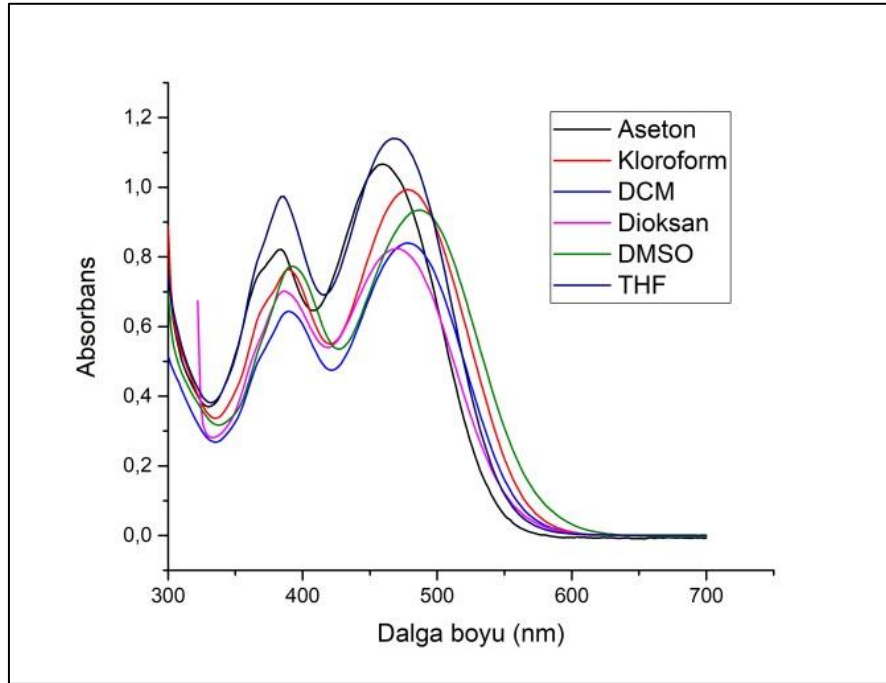


Resim 6.3. 7 Numaralı (200 μM) bileşiğinin artan polariteye göre (Dioksan→DMSO) gün ışığı altında görüntüleri

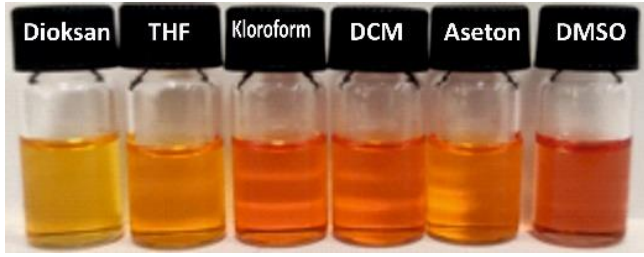
7 Bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu Şekil 6.3'te görülmektedir. Bileşiğin emisyonu bulunmamaktadır. Bu bileşiğin absorpsiyon maksimumu ile çözücü polaritesi arasında korelasyon belirlenememiştir (Çizelge 6.3). Bileşiğin gün ışığında polaritesi düşük olan dioksan ve THF'de sarı, kloroform ve diklorometan içerisinde koyu turuncu ve daha yüksek polariteki aseton ve DMSO'da ise daha açık turuncu renkte olduğu görülmektedir (Resim 6.3).

Çizelge 6.3. 7 Bileşiğinin farklı polaritedeki çözücülerde absorpsiyon grafiklerinden elde edilen veri sonuçları

Çözücü	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	ϵ (M.cm) ⁻¹
Dioksan	477	77049
THF	480	90394
Kloroform	504	68016
DCM	496	70042
Aseton	487	76142
DMSO	488	83175



Şekil 6.4 8 numaralı bileşiğin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki absorpsiyon (80 μ M) spektrumu



Resim 6.4. 8 Numaralı (40 µM) bileşiğin artan polariteye göre (Dioksan→DMSO) gün ışığı altında görüntüleri.

8 bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu Şekil 6.4'te görülmektedir. Bu bileşiğin absorpsiyon maksimumu asetona hariç artan çözücü polaritesi (Dioksan→DMSO) ile batokromiğe doğru kaymaktadır (Çizelge 6.4). Molar absorpsiyon katsayıları ise 38841 ile 47767 M⁻¹.cm⁻¹ değerlerine sahiptir. Bileşiğin gün ışığında diklorometan içerisinde belirgin turuncu renkte olduğu görülmektedir (Resim 6.4).

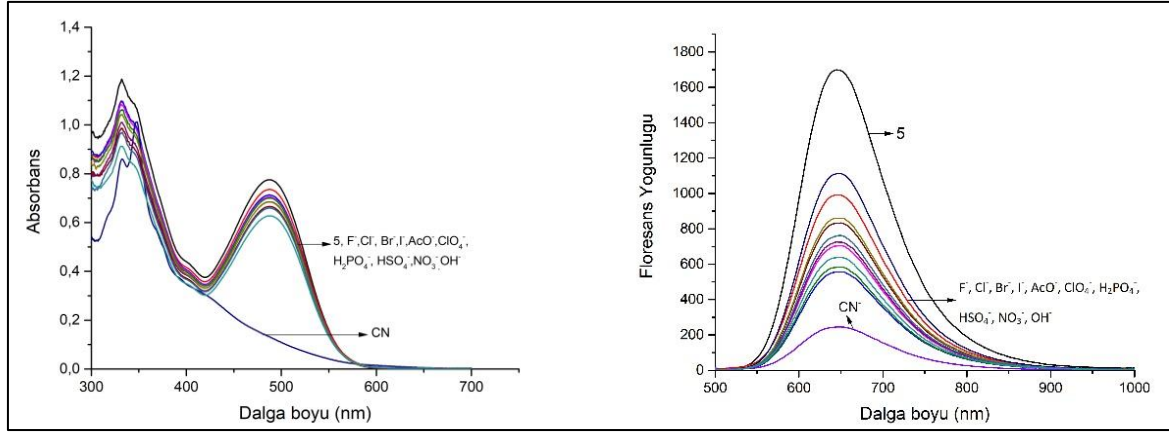
Çizelge 6.4. 8 Bileşiğinin farklı polaritedeki çözücülerde absorpsiyon grafiklerinden elde edilen veri sonuçları

Çözücü	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	ϵ (M.cm) ⁻¹
Dioksan	386, <u>460</u>	38841
THF	382, <u>468</u>	39673
Kloroform	390, <u>478</u>	42617
DCM	387, <u>478</u>	47767
Aseton	382, <u>470</u>	47601
DMSO	396, <u>482</u>	44596

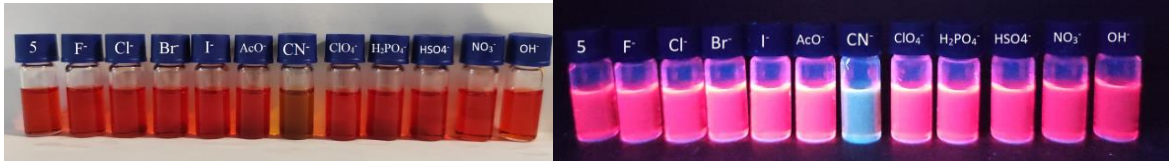
Not: Altı çizili banda göre ϵ değerleri hesaplanmıştır.

6.2. Sentezlenen Bileşiklerin Anyon Duyarlılık Çalışması

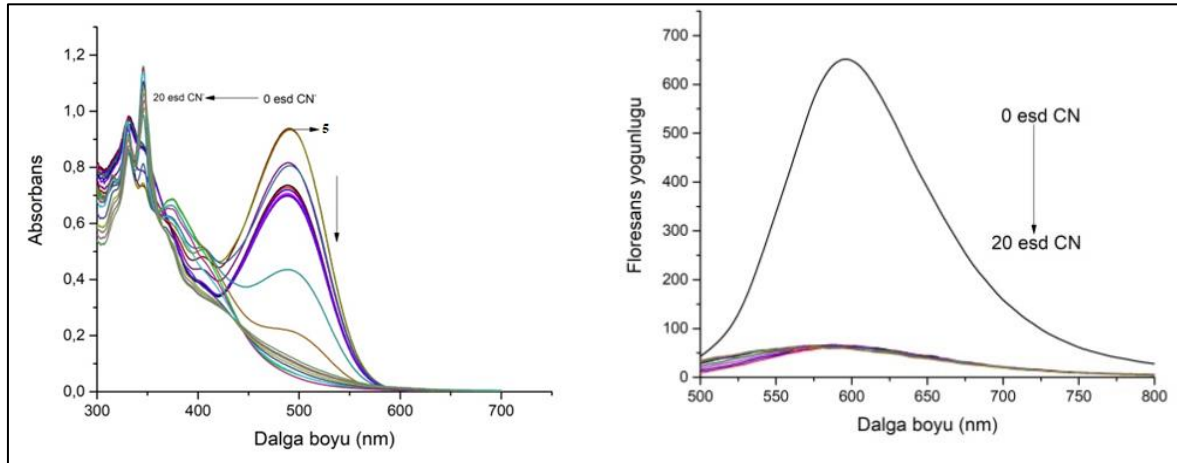
Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin anyonlara karşı duyarlı olabileceği düşünülmüş ve anyon duyarlılık çalışması yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin DMSO çözücü içerisinde farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon ve emisyon spektrumları elde edilmiştir. Bu amaçla anyonların tetrabutilamonyum (TBA) tuzlarının DMSO içerisinde 1x10⁻² M'lık stok çözeltileri kullanılmıştır. 11 farklı anyon ile çalışılmıştır. (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, AcO⁻, ClO₄⁻, CN⁻, H₂PO₄⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻ ve OH⁻)



Şekil 6.5. 5 (80 μ M) Bileşiğinin DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol anyonlar ile absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



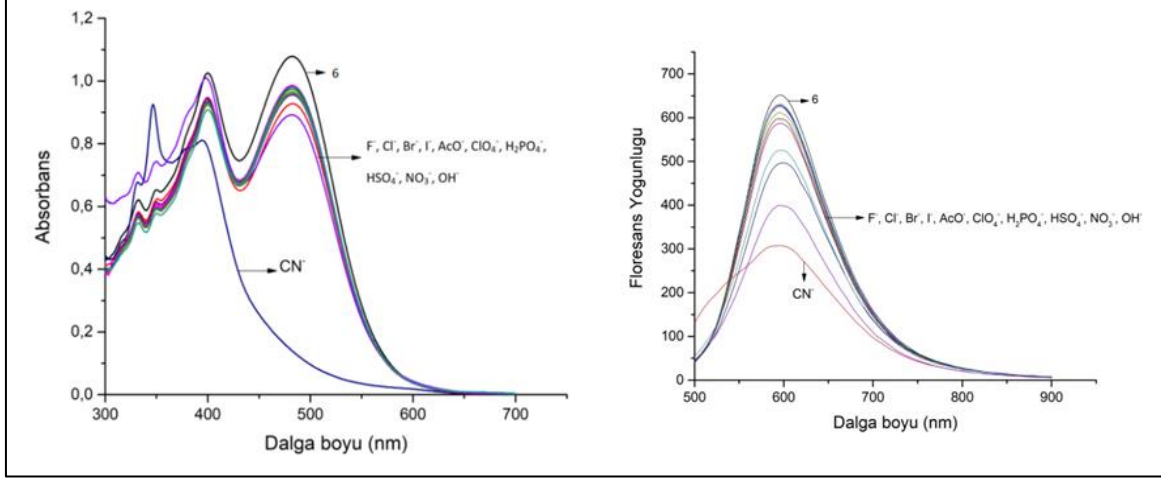
Resim 6.5. 5 (40 μ M) bileşiğinin anyonlar ile etkileşim sonrası gün ışığında (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları



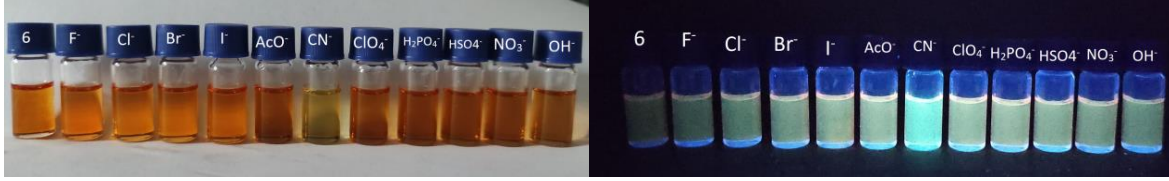
Şekil 6.6. 5 Bileşiğinin DMSO (80 μ M) içerisinde artan eşdeğer mol TBACN ile titrasyonuna ait absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

5 Bileşiği DMSO içerisinde TBA tuzları ile 20 eşdeğer mol etkileşimi Şekil 6.5'te ve sadece TBACN ile titrasyonu Şekil 6.6'da görülmektedir. Bileşiğin 487 nm bandının sadece siyanür anyonu ile etkileşimi sonucu kaybolduğu gözlenmiştir. Emisyon spektrumunda ise 600 nm sadece siyanür etkileşimi sonucunda bandın sönümlendiği görülmüştür. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 20 eşdeğer mol anyon eklenmesi

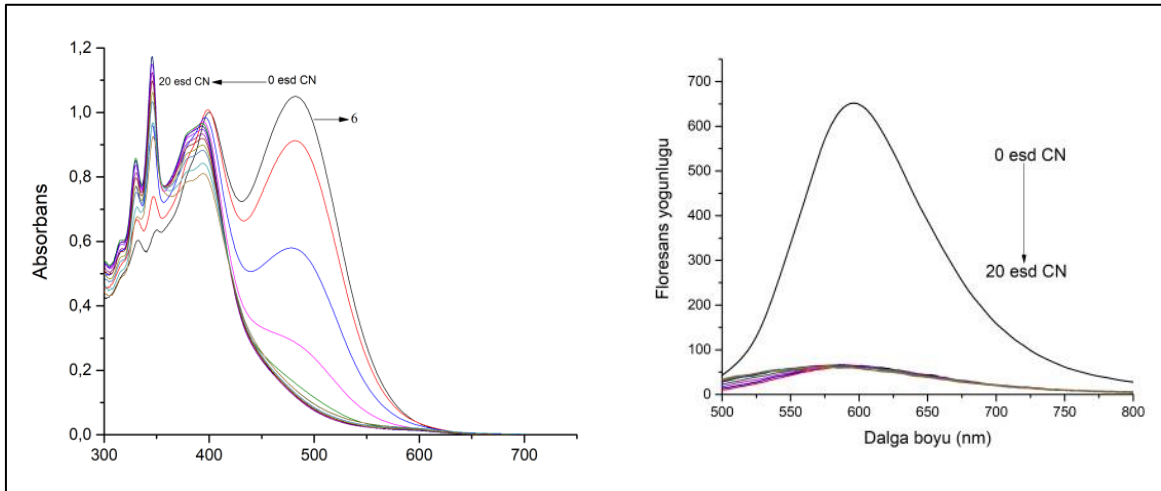
durumunda Resim 6.5'te görüldüğü gibi gün ışığında turuncudan koyu sarıya ve UV lambası altında ise pembe emisyonun açık maviye değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 6.7. 6 (80 µM) Bileşiği DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

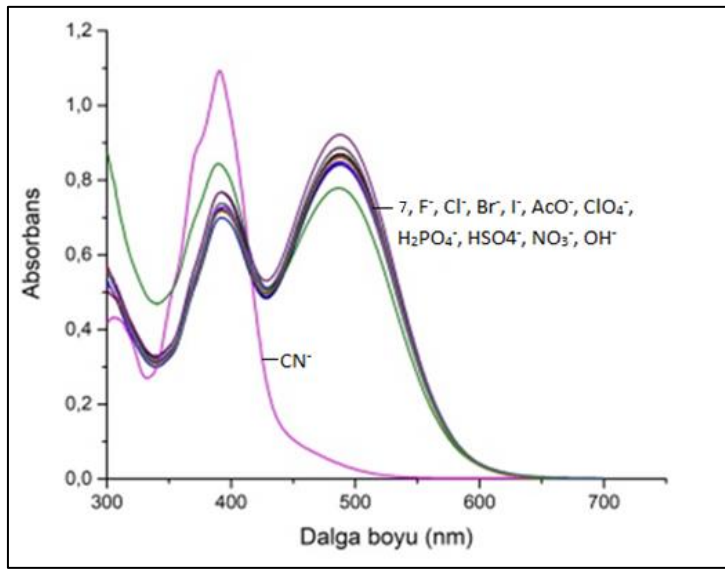


Resim 6.6 6 (80µM) Bileşiğinin anyonlar ile etkileşim sonrası gün ışığında (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları

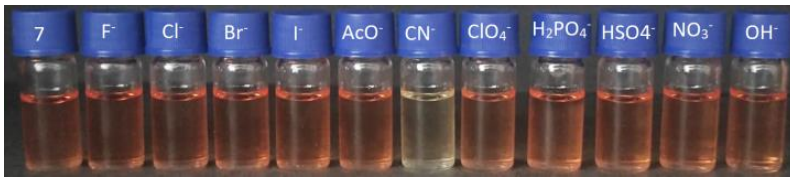


Şekil 6.8. 6 (80µM) bileşiğinin DMSO içerisinde artan eşdeğer mol TBACN ile titrasyonuna ait absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

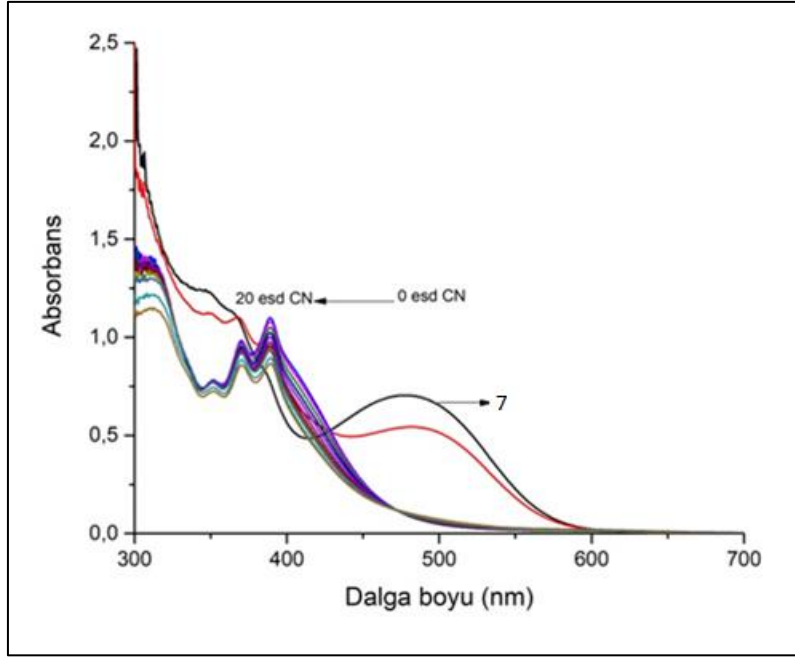
6 Bileşiği DMSO içerisinde TBA tuzları ile 20 eşdeğer mol etkileşimi Şekil 6.6'da ve sadece TBACN ile titrasyonu Şekil 6.8'da görülmektedir. Bileşiğin 482 nm bandının sadece siyanür anyonu ile etkileşimi sonucu kaybolduğu gözlenmiştir. Emisyon spektrumunda ise 600 nm sadece siyanür etkileşimi sonucunda bandın sönümlendiği grlmştr. Bileşiklerin kolorimetrik ve florimetrik değişimleri 20 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 6.7'da grldğu gibi gün ışığında bileşiğin turuncu renginin CN^- anyonu eklenmesi sonrası sarı renge açıldığı ve UV lambası altında ise sarı emisyonun açık maviye değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 6.9. 7 (100 μM) bileşiği DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorbsiyon spektrumu

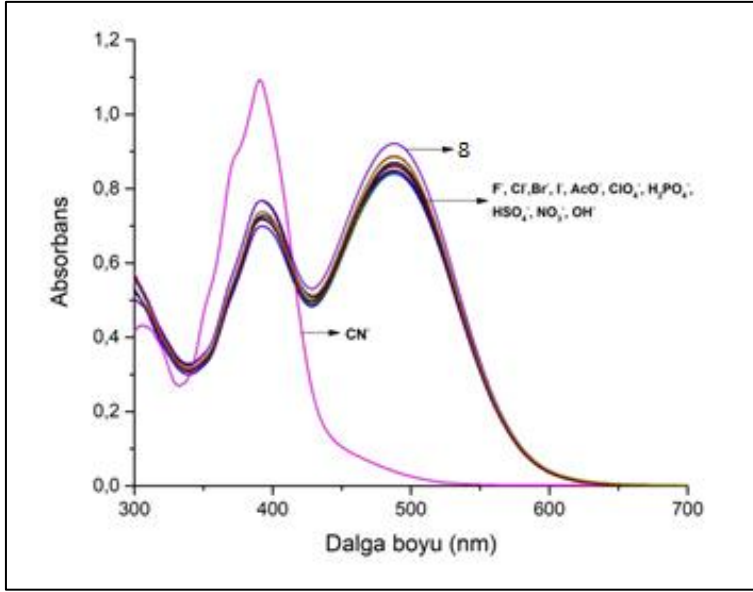


Resim 6.7. 7 (50 μM) Bileşiğinin anyonlar ile etkileşim sonrası gün ışığı altındaki fotoğrafı

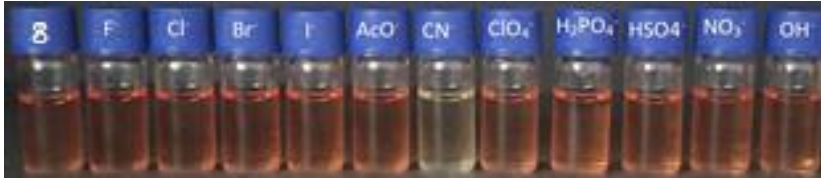


Şekil 6.10. 7 ($80\mu\text{M}$) bileşiğinin DMSO içerisinde artan eşdeğer mol TBACN ile titrasyonuna ait absorpsiyon spektrumu

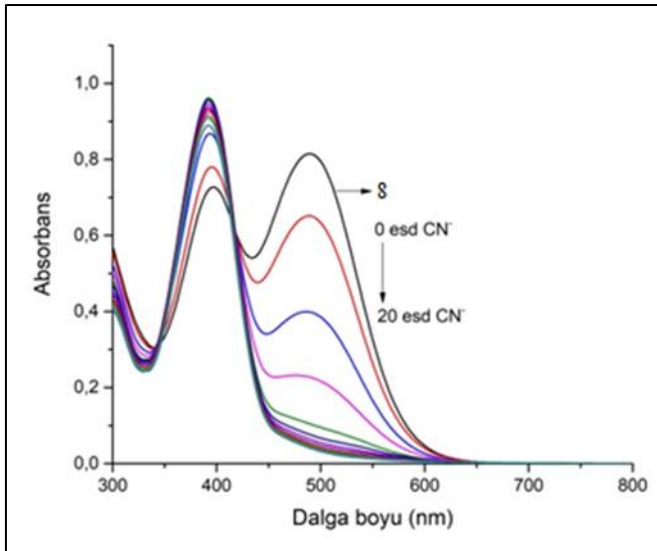
7 Bileşiği DMSO içerisinde TBA tuzları ile 20 eşdeğer mol etkileşimi Şekil 6.9'te ve sadece TBACN ile titrasyonu Şekil 6.10'da görülmektedir. Bileşiğin 480 nm bandının sadece siyanür anyonu ile etkileşimi sonucu kaybolduğu ve 390 nm'de yeni bir band oluştuğu gözlenmiştir. Bileşiklerin kolorimetrik değişimleri 20 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 6.7'de görüldüğü gibi gün ışığında bileşiğin turuncu renginin açıldığı görülmektedir.



Şekil 6.11. 8 (80 μM) bileşiği DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol anyon eklendikten sonra absorpsiyon spektrumu



Resim 6.8. 8 (40μM) Bileşiğinin anyonlar ile etkileşim sonrası gün ışığı altındaki fotoğrafı



Şekil 6.12. 8 (80μM) bileşiğinin DMSO içerisinde artan eşdeğer mol TBACN ile titrasyonuna ait absorpsiyon spektrumu

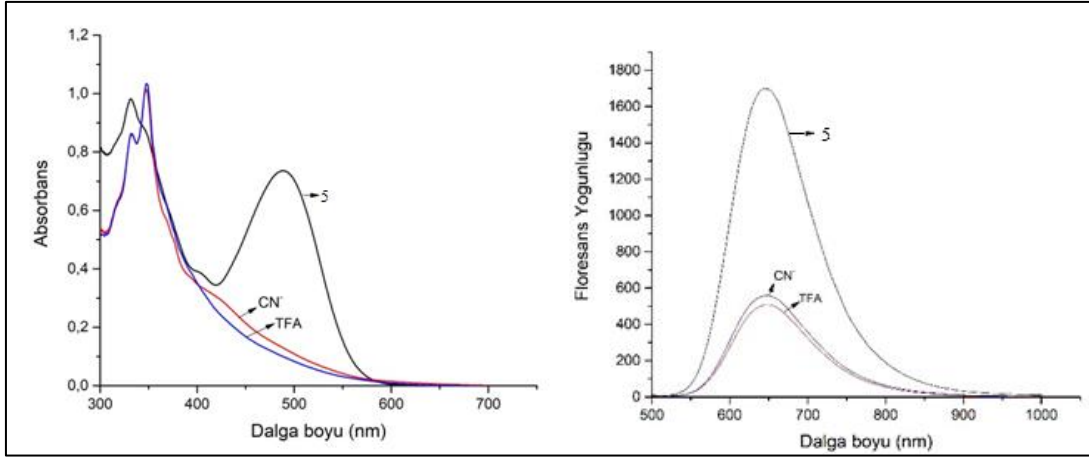
8 Bileşiği DMSO içerisinde TBA tuzları ile 20 eşdeğer mol etkileşimi Şekil 6.11’de ve sadece TBACN ile titrasyonu Şekil 6.12’da görülmektedir. Bileşiğin 488 nm bandının sadece siyanür anyonu ile etkileşimi sonucu sönümlenirken ve 390 nm’de yeni bir band olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerin kolorimetrik değişimleri 20 eşdeğer mol anyon eklenmesi durumunda Resim 6.8’da görüldüğü gibi gün ışığında bileşiğin turuncu renginin açıldığı görülmektedir.

6.3. Bileşiklerin CN⁻ Anyonuna Karşı Etkileşimi ve Trifloroasetik Asit (TFA) ile Geri Dönüşümünün UV-GB ve Floresan Spektroskopisi Yöntemleriyle İncelenmesi

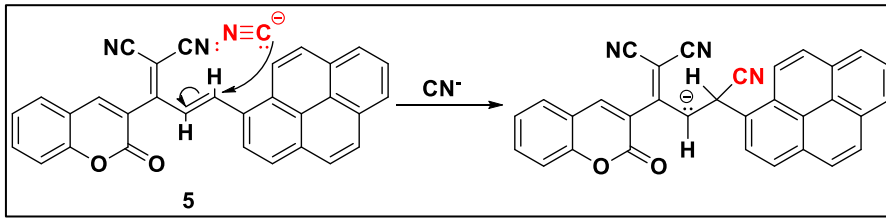
Bileşiklerin anyon etkileşim mekanizmasını incelemek için 5 kodlu bileşik ile tersinirlik çalışması yapıldı. Bunun için DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol CN⁻ eklenmiş olan zltisine 20 eşdeğer mol trifloroasetik asit (TFA) eklendi.

5 kodlu sensöre 20 eşdeğer mol TBACN ile ilavesi sonrasında absorpsiyon spektrumunda 490 nm’deki bandın kaybolduğu grlmştir. (Şekil 6.13). Emisyon spektrumunda ise 655 nm’deki bandın şiddeti belirgin bir şekilde azalmıştır. Bu zlti karışımına 20 eşdeğer mol TFA ilavesi sonucunda absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında sadece band şiddetlerinde veya maksimum dalga boylarında bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Şekil 6.13’teki absorpsiyon ve emisyon grafiklerinden görülebileceği gibi TBACN eklenmesinden sonra eklenen TFA zltisinin spektral bir değişikliğe sebep olmaması mekanizmanın siyanür katılması yönünde olduğu desteklemektedir. Siyanür iyi bir nklofildir ve ikili bağa katılma tepkimeleri verebilmektedir. Şekil 6.14’te olası katılma tepkimesi gösterilmiştir.



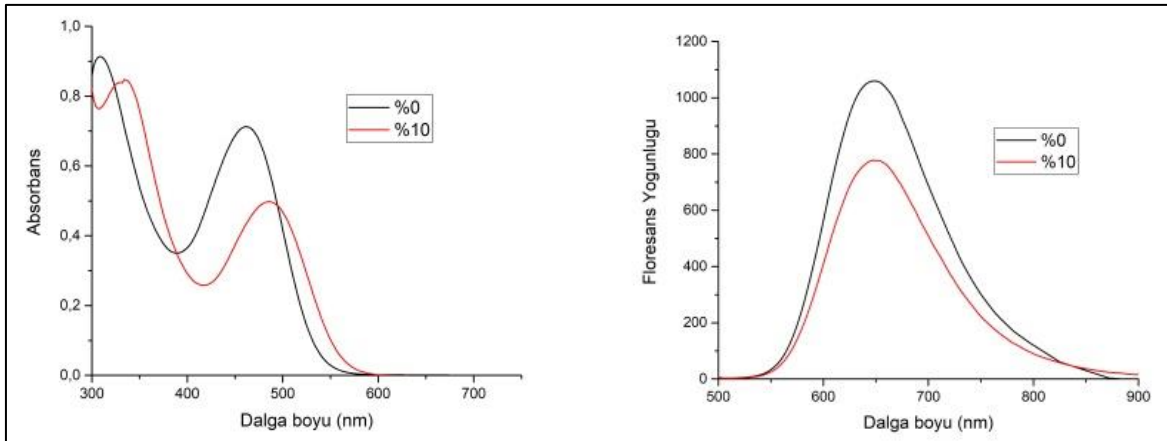
Şekil 6.13. 5 ($80\mu\text{M}$) Bileşiğinin DMSO içerisinde 20 eşdeğer mol TBACN eklendikten sonra üzerine 100 eşdeğer mol TFA eklendiğinde absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



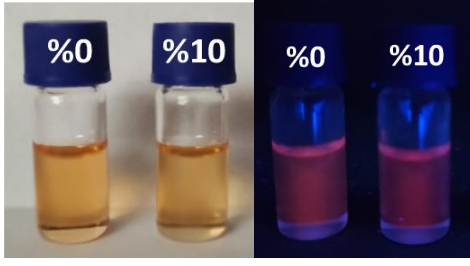
Şekil 6.14. Olası etkileşim mekanizması

6.4. Bileşiklerin Farklı DMSO:Su Oranlarında Çözünürlük Çalışması

Bileşiklerin uygulama çalışmalarında kullanılma potansiyellerinin araştırılması amacıyla sulu ortam davranışları incelenmiştir.

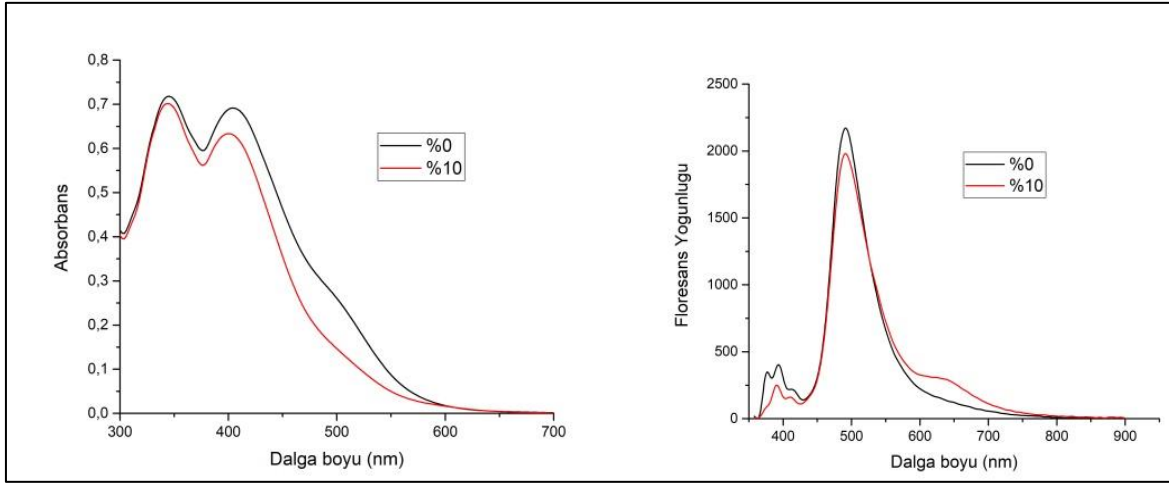


Şekil 6.15. 5 ($80\mu\text{M}$) Bileşiğinin DMSO:SU karışımı (9:1; v/v) içerisindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

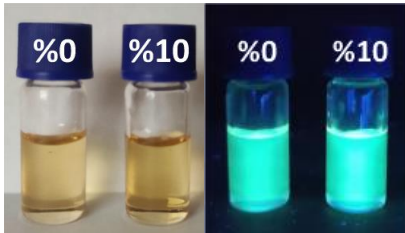


Resim 6.9. 5 (80 μ M) Bileşiği DMSO:Su (9:1; v/v) içerisindeki gün ışığı (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları

5 Bileşiğinin farklı oranlarda DMSO:Su içerisinde etkileşimi Şekil 6.15'te görülmektedir. Bileşiğin 8:2 (%20 suda) DMSO:Su oranında çöktüğü gözlenmiş bu yüzden en iyi çalışma oranı DMSO:Su, 9:1 (%10 suda) olarak alınmıştır. Absorbans maksimum değerinde 50 nm kadar batokromik kayma gözlenmiş, emisyon spektrumunda ise floresansın şiddetinde zayıf bir azalma gözlenmiştir. Resim 6.9'a bakıldığında bileşiğin absorpsiyon ve emisyon renginin etkilenmeği görülmüştür.

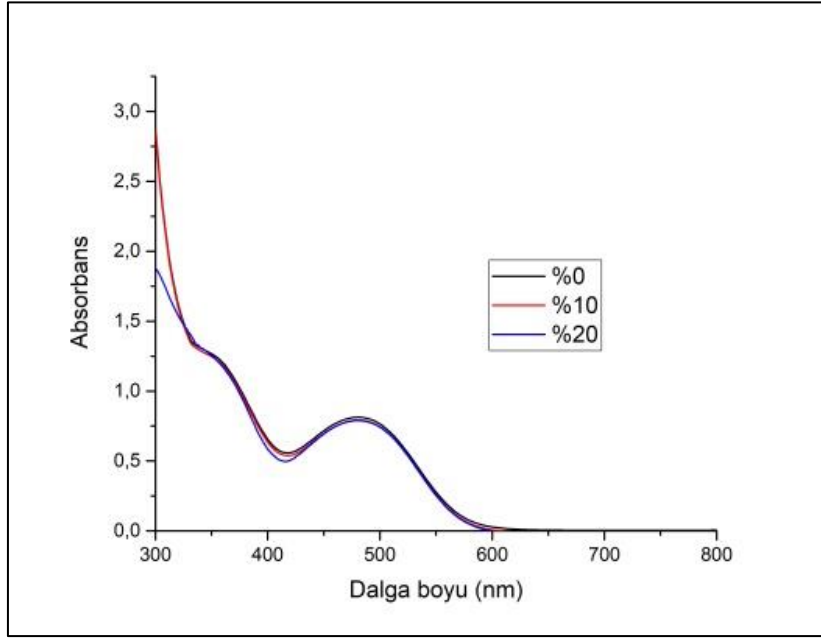


Şekil 6.16. 6 (80 μ M) Bileşiğinin DMSO:SU karışımı (9:1; v/v) içerisindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

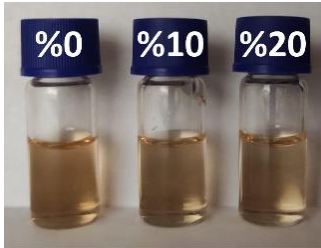


Resim 6.10. 6 (80 μ M) Bileşiği DMSO:Su (9:1; v/v) içerisindeki gün ışığı (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları

6 Bileşiminin farklı oranlarda DMSO:Su içerisinde etkileşimi Şekil 6.16'da görülmektedir. 5 bileşiğine benzer Bileşimin 8:2 (%20 suda) DMSO:Su oranında çöktüğü gözlenmiş bu yüzden en iyi çalışma oranı DMSO:Su, 9:1 (%10 suda) olarak alınmıştır. Bileşimin 9:1 DMSO:Su oranında maksimum absorbans değerinde azalma olduğu gözlenmiş, emisyon spektrumunda ise floresansın şiddetinde çok zayıf bir azalma gözlenmiştir. Resim 6.10'a bakıldığında bileşimin absorpsiyon ve emisyon renginin etkilenmeği görülmüştür.

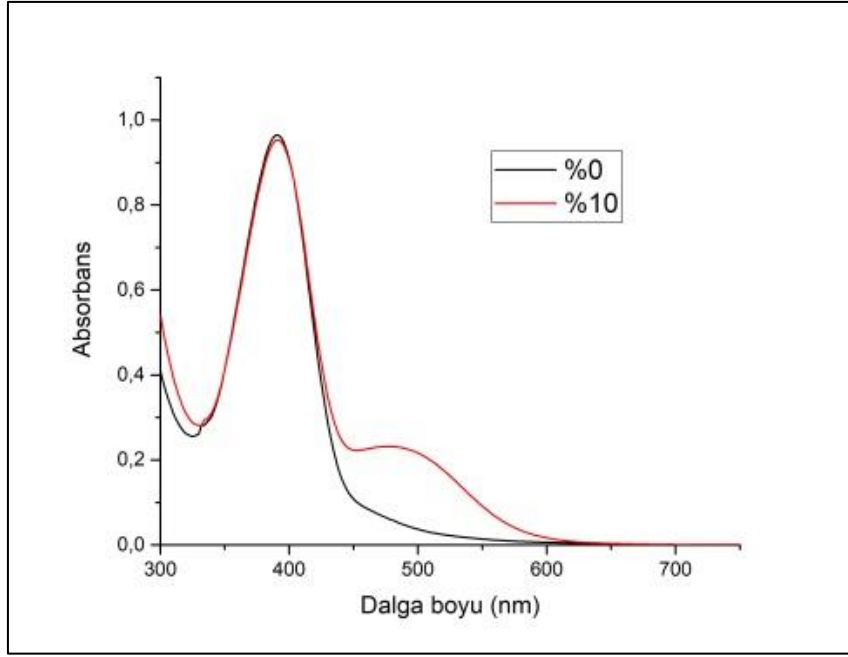


Şekil 6.17. 7 (80µM) Bileşiminin DMSO:SU karışımı (8:2; v/v) içerisindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumu



Resim 6.11. 7 (80 µM) Bileşiği DMSO:Su (8:2; v/v) içerisindeki gün ışığı altındaki fotoğrafı

7 Bileşiminin farklı oranlarda DMSO:Su içerisinde etkileşimi Şekil 6.17'de görülmektedir. Bileşimin 7:3 (%30 suda) DMSO:Su oranında çöktüğü gözlenmiş bu yüzden en iyi çalışma oranı DMSO:Su, 8:2 (%20 suda) olarak alınmıştır. Resim 6.11'e bakıldığında bileşimin renginin değişmediği görülmektedir.



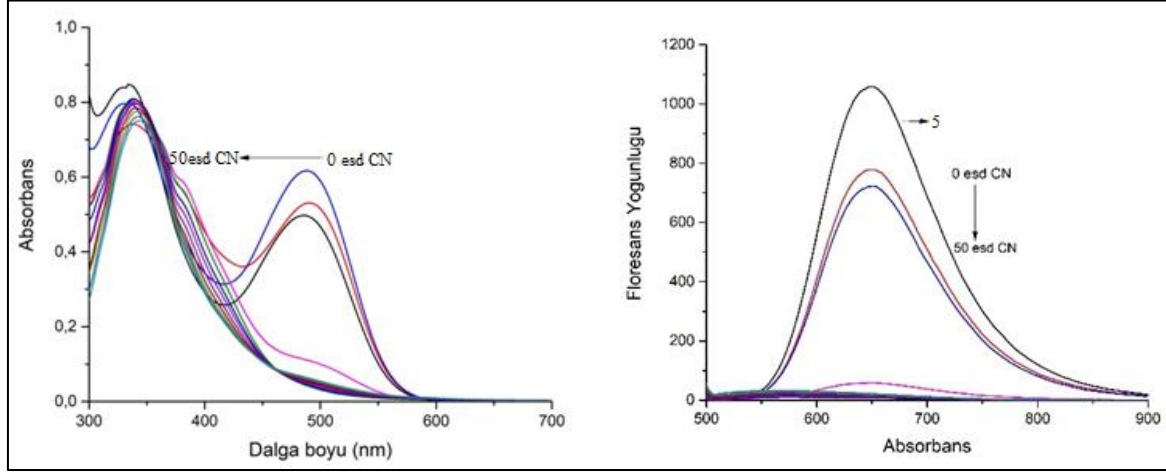
Şekil 6.18. 8 (80 μ M) Bileşiğinin DMSO:SU karışımı (9:1; v/v) içerisindeki absorpsiyon spektrumu



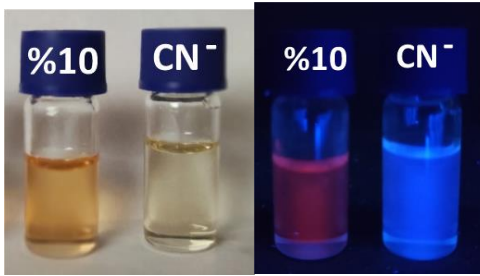
Resim 6.12. 8 (80 μ M) Bileşiği DMSO:Su (9:1; v/v) içerisindeki gün ışığı altındaki fotoğrafı

8 Bileşiğinin farklı oranlarda DMSO:Su içerisinde etkileşimi Şekil 6.18'de görülmektedir. Bileşiğin 8:2 (%20 suda) DMSO:Su oranında çöktüğü gözlenmiş bu yüzden en iyi çalışma oranı DMSO:Su, 9:1 (%10 suda) olarak alınmıştır. Şekil 6.17'de görüldüğü üzere bileşiğin 490 nm'deki bandının kaybolduğu gözlenmiştir. Resim 6.12'e bakıldığında bileşiğin renginde herhangi bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

6.5. Bileşiklerin DMSO:Su Çözücü Karışımındaki Spektrofotometrik ve Florimetrik Titrasyon Çalışması

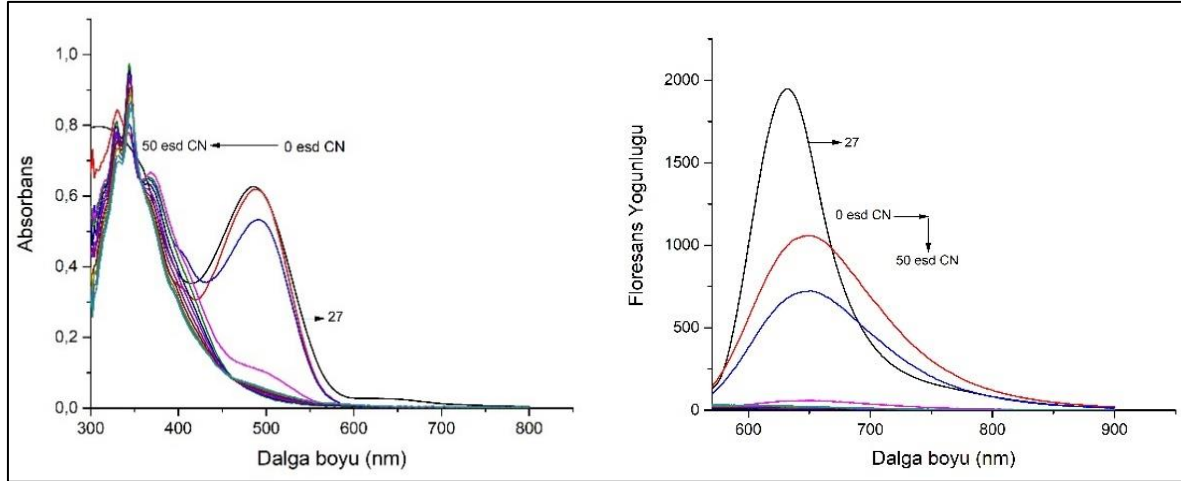


Şekil 6.19. 5 (80 μ M) Bileşiğinin DMSO:Su karışımı (9:1; v/v) içerisinde 50 eşdeğer mol TBACN eklendikten sonra absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

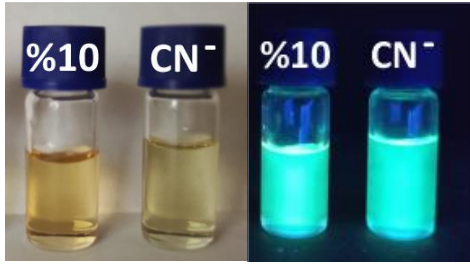


Resim 6.13. 5 (80 μ M) Bileşiği DMSO:Su (9:1; v/v) içerisindeki gün ışığı (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları

Bileşik 5'in DMSO:Su (9:1; v/v) içerisinde siyanür anyonu ile etkileşimine Şekil 6.19'da verilmiştir. Absorpsiyon spektrumunda siyanür ile etkileşimi sonucunda 490 nm'deki bandın kaybolduğu ve emisyon şiddetinin ise sönümlendiği görülmektedir. Siyanür etkileşimi sonrasında bileşiğin turuncu rengi kaybolmuş emisyon rengi pembeden maviye değişmiştir (Resim 6.13).

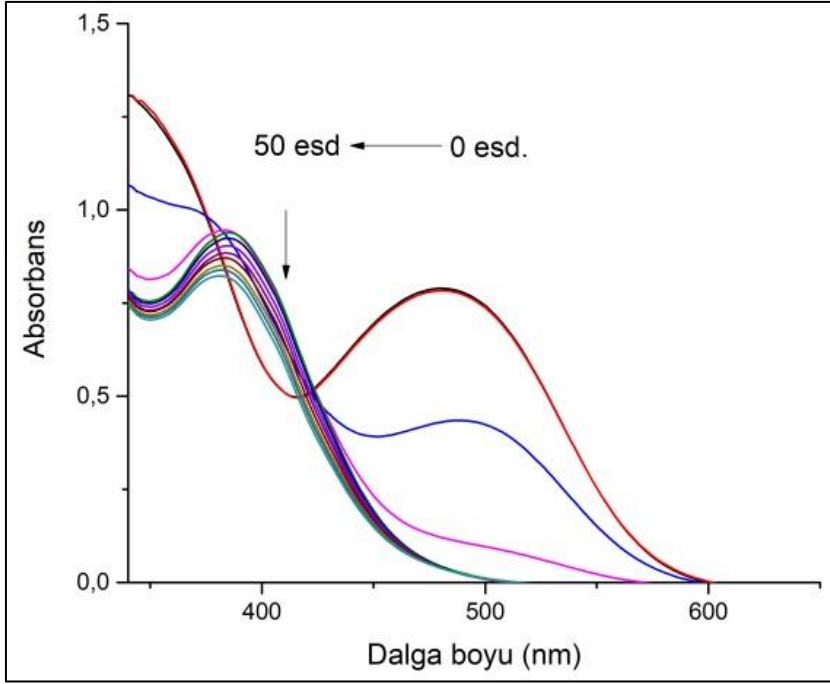


Şekil 6.20. 27 (80 μ M) Bileşiğinin DMSO:Su karışımı (9:1; v/v) içerisinde 50 eşdeğer mol TBACN eklendikten sonra absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

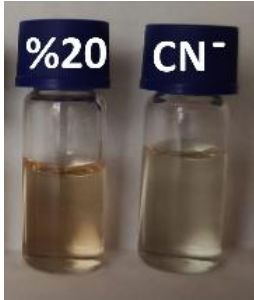


Resim 6.14. 6 (80 μ M) Bileşiği DMSO:Su (9:1; v/v) içerisindeki gün ışığı (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları

Bileşik 6'nın DMSO:Su (9:1; v/v) içerisinde siyanür anyonu ile etkileşimine Şekil 6.20'de verilmiştir. Absorpsiyon spektrumunda siyanür ile etkileşimi sonucunda 500 nm'deki bandın kaybolduğu ve emisyon şiddetinin ise sönümlendiği görülmektedir. Siyanür etkileşimi sonrasında bileşiğin açık turuncu renginin açıldığı emisyon renginde belirgin bir değişiklik olmamıştır (Resim 6.14).

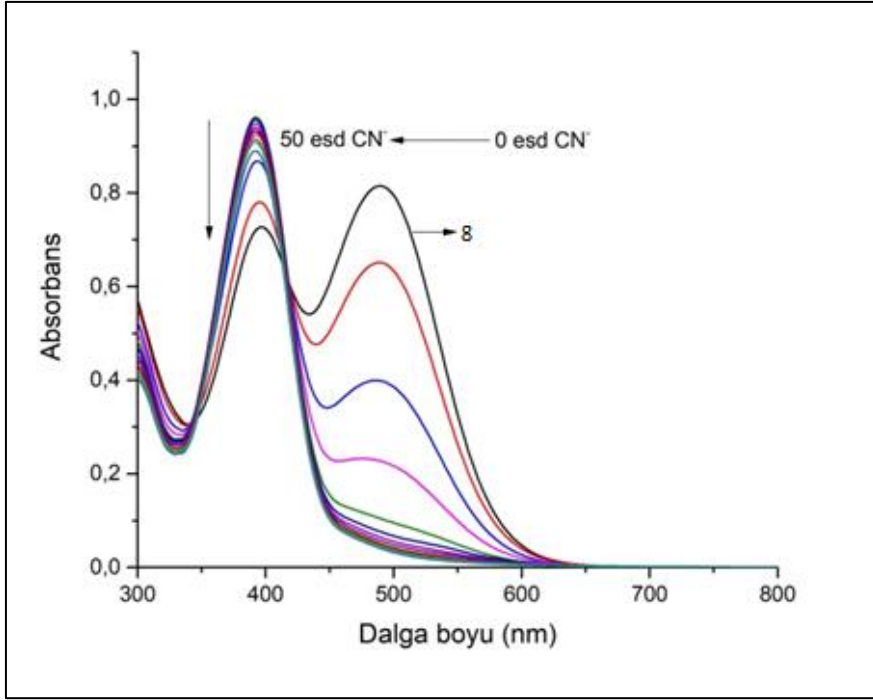


Şekil 6.21. 7 Bileşiğinin DMSO:Su (8:2; v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorpsiyon spektrumu

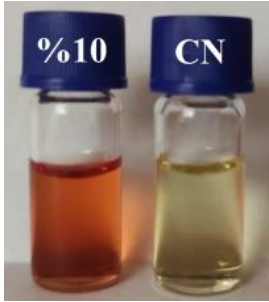


Resim 6.15. 7 (80 μ M) Bileşiği DMSO:Su (8:2; v/v) içerisindeki gün ışığı (sol) ve UV lambası (sağ) altındaki fotoğrafları

Bileşik 7'nin DMSO:Su (8:2; v/v) içerisinde siyanür anyonu ile etkileşimine Şekil 6.21'de verilmiştir. Absorpsiyon spektrumunda siyanür ile etkileşimi sonucunda 490 nm'deki bandın kaybolduğu ve 390 nm'de yeni bir bandın oluştuğu görülmektedir. Siyanür etkileşimi sonrasında bileşik renkte açılma gözlenmiştir (Resim 6.15).



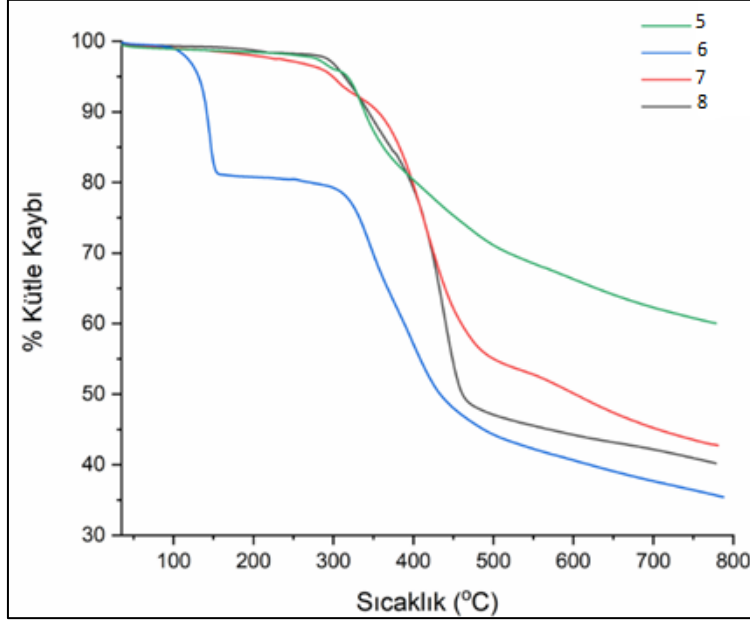
Şekil 6.22. 8 Bileşiğinin DMSO:Su (9:1; v/v) içerisinde TBACN ile titrasyonu sonucu absorpsiyon spektrumu



Resim 6.16. 8 (80 μ M) Bileşiği DMSO:Su (9:1; v/v) içerisindeki gün ışığı altındaki fotoğrafı

Bileşik 8'in DMSO:Su (9:1 v/v) içerisinde siyanür anyonu ile etkileşimine Şekil 6.22'de verilmiştir. Absorpsiyon spektrumunda siyanür ile etkileşimi sonucunda 500 nm'deki bandın kaybolduğu görülmektedir. Siyanür etkileşimi sonrasında bileşiğin koyu turuncu rengi açık sarıya değişmiştir (Resim 6.16).

7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZLERİ



Şekil 7.1. Bileşiklerin TGA grafikleri

Bileşiklerin termal kararlılıklarının belirlenmesi için termogravimetrik analizleri (TGA) yapılmıştır. TGA yöntemi ile malzemede sıcaklık artışı sonrasında meydana gelen termal ve gravimetrik değişimler belirlenebilmektedir. Özellikle optik sistemlerde kullanılma potansiyeli olan boyarmaddelerin kullanılacakları sistemlere göre belirli sıcaklıklara kadar kararlı olmaları gerekmektedir. Sentezlenen hedef bileşiklerin termal kararlılıklarının belirlenebilmesi için termogravimetrik analizleri (TGA) yapıldı.

Azot atmosferinde gerçekleştirilen TGA sonuçlarına göre yüzde kütle kaybına karşı sıcaklık grafiği Şekil 7.1'de, TGA sonuçların elde edilen bilgilere göre bileşiklerin bozunma sıcaklıkları (T_d) çizelge 7.1'de verilmektedir. Bileşiklerinin TGA eğrilerine bakıldığında 6 kodlu bileşik hariç bileşiklerin 310-330°C aralığında olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.1. TGA sonuçlarına göre belirlenen bileşiklerin bozunma sıcaklıkları

Bileşik	T_d (°C)
5	310
6	135-324
7	330
8	318

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında kumarin temelli piren ve antrasen içeren donör- π -akseptör (D- π -A) yapısına sahip hibrit bileşiklerin (5-8) sentezleri iyi verimler ile gerçekleştirilmiştir. Özgün olan bileşiklerin yapılarını aydınlatmak için FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, ve HRMS yöntemleri kullanılmıştır. Bileşiklerin ısıl kararlılıkları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ölçümleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri ve anyonlarla duyarlılıkları incelenmiştir.

Bileşikler UV-GB'de farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde 498 ile 382 nm arasında maksimum absorpsiyon dalga boylarına sahiptirler. Sadece piren içeren yapılar olan 5 ve 6 bileşikleri floresans özelliği göstermesinden dolayı antrasen içeren 7 ve 8 bileşiklerinin emisyon çalışmaları yapılamamıştır. 5 ve 6 bileşikleri sırasıyla 531 ve 522 nm'de emisyon yapmaktadır.

Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri farklı polaritedeki çözücüler içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınarak incelendi ve polariteye bağlı bir kolerasyon genel olarak belirlenemedi.

Bileşiklerin anyon duyarlılıklarının incelenmesi amacıyla DMSO içerisinde çeşitli anyonların (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , CN^- , ClO_4^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- ve NO_3^-) 20 eşdeğer mol TBA tuzları bileşiklere ile etkileştirilmiş ve bileşiklerin sadece siyanür anyonu ile spektral değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Siyanür ile titrasonu yapılan çalışmalarda bileşiklerin π - π^* geçişine ait olan 490-500nm'deki absorpsiyon bandlarının kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da siyanürün katılması sonucunda bileşiğin konjugasyonun kesildiğini göstermektedir. Bu sonucu emisyon spektrumu alınan 5 ve 6 bileşiklerinin emisyon şiddetlerinin sönümlenmeside desteklemektedir. Bileşiklerin etkileşimler sonucu alınan gün ışığı fotoğraflarında da genelde koyu rengin açılması sonucu desteklemektedir. Siyanürün katılma tepkimesine başka bir destekte TBACN ile etkileştirilen 5 bileşiğine TFA eklenmesi sonrasında spektral bir değişiklik gözlenmemesidir.

Bileşiklerin sulu ortamda davranışları incelenmiş yüksek sulu ortamlarda çözünmenin zayıf olduğu görülmüştür. Bu sebeple siyanürün belirlenmesinde 9:1-8:2 (v/v) DMSO:Su

oranının uygun olduğu belirlenmiştir. Sulu ortamda, bileşiklerin sadece siyanür anyonuna DMSO ortamındaki spektral sonuçlar ile benzer olduğu görölmüştür.

Isısal kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla alınan TGA eğrileri, bileşiklerin genel olarak 300 °C'nin üzerine kadar kararlı olduklarını göstermiştir. Bu sentezlenen bileşiklerin optoelektronik cihazlarda kullanılabilme potansiyelleri olduğunu düşündürmektedir.

KAYNAKLAR

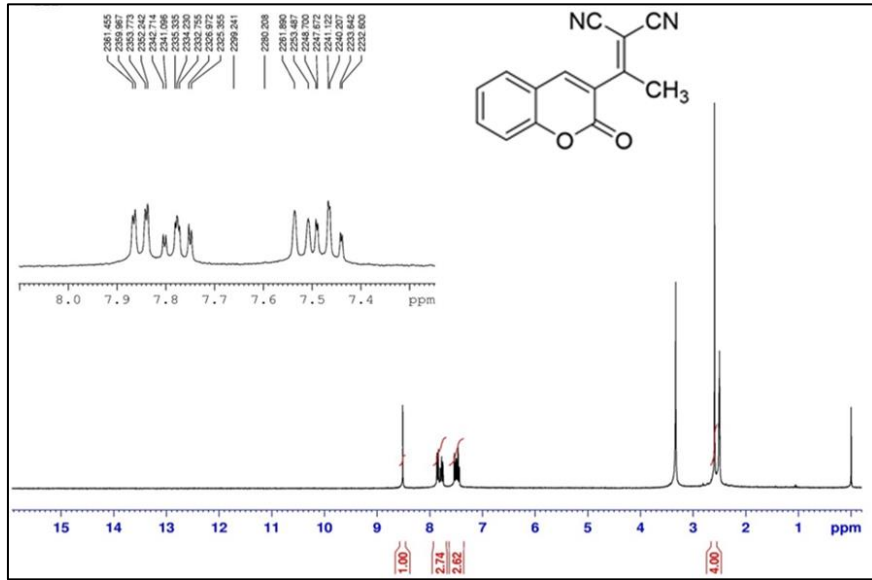
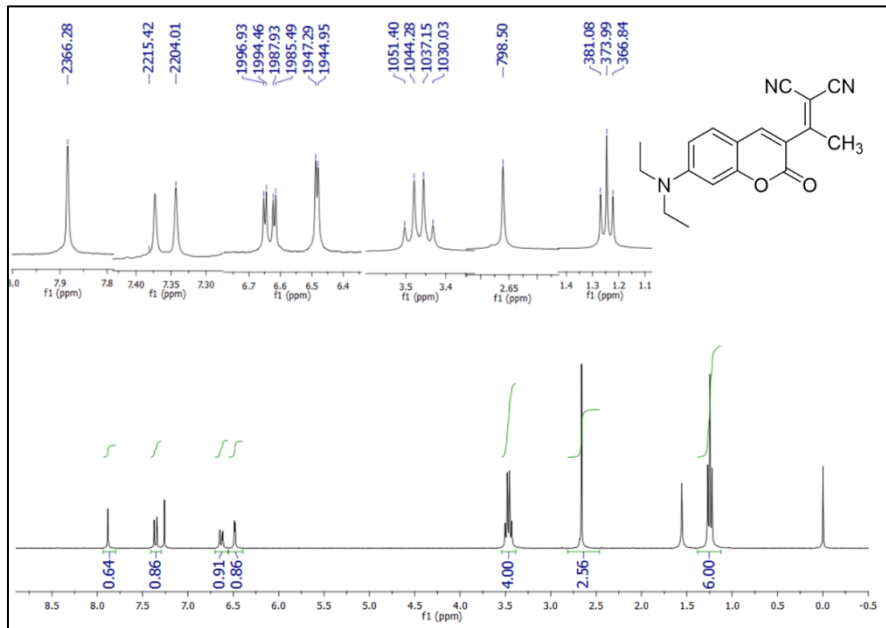
1. Kennedy, R. and Thornes, D.R. (Eds.). (1997). *Coumarins: biology, applications and mode of action*. London: Wiley, 85-92.
2. Sethna, S. M. and Shah, N. M. (1945). The chemistry of coumarins. *Chemical Reviews*, 36(1), 1-62.
3. Fu, Q., Cheng, L., Zhang, Y. and Shi, W. (2008). Preparation and reversible photo-crosslinking/photo-cleavage behavior of 4-methylcoumarin functionalized hyperbranched polyester. *Polymer*, 49(23), 4981-4988.
4. Turki, H., Abid, S., Fery-Forgues, S. and El Gharbi, R. (2007). Optical properties of new fluorescent iminocoumarins: Part 1. *Dyes and Pigments*, 73(3), 311-316.
5. Mazimba, O. (2017). Umbelliferone: Sources, chemistry and bioactivities review. *Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University*, 55(2), 223-232.
6. Ravindra, H. J., John Kiran, A., Chandrasekharan, K., Shashikala, H. D. and Dharmaprasanth, S. M. (2007). Third order nonlinear optical properties and optical limiting in donor/acceptor substituted 4'-methoxy chalcone derivatives. *Applied Physics B*, 88, 105-110.
7. Selivanova, D. G., Shklyayeva, E. V., Shavrina, T. V. and Abashev, G. G. (2014). New thiophene-and phenothiazine-containing chalcones: Synthesis, and electrochemical properties. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 50, 1213-1217.
8. Niu, C. G., Guan, A. L., Zeng, G. M., Liu, Y. G. and Li, Z. W. (2006). Fluorescence water sensor based on covalent immobilization of chalcone derivative. *Analytica Chimica Acta*, 577(2), 264-270.
9. Ghouili, A., Dusek, M., Petricek, V., Ayed, T. B. and Hassen, R. B. (2014). Synthesis, crystal structure and spectral characteristics of highly fluorescent chalcone-based coumarin in solution and in polymer matrix. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(2), 188-193.
10. Singh, A. K., Saxena, G., Prasad, R. and Kumar, A. (2012). Synthesis, characterization and calculated non-linear optical properties of two new chalcones. *Journal of Molecular Structure*, 1017, 26-31.
11. Marwani, H. M., Asiri, A. M. and Khan, S. A. (2013). Spectral, stoichiometric ratio, physicochemical, polarity and photostability studies of newly synthesized chalcone dye in organized media. *Journal of Luminescence*, 136, 296-302.
12. Yu, T., Yang, S., Zhao, Y., Zhang, H., Han, X., Fan, D. and Chen, L. (2010). Synthesis, crystal structures and fluorescence properties of 3-(2-pyridyl) coumarin derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 214(1), 92-99.

13. Geißler, D., Antonenko, Y. N., Schmidt, R., Keller, S., Krylova, O. O., Wiesner, B. and Hagen, V. (2005). (Coumarin-4-yl) methyl esters as highly efficient, ultrafast phototriggers for protons and their application to acidifying membrane surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(8), 1195-1198.
14. Xu, Z., Liu, X., Pan, J. and Spring, D. R. (2012). Coumarin-derived transformable fluorescent sensor for Zn²⁺. *Chemical Communications*, 48(39), 4764-4766.
15. Xu, L. H., Zhang, Y. Y., Wang, X. L. and Chou, J. Y. (2004). Synthesis of styrylcoumarins from coumarin diazonium salts and studies on their spectra characteristics. *Dyes and Pigments*, 62(3), 283-289.
16. Jiao, Y., Zhou, L., He, H., Yin, J. and Duan, C. (2017). A new fluorescent chemosensor for recognition of Hg²⁺ ions based on a coumarin derivative. *Talanta*, 162, 403-407.
17. Junaid, H. M., Batool, M., Harun, F. W., Akhter, M. S. and Shabbir, N. (2022). Naked eye chemosensing of anions by Schiff bases. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 52(3), 463-480.
18. Beer, P. D. and Gale, P. A. (2001). Anion recognition and sensing: the state of the art and future perspectives. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(3), 486-516.
19. Berhanu, A. L., Mohiuddin, I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V. and Kim, K. H. (2019). A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116, 74-91.
20. McDonagh, C., Burke, C. S. and MacCraith, B. D. (2008). Optical chemical sensors. *Chemical Reviews*, 108(2), 400-422.
21. Preininger, C., Klimant, I. and Wolfbeis, O. S. (1994). Optical fiber sensor for biological oxygen demand. *Analytical Chemistry*, 66(11), 1841-1846.
22. Wu, D., Sedgwick, A. C., Gunnlaugsson, T., Akkaya, E. U., Yoon, J. and James, T. D. (2017). Fluorescent chemosensors: the past, present and future. *Chemical Society Reviews*, 46(23), 7105-7123.
23. Quang, D. T. and Kim, J. S. (2010). Fluoro- and chromogenic chemodosimeters for heavy metal ion detection in solution and biospecimens. *Chemical Reviews*, 110(10), 6280-6301.
24. Mansha, A., Asad, S. A., Asim, S., Bibi, S., Rehman, S. U. and Shahzad, A. (2022). Review of recent advancements in fluorescent chemosensor for ion detection via coumarin derivatives. *Chemical Papers*, 76(6), 3303-3349.
25. Liu, X., Cole, J. M., Waddell, P. G., Lin, T. C., Radia, J. and Zeidler, A. (2012). Molecular origins of optoelectronic properties in coumarin dyes: toward designer solar cell and laser applications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(1), 727-737.

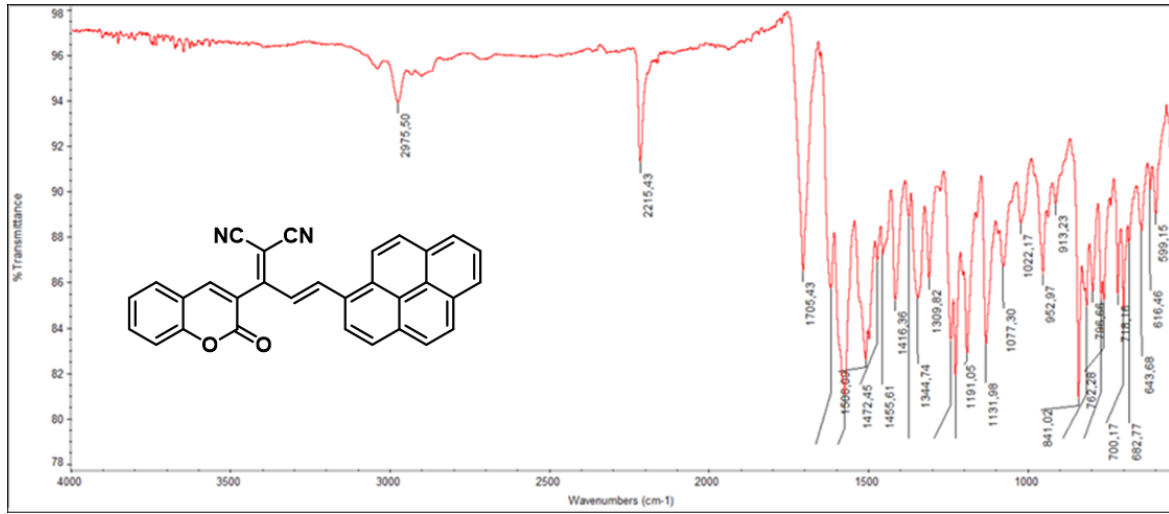
26. Che, S., Shou, Q., Fan, Y., Peng, X., Zhou, C., Fu, H. and She, Y. (2022). Fluorescent ionic liquid membranes based on coumarin for the real-time and visual detection of gaseous SO₂. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(8), 2784-2792.
27. Czarnik, A. W. (1993). *Supramolecular chemistry, fluorescence, and sensing*. Washington: ACS Symposium Series, 26-42.
28. Wolfbeis, O. S. (2000). Fiber-optic chemical sensors and biosensors. *Analytical Chemistry*, 72(12), 81-90.
29. Martinez-Manez, R. and Sancenon, F. (2003). Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chemical Reviews*, 103(11), 4419-4476.
30. Al-Saidi, H. M. and Khan, S. (2022). Recent advances in Thiourea based colorimetric and fluorescent chemosensors for detection of anions and neutral analytes: a review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 3(8), 1-17.
31. Padghan, S. D., Wang, L. C., Lin, W. C., Hu, J. W., Liu, W. C. and Chen, K. Y. (2021). Rational design of an ICT-based chemodosimeter with aggregation-induced emission for colorimetric and ratiometric fluorescent detection of cyanide in a wide pH range. *ACS Omega*, 6(8), 5287-5296.
32. Aksungur, T., Aydiner, B., Seferoğlu, N., Özkütük, M., Arslan, L., Reis, Y. and Seferoğlu, Z. (2017). Coumarin-indole conjugate donor-acceptor system: Synthesis, photophysical properties, anion sensing ability, theoretical and biological activity studies of two coumarin-indole based push-pull dyes. *Journal of Molecular Structure*, 1147, 364-379.
33. Cheng, X., Tang, R., Jia, H., Feng, J., Qin, J. and Li, Z. (2012). New fluorescent and colorimetric probe for cyanide: direct reactivity, high selectivity, and bioimaging application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(8), 4387-4392.
34. Chemchem, M., Yahaya, I., Aydiner, B., Seferoğlu, N., Doluca, O., Merabet, N. and Seferoğlu, Z. (2018). A novel and synthetically facile coumarin-thiophene-derived Schiff base for selective fluorescent detection of cyanide anions in aqueous solution: Synthesis, anion interactions, theoretical study and DNA-binding properties. *Tetrahedron*, 74(48), 6897-6906.
35. Malkondu, S., Erdemir, S. and Karakurt, S. (2020). Red and blue emitting fluorescent probe for cyanide and hypochlorite ions: Biological sensing and environmental analysis. *Dyes and Pigments*, 174, 108019.
36. Yahaya, I., Seferoğlu, N. and Seferoğlu, Z. (2019). Improved one-pot synthetic conditions for synthesis of functionalized fluorescent coumarin-thiophene hybrids: Syntheses, DFT studies, photophysical and thermal properties. *Tetrahedron*, 75(14), 2143-2154.

EKLER

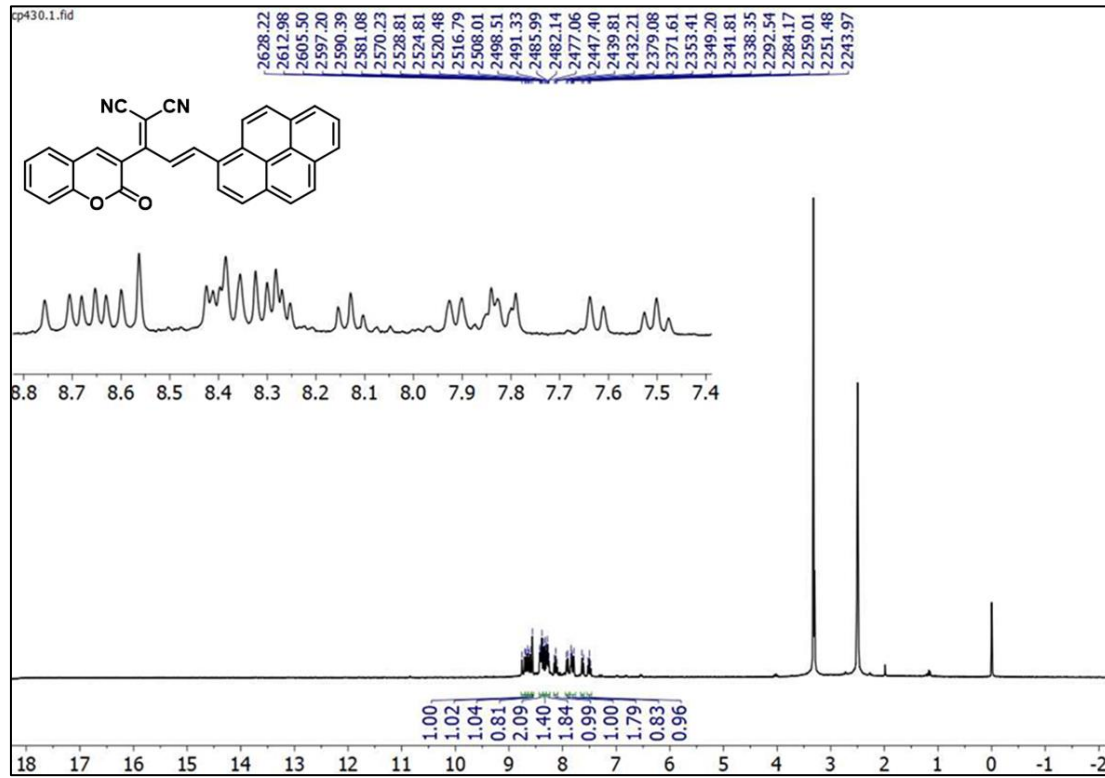
EK-1.(devam) Sentezlenen başlangıç bileşikleri

Şekil 1.3. 3 Kodlu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumuŞekil 1.4. 4 Kodlu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu

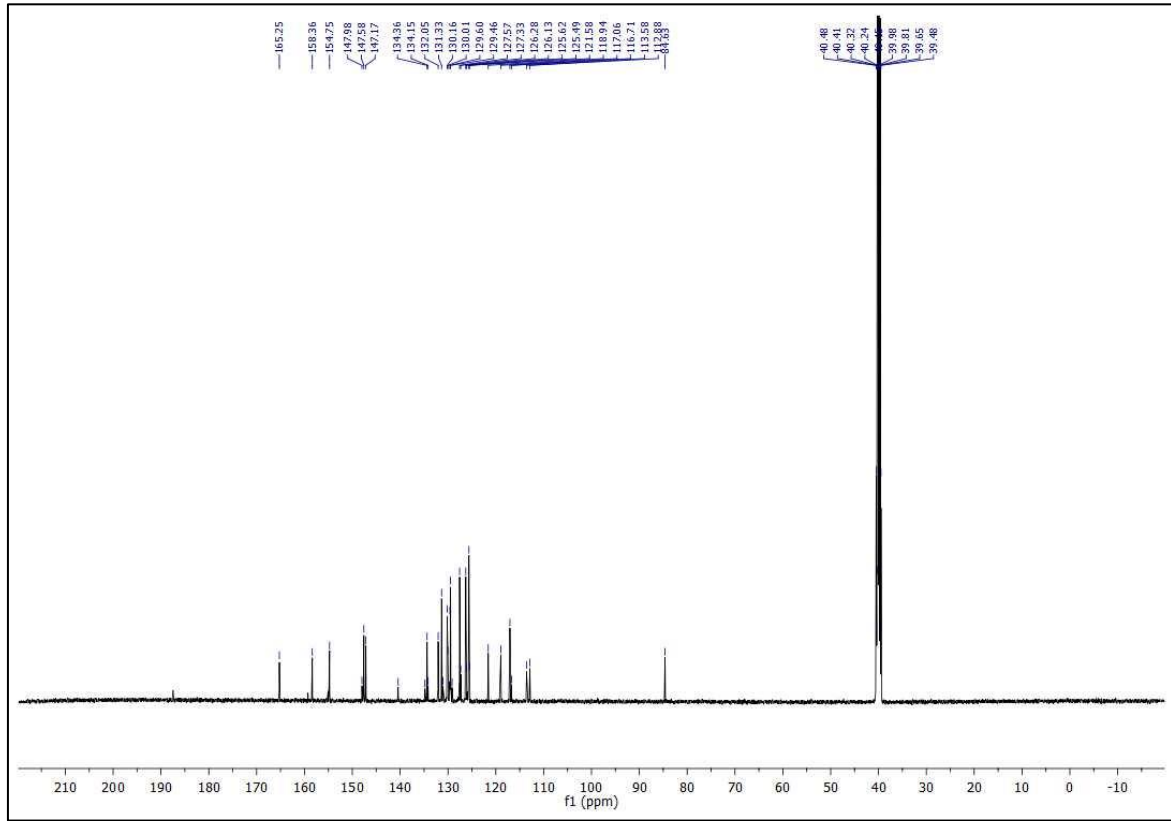
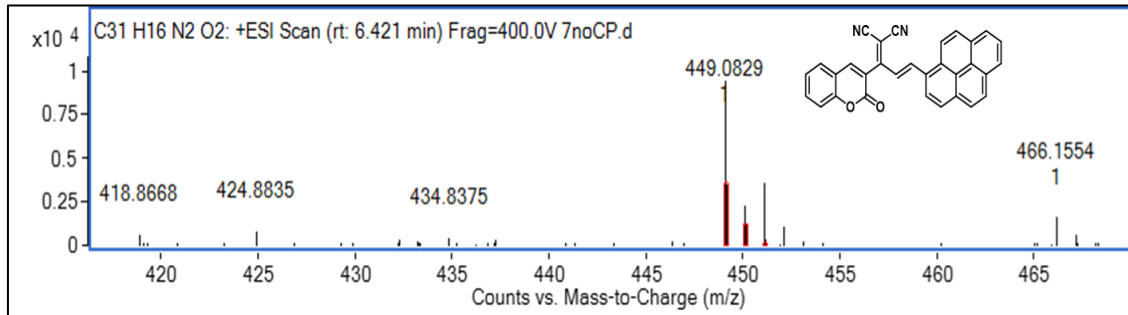
EK-2. 5 Bileşiği



Şekil 2.1. 5 Bileşiğine ait IR (ATR) spektrumu

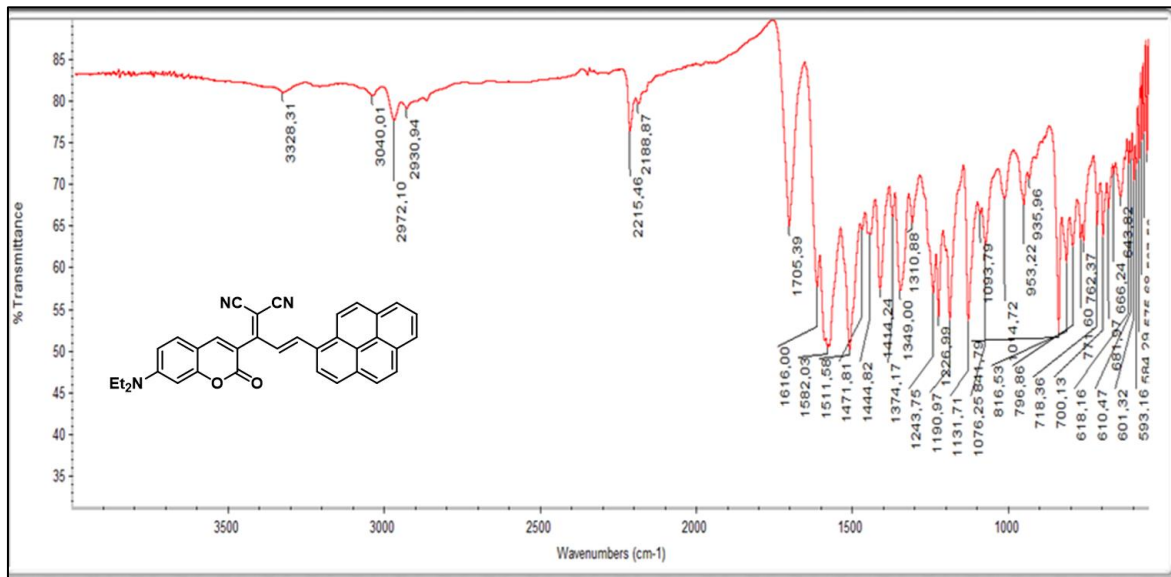
Şekil 2.2. 5 Bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

EK-2. (devam) 5 Bileşiği

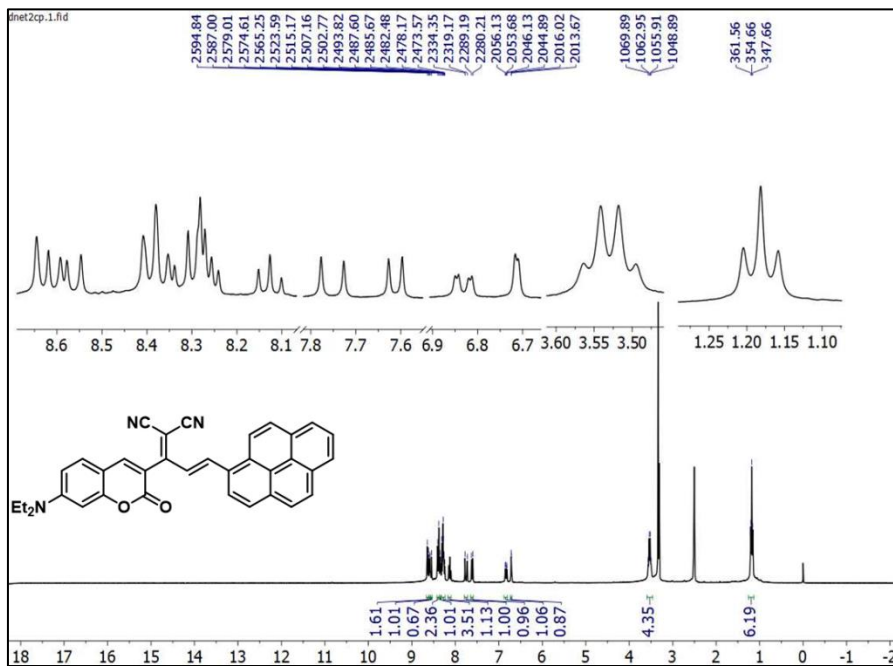
Şekil 2.3. 5 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 2.4. 5 Bileşiğine ait HRMS spektrumu

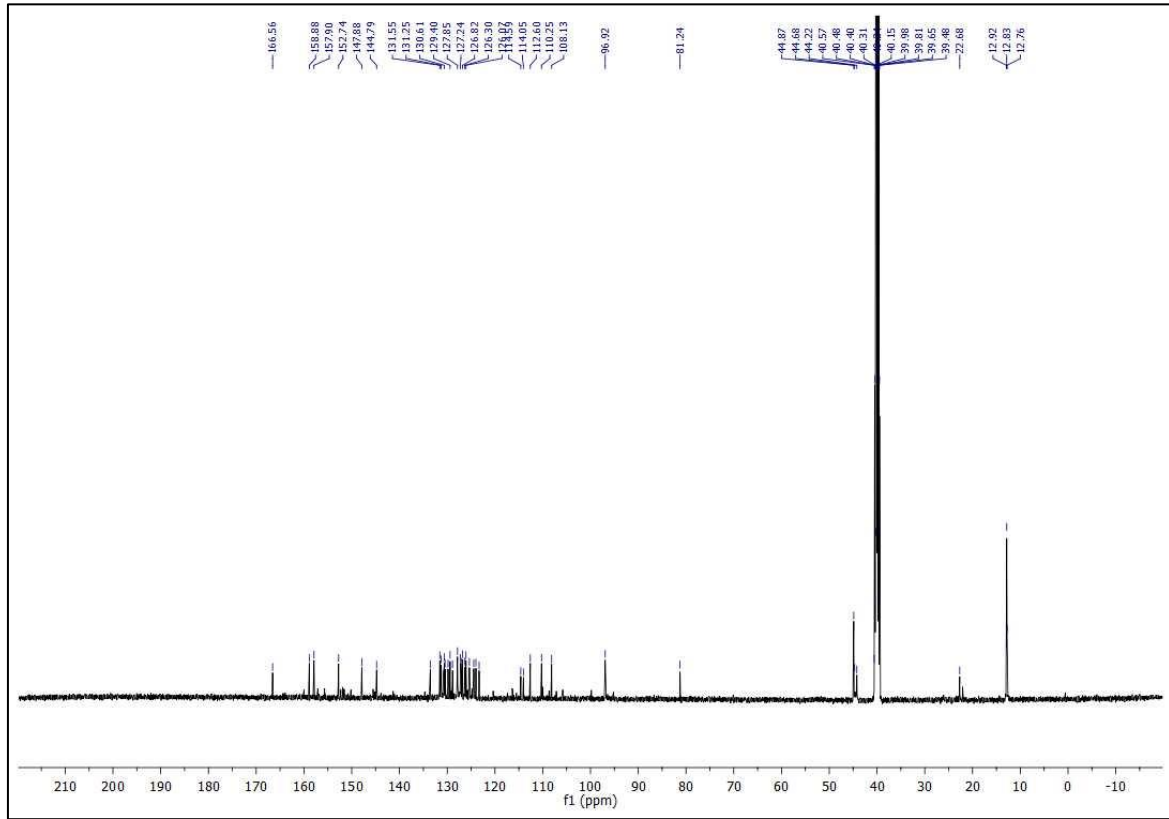
EK-3. 6 Bileşiği



Şekil 3.1. 6 Bileşiğine ait IR (ATR) spektrumu

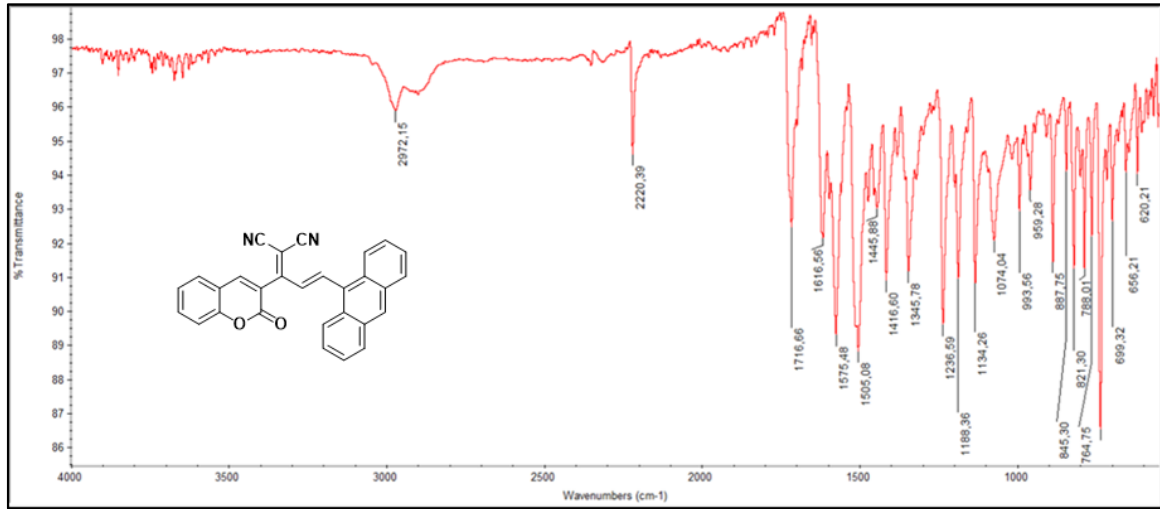
Şekil 3.2. 6 Bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

EK-3.(devam) 6 Bileşiği

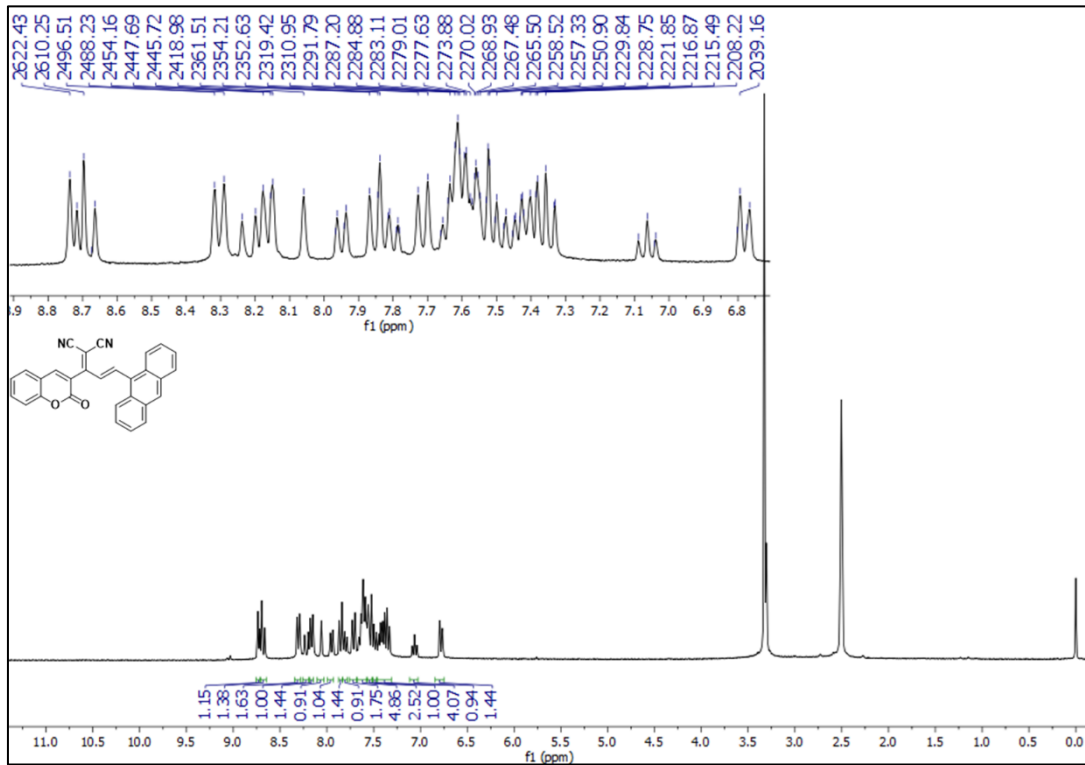
Şekil 3.3. 6 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 3.4. 6 Bileşiğine ait HRMS spektrumu

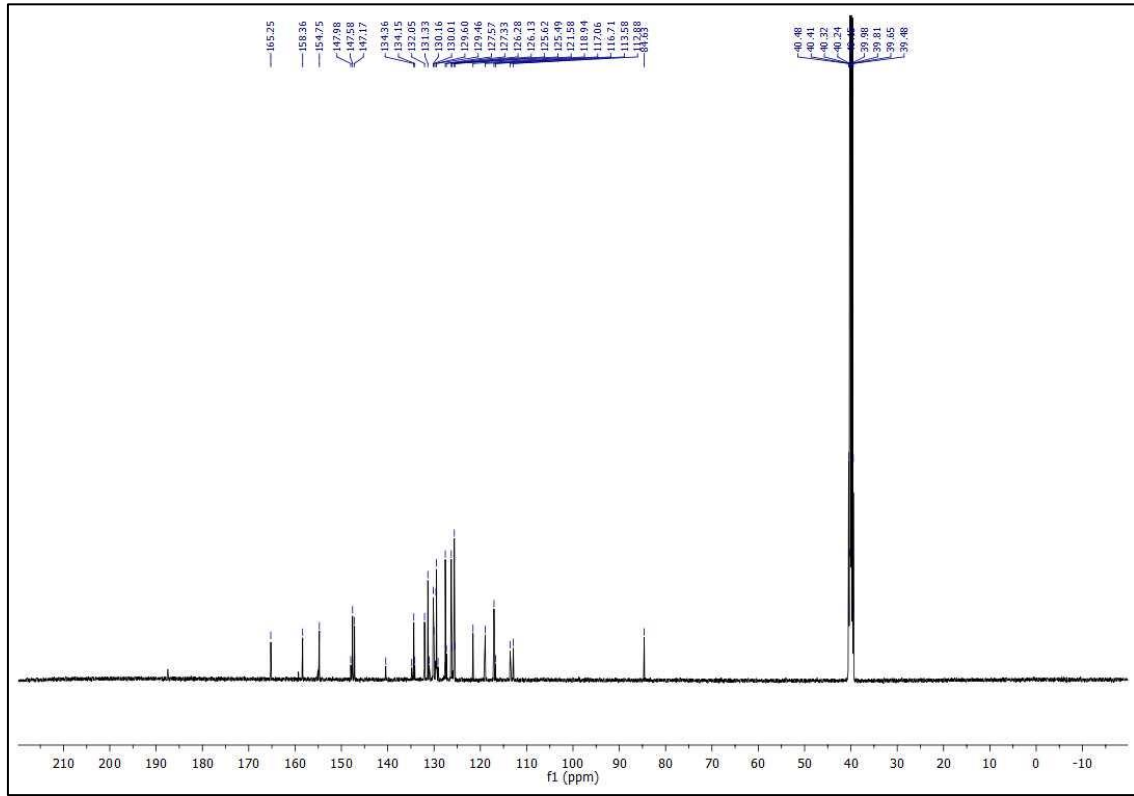
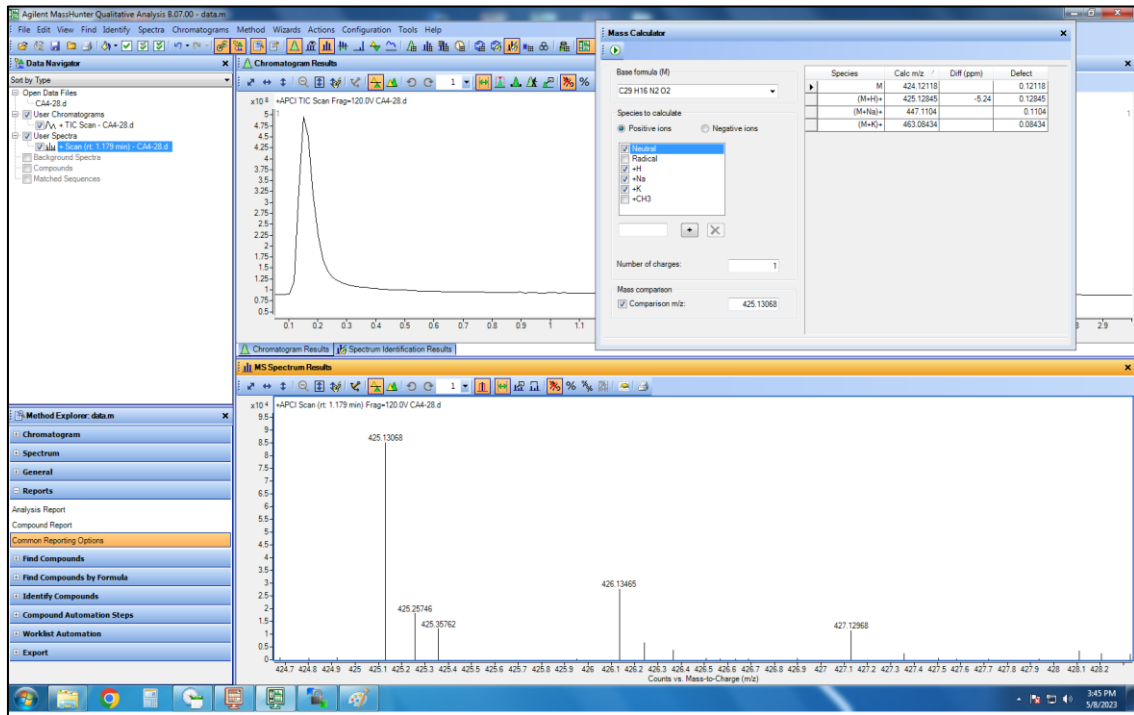
EK-4. 7 Bileşiği



Şekil 4.1. 7 Bileşiğine ait IR (ATR) spektrumu

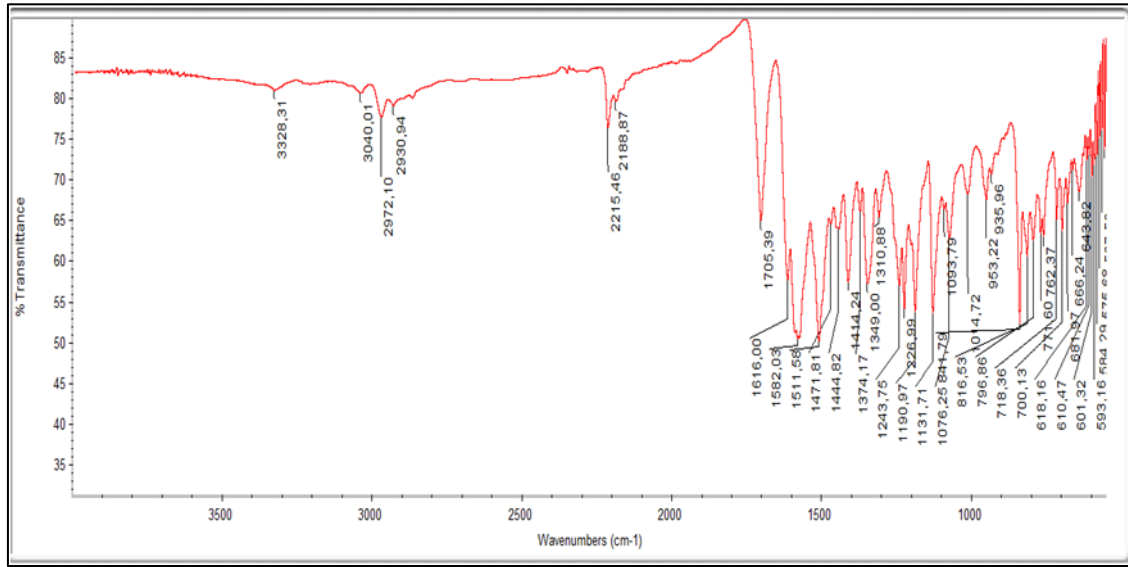
Şekil 4.2. 7 Bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

EK-4. (devam) 7 Bileşiği

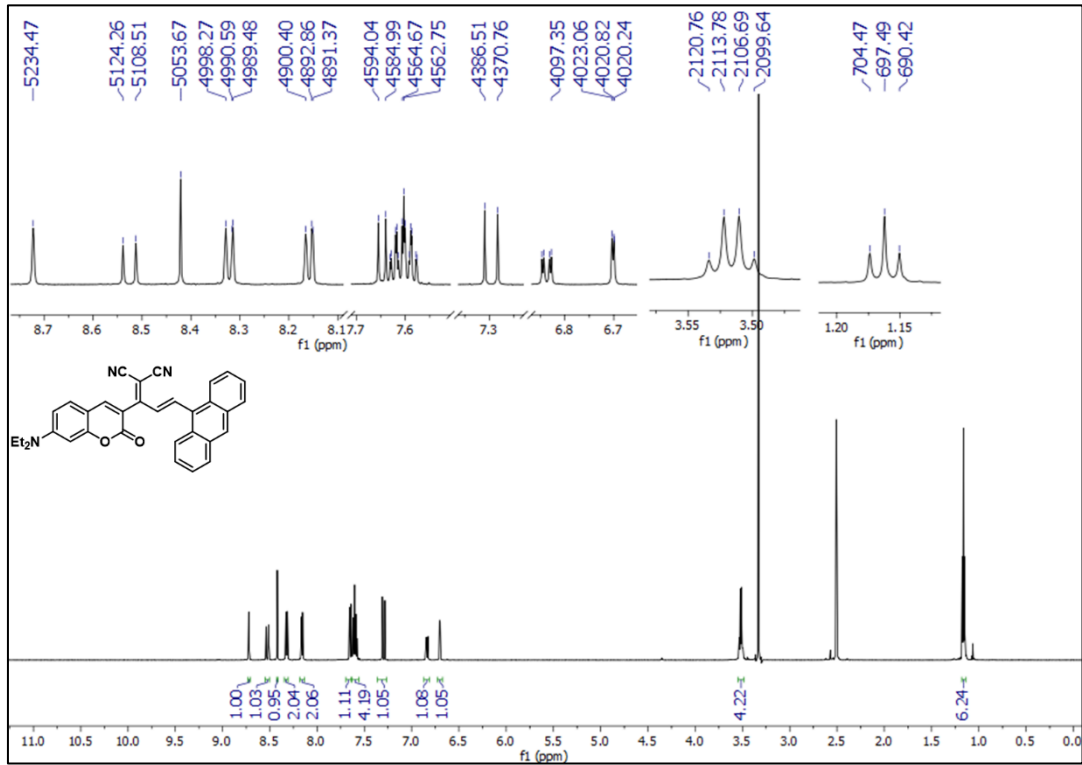
Şekil 4.3. 7 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 4.4. 7 Bileşiğine ait HRMS spektrumu

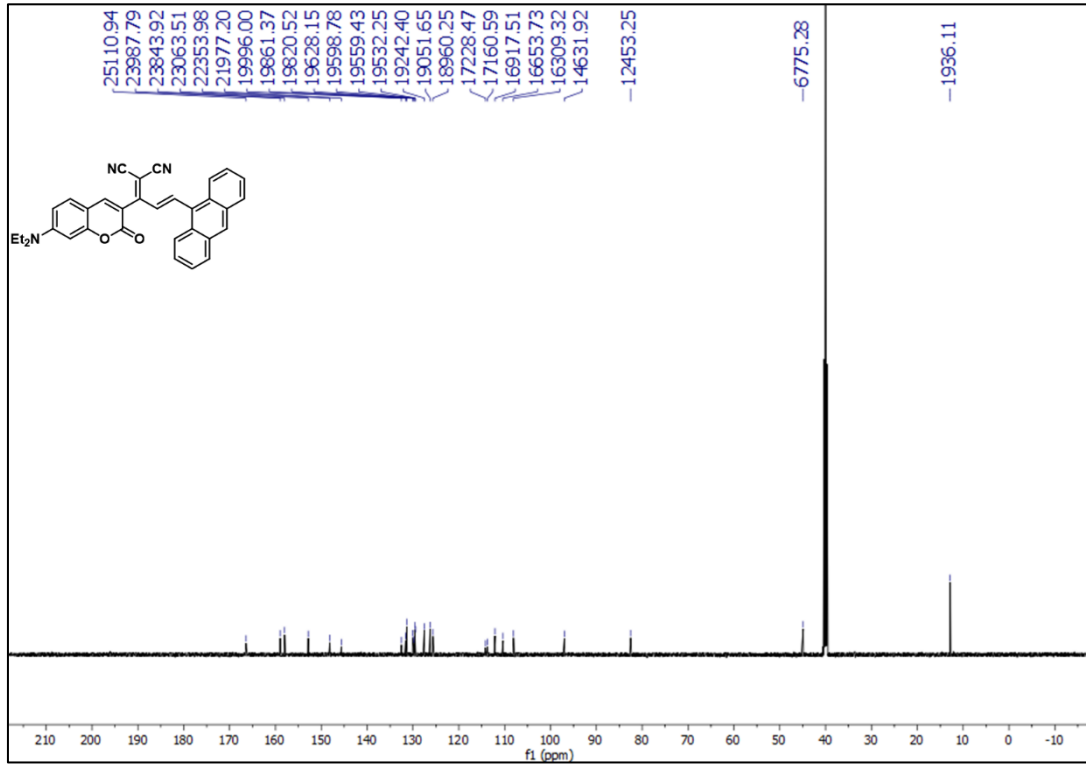
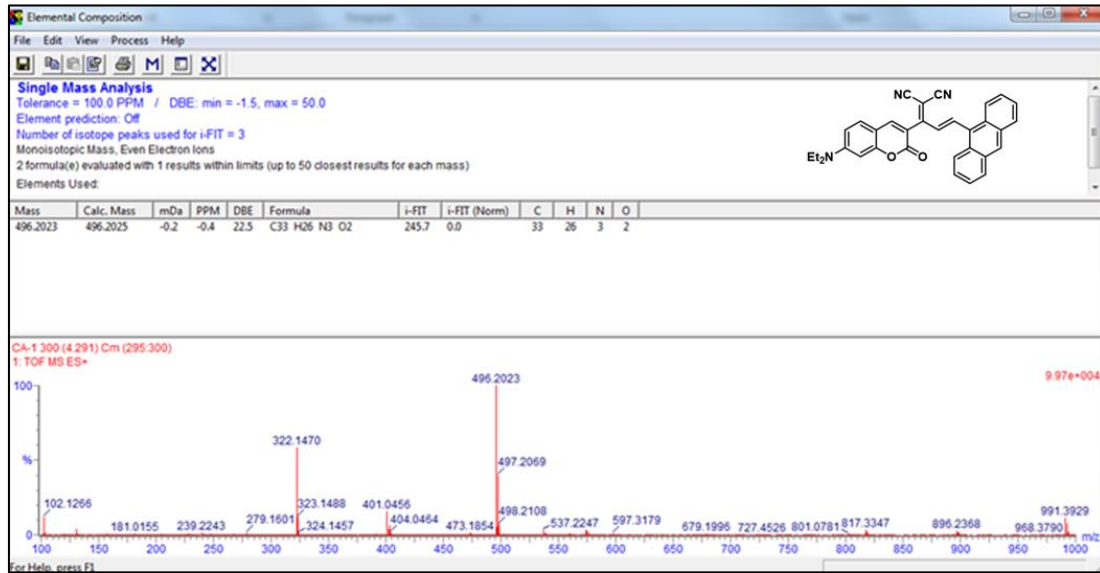
EK-5. 8 Bileşiği



Şekil 5.1. 8 Bileşiğine ait IR (ATR) spektrumu

Şekil 5.2. 8 Bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

EK-5. (devam) 8 Bileşiği

Şekil 5.3. 8 Bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 5.4. 8 bileşiğine ait HRMS spektrumu



Gazili olmak ayrıcalıktır...