



**SERBEST AMİNO GRUBU İÇEREN SİTİRİL TEMELLİ BİLEŞİKLERİN  
VE SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL, NLO VE TERMAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Anka Utama Putra**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2019**

Anka Utama Putra tarafından hazırlanan “SERBEST AMİNO GRUBU İÇEREN STİRİL TEMELLİ BİLEŞİKLERİN VE SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL, NLO VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” 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:** Prof. Dr. Hülya ŞENÖZ

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: 20/12/2019

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.

Anka Utama Putra

20/12/2019



SERBEST AMİNO GRUBU İÇEREN STİRİL TEMELLİ BİLEŞİKLERİN VE SCHİFF  
BAZLARININ SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL, NLO VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Anka Utama Putra

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2019

ÖZET

Geleneksel algılayıcıların metaller ve anyonların tespit edilmesinde karşılaşılan yavaş tepki verme ve seçicilik problemlerinden dolayı yeni kolorimetrik kemosensörlerin geliştirilmesi son yıllarda önemli bir ilgi alanı olmuştur. Bu konudaki çalışmalar hedef yapılara karşı seçici ve hızlı yeni floresans kemosensörleri geliştirmeye odaklanmıştır. Hidroksit ve florür anyonları kimyasal özellik olarak birbirlerine çok benzerler ve bu iki anyonun bulunduğu çevre ve biyolojik sistemlerdeki önemlerinden dolayı bu sistemlerde hızlı ve kolay yöntemlerle belirlenmesi önemlidir. Su içerisinde bulunan hidroksit anyonu suyun pH değeri ile ilişkilidir, bu nedenle suda bulunan hidroksit anyonu miktarı suda yaşayan canlı organizmaları etkilemektedir. Florür anyonu ise tıbbi öneme sahip olup osteoporoz gibi kemik hastalıkları insan vücudunda bulunan florür anyonun eksikliğinden kaynaklanmaktadır. Schiff bazları, sentezlenmeleri kolay, sıcaklığa karşı dayanıklı ve geniş bir uygulama alanına sahip olduklarından floresans ve kolorimetrik kemosensörlerin temel yapısı olarak seçilmişlerdir. Bu bilgiler doğrultusunda hidroksit anyonu tayini için yeni bir seri sitiril temelli floresan Schiff bazı sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Schiff bazları hidroksit anyonu ile deprotonasyon üzerinden etkileşmekte ve trifloroasetik asit (TFA) ile tekrar protonlanabilmektedir. Sentezlenen bileşikler donör- $\pi$ -akseptör sistemi içerdiği için bileşiklerin NLO (doğrusal olmayan optik) özellikleri de teorik olarak incelenmiş ve potansiyel NLO adayı olup olmadıkları da ortaya koyulmuştur. Kemosensörlerin çeşitli çözücüler içerisindeki fotofiziksel özellikleri, hidroksit anyonuna ve TFA'ya karşı duyarlılığı UV-GB absorpsiyon ve Floresans spektroskopisi yöntemleriyle araştırılmıştır. Ayrıca, etkileşim sonucunda meydana gelen kolorimetrik ve florimetrik değişim hem çıplak gözle hem de UV-ışığı altında incelenmiştir. Bileşiklerin ısısal kararlılıkları TGA (Termal Gravimetrik Analiz) yöntemi ile belirlenmiştir. Bileşiklerin 280 °C yüksek sıcaklığa kadar kararlı oldukları ortaya koyulmuştur.

BilimKodu : 20114

Anahtar Kelimeler : Sitiril, Schiff bazı, NLO, Fotofiziksel özellikler, Kemosensör

Sayfa Adedi : 108

Danışman : Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

THE SYNTHESIS OF FREE AMINO GROUP CONTAINING STYRYL BASED  
ORGANIC COMPOUNDS AND THEIR SCHIFF BASE DERIVATIVES AS WELL AS  
THE INVESTIGATION OF THEIR NLO, PHOTOPHYSICAL AND THERMAL  
PROPERTIES

(M. Sc. Thesis)

Anka Utama Putra

GAZİ UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2019

ABSTRACT

Development of new colorimetric sensors that will be replacing the current slow and inefficient traditional sensors for detecting both metals and anions in general has been a significant interest in recent years. For this case, many studies have been focused in developing new fluorescence colorimetric sensor that has far better accuracy and speed in determining appropriate substrates. Hydroxide and fluoride are two important anions as they contribute in many environmental, biological and cynical aspects in living ecosystem. For instance, hydroxide concentration in a body of water directly corresponds to pH that affects living organism reside in it. The later has gained medical importance as fluoride concentration in human body is critical in determining diseases such as late osteoporosis. Schiff bases were chosen as the basis structure for fluorescence and colorimetric chemosensors because they are easy to synthesize, temperature-resistant and have a wide range of applications. In these regards, we have designed and synthesized a series of new TFA-reversible fluorescent Schiff bases that can detect hydroxide ion through deprotonation process in a brief and easy manner. Sensors sensitivity against hydroxide anion has been determined using UV-Vis Absorption and Fluorescence spectroscopy. Any physical change of sensors was observed through naked eyes and under illuminating UV-lamp. Because of donor- $\pi$ -acceptor system found inside molecular structure, there is a good chance to come across non-linear optic nature for each compound, therefore theoretical studies in this regard has been conducted and the result were very promising. Furthermore, all compounds thermal stability was determined by TGA (Thermal Gravimetric Analysis) method and were found to be stable up to 280 °C.

Science Code : 20114

Key Words : Styryl, Schiff base, NLO, Photophysical properties, Chemosensor

Page Number : 108

Supervisor : Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın başlangıcından sonuna kadar karşıma çıkan tüm zorluklara karşı benim yanımda olan ve beni destekleyen Yüce Tanrıma teşekkür etmek istiyorum.

İki değerli danışmanım, Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU ile Prof. Dr. Nurgül SEFEROĞLU'na, Hacettepe'de ilk tanıştığımız günden bu yana akademik hayat ile ilgili verdikleri nasihat, teşvik ve rehberlikler için teşekkür etmek istiyorum. Çocukları, Onur ve Deniz'e, kampüs de bulundukları zaman benim çalışmalarımın gelen bıkkınlıklarımı giderdikleri için teşekkür ediyorum. Hayatımda bu büyük insanlarla tanıştığımın dolayı akademik çalışmalarımı kolaylıkla bitirebildim, her şey için onlara sonsuz teşekkür ederim.

Hacettepe Üniversitesinde bana destek veren ve yol gösteren sevgili hocama, Prof. Dr. Nesrin TOKAY'a teşekkür ediyorum. Dr. Burcu AYDINER ve Dr. Ergin YALÇIN'ın verdikleri destekler, faydalı tecrübeler ve nasihatler için teşekkür ediyorum.

Değerli danışmanlarımla birlikte, Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN ve Prof. Dr. Gülsen ASMAN'ın spektroskopi laboratuvarlarını bana kullanma izni verdiklerinden ve çalışmam sırasında aldığım desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Laboratuvar arkadaşlarım Dr.Ebru GÜLŞEN, Deniz ÇAKMAZ, Ergin KELEŞ ve Emine ÇATAL'ın yardımları, laboratuvardaki kıymetli varlıkları ve unutulmaz sohbetleri için teşekkür etmek istiyorum. Türkiye dışından gelen arkadaşlarım, Dr.Issah YAHAYA ve Mohammed YAHYA'dan gelen her türlü yardım için teşekkür ederim. Son olarak da Dr.Meryem CHEMCHER'den aldığım her değerli tecrübe, destek ve teşvik için bolca teşekkür ediyorum.

Gazi Üniversitesinde yüksek lisans yaparken çalışmalarımın tüm maliyetini karşılayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (117Z302 kodlu TÜBİTAK 1001 projesi) teşekkür etmek istiyorum.

Son olarak, Endonezya'dan beni sabırla bekleyen benim sevgili ebeveynlerime, Suryaningsih, Riyanto ve küçük kardeşime, Azalea, içimden bolca teşekkür etmek istiyorum. Tanrı, sizin bana verdiğiniz sayısız desteği ve değerli rehberliğinizi kutsasın.

## İÇİNDEKİLER

|                                                        | <b>Sayfa</b> |
|--------------------------------------------------------|--------------|
| ÖZET .....                                             | iv           |
| ABSTRACT.....                                          | v            |
| TEŞEKKÜR.....                                          | vi           |
| İÇİNDEKİLER .....                                      | vii          |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                              | x            |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                | xi           |
| RESİMLERİN LİSTESİ .....                               | xiv          |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                           | xvi          |
| 1. GİRİŞ.....                                          | 1            |
| 2. GENEL BİLGİLER .....                                | 5            |
| 2.1. Schiff Bazları .....                              | 5            |
| 2.2. Heterosiklik Boyar maddeler .....                 | 6            |
| 2.3. Floresan Organik Bileşikler .....                 | 6            |
| 2.4. Anyonlar.....                                     | 7            |
| 2.5. Hidroksit Anyonu.....                             | 8            |
| 2.6. Kemosensörler.....                                | 9            |
| 2.7. Schiff Bazların Kemosensör olarak kullanımı ..... | 13           |
| 2.8. NLO Kromoforları .....                            | 17           |
| 3. ÇALIŞMANIN AMACI.....                               | 19           |
| 4. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....                          | 21           |
| 4.1. Araç ve Gereçler .....                            | 21           |
| 4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler .....              | 21           |
| 4.1.2. Kullanılan cihazlar .....                       | 21           |
| 4.2. Sentez Yöntemi .....                              | 21           |

|                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5. DENEYSEL KISIM .....                                                                                                                                                                                    | 23 |
| 5.1. Bileşiklerin Sentezi .....                                                                                                                                                                            | 23 |
| 5.1.1. Bileşik 9'un (2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril) sentez yöntemi .....                                                                                                                        | 23 |
| 5.1.2. Bileşik 10'un (2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]kinolin-9-karbaldehit) sentez yöntemi .....                                                                                                 | 23 |
| 5.1.3. Bileşik 11-15 için genel sentez yöntemi .....                                                                                                                                                       | 24 |
| 4.1.4. Bileşik 16-20 için genel sentez yöntemi .....                                                                                                                                                       | 27 |
| 6. BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ .....                                                                                                                                                             | 31 |
| 6.1. Bileşik 11-15'in Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumlarının İncelenmesi .....                                                                                                                             | 32 |
| 6.2. Bileşik 16-20'in Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumlarının İncelenmesi .....                                                                                                                             | 37 |
| 6.3. Bileşik 16-20'nin Hidroksit Anyonuna Karşı Etkileşimi (deprotonasyon) ve Trifloroasetik Asit (TFA) ile geri dönüşümünün (protonasyon) UV-GB ve Floresan Spektrokopisi Yöntemleriyle İncelenmesi ..... | 43 |
| 6.3.1. Bileşik 16'nın TBAOH ile etkileşiminin spektroskopik sonuçları .....                                                                                                                                | 43 |
| 6.3.2. Bileşik 17'nin TBAOH ile etkileşim sonuçları .....                                                                                                                                                  | 44 |
| 6.3.3. Bileşik 18'in TBAOH ile etkileşim sonuçları .....                                                                                                                                                   | 45 |
| 6.3.4. Bileşik 19'un TBAOH ile etkileşim sonuçları .....                                                                                                                                                   | 46 |
| 6.3.5. Bileşik 20'nin TBAOH ile etkileşim sonuçları .....                                                                                                                                                  | 47 |
| 6.4. Bileşik 15 ve 20'nin Asidokromik Özelliğinin İncelenmesi .....                                                                                                                                        | 48 |
| 6.4.1. Bileşik 15'in asidokromik özelliğinin incelenmesi .....                                                                                                                                             | 48 |
| 6.4.2. Bileşik 20'nin asidokromik özelliğinin incelenmesi .....                                                                                                                                            | 49 |
| 6.5. Farklı pH Değerine Sahip Ortamlarda Bileşik 16'nın pKa Değerinin Belirlenmesi .....                                                                                                                   | 49 |
| 7. BİLEŞİKLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİ .....                                                                                                                                                                   | 53 |
| 8. BİLEŞİKLERİN TEORİK ÇALIŞMALARI .....                                                                                                                                                                   | 55 |
| 8.1. Hesaplama Yöntemleri .....                                                                                                                                                                            | 55 |
| 8.2. Geometri Optimizasyonu .....                                                                                                                                                                          | 55 |
| 8.3. Hesaplanan Absorpsiyon Spektrumları .....                                                                                                                                                             | 58 |

**Sayfa**

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 8.4. NLO Özellikleri ..... | 60  |
| 9. SONUÇ VE ÖNERİLER ..... | 65  |
| KAYNAKLAR .....            | 67  |
| EKLER.....                 | 77  |
| EK-1. Bileşik 11.....      | 78  |
| EK-2. Bileşik 12.....      | 81  |
| EK-3. Bileşik 13.....      | 84  |
| EK-4. Bileşik 14.....      | 87  |
| EK-5. Bileşik 15.....      | 90  |
| EK-6. Bileşik 16.....      | 93  |
| EK-7. Bileşik 17.....      | 96  |
| EK-8. Bileşik 18.....      | 99  |
| EK-9. Bileşik 19.....      | 102 |
| EK-10. Bileşik 20.....     | 105 |
| ÖZGEÇMİŞ .....             | 108 |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                                                                                                                                                                                          | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 6.1. Bileşik 11'in farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri.....                                                                                                                                                                                                  | 32    |
| Çizelge 6.2. Bileşik 12'nin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri.....                                                                                                                                                                                                 | 33    |
| Çizelge 6.3. Bileşik 13'ün farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri.....                                                                                                                                                                                                  | 34    |
| Çizelge 6.4. Bileşik 14'ün farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri.....                                                                                                                                                                                                  | 35    |
| Çizelge 6.5. Bileşik 15'in farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri.....                                                                                                                                                                                                  | 36    |
| Çizelge 6.6. Bileşik 16'nın farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri.....                                                                                                                                                                                                 | 38    |
| Çizelge 6.7. Bileşik 17'nin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri.....                                                                                                                                                                                                 | 39    |
| Çizelge 6.8. Bileşik 18'in farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri.....                                                                                                                                                                                                  | 40    |
| Çizelge 6.9. Bileşik 19'un farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri.....                                                                                                                                                                                                  | 41    |
| Çizelge 6.10. Bileşik 20'nin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri.....                                                                                                                                                                                                | 42    |
| Çizelge 8.1. Bileşik 11-15 için deneysel ve hesaplanan maksimum dalgaboyu<br>( $\lambda_{\text{den. max}}^{\text{den.}}$ ve $\lambda_{\text{hes. max}}^{\text{hes.}}$ ), osilatör kuvvet (f), ilgili geçişler ve katkı (w)<br>değerleri .....                                    | 58    |
| Çizelge 8.2. Bileşik 16-20 için deneysel ve hesaplanan maksimum dalgaboyu<br>( $\lambda_{\text{den. max}}^{\text{den.}}$ ve $\lambda_{\text{hes. max}}^{\text{hes.}}$ ), osilatör kuvvet (f), ilgili geçişler ve katkı (w)<br>değerleri. ....                                    | 60    |
| Çizelge 8.3. 11-15 bileşikler için gaz fazında B3LYP ve 631+g(d,p) seviyesinde<br>hesaplanan birinci-derece hiperpolarizebilite ( $\beta$ ), dipol moment ( $\mu$ ),<br>polarizebilite ( $\alpha$ ) değerleri. İlgili niceliklerin bileşenleri a.u biriminde<br>verilmiştir..... | 62    |
| Çizelge 8.4. 16-20 bileşikler için gaz fazında B3LYP ve 631+g(d,p) seviyesinde<br>hesaplanan birinci-derece hiperpolarizebilite ( $\beta$ ), dipol moment ( $\mu$ ),<br>polarizebilite ( $\alpha$ ) değerleri. İlgili niceliklerin bileşenleri a.u biriminde<br>verilmiştir..... | 63    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                                                                                               | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 1.1. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin genel sentezi ve uygulama sonuçlarının özeti .....                                                                                                               | 3     |
| Şekil 2.1. Birincil amin ile aldehit veya ketonun kondenzasyon tepkimesinden Schiff bazının oluşumu .....                                                                                                           | 5     |
| Şekil 2.2. Karton-Lifshin ve arkadaşları tarafından peroksit algılanması için tasarlanmış kemosensör 1 (sol) ve fare içinde LPS-kaynaklı enflamatuar karşı biyogörüntüleme ajanı olarak kullanımı .....             | 7     |
| Şekil 2.3. Bir floresan kemosensörün etki mekanizmasının şematik gösterimi .....                                                                                                                                    | 9     |
| Şekil 2.4. “Bağlama ünitesi-sinyalizasyon alt birimi” yaklaşımı kullanan kemosensör-anyon etkileşimi için önerilen mekanizma .....                                                                                  | 12    |
| Şekil 2.5. “Yerinden çıkarma” yaklaşımında kemosensör ile katyon/anyon arasındaki mekanizma (kemosensör ile iyodür anyonun arasında gerçekleşen yükseltgenme-indirgenme tepkimesi ve Bakır(I) iyodür oluşumu) ..... | 12    |
| Şekil 2.6. <i>Chemodosimeter</i> yaklaşımı için önerilen tepkime .....                                                                                                                                              | 13    |
| Şekil 2.7. Kemosensör 5’in florür anyonu ile etkileşiminin spektral değişimi (sağ) ve önerilen etkileşim mekanizması (sol) .....                                                                                    | 14    |
| Şekil 2.8. Kemosensör 6’nın çeşitli anyonlarla etkileşiminin önerilen mekanizması .....                                                                                                                             | 15    |
| Şekil 2.9. İki eşdeğer anyonun eklemesiyle kemosensör 6’nın UV-GB absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişiklikler .....                                                                                        | 16    |
| Şekil 2.10. Bazı anyonlar ile kemosensör 7’nin önerilen etkileşimi (sol) ve onun UV-GB absorpsiyon spektrumunda bir eşdeğer çeşitli anyonların eklenmesi ile meydana gelen spektral değişiklikler .....             | 16    |
| Şekil 2.11. Florür ve siyanür anyonlarının tespit edilmesi için Zhang ve arkadaşları tarafından tasarlanan kemosensör 8’in yapısı .....                                                                             | 17    |
| Şekil 4.1. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin sentez şeması .....                                                                                                                                              | 22    |
| Şekil 5.1. Bileşik 9’un genel sentez diyagramı .....                                                                                                                                                                | 23    |
| Şekil 5.2. Bileşik 10’un genel sentez diyagramı .....                                                                                                                                                               | 23    |
| Şekil 5.3. Bileşik 11-15 için genel sentez şeması .....                                                                                                                                                             | 24    |
| Şekil 4.4. Bileşik 16-20 için genel sentez şeması .....                                                                                                                                                             | 27    |
| Şekil 6.1. Bileşik 11’in farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....                                                                                            | 32    |



| <b>Şekil</b>                                                                                                                                                           | <b>Sayfa</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 6.2. Bileşik 12'nin farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....                                              | 33           |
| Şekil 6.3. Bileşik 13'ün farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....                                               | 34           |
| Şekil 6.4. Bileşik 14'ün farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....                                               | 35           |
| Şekil 6.5. Bileşik 15'in farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....                                               | 36           |
| Şekil 6.6. Bileşik 16'nın farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....                                              | 37           |
| Şekil 6.7. Bileşik 17'nin farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....                                              | 38           |
| Şekil 6.8. Bileşik 18'in farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....                                               | 39           |
| Şekil 6.9. Bileşik 19'un farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....                                               | 40           |
| Şekil 6.10. Bileşik 20'nin farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....                                             | 41           |
| Şekil 6.11. Bileşik 16'nın DMSO içerisindeki, 40 eşdeğer TBAOH ve 20 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları ..... | 43           |
| Şekil 6.12. Bileşik 17'nin DMSO içerisindeki, 25 eşdeğer TBAOH ve 10 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları ..... | 44           |
| Şekil 6.13. Bileşik 18'in DMSO içerisindeki, 25 eşdeğer TBAOH ve 10 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....  | 45           |
| Şekil 6.14. Bileşik 19'un DMSO içerisindeki, 25 eşdeğer TBAOH ve 10 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....  | 46           |
| Şekil 6.15. Bileşik 20'nin DMSO içerisindeki, 15 eşdeğer TBAOH ve 5 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....  | 47           |
| Şekil 6.16. Bileşik 15'in TFA eklenmesi ile DCM içinde normalize absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları .....                                                 | 48           |

| Şekil                                                                                                                                                                | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 6.17. Bileşik 20'nin TFA eklenmesi ile DCM içinde normalize absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....                                               | 49    |
| Şekil 6.18. Bileşik 16'nın çözünürlüğünün incelenmesi için su içerisinde oluşturulan kalibrasyon grafiği .....                                                       | 50    |
| Şekil 6.19. Bileşik 16'nın farklı pH değerine sahip ortamlarda absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....                                                  | 50    |
| Şekil 6.20. Bileşik 16'nın “ <i>Curve Fitting</i> ” yöntemi kullanılarak oluşturulan yeni ve düzgün sigmoid fonksiyonu ve pKa hesaplama yönteminin gösterilmesi..... | 51    |
| Şekil 7.1. Bileşik 11-15'in (sol) ve bileşik 16-20'nin (sağ) termogravimetrik eğrileri .....                                                                         | 53    |
| Şekil 8.1. Bileşik 11-15 için taban durum geometrileri .....                                                                                                         | 56    |
| Şekil 8.2. Bileşik 16-20 için taban durum geometrileri .....                                                                                                         | 57    |

## RESİMLERİN LİSTESİ

| Resim                                                                                                                                                                                  | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Resim 2.1. Organik boyar maddelerin çeşitli kullanım alanları .....                                                                                                                    | 6     |
| Resim 2.2. Cakarta’da küresel ısınmadan dolayı deniz su seviyenin artışı (sol) ve Borneo adasındaki ormanların üzerinde asit yağmurunun olumsuz etkisi (sağ).....                      | 8     |
| Resim 2.3. Gölün pH değerinin artışına neden olan ötrofikasyon olayı suda yaşayan canlıların hayatını tehdit etmektedir .....                                                          | 9     |
| Resim 2.4. Kemosensör 5’in halojenür anyonları ile etkileşim sonrasında ortam ışığındaki renginde meydana gelen değişiklikler. Florür ilavesiyle daha koyu sarı renk gözlenmiştir..... | 15    |
| Resim 2.5. 50 eşdeğer kadar farklı anyonların eklenmesinden sonra kemosensör 8’in rengi üzerinde gözlemlenen değişiklikler .....                                                       | 17    |
| Resim 6.1. Bileşik 11’in farklı çözücüler içinde ortam ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafı.....                                                                   | 32    |
| Resim 6.2. Bileşik 12’nin farklı çözücüler içinde ortam ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafı.....                                                                  | 33    |
| Resim 6.3. Bileşik 13’ün farklı çözücüler içinde ortam ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafı.....                                                                   | 34    |
| Resim 6.4. Bileşik 14’ün farklı çözücüler içinde ortam ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafı.....                                                                   | 35    |
| Resim 6.5. Bileşik 15’in farklı çözücüler içinde ortam ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafı.....                                                                   | 36    |
| Resim 6.6. Bileşik 16’nın farklı çözücüler içinde gün ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafı.....                                                                    | 37    |
| Resim 6.7. Bileşik 17’nin farklı çözücüler içinde gün ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafı.....                                                                    | 38    |
| Resim 6.8. Bileşik 18’in farklı çözücüler içinde gün ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafı.....                                                                     | 39    |
| Resim 6.9. Bileşik 19’un farklı çözücüler içinde gün ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafı.....                                                                     | 40    |
| Resim 6.10. Bileşik 20’nin farklı çözücüler içinde gün ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafı .....                                                                  | 41    |

| Resim                                                                                                                                                                                               | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Resim 6.11. Bileşik 16'nın DMSO içerisindeki, 40 eşdeğer TBAOH ve 20 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen ortam ışığında (sol) ve 365 nm UV lambası altında (sağ) çekilen fotoğrafları ..... | 43    |
| Resim 6.12. Bileşik 17'nin DMSO içerisindeki, 25 eşdeğer TBAOH ve 10 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen ortam ışığında (sol) ve 365 nm UV lambası altında (sağ) çekilen fotoğrafları ..... | 44    |
| Resim 6.13. Bileşik 18'in DMSO içerisindeki, 25 eşdeğer TBAOH ve 10 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen ortam ışığında (sol) ve 365 nm UV lambası altında (sağ) çekilen fotoğrafları .....  | 45    |
| Resim 6.14. Bileşik 19'un DMSO içerisindeki, 25 eşdeğer TBAOH ve 10 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen ortam ışığında (sol) ve 365 nm UV lambası altında (sağ) çekilen fotoğrafları .....  | 46    |
| Resim 6.15. Bileşik 20'nin DMSO içerisindeki, 15 eşdeğer TBAOH ve 5 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen ortam ışığında (sol) ve 365 nm UV lambası altında (sağ) çekilen fotoğrafları .....  | 47    |
| Resim 6.16. Bileşik 15'in TFA eklenmesi ile DCM içinde ortam ışığında (sol) ve 365 nm UV ışığı altındaki fotoğrafı .....                                                                            | 48    |
| Resim 6.17. Bileşik 20'nin TFA eklenmesi ile DCM içinde ortam ışığında (sol) ve 365 nm UV ışığı altındaki fotoğrafı .....                                                                           | 49    |
| Resim 6.19. Bileşik 16'nın farklı pH değerine sahip çözeltilerde ortam ışığında (üst) ve 365 nm UV ışığı altındaki (alt) fotoğrafları.....                                                          | 51    |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

### Açıklamalar

|             |                             |
|-------------|-----------------------------|
| <b>nm</b>   | Nanometre                   |
| <b>cm</b>   | Santimetre                  |
| <b>J</b>    | Eşleşme sabiti              |
| <b>mL</b>   | Mililitre                   |
| <b>mmol</b> | Milimol                     |
| <b>M</b>    | Molarite                    |
| <b>a.u.</b> | Atomik birim                |
| <b>°C</b>   | Santigrad derece            |
| <b>esu</b>  | Elektrostatik ünite sistemi |

### Kısaltmalar

### Açıklamalar

|                       |                              |
|-----------------------|------------------------------|
| <b>A</b>              | Absorbans                    |
| <b>ACN</b>            | Asetonitril                  |
| <b>b</b>              | Birli                        |
| <b>Br<sup>-</sup></b> | Bromür                       |
| <b>ç</b>              | Çoklu                        |
| <b>Cl<sup>-</sup></b> | Klorür                       |
| <b>d</b>              | Dörtlü                       |
| <b>DCM</b>            | Diklorometan                 |
| <b>DFT</b>            | Yoğunluk fonksiyonel teorisi |
| <b>DMF</b>            | Dimetilformamit              |
| <b>DMSO</b>           | Dimetilsülfoksit             |
| <b>DNA</b>            | Deoksirübonükleik asit       |
| <b>F<sup>-</sup></b>  | Florür                       |
| <b>FET</b>            | Alan etkili transistör       |

**Kısaltmalar****Açıklamalar**

|                       |                                            |
|-----------------------|--------------------------------------------|
| <b>FLR</b>            | Floresan                                   |
| <b>FT-IR</b>          | Fourier dönüşümlü kızıl ötesi              |
| <b>GB</b>             | Görünür bölge                              |
| <b>I</b>              | Şiddet                                     |
| <b>I<sup>-</sup></b>  | İyodür                                     |
| <b>ISE</b>            | İyon seçici elektrot                       |
| <b>i</b>              | İkili                                      |
| <b>ii</b>             | İkilinin ikilisi                           |
| <b>LCD</b>            | Sıvı kristal ekran                         |
| <b>NLO</b>            | Doğrusal olmayan optik                     |
| <b>OH<sup>-</sup></b> | Hidroksit                                  |
| <b>OLED</b>           | Organik ışıık yayan diyot                  |
| <b>PCM</b>            | Sürekli polarlanabilen modeli              |
| <b>PhMe</b>           | Tolüen                                     |
| <b>TBAOH</b>          | Tetrabutil amonyum hidroksit               |
| <b>TD-DFT</b>         | Zamana bağılı yoğunluk fonksiyonel teorisi |
| <b>TFA</b>            | Trifloroasetik asit                        |
| <b>TGA</b>            | Termogravimetrik analiz                    |
| <b>THF</b>            | Tetrahidrofuran                            |
| <b>UV-GB</b>          | Morötesi-görünür bölge                     |
| <b>ü</b>              | Üçlü                                       |
| <b>v/v</b>            | Hacim/hacim oranı                          |

## 1. GİRİŞ

Schiff bazları, keton ve aldehitlerin birincil aminlerle tepkimelerinden kolaylıkla sentezlenebilmeleri ve yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olmaları nedeniyle yıllardır araştırmacıların ilgisini çekmiştir [1]. Son zamanlarda ise floresan Schiff bazları, anyonlar ve diğer analitlerin algılanması çalışmalarında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır [2]. Bununla birlikte Schiff bazları, antibakteriyel, antifungal, antiviral ve antikanser tedavisi gibi kullanım alanlarına sahiplerdir [3-4]. Öte yandan Schiff bazı içeren bazı bileşikler amiloid- $\beta$ 'nın beyinde yoğunlaşmasına karşı engelleme etkisine sahip olduğundan Alzheimer tedavisinde bir umut olmuştur [5].

Anyonlar dünyada yaşayan canlı organizmaların yaşamını sürdürmesinde önemli bir rol oynamaktadır. İnsan vücudunun içinde ve dışında gerçekleşen tüm kimyasal döngü ve süreçlerin düzgün çalışması için belirli bir anyona ihtiyaç duyulmaktadır [6]. Bununla birlikte, bir döngüde belirli anyonların eksikliği döngünün belli bir aşamasında tutarsızlıklar oluşturabilmekte, bu da olumsuz yan etki veya hastalıklarla sonuçlanabilmektedir [7]. Bundan dolayı, doğadaki anyonların dengesini korumak oldukça önemlidir.

Herhangi bir analitin kemosensör kullanarak algılanması ile ilgili çalışmaların sayısı artış göstermesine rağmen, literatürde anyonların spesifik olarak belirlenmesi çalışmaları oldukça azdır. Bunun nedeni anyonların farklı yapıda bulunmaları ve kendilerine özgü kimyasal özelliklere sahip olmalarıdır [8]. Hidroksit anyonunun derişimi suyun pH değerini etkilediği için çevre kimyası üzerinde ciddi bir etkiye sahiptir. Suyun pH değerinin değişmesi suda yaşayan canlı organizmaları tehdit eder. Ayrıca bu değer in tehlikeli seviyeye doğru kayması canlıların yok olmasına yol açabilir [9].

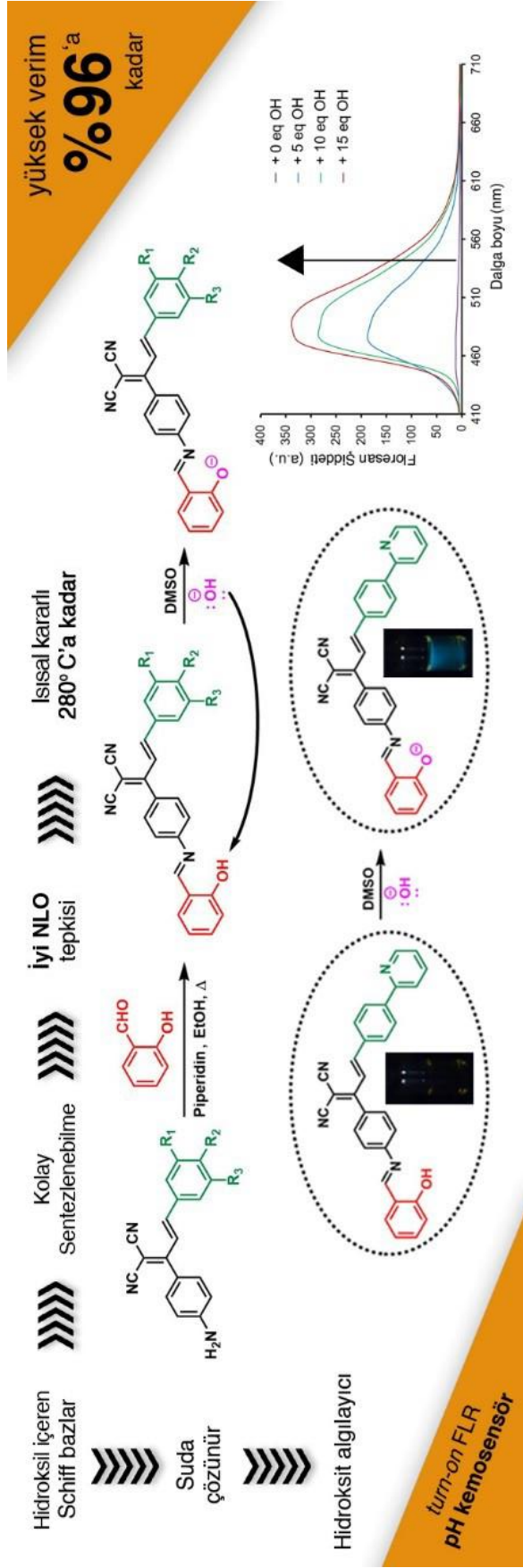
Son zamanlarda NLO (doğrusal olmayan optik) malzemelerinin optik iletişim sistemi, veri depolama ve sinyal işlenmesi gibi teknoloji alanlarda kullanımı ilgi çekmektedir [10-13]. NLO malzemeleri genellikle aşırı polarlanabilen bileşikler ve molekül içi yük aktarımı özelliğine sahip moleküller ile oluşturulmaktadır.

Bu tez kapsamında serbest amino ve azometin grubu içeren iki seri donör-akseptör bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları FT-IR,  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR ve Kütle spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Bileşiklerin fotofiziksel özellikleri ve kuantum verimleri farklı polariteye

sahip çeşitli çözücüler içinde belirlenmiş ve Stokes kaymaları hesaplanmıştır. Schiff bazlarının DMSO içerisinde hidroksit anyonu ile etkileşmesi UV-GB ve floresan spektroskopisi yöntemi ile incelenmiş ve aday bir bileşiğin spektroskopik yöntemler kullanarak sulu ortamında pH sensörü olarak kullanılabilme potansiyeli de belirlenmeye çalışılmıştır. Bu bileşiğin tampon içerisinde pKa'sı da belirlenmiştir. Ayrıca, bazik piridin halkası içeren iki bileşiğin asidokromik özellikleri DCM (diklorometan) içerisinde TFA (Trifloroasetik asit) eklenerek incelenmiştir. Sonuçlar bileşiklerin asidokromik özelliklerinin düşük olduğunu göstermiştir.

Bileşiklerin donör ve akseptör grubu içermesinden dolayı sahip olması potansiyel olan NLO özellikleri teorik olarak belirlenmiştir. NLO uygulamasında moleküller çeşitli ışıklara ve yüksek sıcaklığa maruz kaldığından bileşiklerin termal kararlılığı son derece önemli bir parametredir. Bu nedenle tüm bileşiklerin termogravimetrik analizi (TGA) ile termal özellikleri de belirlenmiştir. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin genel özeti ve uygulama sonuçları bir sonraki sayfada verilmektedir.





Şekil 1.1. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin genel sentezi ve uygulama sonuçlarının özeti



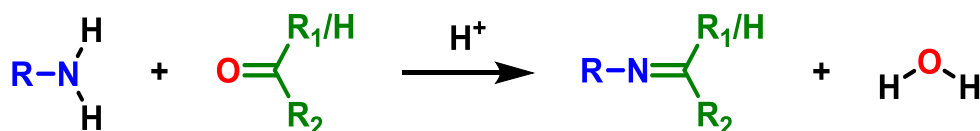
## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Schiff Bazları

Schiff bazı aldehit veya ketonların birincil aminlerle tepkimesi sonucu oluşan bir imin bileşiğidir ve karbonil yerine azometin grubu içermektedir (Şekil 2.1). İlk Schiff bazı ve türevleri Hugo Schiff adlı Alman kökenli İtalyan kimyager tarafından başarılı bir şekilde sentezlenmiş ardından da 1864 tarihinde yayınlanmıştır ve ardından azometin grubu içeren bileşikler artık Schiff bazı olarak adlandırılmaya başlanmıştır [14].

Schiff bazının oluşumu, karbonil bileşikleri ile birincil aminin hafif asidik koşulun altında veya ısısal tepkimesiyle gerçekleşmektedir. Fakat, bazı literatürlerde Schiff bazlarının bazik ortamda da başarılı bir şekilde sentezlendiğine dair bilgiler verilmiştir. Schiff bazın kararlılığı azometin grubuna bağlanan alkil grubunun taşıdığı özelliklere bağlıdır. Genelde rezonans etkiye sahip konjuge yapıları içeren alkil grupları diğerinden daha kararlıdır. Diğer taraftan, alifatik alkil grubu içeren Schiff bazları daha kararsızdırlar ve kolayca polimerleşebilirler [15].

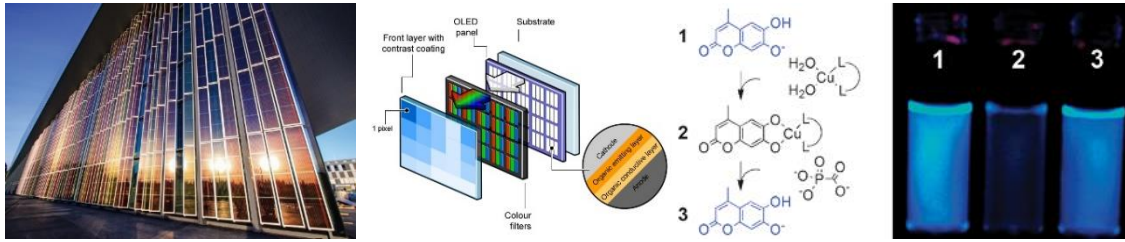
Schiff bazları diğer organik fonksiyonel gruplarla karşılaştırıldığında sentezleri daha kolay ve verimleri yüksektir. Bundan dolayı Schiff bazları yıllardır araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Literatürde bulunan bazı Schiff bazları üzerinde yapılan uygulamalar anti bakteriyel, antifungal, antiviral ve anti kanser tedavisi gibi kullanım alanlarını içermektedir. Öte yandan Schiff bazı içeren bir bileşik, amiloid-β'nin beyinde birikimini azalttığı için Alzheimer tedavisinde bir umut olarak görülmektedir. Biyokimyada, L-lizin ile belirli koenzim arasında tepkimesinden oluşan Schiff bazının önemli bir ara ürün olarak bildirilmiştir [16].



Şekil 2.1. Birincil amin ile aldehit veya ketonun kondenzasyon tepkimesinden Schiff bazının oluşumu

## 2.2. Heterosiklik Boyar maddeler

Hayatımızda yaşamımızı kolaylaştırmak için yeni buluşları teşvik etmeye ihtiyacımız vardır. Organik boyar maddeler, teknolojiye geniş kullanım alanları nedeniyle son yüzyılda çok büyük önem kazanmıştır. İnsanlar boyar maddeleri basit kullanım alanlarında uygulamakla birlikte spesifik ve ileri kullanım alanlarında da (Boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED vb.) kullanmaya başlamıştır. Şimdilerde boyar maddeler, kullandığımız teknolojik şartlara uygun enerji işlemesi, görüntüleme ve kimyasal algılanma vb. alanlarda oldukça sık kullanılmaktadır [17-18]. Son on yılda organik boyar maddeler, esnek ve ince ekran panellerinin içinde kullanılmıştır. Bu ekran paneli 2010 tarihinde halka sunulan OLED ve LCD ürünlerde ortaya çıkmıştır. Ayrıca organik boyar maddeler iletişim ve enerji işletimi alanında etkin bir şekilde elektronları aktarma ve en az kayıpla enerjiyi koruma kapasitesine sahip yeni bir dizi *push-pull* (itme-çekme) organik bileşiğin gelişmesine yol açmıştır. Bu bileşikler internet teknolojisinin gelişmesini sağlayan hızlı fiber koaksiyel kablusunun ana malzemesi olarak kullanılmıştır [19].



Resim 2.1. Organik boyar maddelerin çeşitli kullanım alanları

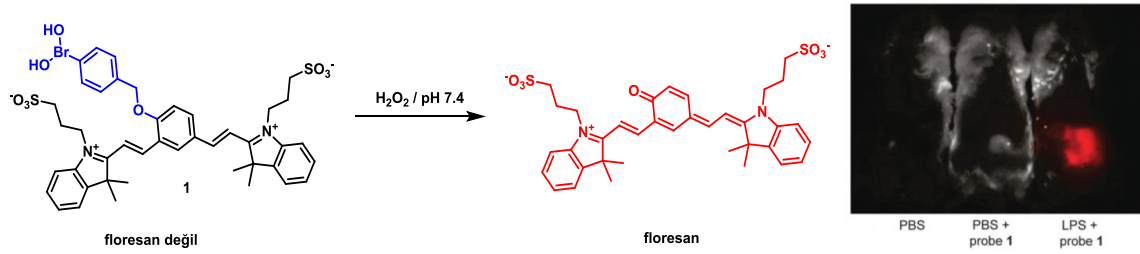
## 2.3. Floresan Organik Bileşikler

Organik boyar maddelerin uygulama ve kullanım alanlarından olan sensör (algılayıcı) teknolojisi günümüzde büyük gelişmelerin yaşandığı yeni bir alandır (Resim 2.1). Son yıllarda hızlı, hassas ve güvenilir sensör teknolojisi alanında yoğun çalışmalar yapılmıştır [20]. Bu konuda *push-pull* temelli ve kromofor içeren organik bileşikler diğer boyar maddelerden farklılaşmıştır, çünkü bunların belirli bir ortamda kararlı kılınmasının yanında analit ile etkileşimleri sonucunda floresan ışık yayma kapasiteleri de bulunmaktadır. Bundan dolayı bu tür bileşikler kimyasal algılama alanında uygun aday bileşiklerdir [21].

Hızlı ve hassas belirleme özelliğine sahip floresans spektroskopisi, analitik ölçümlerde en çok kullanılan spektroskopik yöntemidir. Bir organik molekül foton radyasyonunu

absorpladığında yapısal modifikasyona uğrar ardından floresans yaymaya başlar ve uyarılmış hale geçer. Genellikle bu tür uyarma için kullanılan spektral aralık UV-GB (400-700 nm) bandında yer almaktadır, bu aralık da 160-600 kJ/mol enerjiye karşılık gelmektedir. Bileşik tarafından yayılan floresan, çözelti içinde uyarılmış molekülün özelliklerini gösterir [22-24].

Bununla birlikte, kimyasal algılama ve görüntüleme söz konusu olduğunda, floresans yöntemi bilinen diğer yöntemlerden daha da gelişmiştir. Bu yöntem, bir bileşiğin spektral özelliklerinin belirlenmesinde çok hassas bir yöntemdir. Ayrıca floresansın uyarılma dalga boyu, yoğunluğu ve davranışları gibi özel parametreler de içermektedir.



Şekil 2.2. Karton-Lifshin ve arkadaşları tarafından peroksit algılanması için tasarlanmış kemosensör 1 (sol) ve fare içinde LPS-kaynaklı enflamatuvar karşı biyogörüntüleme ajanı olarak kullanımı [25]

## 2.4. Anyonlar

Doğadaki anyonlar dünyada yaşayan tüm canlı organizmaların hayatlarını sürdürmesi için önemli bir rol oynamaktadır. Anyonlar genellikle okyanusun içinde ve topraklarda yaygın olarak bulunmaktadır. Ayrıca anyonlar, hücre içindeki %70 enzim süreçleri, iyon pompa mekanizması, sinir sistemlerin çalışması, yükseltgenme-indirgenme tepkimesi ve doku güçlendirmesi gibi önemli hücresel etkinliklerin belirlenmesinde de yer almaktadır. Diğer taraftan, insan vücudunda anyonların belirli bir derişimin üzerinde bulunması bazı hastalıklara yol açmaktadır. Örneğin, kandaki hidroksit eksikliği asidemiye neden olurken, fazlalığı alkalemi hastalığına yol açmaktadır.



Resim 2.2. Cakarta’da küresel ısınmadan dolayı deniz su seviyesinin artışı (sol) [26] ve Borneo adasındaki ormanların üzerinde asit yağmurunun olumsuz etkisi (sağ) [27]

Su, toprak ve uzaydaki ekosistemlerde bulunan doğal çevrimlere insan ve diğer canlılar tarafından müdahale edilmediği sürece doğa daima uyum içindedir. İnsanlar tarafından yapılan olumsuz müdahaleler yüzyıllar boyunca süren doğal çevrimlerin içsel dengesini bozulmakta ve büyük felaketlere yol açmaktadır. Günümüzde gerçekleşen olumsuz değişikliklerin en belirginlerinden biri zamanla deniz seviyesinin yükselmesi ve evrenin sıcaklık değeri artışını sağlayan küresel ısınmadır. Diğer felaketler ise asit yağmuru, toprak aşındırması ve bazı canlı organizmaların yok edilmesidir. Yukarıda bahsedilen dış müdahalelerden ortaya çıkan değişiklikler doğal çevrimin içine belirli kimyasal türleri pompalayarak iyonların dengesini bozmakta ve sonuçta çevrim süreci bozulmaktadır.

## 2.5. Hidroksit Anyonu

Hidroksit, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşan bir diatomik anyondur ve genelde koordinasyon bileşiklerinde ligand ve bazı kimyasal tepkimelerde baz ya da nükleofil olarak davranmaktadır. Hidroksit anyonu doğal mineraller ve tuzlar gibi inorganik moleküllerde bulunur. Hatta bu anyonun iyonik etkileşim yerine bazı minerallerin yapılarında kovalent olarak bağlandığı bildirilmiştir. Ancak malahit gibi iyonik etkileşim ile bağlanan hidroksit anyonu içeren mineraller doğada bulunmaktadır [28]. Öte yandan, hidroksit anyonunun yeni verimli lityum temelli batarya teknolojisinde katodun ana malzemesi olarak kullanıldığı literatürde bildirilmiştir [29].



Resim 2.3. Gölün pH değerinin artışına neden olan ötrofikasyon olayı suda yaşayan canlıların hayatını tehdit etmektedir [30]

Hidroksit anyonunun bulunduğu ortamda derişiminin değişimi çevre kimyası üzerinde ciddi bir etkiye sahiptir, çünkü hidroksit anyonun bulunduğu ortamdaki konsantrasyonunun değişimi suyun pH değerini etkilemektedir. pH değerinin değişmesi suda yaşayan canlı organizmaların hayatlarını da tehdit eder. Ayrıca pH değerinin tehlikeli seviyeye doğru kayması o bölgedeki suyu kullanan bitki ve hayvanların yok olmasına yol açmaktadır. Bu doğrultuda verimli, esnek ve son derecede yüksek hassasiyete sahip pH sensörlerini geliştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda özellikle floresan organik boyar maddelerin kullanımı ile ortam pH'ının belirlenmesi araştırmacılar tarafından ilgi çekici konular arasındadır.

## 2.6. Kemosensörler

Sensör çeşitli dış enerji kaynaklarına maruz kaldığında belli bir fiziksel özelliği değişebilen sistem veya düzendir. Ortamda bulunan substrat veya analit gibi dış enerji kaynaklarına göre sensör, nitel ya da aynı zamanda nitel ve nicel olarak davranabilmektedir. Bu yüzden, sensör düzenekleri gerçek hayatta fiziksel sayısallaştırma cihazlarından (*gyroscope* ve *accelerometer*) kimyasal tahlil algılayıcı düzeneklerine kadar farklı kullanım alanlarında son derece önemli yere sahiptir [31].



Şekil 2.3. Bir floresan kemosensörün etki mekanizmasının şematik gösterimi

Tipik bir sensörün analit ile etkileşmesi için yapısında özel bir bağlama bölgesi bulunmalıdır. Bağlama bölgesine göre sensör elektronik ve optik sensörler olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır. Elektronik sensörler ayrıca beş alt sınıfa ayrılmaktadırlar;

1. Alan etkili transistörler (FET)
2. İyon seçici elektrotlar (ISE)
3. Elektroetkili sensörler
4. Biyosensörler
5. Mikroelektrotlar

Sensör-analit etkileşim olayı gerçekleştiğinde bunların içindeki gerilim veya akım değişikliğine uğramaktadır. Optik sensörler ise iki alt sınıfa sahiptir;

1. Kromojenik sensörler
2. Florojenik sensörler

Bu iki optik sensör, analit ile etkileşime girdiğinde elektriksel cevap yerine renk ve/veya floresan şiddetinin değişimi söz konusudur. Kullanıldığı ortamın durumuna göre yukarıda bahsedilen sensör düzenekleri birbirine bazı üstünlükler ve dezavantajlar sergilemelerine rağmen önemli olan bu düzeneklerin gelecekte çevremizi daha iyi biçimlendirmemizi sağlayabilecek olmalarıdır [32].

Daha önce belirtildiği gibi, birden fazla anyon türü içeren sanayi atıkları doğal çevrim üzerinde olumsuz etki yapmaktadır. O nedenle sensörler canlı ekosistemlerde çeşitli kimyasalların ölçümünde son derece yarar sağlamaktadırlar [33].

İyon seçici sensör çalışmalarının sayısı artış göstermesine rağmen literatürde katyon algılanma çalışmaları ile karşılaştırıldığında anyon algılanma çalışmalarının daha az sayıda olduğu görülmektedir. Bunun nedeni anyonların spesifik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Genelde boyut açısından bakıldığında anyonlar kendilerine benzeyen katyonlara göre daha geniş ve hacimlidirler. Dolayısıyla bağlama ünitesine bağlanması için mümkün olduğunca sterik engelinin bertaraf edilmesi gerekir. İkinci en büyük sıkıntı ise doğada bulunan anyonların çoğunun birden fazla atom içermesidir. O yüzden sülfat, nitrat, siyanür gibi çok

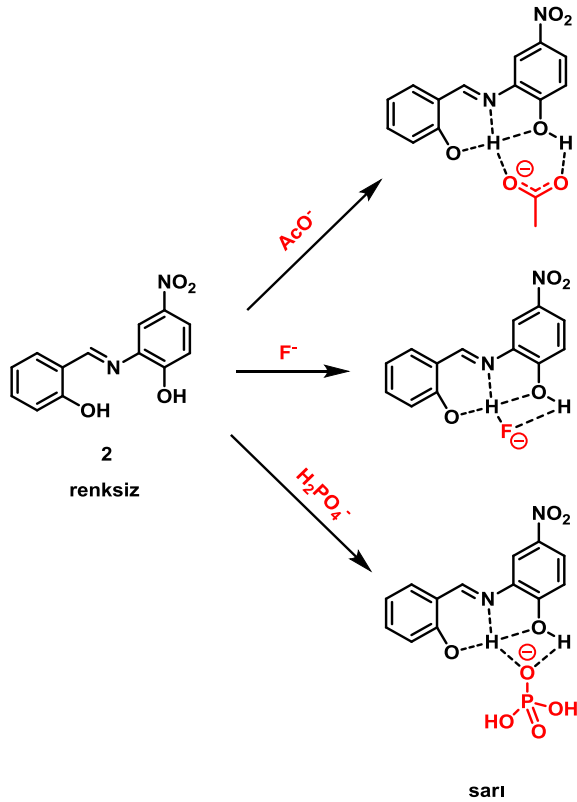


atomlu anyonlar gözönüne alındığında sterik engel yanında bağlama ünitelerinin geometri şekli de son derece önemlidir.

Literatürde, anyon-ligand etkileşimlerini özetleyen çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlar arasında en yaygını hidrojen bağı [34-38] ve elektrostatik etkileşimdir [39-46]. Molekül yapısında bulunan bağlama ünitesinin spesifik bir anyona bağlanması ile ilgili bir sorun ise, kemosensörlerin çeşitlendirilmesi ve farklı birçok türevinin geliştirilmesidir [47-49].

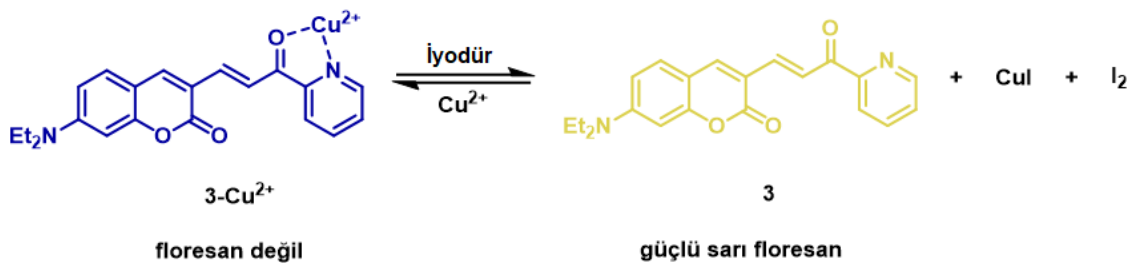
Bir kemosensör veya algılayıcı, herhangi bir ortamda belli bir anyonun varlığını işaretleme kabiliyetine sahip molekül veya *molekül topluluğudur*. Kimyasal algılayıcılar genelde anyon bağlaması için koordinasyon gücü yaratabilen moleküler düzenek olarak tanımlanmıştır. Tipik kimyasal algılayıcılar bağlama olayında yer aldığı bir tür uyarı yaratabilen “sinyalizasyon alt birimi” içermektedir. Kimyasal algılayıcıların çalışmasında sinyalizasyon alt biriminden gelen uyarılar renk veya floresan şiddetinin değişikliği olmaktadır [50-52].

Günümüze kadar, anyon belirlemede kullanılan bir kemosensör için “bağlama ünitesi-sinyalizasyon alt birimi”, “yerinden çıkarma” ve “*chemodosimeter*” olmak üzere üç ana yaklaşımların literatürde kullanıldığı bildirilmiştir [53]. “Bağlama ünitesi-sinyalizasyon alt birimi” yaklaşımı hem florojenik hem kromojenik anyon kemosensörlerinde yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bu yaklaşıma göre, kemosensörün bağlanma ünitesi ve sinyalizasyon alt birimi anyon ile etkileştiği sırada, kemosensörün rengi veya floresansı değişime uğramaktadır [54-56]. Meydana gelen fiziksel değişimler kemosensör ile anyon arasındaki hidrojen bağı veya deprotonasyon gibi kimyasal etkileşimden kaynaklanmıştır, dolayısıyla bu yaklaşımların anyonların bazlığı ile ilişkili olduğu literatürde bildirilmiştir [57-58].



Şekil 2.4. “Bağlama ünitesi-sinyalizasyon alt birimi” yaklaşımı kemosensör-anyon etkileşimi için önerilen mekanizma

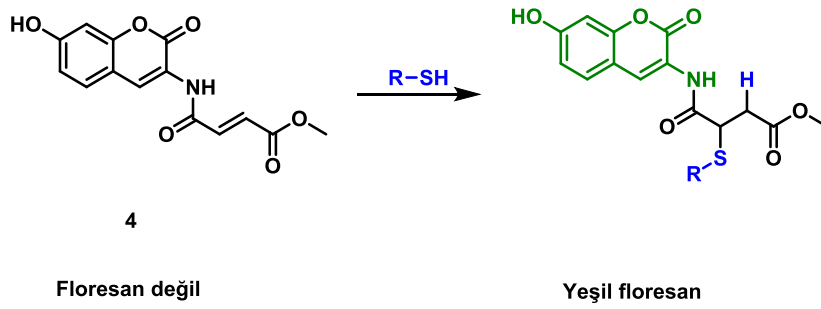
Son yıllarda “Yerinden çıkarma” yaklaşımı anyon kemosensör çalışmalarında gitgide yaygınlaşmıştır [59-68]. Bu yaklaşım genelde metal kompleksi ve sinyalizasyon alt biriminden oluşmaktadır. “Yerinden çıkarma” yaklaşımının temeli kemosensör ortama anyonun eklemesi, aralarında meydana gelen kovalent olmayan etkileşimden kemosensörün floresan şiddeti veya renginin değişmesidir. Bu yaklaşımın ilginç özelliği ise, kovalent olmayan etkileşim ile birden fazla analitin belirlenmesine imkan vermesidir [69-70].



Şekil 2.5. “Yerinden çıkarma” yaklaşımında kemosensör ile katyon/anyon arasındaki mekanizma (kemosensör ile iyodür anyonun arasında gerçekleşen yükseltgenme-indirgenme tepkimesi ve Bakır(I) iyodür oluşumu) [71]

Üçüncü ve son yaklaşım olan “Chemodosimeter”, fazla kullanılmamasına rağmen anyon tespiti için oldukça öncü ve köklü bir mekanizma haline gelmiştir [72-78]. Bu yaklaşım

kemosensör ile anyonun yaptığı zayıf etkileşimden daha çok ikisinin arasında eş zamanlı kovalent bağ oluşumu ve bağ kırılmasını esas almıştır. Dolayısıyla bu yaklaşımın diğer yaklaşımlara göre verdiği değişimler tersinmez yürümektedir. Fakat *chemodosimeter* yaklaşımı diğer iki yaklaşıma göre daha iyi spektroskopik değişim göstermekte ve yüksek seçicilik gibi üstünlükler sergilemektedir [79].



Şekil 2.6. *Chemodosimeter* yaklaşımı için önerilen tepkime [80]

Anyon algılanması için önerilen üç yaklaşım yanında, katı yapı iskelesi ile moleküler etkileşimi kapsayan “melez (*hybrid*)” yaklaşımı birkaç literatürde bildirilmiştir. Bu yaklaşım belirli anyonlara karşı gelişmiş seçiciliği ve sinerjik etkileri ile birlikte yeni bir algılama mekanizması olarak önerilmiştir [81]. Fakat yeni önerilen bu yaklaşımın anyon tespiti için kullanımları henüz sınırlıdır [82-86].

## 2.7. Schiff Bazların Kemosensör olarak kullanımı

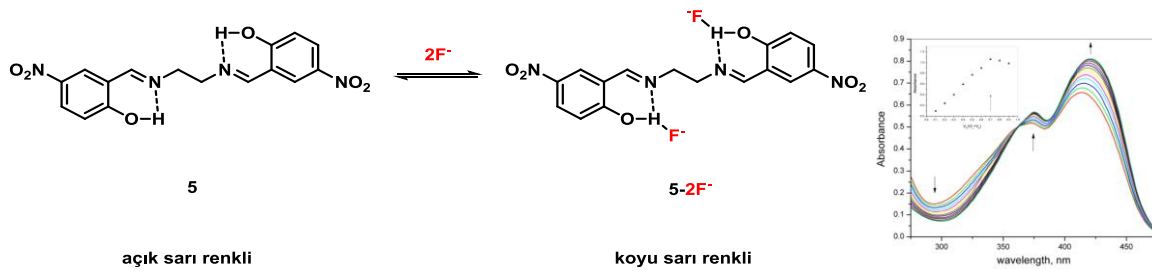
Anyon tespiti için kullanılabilen kromojenik ve florojenik kemosensörlerin tasarlanmasında birçok çalışma bulunmaktadır. Yüksek duyarlılık, kolay kullanım ve hızlı cevap vermesi gibi üstünlükler gösteren kemosensörler araştırmacıların daha çok ilgisini çekmektedir. Farklı anyon kemosensörlerinin geliştirilmesinde, sentezlenen kemosensörlerin yapısında kumarin, piren, BODIPY ve indol gibi heterosiklik bileşikler kullanıldığı bildirilmiştir. Ayrıca tiyoüre bileşikleri ve Schiff bazlarının bu tür çalışmalarda kullanıldığı literatürlerde bildirilmiştir [87-101].

Son on yılda, kemosensörlerin bağlama bölgesi ile analit arasında oluşan etkileşimin gücünün artırılması için araştırmacılar birden fazla yaklaşım kullanarak Schiff bazı temelli anyon kemosensörlerini ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bazı araştırmacılar florür anyonuna duyarlı kemosensörlerin geliştirilmesinde deprotonasyon yaklaşımını diğer yaklaşımlardan daha uygun görmüşlerdir, çünkü bu yaklaşım uyarılmış haldeki kemosensörlerin fotofiziksel

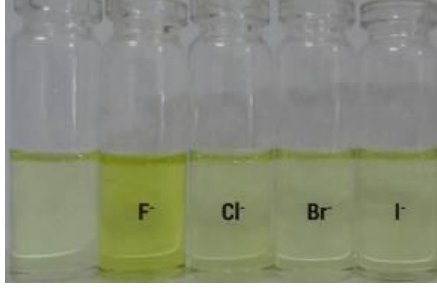
davranışını büyük ölçüde değiştirme imkânı vermiştir [102]. Bununla birlikte bazı araştırmacılar ise farklı yaklaşımlar önermiştir; Schiff bazı içindeki azometin grubundan faydalanarak uygun bir geçiş metali ile organometalik bileşik oluşturmuşlardır. Yapısında bulunan azometin grubundan gelen indükleyici etki nedeniyle geçiş metalinin üzerindeki elektronların yoğunluğu azalmaktadır. Böylece anyonun bağlaması için bağlanma bölgesinin uygun hale geleceği öngörülmüştür [103-104].

Schiff bazı temelli kemosensörler ile anyonlar arasındaki etkileşimi araştıran diğer çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Mattiwala ve arkadaşları (2015) Schiff bazı temelli anyon kemosensörü (5) tasarlanmış ve DMSO ile DCM içinde halojenür anyonlar ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  ve  $I^-$ ) ile etkileşimini incelenmiştir. Kemosensörün, halojenür anyonlarından sadece florür anyonu ile etkileştiğini ve UV-GB absorpsiyon spektrumunda 425 nm dalga boyunda hiperkromik etki gösterdiği belirlenmiştir. Algılayıcı çözeltisine florür anyonunun eklenmesi ile çıplak gözle açık sarı renginin koyu sarı renge dönüştüğü gözlemlenmiştir, ayrıca absorpsiyon spektrumunda 425 nm'deki bandın şiddetinin artması kemosensör 1 ile florür anyonunun etkileşimini gösterilmiştir. Yapılan PM6 hesaplamaları florür varlığında kemosensör 1'deki hidroksil grubunun deprotonasyona uğradığını ispatlamıştır. Ek olarak kemosensör 5'in üzerinde yapılan TBAOH titrasyonu etkileşim sırasında deprotonasyonun gerçekleştiğini açık bir şekilde belirtmiştir [105].

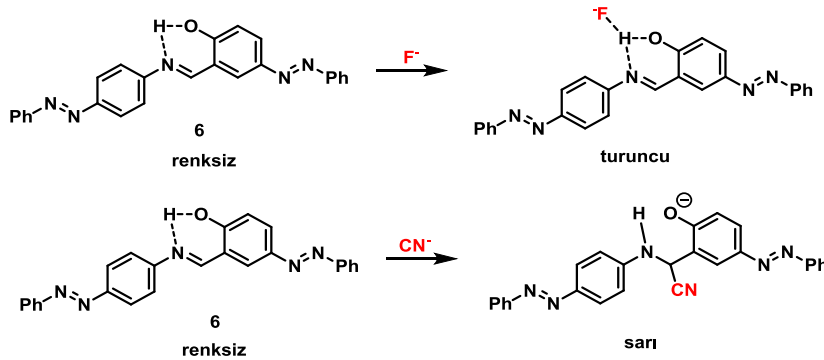


Şekil 2.7. Kemosensör 5'in florür anyonu ile etkileşiminin spektral değişimi (sağ) ve önerilen etkileşim mekanizması (sol)

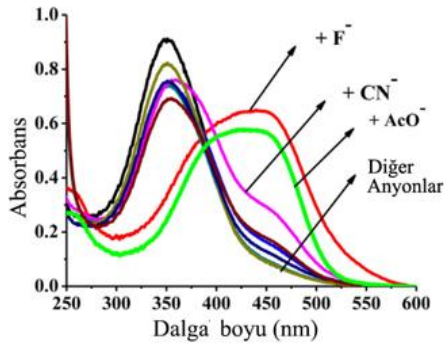


Resim 2.4. Kemosensör 5'in halojenür anyonları ile etkileşim sonrasında ortam ışığındaki renginde meydana gelen değişiklikler. Florür ilavesiyle daha koyu sarı renk gözlenmiştir.

Bir diğer çalışmada, Udhayakumari ve arkadaşları (2015) florür ve siyanür algılamak için yeni Schiff bazı temelli bileşikler tasarlamıştır. Kullanılan anyonlardan asetonitril içindeki kemosensör 6, florür, asetat ve siyanür anyonları ile etkileştiğinde renksiz halinden yeşil ve turuncu renge dönmüştür. Ortama saf su eklediği zaman kemosensör 6 ancak siyanür anyonuna karşı duyarlılık sergilemiştir, diğer halojenür anyonları ise duyarlılıklarını kaybetmiştir. Yapılan <sup>1</sup>H-NMR titrasyonuna göre florür anyonu varlığında kemosensörün yapısında bulunan hidroksil grubunun deprotonasyona uğradığı, siyanür anyonu varlığında ise azometin grubu üzerinde tepkime olduğu ve dolayısıyla algılamanın *chemodosimeter* yaklaşımı ile gerçekleştiği gösterilmiştir [106].

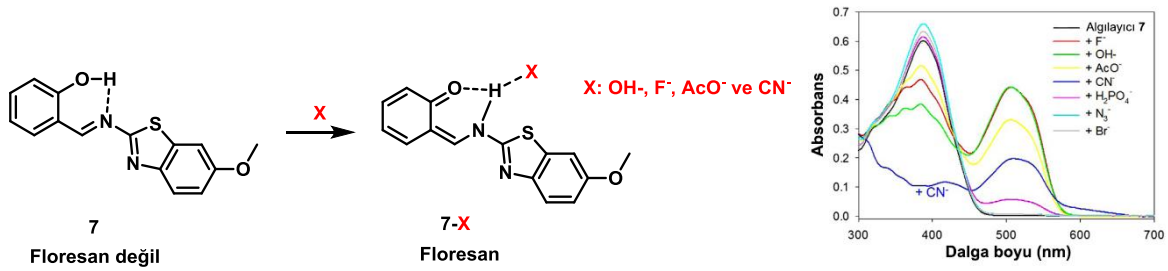


Şekil 2.8. Kemosensör 6'nın çeşitli anyonlarla etkileşiminin önerilen mekanizması



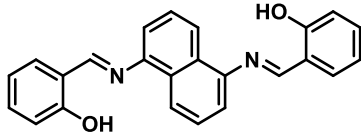
Şekil 2.9. İki eşdeğer anyonun eklemesiyle kemosensör 6'nın UV-GB absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişiklikler

Barare ve arkadaşları (2016) tarafından kemosensör 7 tasarlanıp DNA'ya karşı bağlama kapasitesi ve bazı anyonlara karşı davranışı incelenmiştir. Sonuçlar UV-GB absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle incelenirken kemosensör 7'nin florür, asetat, hidroksit ve siyanür anyonlarına karşı duyarlılık gösterdiği belirtilmiştir. Floresan spektroskopisi yöntemi ile ise ancak siyanür anyonuna karşı seçicilik göstermiştir [107].



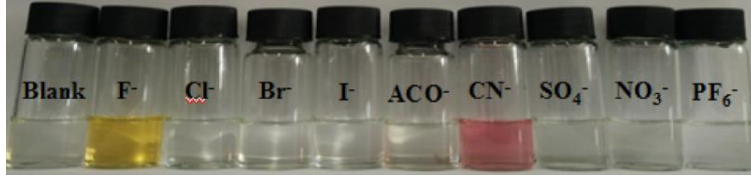
Şekil 2.10. Bazı anyonlar ile kemosensör 7'nin önerilen etkileşimi (sol) ve onun UV-GB absorpsiyon spektrumunda bir eşdeğer çeşitli anyonların eklenmesi ile meydana gelen spektral değişiklikler

Diğer tarafta Zhang ve arkadaşları (2017), florür ve siyanür anyonlarının belirlenmesi için basit naftalin temelli kemosensör 8'i tasarlamışlardır. Kemosensör 8, DMF/tampon (50:50, v/v) çözelti sisteminde florür ve siyanür anyonlarına karşı seçicilik göstermiştir. Çekilen  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuna göre florür etkileşiminin ancak salisilaldehit kısmına bağlanan hidroksit grubunun deprotonasyonu ile gerçekleştiği ve siyanürün hem deprotonasyon üzerinden hem de kemosensörde bulunan azometin grubuna nükleofilik katılması ile yürüdüğü ortaya koyulmuştur [108].



8

Şekil 2.11. Florür ve siyanür anyonlarının tespit edilmesi için Zhang ve arkadaşları tarafından tasarlanan kemosensör 8'in yapısı



Resim 2.5. 50 eşdeğer kadar farklı anyonların eklenmesinden sonra kemosensör 8'in rengi üzerinde gözlemlenen değişiklikler

## 2.8. NLO Kromoforları

Ana iskeletlerinde uzun  $\pi$  konjugasyonuna sahip organik malzemeler çok çeşitli elektronik ve optoelektronik cihazlardaki uygulamaları ile ilgi görmektedirler. Bu bileşikler doğrusal olmayan optik (NLO) sistemlerde önemli uygulamalara sahiptirler. Özellikle optik iletişim sistemi, veri depolama ve sinyal işlenmesi gibi kullanımları ile NLO kromoforları önem kazanmaktadır. NLO özelliği gösteren bileşikler yapılarına göre inorganik ve organik temelli olarak iki sınıfa ayrılmaktadır [109-110]. İnorganik temelli NLO bileşiklerinin NLO düzeneklerine yerleştirilmeden önce tek kristali elde edilmesi gerektiğinden elektronik cihazlara uygulanmaları zor ve pahalıdır. Bu sebeple temel yapı üzerinden daha kolay türevlendirilerek çeşitli organik temelli bileşiklerin hazırlanabilmesi inorganik temelli NLO kromoforlarına göre daha avantajlı olmaktadır [111]. Organik temelli NLO kromoforları yapısında bulunan donör-akseptör (D-A) grupların değiştirilmesi (elektron çekici ve verici özelliklerinin değişmesi) ile molekül içi yük aktarımının şiddeti ayarlanabilmekte ve bileşiklerin NLO özelliklerinin kontrol edilmesinde imkân vermektedir [112]. Bir bileşiğin NLO özelliklerinden bahsetmeden, öncelikle birincil hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) değerlerine bakılır. Hiperpolarizebilite molekül içerisindeki elektron aktarımının kolaylığını ifade etmektedir, bu parametre ne kadar yüksek değere sahipse molekül o kadar yüksek NLO karakteri kazanır. Donör-akseptör sistemleri yapısında genelde konjuge  $\pi$  köprüsüyle ayrılmış elektron verici ve elektron alıcı gruplar bulunmaktadır. Donör-akseptör sistemi üzerinde elektron verici olarak davranan farklı heterohalkalı yapıların eklenmesi,  $\pi$

köprüsündeki elektron yoğunluğunun artmasını sağlayabilmektedir. Böylece bileşiğin toplam hiperpolarizabilitesinin ( $\beta_{top}$ ) artması da sağlanmaktadır. Ayrıca heterohalkalı grubun yapısında bulunan elektron yoğunluğunun, molekül içi yük aktarımını kolaylaştırması veya zorlaşmasından,  $\beta_{top}$  değeri etkilenmektedir [113].



### 3. ÇALIŞMANIN AMACI

Son zamanlarda yapılan çalışmalara bakıldığında, anyonların canlı organizmanın tüm yaşam alanlarında kritik bir role sahip olduğu görülmektedir. Bu yüzden çeşitli ortamlarda verimli, kullanımı kolay ve hızlı anyon tespit yönteminin geliştirilmesi son derece önemlidir. Elektrokimya, kolorimetri, floresan ve iyon değişim kromatografisi anyon tespitinde yaygın ve sürekli kullanılan yöntemlerdendir. Anyon tespitinde kullanılan yöntemlerden en ilgi çekici olanı emisyon spektroskopisi yöntemidir, çünkü diğer yöntemlere nazaran geniş spektrumlu anyon algılanması için oldukça ucuz, yüksek seçici, hızlı ve son derece hassastır. Dolayısıyla çalışmanın kapsamında sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel davranışları ve bu özellikler üzerindeki dış etkilerden meydana değişiklikleri incelemek için UV-GB absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi yöntemi kullanılmaktadır.

Sunulan tez kapsamında ilk olarak bileşik 9 (*2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril*) kullanılarak serbest amino grubu içeren yeni bir seri sitiril temelli donör-akseptör bileşiğinin sentezlenmesi planlanmıştır [114]. İkinci aşamada ise serbest amino grubu üzerinden türevlendirme sonucunda bir seri yeni Schiff bazı temelli bileşikler sentezlenmesi ve spektroskopik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması hedeflenmiştir. Tez kapsamında elde edilen iki seri yeni NLO adayı olabilecek floresan boyarmaddelerin fotofiziksel özellikleri farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde incelenecektir. Bileşiklerin NLO özellikleri teorik olarak da belirlenecektir.

Bileşiklerin emisyon spektrumları çekilmeden önce UV-GB spektrumunda bulunan maksimum noktasına karşılık gelen dalga boyu değeri girilerek uyarılmalar yapılacaktır. Schiff bazlarının hidroksit anyonu ile titrasyonunda, TBAOH (Tetrabütilamonyum hidroksit) titrantı hidroksit anyonunun kaynağı olarak kullanılacaktır. Titrasyon sırasında titrant, analitin beş eşdeğeri kadar ekleme yaparak her bir spektrum ölçülecektir, spektrum üzerinde hiç değişim gözlemlenilmeyinceye kadar eklemeye devam edilecektir. Geri protonlama ise yukarıda verilen titrasyon yöntemi ile yapılacaktır ve TFA proton kaynağı olarak kullanılacaktır. Spektrumlar oda sıcaklığında (25 °C) elde edilecektir.

Schiff bazı temelli bileşikler hidroksil grubu içerdiğinden bu yapıların bazik ortamdaki deprotonasyonu sonucunda UV-GB absorpsiyon ve emisyon spektrumları elde edilecektir. Böylece bazik pH'larda floresan kemosensör olup olamayacağı ortaya koyulacaktır. Ayrıca

sentezlenen Schiff bazlarından çözünürlüğü iyi olan bir tanesi (Bileşik 20) seçilip, farklı pH değerine sahip Britton-Robinson tampon çözeltilerinin bileşiğın fotofiziksel davranış üzerindeki etkileri de incelenecek ve pKa değeri, çalışma sırasında alınan değerler üzerinden hesaplanacaktır. Ayrıca bazik piridin halkası içeren bileşiklerin asidokromik özellikleri DCM içerisinde TFA eklenerek incelenecektir.

## **4. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM**

### **4.1. Araç ve Gereçler**

#### **4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler**

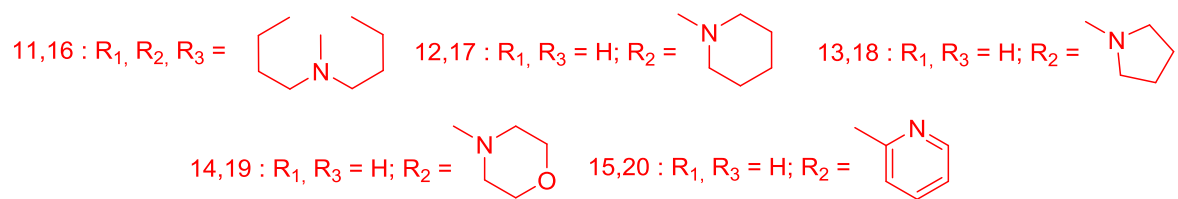
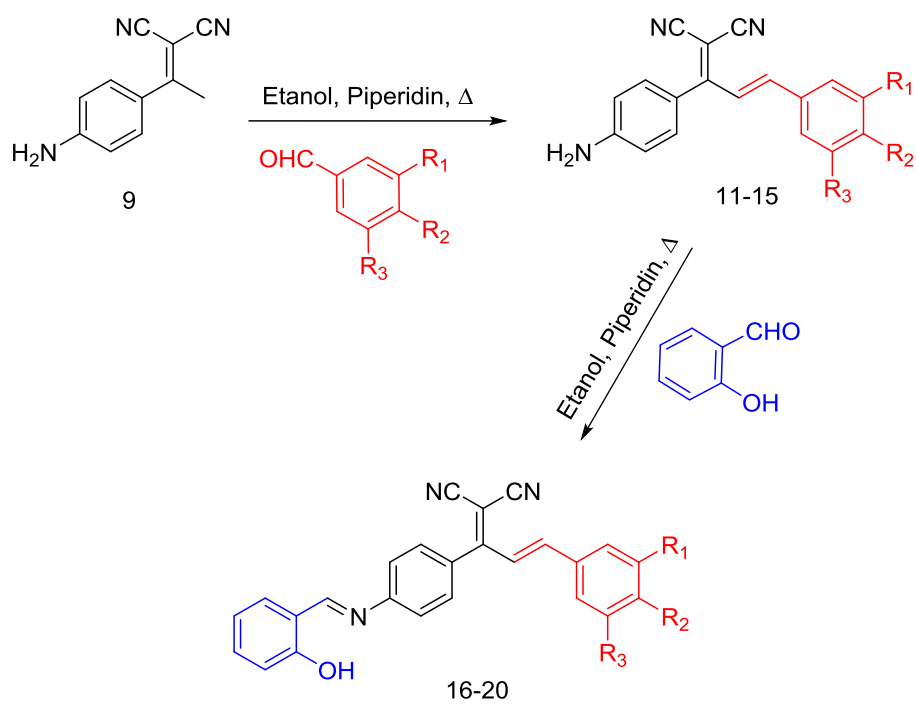
Yapılan çalışma kapsamında kullanılan tüm kimyasallar ve çözücüler Sigma Aldrich, Alfa Aesar, Tokyo Chemical Industry ve Emir Kimya firmalarından alınmıştır.

#### **4.1.2. Kullanılan cihazlar**

Sentezlenen tüm bileşiklerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları Bruker 300 MHz spektrofotometresi ile elde edilmiştir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları Bruker 75 MHz spektrofotometresi ile alınmıştır. Erime noktaları Elektrothermal IA9200 dijital erime noktası cihazı ile ölçülmüştür. FT-IR spektrumları Thermoscientific Nicolet iS5 ATR spektrometresi cihazı ile çekilmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesinde EXSTAR TG/DTA 6300 cihazı ile alınmıştır. UV-GB absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1800 UV-GB spektrofotometresi cihazı ile çekilmiştir. Emisyon spektrumlarının elde edilmesinde Hitachi F-7000 FL florimetre cihazı kullanılmıştır.

### **4.2. Sentez Yöntemi**

Bileşik 9 ve 10 literatürde bilinen bileşiklerdir ve sentezlenirken literatürdeki yöntemler kullanılmıştır [114]. Diğer bileşikler ise bir sonraki sayfada verilen sentez şemasında gösterilen yöntemlerle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.



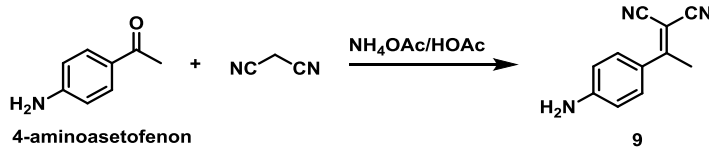
Şekil 4.1. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin sentez şeması

## 5. DENEYSEL KISIM

### 5.1. Bileşiklerin Sentezi

Tez kapsamında sentezlenen tüm bileşiklerin spektrumları ekler kısmında bulunmaktadır.

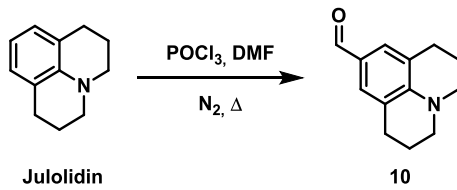
#### 5.1.1. Bileşik 9'un (2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril) sentez yöntemi



Şekil 5.1. Bileşik 9'un genel sentez diyagramı

400 mmol asetik asit, 100 mmol amonyum asetat, 50 mmol 4-aminoasetofenon ve eşdeğer mol miktarda malononitril karışımı oda sıcaklığında birkaç dakika karıştırılır, ardından 30 saniye mikrodalga fırının 300 W gücüne maruz bırakılır. Tepkimenin sonunda oluşan sarı çözelti içine etanol eklenir, katı süzülerek izole edilir. Katı % 95 (v/v) etanol-su karışımı ile kristallendirilir. (verim: % 80, e.n.: 185 °C) [114].

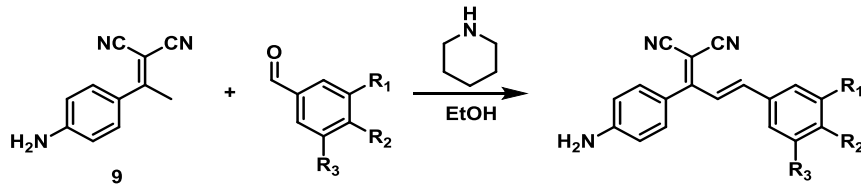
#### 5.1.2. Bileşik 10'un (2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]kinolin-9-karbaldehit) sentez yöntemi



Şekil 5.2. Bileşik 10'un genel sentez diyagramı

50 mmol fosforil klorür ve 13 mmol yeni damıtılmış *N,N*-dimetilformamit karışımı azot atmosferinde 1 saat karıştırılır. Sonra, 7 mL *N,N*-dimetilformamit içinde çözünmüş 6,45 mmol julolidin tepkime ortamına yavaşça damlatılır. Karışım azot atmosferinde 70 °C sıcaklıkta 4 saat karıştırılır. Oluşan karışım buzlu suya dökülür ve pH 7'ye nötralleştirilir. Yeşil renkli katı karışımdan izole edildikten sonra etanol ile kristallendirilir. (verim: % 95, e.n.: 83 °C) [115].

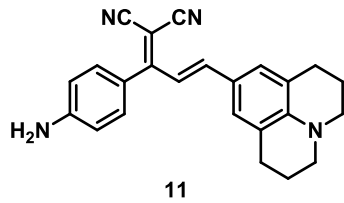
### 5.1.3. Bileşik 11-15 için genel sentez yöntemi



Şekil 5.3. Bileşik 11-15 için genel sentez şeması

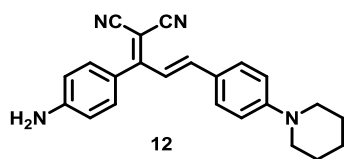
3 mmol 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril (9) ve eşdeğer miktarda uygun aldehit, 20 mL etanol içerisinde çözülür. Karışım piperidin katalizörlüğünde 2 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Oluşan renkli katı süzülerek ayrılır ve elde edilen katı etanol ile kristallendirilir.

*(E)*-2-(1-(4-aminofenil)-3-(2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]kinolin-9-*il*)alliliden)malononitril (11)



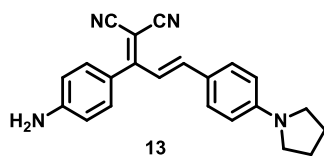
(Verim: % 64, e.n.: 236-238 °C) FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3441; 3349; 3224; 2920; 2837; 2202; 1634; 1603; 1568; 1519; 1467. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7,15 (i, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,05 (ç, 3H); 6,85 (i, *J* = 14,9 Hz, 1H); 6,65 (ç, 2H); 5,96 (s, 2H); 3,27 (ü, *J* = 5,8 Hz, 4H); 2,66 (ü, *J* = 6,2 Hz, 4H); 1,84 (ç, *J* = 6,2 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 171,7; 153,5; 153,4; 149,1; 132,3; 131,2; 124,8; 120,6; 120,0; 116,5; 115,7; 114,5; 113,6; 72,4; 66,3; 47,3; 44,6. HR-MS (*m/z*), (*M*-H)<sup>+</sup>: C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub> hesaplanan: 367,1923; bulunan: 367,1918.

(E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)alliliden)malononitril (12)

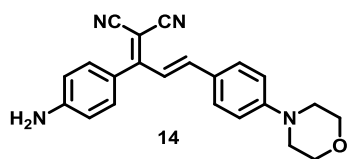


(Verim: % 75, e.n.: 193-194°C) FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3461; 3367; 3222; 2933; 2919; 2814; 2204; 1629; 1573; 1545; 1471.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  7,50 (ç, 2H); 7,20 (ç, 3H); 6,96 (ç, 3H); 6,66 (ç, 2H); 6,05 (b, 2H); 3,39 (b, 4H); 1,57 (b, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  171,7; 153,5; 153,4; 149,1; 132,3; 131,2; 124,8; 120,6; 120,0; 116,5; 115,7; 114,5; 113,6; 72,4; 66,3; 47,3; 44,6. HR-MS ( $m/z$ ),  $(\text{M}-\text{H})^+$ :  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4$  hesaplanan: 355,1923; bulunan: 355,1924.

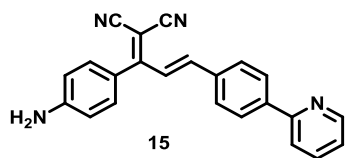
(E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(pirolidin-1-il)fenil)alliliden)malononitril (13)



(Verim: % 58, e.n.: 199-201 °C) FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3435; 3343; 3227; 2972; 2861; 2205; 1609; 1569; 1522; 1472.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  7,52 (i,  $J = 8,5$  Hz, 2H); 7,18 (ç, 3H); 6,98 (i,  $J = 15,1$  Hz, 1H); 6,67 (i,  $J = 8,3$  Hz, 2H); 6,60 (i,  $J = 8,6$  Hz, 2H); 6,01 (b, 2H); 3,34 (b, 4H); 1,98 (i,  $J = 6,6$  Hz, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  171,7; 153,0; 150,5; 150,2; 132,1; 131,8; 122,0; 120,2; 118,2; 116,8; 116,0; 113,6; 112,6; 70,7; 47,9; 25,4. HR-MS ( $m/z$ ),  $(\text{M}-\text{H})^+$ :  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4$  hesaplanan: 341,1766; bulunan: 341,1777.

*(E)*-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(morfolin-1-il)fenil)alliliden)malononitril (14)

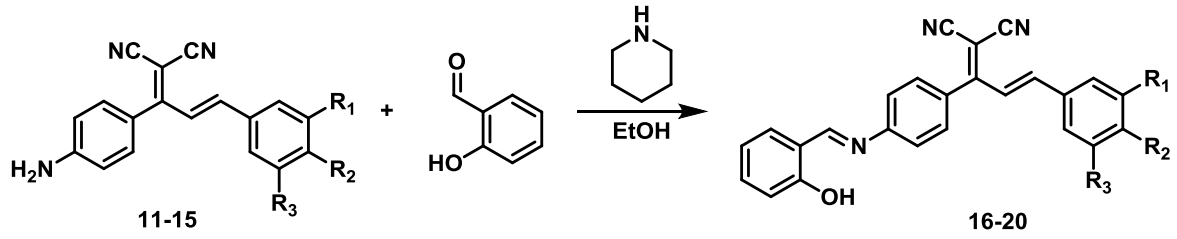
(Verim: % 70, e.n.: 168-169 °C) FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3468; 3372; 3216; 3034; 2956; 2829; 2210; 1630; 1582; 1512; 1479. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7,57 (i, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,24 (ç, 3H); 6,99 (ç, 3H); 6,67 (i, *J* = 8,4 Hz, 2H); 6,09 (b, 2H); 3,72 (ü, *J* = 4,8 Hz; 4H); 3,29 (i, *J* = 4,9 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 171,7; 153,5; 153,4; 149,1; 132,3; 131,2; 124,8; 120,6; 120,0; 116,5; 115,7; 114,5; 113,6; 72,4; 66,3; 47,3. HR-MS (*m/z*), (M-H)<sup>+</sup>: C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O hesaplanan: 357,1715; bulunan: 357,1706.

*(E)*-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(piridin-1-il)fenil)alliliden)malononitril (15)

(Verim: % 64, e.n.: 214-215 °C) FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3488; 3384; 3221; 3036; 2211; 1597; 1512; 1476; 1464. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 8,70 (ç, 1H); 8,19 (i, *J* = 8,3 Hz, 2H); 8,05 (ç, 1H); 7,91 (üi, *J* = 1,8; 7,7 Hz, 1H); 7,84 (i, *J* = 8,4 Hz, 2H); 7,51 (i, *J* = 15,6 Hz, 1H); 7,37 (ç, 3H); 7,17 (i, *J* = 15,6 Hz, 1H); 6,70 (ç, 2H); 6,25 (b, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 170,9; 155,3; 154,0; 150,2; 147,4; 141,2; 137,8; 135,6; 132,8; 129,6; 127,6; 125,8; 123,7; 121,1; 119,6; 116,1; 115,2; 113,7; 75,0. HR-MS (*m/z*), (M-H)<sup>+</sup>: C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> hesaplanan: 349,1453; bulunan: 349,1458.



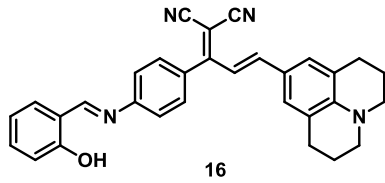
#### 4.1.4. Bileşik 16-20 için genel sentez yöntemi



Şekil 4.4. Bileşik 16-20 için genel sentez şeması

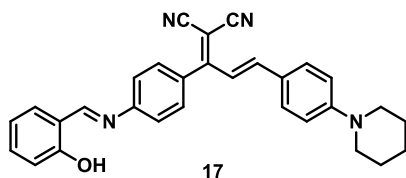
1 mmol uygun amin bileşiği (bileşik 11-15) ve 8 mmol salisilaldehit, 10 mL etanol içerisinde çözülür. Karışım piperidin katalizörlüğünde 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Oluşan renkli katı süzülerek ayrılır, metanol ile kristallendirilir.

*2-((E)-1-(4-(((E)-2-hidroksibenziliden)amino)fenil)-3-(2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]kinolin-9-il)alliliden)malononitril (16)*



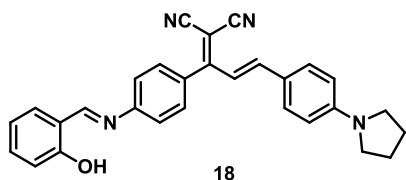
(Verim: % 94, e.n.: 202-203 °C) FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3479 (yayvan); 3062; 2944; 2836; 2209; 1614; 1560; 1510; 1469. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 12,80 (b, 1H); 9,05 (b, 1H); 7,70 (i, *J* = 7,6 Hz, 1H); 7,52 (ç, 5H); 7,09 (ç, 5H); 6,75 (i, *J* = 14,9 Hz, 1H); 2,65 (ü, *J* = 6,2 Hz, 4H); 1,83 (ç, *J* = 5,9 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 171,0; 165,2; 160,8; 153,6; 150,8; 150,3; 136,9; 134,2; 133,1; 132,3; 132,1; 131,0; 123,5; 123,0; 122,3; 119,8; 118,9; 117,2; 115,4; 114,6; 114,5; 114,4; 114,3; 95,7; 75,8; 48,1; 25,4; 24,4. HR-MS (*m/z*), (M-H)<sup>+</sup>: C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O hesaplanan: 471,2185; bulunan: 471,2162.

2-((*E*)-1-(4-(((*E*)-2-hidroksibenziliden)amino)fenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)alliliden)malononitril (17)



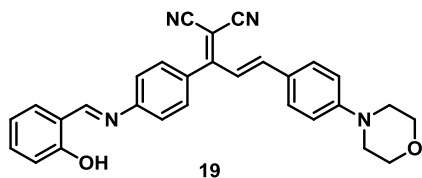
(Verim: % 95, e.n.: 212-213 °C) FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3319 (yayvan); 3043; 2926; 2846; 2213; 1620; 1574; 1516; 1464. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 12,80 (b, 1H); 9,06 (i, *J* = 4,7 Hz, 1H); 7,71 (i, *J* = 7,5 Hz, 1H); 7,54 (ç, 8H); 7,30 (ii, *J* = 4,0; 15,4 Hz, 1H); 6,95 (ç, 4H); 3,41 (ü, *J* = 5,0 Hz, 4H); 1,57 (b, 6H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 171,0; 165,2; 160,8; 153,6; 150,8; 150,3; 136,9; 134,2; 133,1; 132,3; 132,1; 131,0; 123,5; 123,0; 122,3; 119,8; 118,9; 117,2; 115,4; 114,6; 114,5; 114,4; 114,3; 95,7; 75,8; 48,1; 25,4; 24,4. HR-MS (*m/z*), (M-H)<sup>+</sup>: C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O hesaplanan: 459,2185; bulunan: 459,2175.

2-((*E*)-1-(4-(((*E*)-2-hidroksibenziliden)amino)fenil)-3-(4-(pirolidin-1-il)fenil)alliliden)malononitril (18)



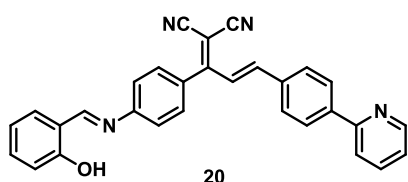
(Verim: % 96, e.n.: 234-235 °C) FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3394 (yayvan); 3035; 2972; 2865; 2207; 1616; 1588; 1523; 1475. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 12,81 (b, 1H); 9,06 (b, 1H); 7,71 (i, *J* = 7,7 Hz, 1H); 7,53 (ç, 7H); 7,26 (i, *J* = 15,0 Hz, 1H); 7,01 (ü, *J* = 8,0 Hz, 2H); 6,89 (i, *J* = 15,1 Hz, 1H); 6,60 (i, *J* = 8,5 Hz, 2H); 3,35 (b, 4H); 1,96 (b, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 192,2; 165,2; 161,2; 160,8; 153,0; 150,5; 150,2; 136,9; 133,1; 132,1; 131,8; 130,9; 129,7; 122,3; 122,0; 120,3; 119,9; 118,2; 117,7; 117,2; 116,8; 113,6; 112,8; 112,6; 70,7; 47,9; 47,8; 25,3. HR-MS (*m/z*), (M-H)<sup>+</sup>: C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O hesaplanan: 445,2028; bulunan: 445,2020.

2-((*E*)-1-(4-(((*E*)-2-hidroksibenziliden)amino)fenil)-3-(4-(morfolin-1-il)fenil)alliliden)malononitril (19)



(Verim: % 93, e.n.: 187-188 °C) FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3404 (yayvan); 3094; 2969; 2848; 2218; 2207; 1615; 1586; 1516; 1489.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  12,79 (b, 1H); 9,07 (b, 1H); 7,71 (ii,  $J = 1,7$ ; 7,9 Hz, 1H); 7,59 (d,  $J = 3,2$ ; 4,2 Hz, 6H); 7,46 (üi,  $J = 1,7$ ; 7,8 Hz, 1H); 7,36 (i,  $J = 15,3$  Hz, 1H); 6,97 (ç, 5H); 3,71 (ü,  $J = 4,8$  Hz, 4H); 3,31 (ü, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  192,2; 171,1; 165,2; 160,8; 153,8; 150,9; 150,1; 136,9; 134,2; 133,1; 132,3; 132,1; 131,8; 131,2; 131,0; 129,6; 124,4; 122,3; 119,9; 119,8; 117,7; 117,2; 114,4; 113,6; 77,1; 66,3; 47,3; 47,1. HR-MS ( $m/z$ ), ( $\text{M}-\text{H}$ ) $^{+}$ :  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$  hesaplanan: 461,1978; bulunan: 461,1961.

2-((*E*)-1-(4-(((*E*)-2-hidroksibenziliden)amino)fenil)-3-(4-(piridin-1-il)fenil)alliliden)malononitril (20)



(Verim: % 59, e.n.: 205-206 °C) FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3600-3000 (yayvan); 3049; 2217; 1621; 1595; 1568; 1488; 1454.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  12,77 (b, 1H); 9,08 (b, 1H); 8,70 (ç, 1H); 8,21 (i,  $J = 8,2$  Hz, 2H); 8,06 (i,  $J = 8,0$  Hz, 1H); 7,90 (ç, 3H); 7,73 (ç, 1H); 7,66 (ç, 5H); 7,48 (ii,  $J = 1,7$ ; 7,6 Hz, 1H); 7,41 (ç, 1H); 7,12 (b, 1H); 7,03 (ç, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  192,2; 191,6; 165,3; 160,8; 155,2; 154,0; 150,2; 149,6; 137,9; 136,9; 133,1; 132,8; 131,2; 130,7; 130,0; 129,6; 129,4; 129,1; 127,6; 127,6; 127,0; 122,5; 119,9; 119,8; 119,4; 117,7; 117,2; 113,7; 113,1; 95,7. HR-MS ( $m/z$ ), ( $\text{M}-\text{H}$ ) $^{+}$ :  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$  hesaplanan: 453,1715; bulunan: 453,1715.



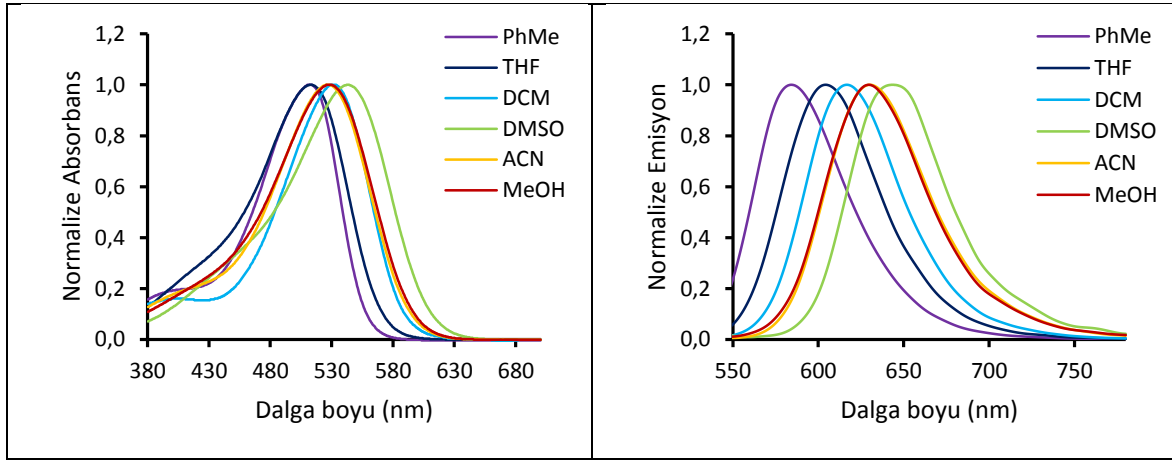
## 6. BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları Toluen (PhMe), Tetrahidrofuran (THF), Diklorometan (DCM), Dimetilsülfoksit (DMSO) ve Asetonitril gibi beş farklı polariteye sahip çözücüde incelendi. Metanol (MeOH) içinde bileşik 11-15 çözündü fakat diğer bileşikler çözündü. Dolayısıyla bu bileşikler için, metanol kullanılan çözücüler içine dahil edildi. Tüm bileşiklerin absorpsiyon spektrumları  $1 \times 10^{-5}$  M derişiminde elde edildi. Emisyon spektrumları  $5 \times 10^{-5}$  M derişimi, 5 nm/5 nm slit genişliği ve 700 Volt PMT gerilimi ayarları ile alındı. Ayrıca, bileşiklerin bağıl kuantum verimleri, yaklaşık 0,1 absorbans maksimum değerlerinden yaptıkları emisyonlar floresin bileşiği tarafından yayılan emisyonla karşılaştırılarak ( $\Phi_{\text{floresin, 0,1 M NaOH}} = 0,92$ ) aşağıda verilen eşitlik ile hesaplandı. Bileşiklerin kuantum verimleri hesaplanırken emisyon ölçümleri her bir çözelti için 4 kez tekrarlandı ve emisyon şiddetinin genel ortalaması alındı.

$$\Phi_s = \Phi_r \times \frac{A_r}{A_s} \times \frac{I_s}{I_r} \times \frac{n_s^2}{n_r^2}$$

|              |                                                     |
|--------------|-----------------------------------------------------|
| $\Phi$       | : Bağıl kuantum verimi                              |
| A            | : Maksimum absorbans değeri ( $0.055 < A < 0.095$ ) |
| I            | : Maksimum emisyon değeri                           |
| n            | : Kullanılan çözücünün kırınım endeksi              |
| Altındis “s” | : Örnek                                             |
| Altındis “r” | : Referans                                          |

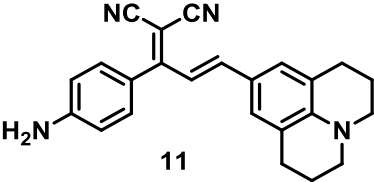
### 6.1. Bileşik 11-15'in Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumlarının İncelenmesi



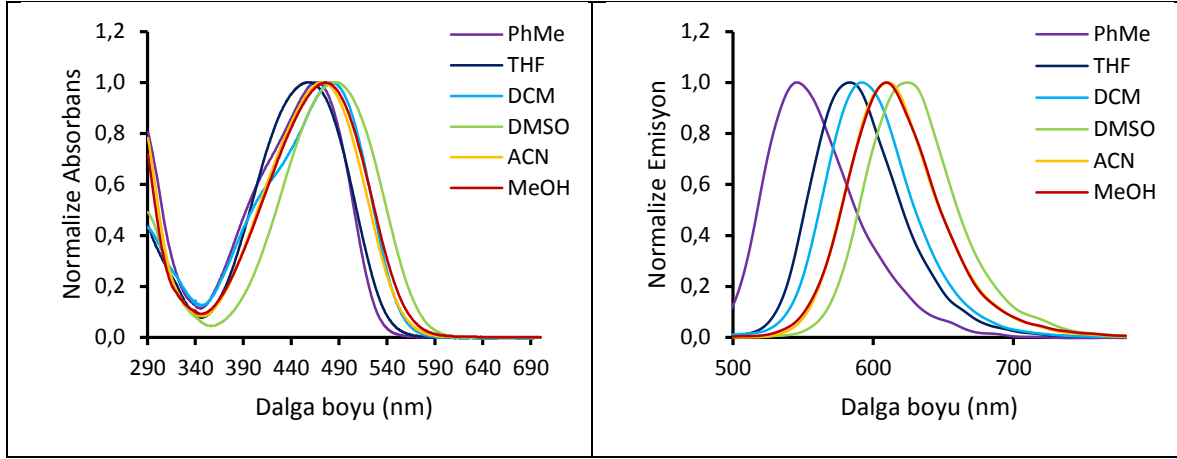
Şekil 6.1. Bileşik 11'in farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 6.1. Bileşik 11'in farklı çözücüler içinde ortam ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafları

|  |                                          |                                         |                             |                                             |        |                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|--------|----------------------------------|
| Çözücü                                                                              | $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm) | $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (nm) | Stokes kayma değerleri (nm) | Stokes kayma değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi$ | $\epsilon$ ( $\text{M.cm})^{-1}$ |
| MeOH                                                                                | 528                                      | 630                                     | 102                         | 3074                                        | 0,0025 | 42625                            |
| ACN                                                                                 | 527                                      | 630                                     | 103                         | 3125                                        | 0,0015 | 51729                            |
| DMSO                                                                                | 543                                      | 644                                     | 101                         | 2879                                        | 0,0086 | 49830                            |
| DCM                                                                                 | 531                                      | 617                                     | 86                          | 2632                                        | 0,0145 | 36803                            |
| THF                                                                                 | 513                                      | 604                                     | 91                          | 2961                                        | 0,0124 | 45871                            |
| PhMe                                                                                | 512                                      | 584                                     | 72                          | 2414                                        | 0,0074 | 41423                            |

Çizelge 6.1. Bileşik 11'in farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri



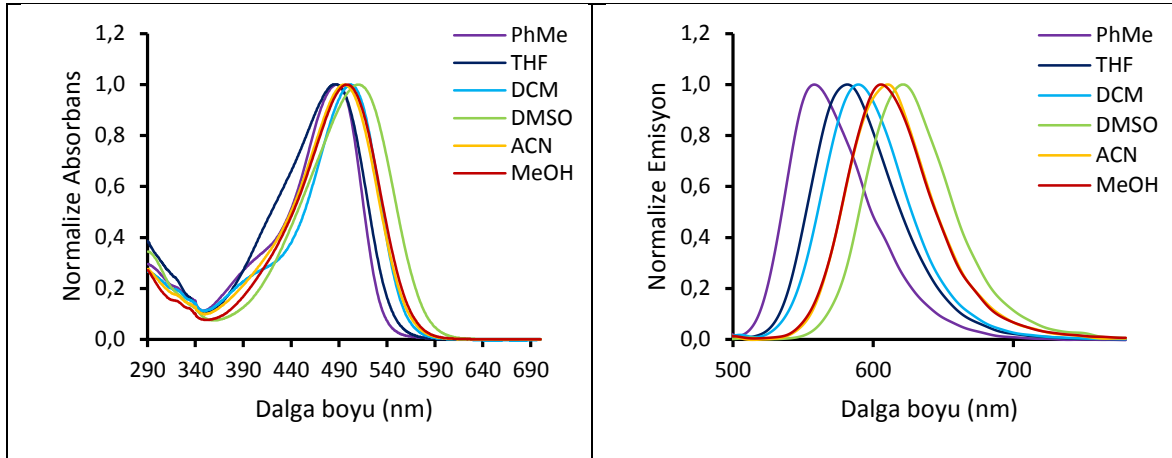
Şekil 6.2. Bileşik 12'nin farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 6.2. Bileşik 12'nin farklı çözücüler içinde ortam ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafları

| <p style="text-align: center;"><b>12</b></p> |                                          |                                         |                                   |                                                   |        |                                  |
|----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|--------|----------------------------------|
| Çözücü                                       | $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm) | $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>(nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi$ | $\epsilon$ ( $\text{M.cm})^{-1}$ |
| MeOH                                         | 476                                      | 609                                     | 133                               | 4599                                              | 0,0036 | 39878                            |
| ACN                                          | 473                                      | 611                                     | 134                               | 4770                                              | 0,0032 | 35875                            |
| DMSO                                         | 486                                      | 624                                     | 138                               | 4561                                              | 0,0067 | 42055                            |
| DCM                                          | 483                                      | 592                                     | 109                               | 3828                                              | 0,0137 | 25315                            |
| THF                                          | 457                                      | 583                                     | 126                               | 4741                                              | 0,0066 | 31410                            |
| PhMe                                         | 467                                      | 557                                     | 90                                | 3476                                              | 0,0046 | 33884                            |

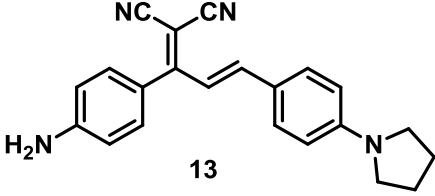
Çizelge 6.2. Bileşik 12'nin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri



Şekil 6.3. Bileşik 13'ün farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

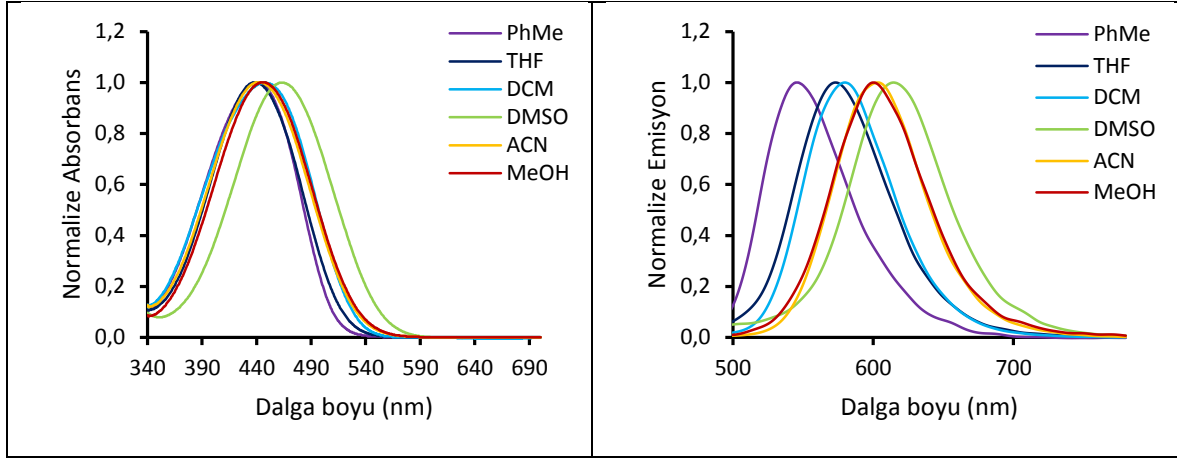


Resim 6.3. Bileşik 13'ün farklı çözücüler içinde ortam ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafları

| <br>13 |                                          |                                         |                                   |                                                   |        |                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|--------|-----------------------------------|
| Çözücü                                                                                    | $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm) | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>(nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi$ | $\epsilon$ ( $\text{M.cm}^{-1}$ ) |
| MeOH                                                                                      | 498                                      | 606                                     | 108                               | 3568                                              | 0,0042 | 55407                             |
| ACN                                                                                       | 495                                      | 611                                     | 116                               | 3819                                              | 0,0039 | 48590                             |
| DMSO                                                                                      | 510                                      | 622                                     | 112                               | 3515                                              | 0,0069 | 49627                             |
| DCM                                                                                       | 502                                      | 589                                     | 87                                | 2954                                              | 0,0125 | 30143                             |
| THF                                                                                       | 486                                      | 582                                     | 96                                | 3403                                              | 0,0083 | 33687                             |
| PhMe                                                                                      | 488                                      | 558                                     | 70                                | 2592                                              | 0,0042 | 41893                             |

Çizelge 6.3. Bileşik 13'ün farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri





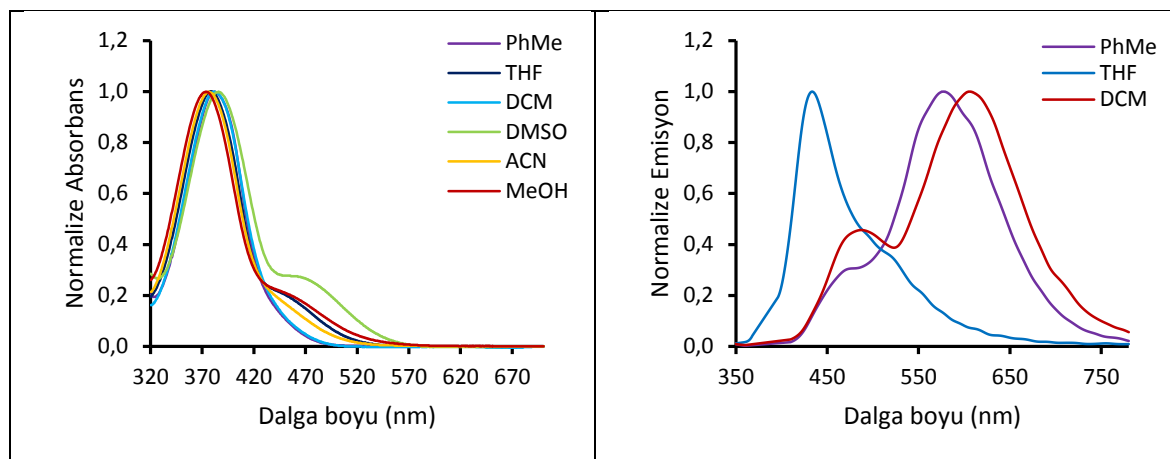
Şekil 6.4. Bileşik 14'ün farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 6.4. Bileşik 14'ün farklı çözücüler içinde ortam ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafları

| Çözücü | $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm) | $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>(nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi$ | $\epsilon$ (M.cm) $^{-1}$ |
|--------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|--------|---------------------------|
| MeOH   | 446                                      | 600                                     | 154                               | 5786                                              | 0,0039 | 40765                     |
| ACN    | 442                                      | 603                                     | 161                               | 6052                                              | 0,0034 | 34575                     |
| DMSO   | 463                                      | 614                                     | 151                               | 5346                                              | 0,0046 | 42717                     |
| DCM    | 448                                      | 580                                     | 132                               | 5099                                              | 0,0055 | 27791                     |
| THF    | 439                                      | 573                                     | 134                               | 5359                                              | 0,0062 | 34745                     |
| PhMe   | 440                                      | 546                                     | 106                               | 4399                                              | 0,0041 | 30567                     |

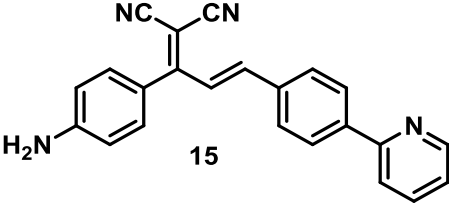
Çizelge 6.4. Bileşik 14'ün farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri



Şekil 6.5. Bileşik 15'in farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



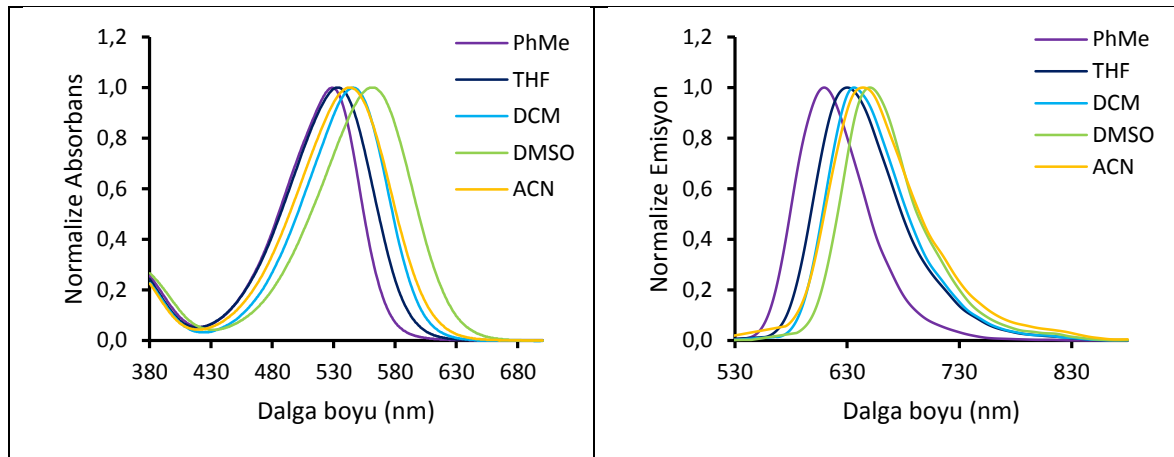
Resim 6.5. Bileşik 15'in farklı çözücüler içinde ortam ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafları

|  |                                                      |                                                    |                                   |                                                   |        |                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|--------|--------------------------------|
| Çözücü                                                                              | $\lambda_{\text{abs max}}^{\text{abs}} \text{ (nm)}$ | $\lambda_{\text{em max}}^{\text{em}} \text{ (nm)}$ | Stokes kayma<br>değerleri<br>(nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi$ | $\epsilon \text{ (M.cm)}^{-1}$ |
| MeOH                                                                                | 374                                                  | Non-FLR                                            | -                                 | -                                                 | -      | 51433                          |
| ACN                                                                                 | 376                                                  | Non-FLR                                            | -                                 | -                                                 | -      | 43430                          |
| DMSO                                                                                | 386                                                  | Non-FLR                                            | -                                 | -                                                 | -      | 40423                          |
| DCM                                                                                 | 382                                                  | 606                                                | 224                               | 9705                                              | -      | 42125                          |
| THF                                                                                 | 379                                                  | 434                                                | 55                                | 3357                                              | -      | 40418                          |
| PhMe                                                                                | 382                                                  | 577                                                | 195                               | 8853                                              | -      | 53152                          |

Çizelge 6.5. Bileşik 15'in farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri

Sentezlenen sitiril bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri farklı polariteye sahip altı çözücü içinde incelendi. Bileşiklerin absorpsiyon ve floresan maksimumları artan çözücü polarite değeri ile kırmızıya kaymıştır. Fakat, Christian Reichardt tarafından yayınlanan  $E_T(30)$  çözücü polarite indeksine göre çözücü polaritesi ile maksimum absorpsiyon/floresan dalga boyları korelasyon göstermemektedir. Serbest amino içeren sitiril bileşiklerinden sadece bileşik 11 de solvatokromik etki gözlenmiştir. Bu solvatokromik etki floresan göstermeyen bileşik 15'in dışındaki çözeltilerin UV ışığı altındaki görüntülerinde de açık bir şekilde görülmektedir. Referans bileşik olan floresinin emisyonu ile karşılaştırıldığında bileşiklerin emisyon özelliklerinin zayıf olduğu görülmüştür, bu nedenle bileşiklerin bağıl kuantum verimleri genelde düşük değerdedir.

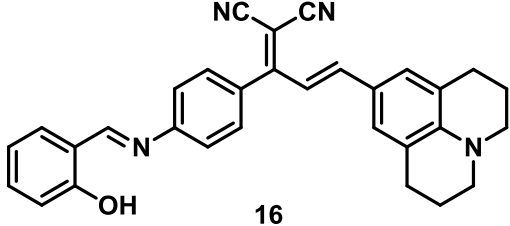
## 6.2. Bileşik 16-20'in Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumlarının İncelenmesi



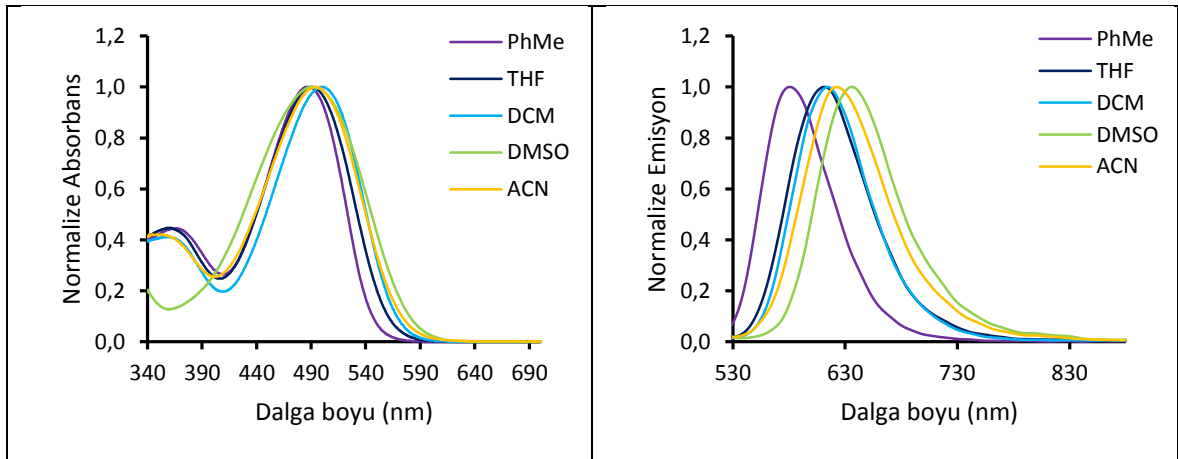
Şekil 6.6. Bileşik 16'nın farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 6.6. Bileşik 16'nın farklı çözücüler içinde gün ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafları

|  <p style="text-align: center;"><b>16</b></p> |                                          |                                         |                                   |                                                   |        |                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|--------|---------------------------|
| Çözücü                                                                                                                         | $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm) | $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>(nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi$ | $\epsilon$ (M.cm) $^{-1}$ |
| ACN                                                                                                                            | 543                                      | 644                                     | 101                               | 2893                                              | 0,0011 | 51409                     |
| DMSO                                                                                                                           | 562                                      | 650                                     | 88                                | 2434                                              | 0,0091 | 52973                     |
| DCM                                                                                                                            | 546                                      | 636                                     | 90                                | 2609                                              | 0,0035 | 60169                     |
| THF                                                                                                                            | 534                                      | 630                                     | 96                                | 2871                                              | 0,0062 | 58473                     |
| PhMe                                                                                                                           | 529                                      | 610                                     | 81                                | 2517                                              | 0,0116 | 58609                     |

Çizelge 6.6. Bileşik 16'nın farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri



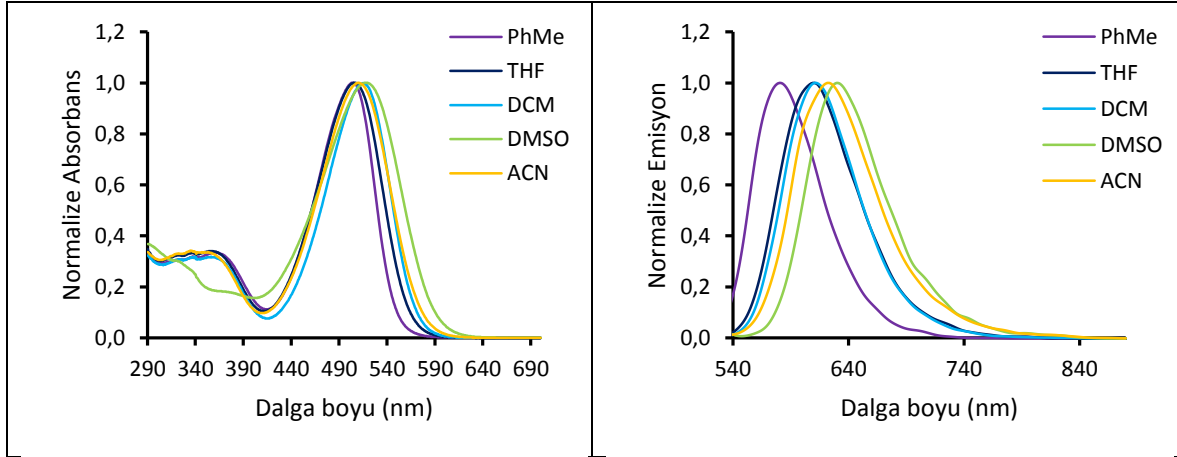
Şekil 6.7. Bileşik 17'nin farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 6.7. Bileşik 17'nin farklı çözücüler içinde gün ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafları

| <p style="text-align: center;"><b>17</b></p> |                                          |                                         |                                   |                                                   |        |                                  |
|----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|--------|----------------------------------|
| Çözücü                                       | $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm) | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>(nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi$ | $\epsilon$ ( $\text{M.cm})^{-1}$ |
| ACN                                          | 495                                      | 622                                     | 127                               | 4156                                              | 0,0011 | 45692                            |
| DMSO                                         | 491                                      | 636                                     | 145                               | 4643                                              | 0,0073 | 46889                            |
| DCM                                          | 500                                      | 614                                     | 114                               | 3724                                              | 0,0090 | 33579                            |
| THF                                          | 491                                      | 612                                     | 121                               | 4037                                              | 0,0077 | 41635                            |
| PhMe                                         | 487                                      | 581                                     | 94                                | 3331                                              | 0,0071 | 43771                            |

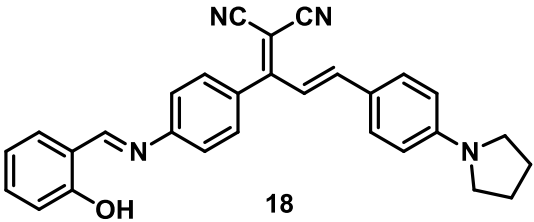
Çizelge 6.7. Bileşik 17'nin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri



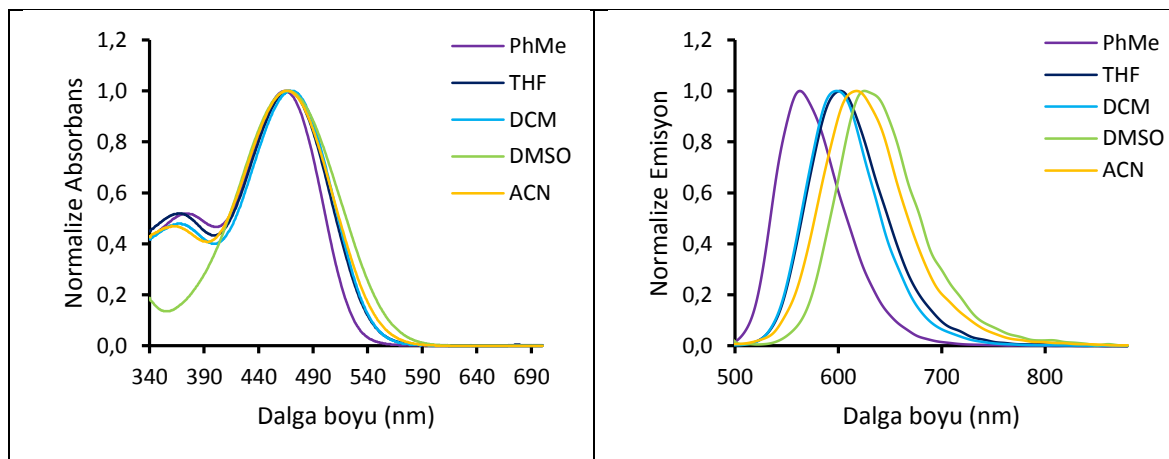
Şekil 6.8. Bileşik 18'in farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



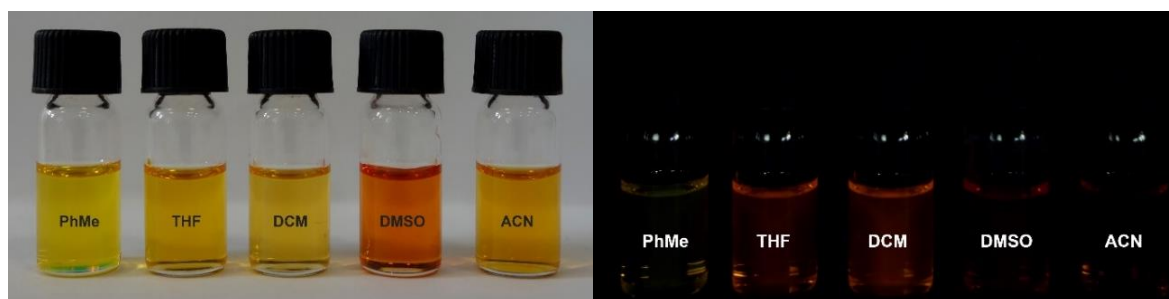
Resim 6.8. Bileşik 18'in farklı çözücüler içinde gün ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafları

|                                                                                                                                             |                                          |                                         |                                   |                                                   |        |                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|--------|---------------------------|
| <div style="text-align: center;">  <p><b>18</b></p> </div> |                                          |                                         |                                   |                                                   |        |                           |
| Çözücü                                                                                                                                      | $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm) | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>(nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi$ | $\epsilon$ (M.cm) $^{-1}$ |
| ACN                                                                                                                                         | 510                                      | 623                                     | 113                               | 3565                                              | 0,0011 | 58272                     |
| DMSO                                                                                                                                        | 518                                      | 630                                     | 113                               | 3461                                              | 0,0083 | 54328                     |
| DCM                                                                                                                                         | 515                                      | 612                                     | 97                                | 3086                                              | 0,0150 | 40539                     |
| THF                                                                                                                                         | 506                                      | 610                                     | 104                               | 3389                                              | 0,0072 | 54202                     |
| PhMe                                                                                                                                        | 504                                      | 581                                     | 77                                | 2624                                              | 0,0074 | 55824                     |

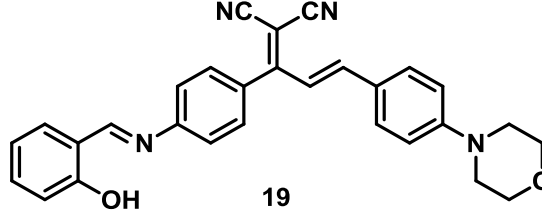
Çizelge 6.8. Bileşik 18'in farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri



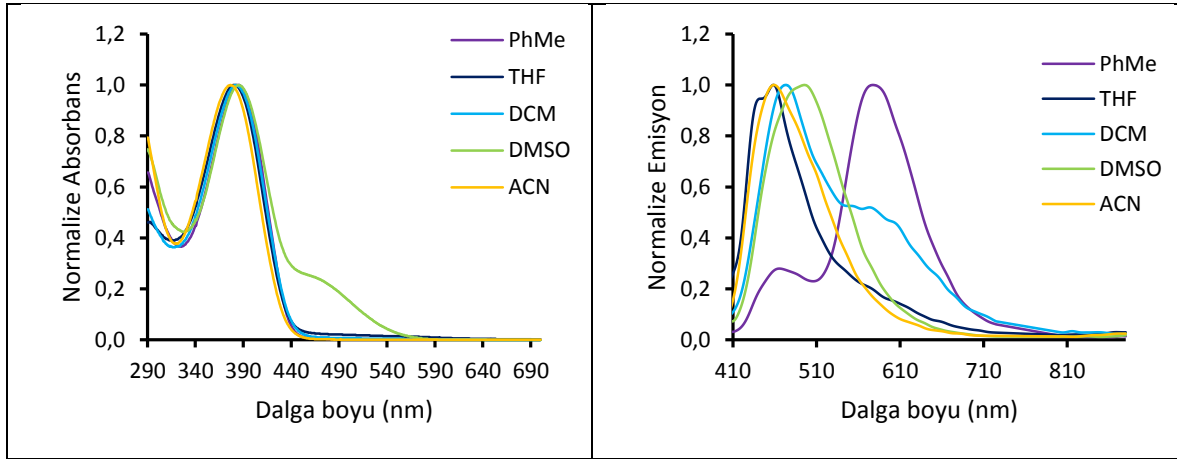
Şekil 6.9. Bileşik 19'un farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



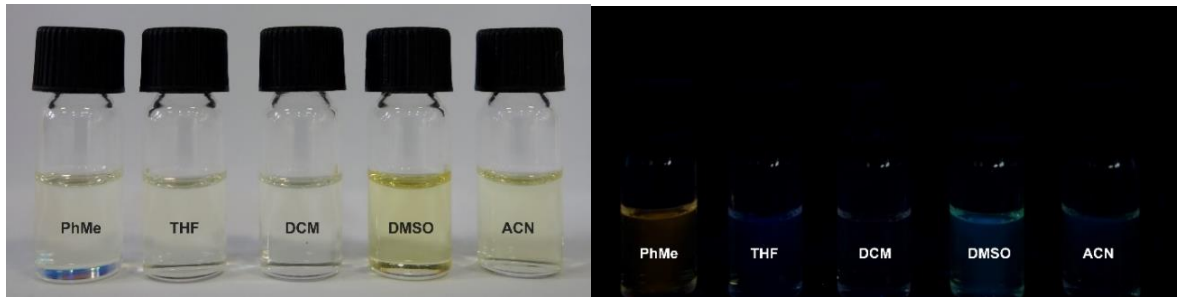
Resim 6.9. Bileşik 19'un farklı çözücüler içinde gün ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafları

|  <p style="text-align: center;"><b>19</b></p> |                                          |                                         |                                   |                                                   |        |                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|--------|---------------------------|
| Çözücü                                                                                                                         | $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm) | $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>(nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi$ | $\epsilon$ (M.cm) $^{-1}$ |
| ACN                                                                                                                            | 466                                      | 618                                     | 152                               | 5296                                              | 0,0012 | 42034                     |
| DMSO                                                                                                                           | 467                                      | 625                                     | 158                               | 5446                                              | 0,0063 | 36536                     |
| DCM                                                                                                                            | 470                                      | 598                                     | 128                               | 4565                                              | 0,0096 | 28410                     |
| THF                                                                                                                            | 467                                      | 602                                     | 135                               | 4802                                              | 0,0104 | 39518                     |
| PhMe                                                                                                                           | 464                                      | 563                                     | 99                                | 3783                                              | 0,0046 | 41570                     |

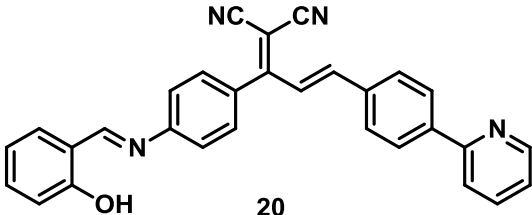
Çizelge 6.9. Bileşik 19'un farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri



Şekil 6.10. Bileşik 20'nin farklı çözücüler içinde normalize edilmiş absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 6.10. Bileşik 20'nin farklı çözücüler içinde gün ışığı (sol) ve 365 nm UV ışığı (sağ) altındaki fotoğrafları

|                                                                                                                                             |                                          |                                         |                                   |                                                   |        |                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|--------|---------------------------|
| <div style="text-align: center;">  <p><b>20</b></p> </div> |                                          |                                         |                                   |                                                   |        |                           |
| Çözücü                                                                                                                                      | $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm) | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>(nm) | Stokes kayma<br>değerleri<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Phi$ | $\epsilon$ (M.cm) $^{-1}$ |
| ACN                                                                                                                                         | 377                                      | 459                                     | 82                                | 4783                                              | -      | 52682                     |
| DMSO                                                                                                                                        | 385                                      | 496                                     | 111                               | 5796                                              | -      | 50485                     |
| DCM                                                                                                                                         | 381                                      | 473                                     | 92                                | 5114                                              | -      | 30407                     |
| THF                                                                                                                                         | 380                                      | 458                                     | 78                                | 4501                                              | -      | 56907                     |
| PhMe                                                                                                                                        | 384                                      | 578                                     | 194                               | 8729                                              | -      | 53082                     |

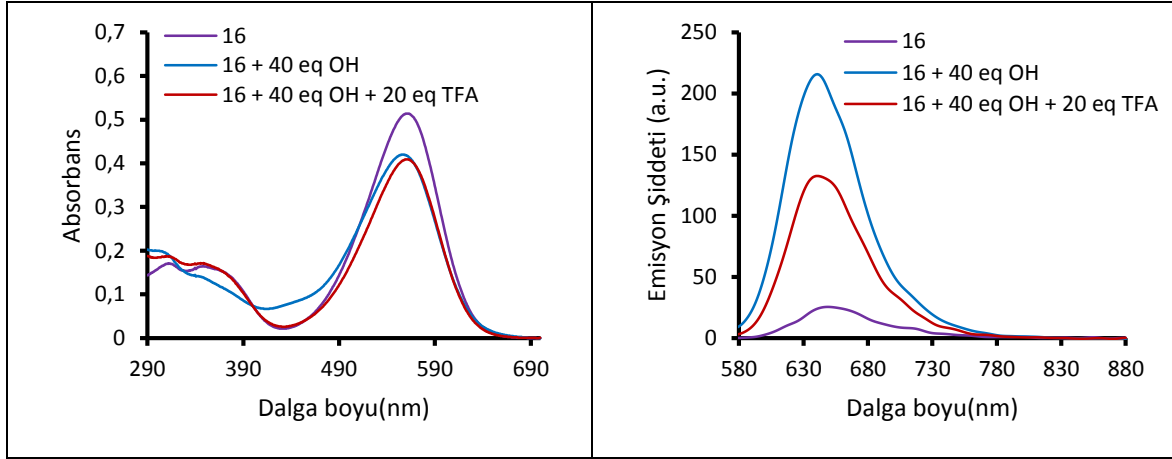
Çizelge 6.10. Bileşik 20'nin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel verileri

Sentezlenen Schiff bazların fotofiziksel özellikleri farklı polariteye sahip beş çözücü içinde incelendi. Ancak Schiff bazları metanolda çözünmedikleri için yapılan fotofiziksel çalışmaya metanol dahil edilmedi. Bileşiklerin absorpsiyon ve floresan maksimum dalga boyları sitiril bileşiklerine benzer şekilde genelde artan çözücü polaritesi ile birlikte kırmızıya kaymıştır. Christian Reichardt tarafından yayınlanan  $E_T(30)$  çözücü polarite indeksine göre çözücü polaritesi ile maksimum absorpsiyon/floresan dalga boyları ile korelasyon göstermemektedir. Schiff bazı içeren sitiril bileşiklerinden sadece bileşik 16'da solvatokromik etki gözlenmiştir. Bileşiklerin emisyon özellikleri referans bileşik olan floresinin emisyonu ile karşılaştırıldığında zayıf emisyon yaydıkları görülmüştür, bu nedenle bileşiklerin bağıl kuantum verimleri genelde düşük değerdedir.



### 6.3. Bileşik 16-20'nin Hidroksit Anyonuna Karşı Etkileşimi (deprotonasyon) ve Trifloroasetik Asit (TFA) ile geri dönüşümünün (protonasyon) UV-GB ve Floresan Spektrokopisi Yöntemleriyle İncelenmesi

#### 6.3.1. Bileşik 16'nın TBAOH ile etkileşiminin spektroskopik sonuçları

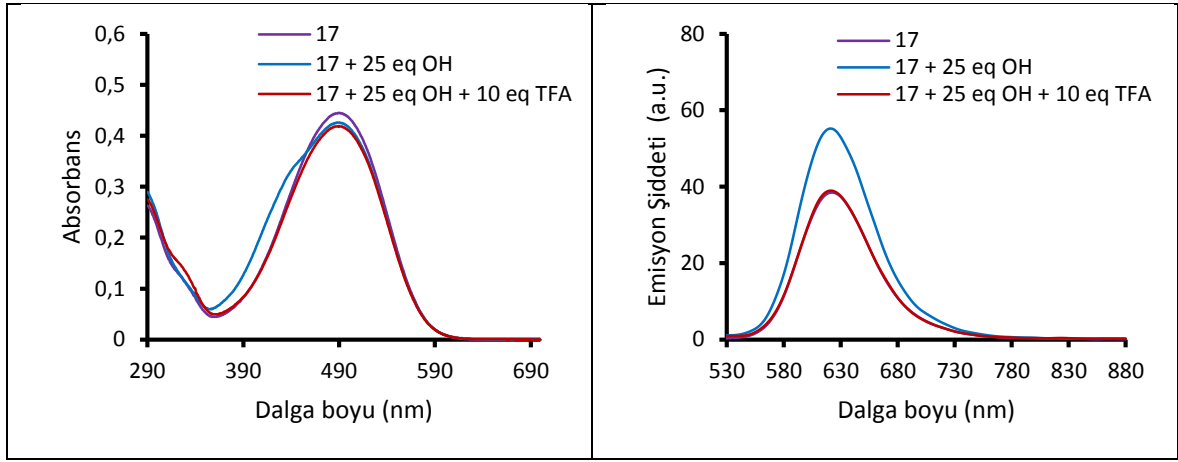


Şekil 6.11. Bileşik 16'nın DMSO içerisindeki, 40 eşdeğer TBAOH ve 20 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 6.11. Bileşik 16'nın DMSO içerisindeki, 40 eşdeğer TBAOH ve 20 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen ortam ışığında (sol) ve 365 nm UV lambası altında (sağ) çekilen fotoğrafları

### 6.3.2. Bileşik 17'nin TBAOH ile etkileşim sonuçları

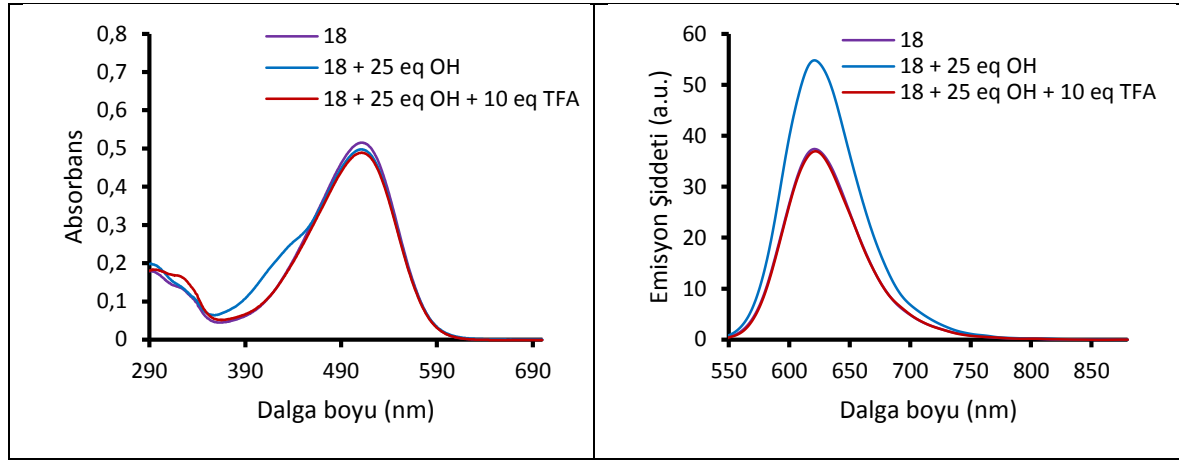


Şekil 6.12. Bileşik 17'nin DMSO içerisindeki, 25 eşdeğer TBAOH ve 10 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 6.12. Bileşik 17'nin DMSO içerisindeki, 25 eşdeğer TBAOH ve 10 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen ortam ışığında (sol) ve 365 nm UV lambası altında (sağ) çekilen fotoğrafları

### 6.3.3. Bileşik 18'in TBAOH ile etkileşim sonuçları

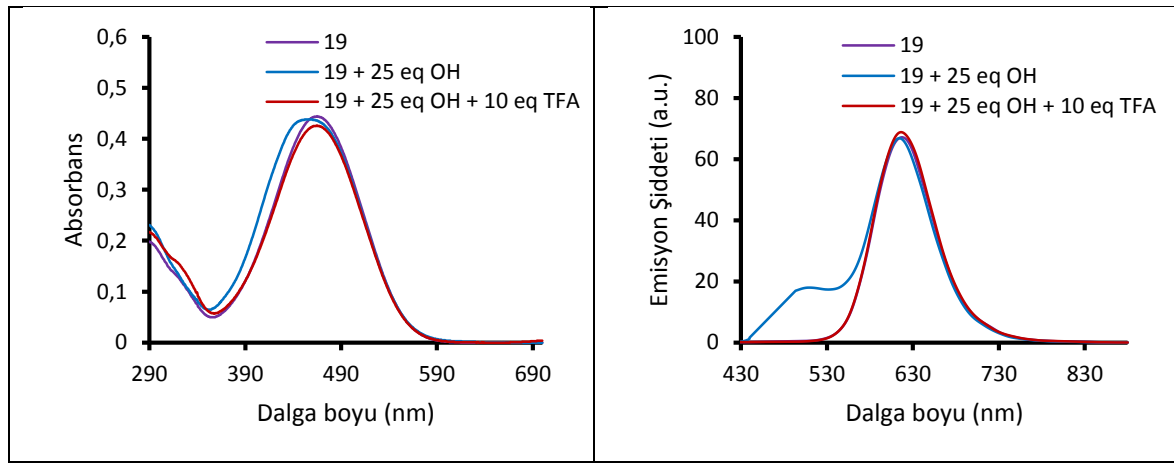


Şekil 6.13. Bileşik 18'in DMSO içerisindeki, 25 eşdeğer TBAOH ve 10 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 6.13. Bileşik 18'in DMSO içerisindeki, 25 eşdeğer TBAOH ve 10 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen ortam ışığında (sol) ve 365 nm UV lambası altında (sağ) çekilen fotoğrafları

### 6.3.4. Bileşik 19'un TBAOH ile etkileşim sonuçları

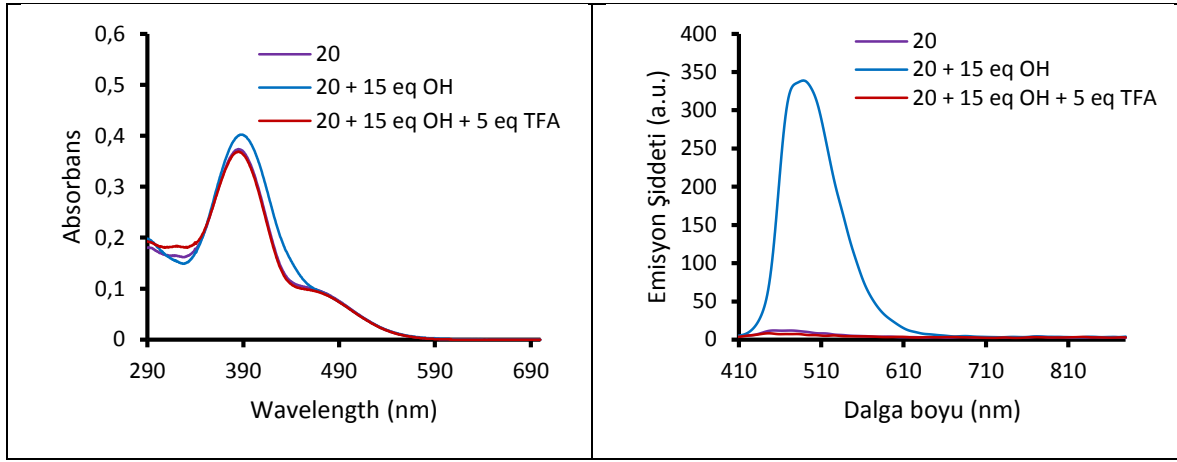


Şekil 6.14. Bileşik 19'un DMSO içerisindeki, 25 eşdeğer TBAOH ve 10 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 6.14. Bileşik 19'un DMSO içerisindeki, 25 eşdeğer TBAOH ve 10 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen ortam ışığında (sol) ve 365 nm UV lambası altında (sağ) çekilen fotoğrafları

### 6.3.5. Bileşik 20'nin TBAOH ile etkileşim sonuçları



Şekil 6.15. Bileşik 20'nin DMSO içerisindeki, 15 eşdeğer TBAOH ve 5 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



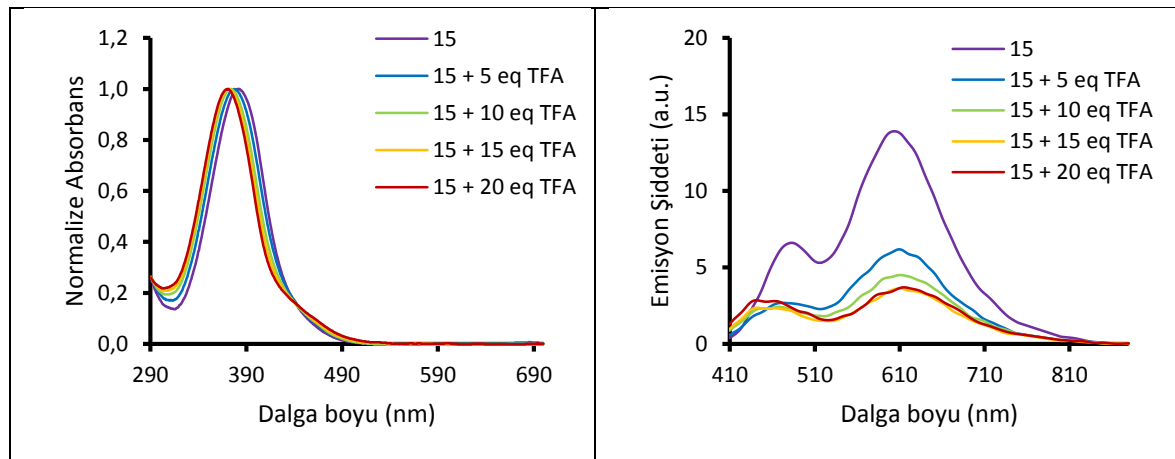
Resim 6.15. Bileşik 20'nin DMSO içerisindeki, 15 eşdeğer TBAOH ve 5 eşdeğer TFA eklenmesi sonucunda elde edilen ortam ışığında (sol) ve 365 nm UV lambası altında (sağ) çekilen fotoğrafları

Alınan sonuçlara göre, hidroksit anyonu ile bileşik 16-19 arasında meydana gelen etkileşim sonucunda absorpsiyon spektrumlarında mavi bölgede yeni band veya omuz oluşmuştur. Bileşik 20'nin maksimum absorpsiyon dalga boyu ise kırmızıya kaymıştır. Tüm bileşiklerin hidroksit anyonunun artan miktarı ile emisyon şiddetlerinde artış görülmüştür, özellikle bileşik 20'nin diğer bileşiklere göre emisyon şiddetindeki artış en fazla olmuştur (15 OH<sup>-</sup> eşdeğeri için, 20,17 kat şiddet artışı). Bileşik 16 dışındaki bileşiklerin hidroksit anyonu ile titrasyonu sonrasında TFA eklenmesi ile ilk haline dönebildiği görülmüştür.

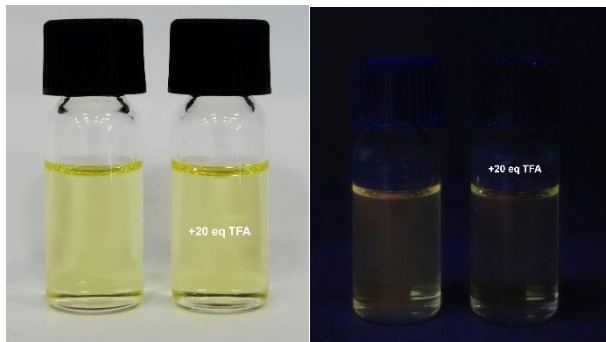
#### 6.4. Bileşik 15 ve 20'nin Asidokromik Özelliğinin İncelenmesi

Yapısında bazik bir halka veya grup içeren bileşikler ile proton kaynağı olan TFA arasındaki etkileşim sonucunda bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinde önemli değişiklikler (hiperkromik/hipokromik etki, kırmızıya/maviye kayma veya floresan artması veya azalması) oluşabilmektedir. Protonlandıktan sonra absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişiklikler olan bu bileşikler asidokromik özelliklere sahiptirler ve asidokromik özelliklerinden dolayı düşük pH değerlerinde kolorimetrik veya florimetrik pH sensörü olarak kullanılma potansiyelleri bulunmaktadır. İçerdikleri bazik piridin halkası nedeniyle bileşik 15 ve 20 asidokromik özellikleri DCM içerisinde TFA eklenerek incelenmiştir. Sonuçlar bileşiklerin asidokromik özelliklerinin düşük olduklarını göstermektedir.

##### 6.4.1. Bileşik 15'in asidokromik özelliğinin incelenmesi

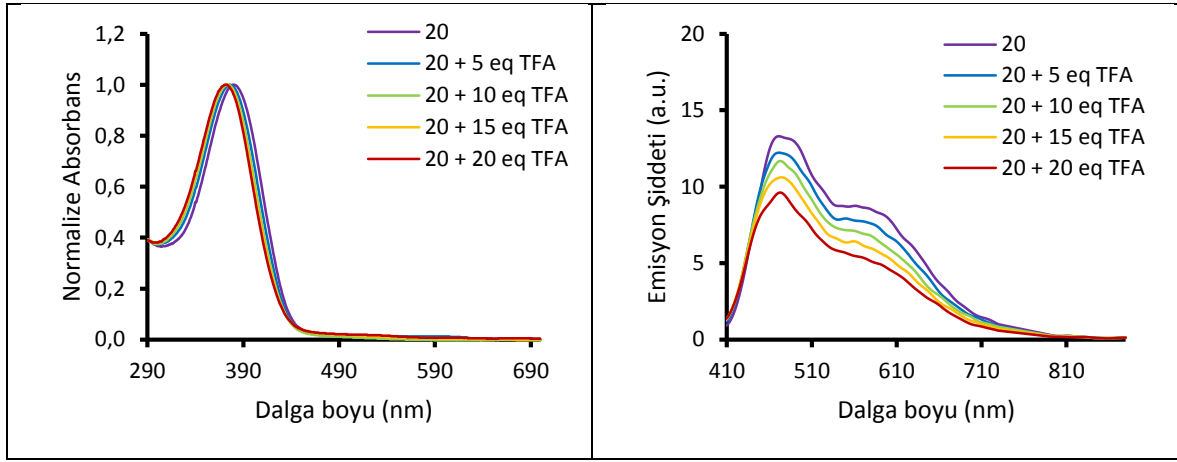


Şekil 6.16. Bileşik 15'in TFA eklenmesi ile DCM içinde normalize absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 6.16. Bileşik 15'in TFA eklenmesi ile DCM içinde gün ışığında (sol) ve 365 nm UV ışığı altındaki fotoğrafları

#### 6.4.2. Bileşik 20'nin asidokromik özelliğinin incelenmesi



Şekil 6.17. Bileşik 20'nin TFA eklenmesi ile DCM içinde normalize absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

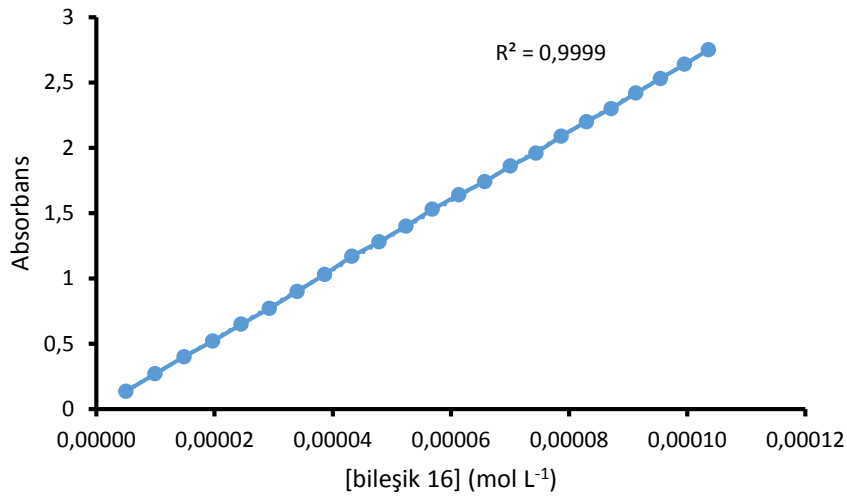


Resim 6.17. Bileşik 20'nin TFA eklenmesi ile DCM içinde gün ışığında (sol) ve 365 nm UV ışığı altındaki fotoğrafları

Diklorometan içinde bileşiklerin çözeltilerine yirmi eşdeğer trifloroasetik asidin eklenmesi absorpsiyon spektrumlarında bulunan maksimum dalga boylarını hafif mavi bölgeye kaydırmıştır. Bu olay bileşiklerin emisyon şiddetlerinin azalması ile takip edildi. Resim 6.16. ve Resim 6.17.'de görüldüğü gibi herhangi bir renk değişikliği gözlenmedi.

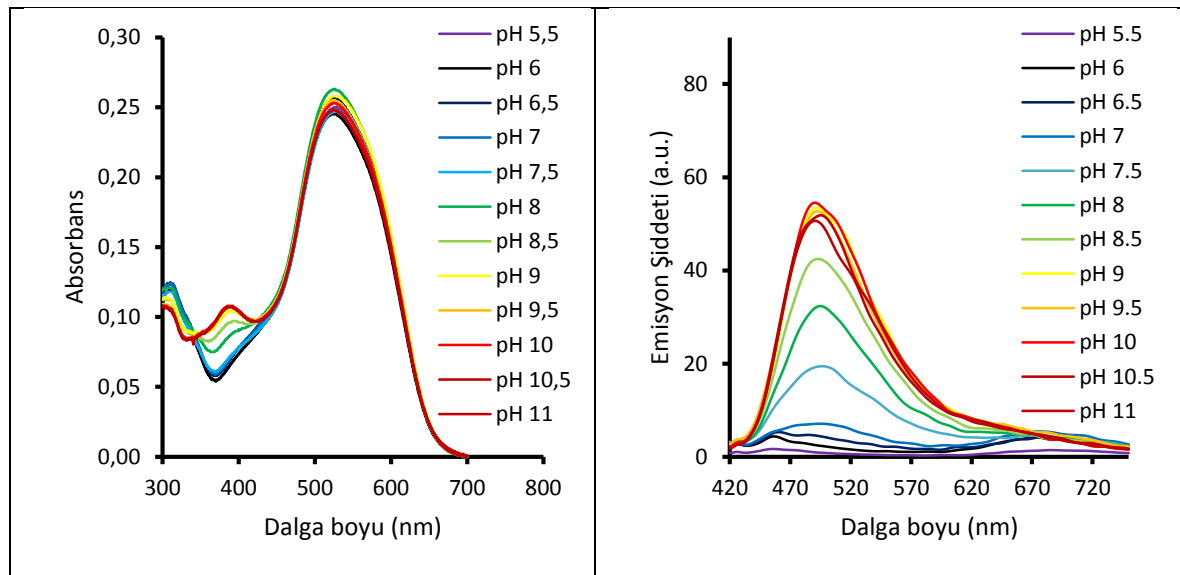
#### 6.5. Farklı pH Değerine Sahip Ortamlarda Bileşik 16'nın pKa Değerinin Belirlenmesi

Bileşik 16-20 üzerinde yapılan hidroksit etkileşimi çalışmasına ek olarak, bileşik 16'nın farklı pH değerine sahip sulu ortamda tepkimeleri incelendi. Bu çalışma için bileşik 16'nın suda iyi çözünmesi gerektiğinden sudaki çözünürlüğü incelenmiştir (Şekil 6.18.).



Şekil 6.18. Bileşik 16'nın çözünürlüğünün incelenmesi için su içerisinde oluşturulan kalibrasyon grafiği

Bu çalışmada çevresel koşullara benzetmek için 5,5-11 arasında değişen farklı pH değerlerine sahip bir dizi Britton-Robinson tampon çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 6.19. ve Resim 6.19. bu çalışmanın sonuçlarını göstermektedir.



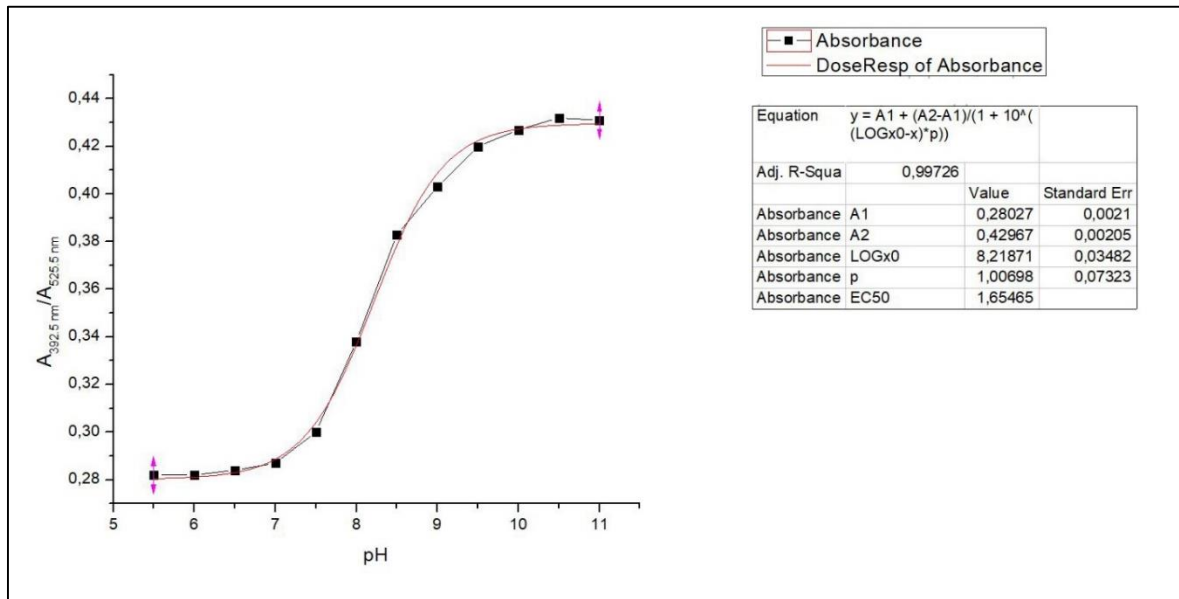
Şekil 6.19. Bileşik 16'nın farklı pH değerine sahip ortamlarda absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları





Resim 6.19. Bileşik 16'nın farklı pH değerine sahip çözeltilerde gün ışığında (üst) ve 365 nm UV ışığı altındaki (alt) fotoğrafları

Şekil 6.19.'da görüldüğü gibi ortamın artan pH değeri ile absorpsiyon spektrumunda yakın UV bölgede 363 nm dalga boyunda yeni bir band oluşmuştur. Bu olay çözeltilerin renginin maviden hafif mora dönüşmesi ile takip edildi. Resim 6.19.'de görüldüğü gibi UV lambası altında çözeltilerin emisyonun şiddetinde az bir artış gözlemlenmiştir.

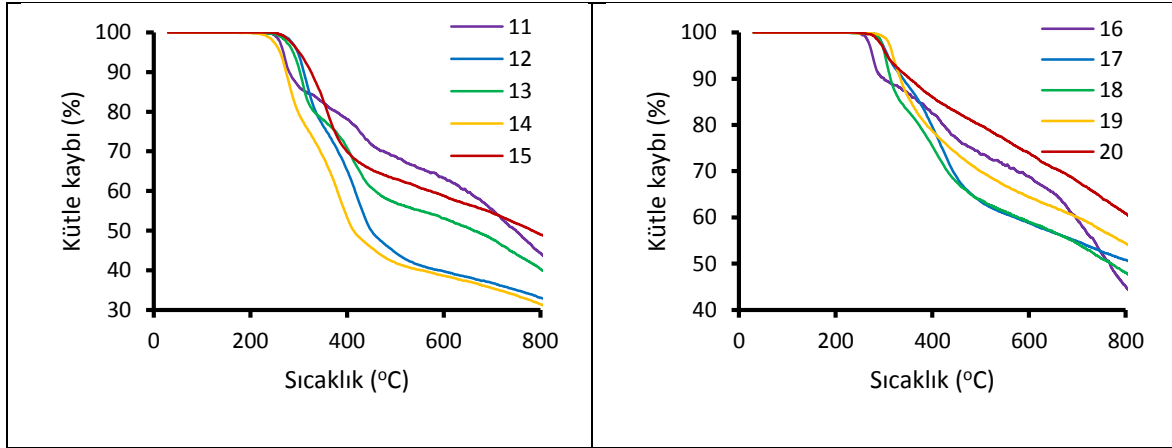


Şekil 6.20. Bileşik 16'nın "Curve Fitting" yöntemi kullanılarak oluşturulan yeni ve düzgün sigmoid fonksiyonu ve pKa hesaplama yönteminin gösterilmesi

Bileşik 16'nın pKa'sının belirlenmesi için, her bir çözelti spektrumu için 363 nm'de yeni bandın şiddeti ile maksimum şiddeti bölünüp Origin8™ program paketinde karşılaştırma yapılarak Şekil 6.20.'de görüldüğü gibi ham sigmoid fonksiyonuna çevrilmiştir. Ardından bu sigmoid fonksiyonu programda bulunan “*Curve Fitting*” yöntemi ve DoseResp yaklaşımı ile yeniden yapılmıştır. Yeni yapılan düzgün sigmoid fonksiyonu bileşik 16'nın pKa değerini  $8,22 \pm 0,03$  olarak vermiştir.

## 7. BİLEŞİKLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİ

Sentezlenen tüm bileşiklerin optik boyar madde olarak kullanılabilmesi için önemli bir ölçüt olan ısısal kararlılık için bileşiklerin TGA ları yapılmıştır. Aşağıdaki verilen Şekil 7.1.'de görüldüğü gibi, kütleli olarak azot atmosferinde 800 °C sıcaklığa çıkana kadar bütün bileşikler tamamlanmamış bozulma göstermişlerdir. Bileşiklerin yapılarında su veya organik çözücülerin olmadığı 0-150 °C sıcaklıklar arasında hiç kütle kaybı olmamasından anlaşılmıştır. Bileşik 16-20 diğer bileşiklere göre kütle spektrumunun daha hafif eğimli doğrunun göstermeleri azometin grubu içeren bileşikler içermeyen bileşiklerine göre yüksek sıcaklık altında maruz kaldığında kolayca bozulmadığını göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre birden fazla (basamaklı) bozulmaya sahip bileşik yoktur. Bileşikler ilk bozulma noktasından sonra düzensiz bir şekilde kütleli bozulmaya uğramışlardır. Bileşik 16 ( $T_d = 300$  °C) hariç tüm bileşikler hemen hemen 300 °C sıcaklığa kadar ısısal olarak kararlıdır. Elde edilen TGA değerlerine göre bileşikler orta-yüksek sıcaklığa karşı dayanıklılık göstermiştir. Dolayısıyla bu bileşikler NLO uygulamaları ve çeşitli optoelektronik cihazlarda kullanım için optik boyar madde sınıfında uygun aday bileşikler olarak öngörülmektedirler.



Şekil 7.1. Bileşik 11-15'in (sol) ve bileşik 16-20'nin (sağ) termogravimetrik eğrileri



## 8. BİLEŞİKLERİN TEORİK ÇALIŞMALARI

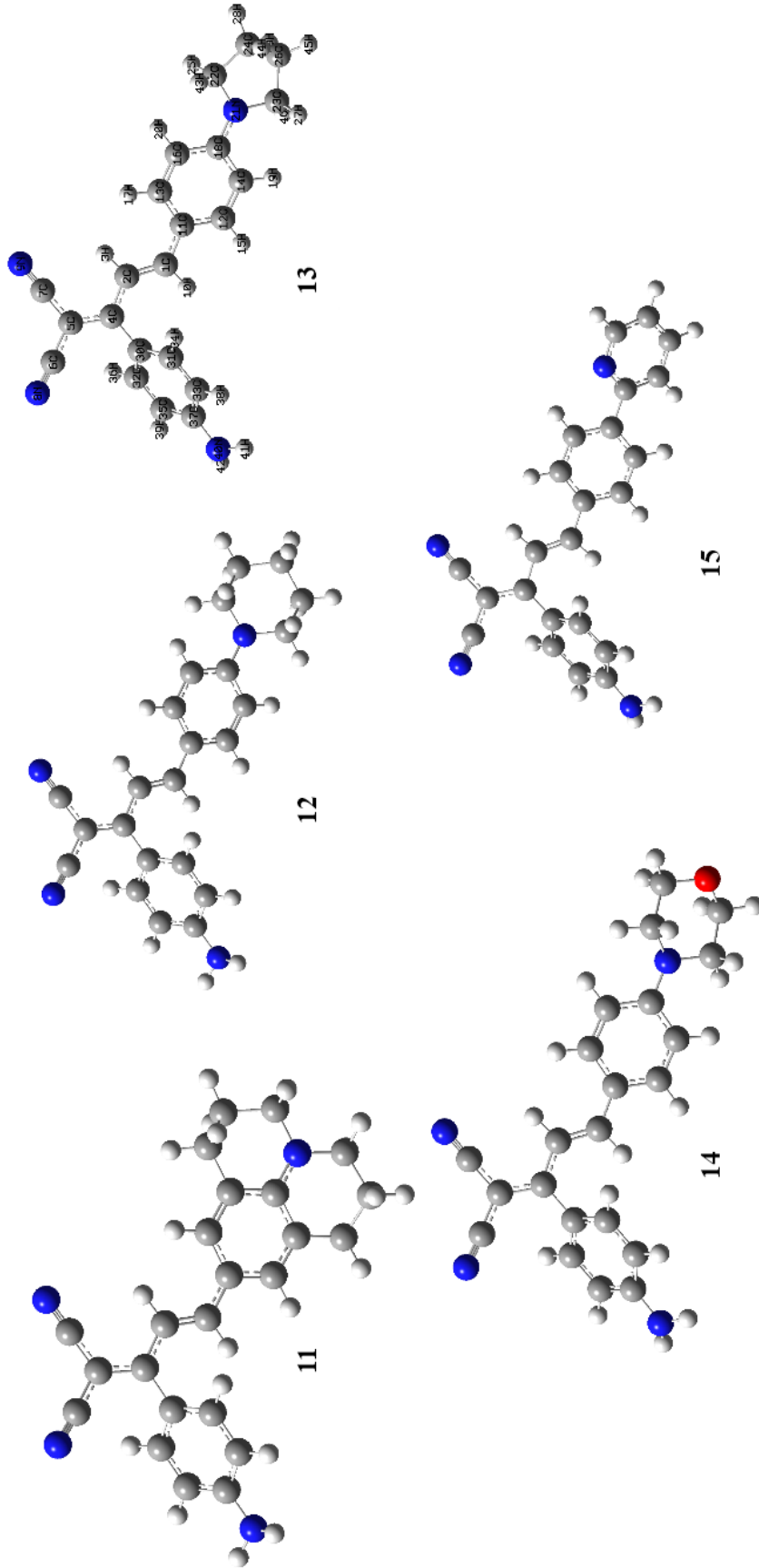
### 8.1. Hesaplama Yöntemleri

Bileşiklerin taban durum geometrileri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) [116-117] kapsamında B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde gaz fazında elde edildi. Her bir bileşiğin taban durum geometrisi üzerinden doğrusal olmayan optik özellikleri (NLO) aynı seviyede hesaplandı. Teorik absorpsiyon dalga boyları ve osilatör kuvvetleri zamana bağımlı DFT yöntemi ile farklı çözücü ortamlarında elde edildi. Çözücü etkisinin ve çözücü ile etkileşmelerin göz önüne alınması amacıyla, çözücüde yapılan hesaplamalarda Sürekli Polarlanabilen Modeli (PCM) [118-119] kullanıldı. Hesaplamalarda Gaussian 09 paket programı kullanıldı.

### 8.2. Geometri Optimizasyonu

Bileşik 11-15 için taban durum geometrileri Şekil 8.1.'de verilmektedir. Bileşik 11 için disiyanometil ile 4-julidolilfenil, 12 için 4-piperidinofenil grubu, 13 için 4-pirolidinofenil grubu, 14 için 4-morfolinofenil grubu, 15 için (4-piridin-1-il)fenil grubu aynı düzlemdir. İlgili C4-C2-C1-C11 dihedral açısı 11 için 179,1°; 12 için 179,2°; 13 için 179,1°; 14 için 179,0°; 15 için 179,2° elde edilmiştir. Disiyanometilen ile 4-aminofenil arasındaki dihedral açı 11 için 49,6°; 12 için 48,3°; 13 için 48,4°; 14 için 47,7°; 15 için 46,8°'dir.

Bileşik 16-20 için taban durum geometrileri Şekil 8.2'de verilmektedir. Fenil ile hidroksifenil grubu arasındaki C45-N46-C37-C33 dihedral açısı 16 için -177,3°; 17 için -176,9°; 18 için -177,1°; 19 için -176,9°; 20 için -176,9°'dir. Disiyanometilen ile azometin (C=N) köprüsüne bağlı fenil arasındaki dihedral açı 16 için 51,7°; 17 için 51,0°; 18 için 51,3°; 19 için 51,1°; 20 için 50,2°'dir. Disiyanometil ile fenil arasındaki C4-C2-C1-C11 dihedral açı değeri, 16 için 179,3°; 17 için 179,7°; 18 için 179,1°; 19 için -179,1°; 20 için 179,2°'dir. Ayrıca, Şekil 2'de gösterildiği üzere, Bileşik 16-20, kuvvetli O56-H57...N40 molekül içi hidrojen bağına sahiptir; 16 için 2,634 Å, 17 için 2,633 Å, 18 için 2,634 Å, 19 için 2,635 Å, 20 için 2,636 Å.



Şekil 8.1. Bileşik 11-15 için taban durum geometrileri



### 8.3. Hesaplanan Absorpsiyon Spektrumları

Bileşiklerin (11-20) absorpsiyon spektrumları TD-DFT hesaplamaları ile B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde elde edildi. Çizelge 8.1 ve 8.2’de hesaplanan maksimum dalgaboyu ( $\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$ ) ve osilatör kuvvet ( $f$ ) değerleri ile ilgili geçişler ve bu geçişlerin katkı değerleri ( $w$ ) verilmektedir. Hesaplanan  $\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$  değerler, deneysel sonuçlar ile uyum içindedir. Tablo 1’de görüldüğü gibi  $\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$  ve  $\lambda_{\max}^{\text{den.}}$  değerleri arasındaki fark verilmektedir, 13 için DMSO içinde 15 nm, 14 için THF içinde 37 nm (11 nm), 12 için THF içinde 28 nm, 15 için MeOH içinde 45 nm, 11 için DMSO içinde 32 nm’dir.  $\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$  pik değerine H→L ve H-1→L geçişlerinin katkı sağladığı görülmektedir. 12, 13, 14 ve 15 için en büyük katkı H→L geçişinden, 11 için H-1→L geçişinden gelmektedir.

16-20 için (Tablo 2),  $\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$  ve  $\lambda_{\max}^{\text{den.}}$  değerleri arasındaki fark, 18 için DCM içinde 14 nm, 19 için DMSO içinde 22 nm, 17 için DMSO içinde 17 nm, 20 için ACN içinde 51 nm, 16 için DMSO içinde 38 nm’dir.  $\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$  pik değerine 16, 17 ve 18 H→L geçişlerinin katkı sağladığı görülmektedir. 19 ve 20 için H→L ve H-1→L geçişinden katkı gelmektedir.

Çizelge 8.1. Bileşik 11-15 için deneysel ve hesaplanan maksimum dalgaboyu ( $\lambda_{\max}^{\text{den.}}$  ve  $\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$ ), osilatör kuvvet ( $f$ ), ilgili geçişler ve katkı ( $w$ ) değerleri

| Bileşik | Çözücü | $\lambda_{\max}^{\text{den.}}$ (nm) | $\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$ (nm) | $f$    | Geçişler | $w$  |
|---------|--------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------|----------|------|
| 11      | MeOH   | 528                                 | 506                                 | 1,1731 | H-1→L    | 4,1  |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 96,2 |
|         | ACN    | 527                                 | 507                                 | 1,1786 | H-1→L    | 4,0  |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 96,2 |
|         | DMSO   | 543                                 | 511                                 | 1,2023 | H-1→L    | 3,6  |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 96,6 |
|         | DCM    | 531                                 | 506                                 | 1,1985 | H-1→L    | 3,7  |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 96,5 |
|         | THF    | 513                                 | 504                                 | 1,1916 | H-1→L    | 3,8  |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 96,4 |
| 12      | PhMe   | 512                                 | 494                                 | 1,2083 | H-1→L    | 3,5  |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 96,6 |
|         | MeOH   | 476                                 | 488                                 | 1,0314 | H-1→L    | 15,2 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 84,6 |
|         | ACN    | 473                                 | 489                                 | 1,0384 | H-1→L    | 14,8 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 85,0 |
|         | DMSO   | 486                                 | 492                                 | 1,0686 | H-1→L    | 13,2 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 86,7 |
|         | DCM    | 483                                 | 487                                 | 1,0750 | H-1→L    | 13,4 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 86,4 |
| 12      | THF    | 457                                 | 485                                 | 1,0687 | H-1→L    | 13,9 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 85,9 |
|         | PhMe   | 467                                 | 476                                 | 1,1242 | H-1→L    | 12,2 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 87,5 |



Çizelge 8.1. (devam) Bileşik 11-15 için deneysel ve hesaplanan maksimum dalgaboyu ( $\lambda_{\max}^{\text{den.}}$  ve  $\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$ ), osilatör kuvvet (f), ilgili geçişler ve katkı (w) değerleri

| Bileşik | Çözücü | $\lambda_{\max}^{\text{den.}}$ (nm) | $\lambda_{\max}^{\text{hes.}}$ (nm) | f      | Geçişler | W    |
|---------|--------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------|----------|------|
| 13      | MeOH   | 498                                 | 491                                 | 1,1403 | H-1→L    | 10,1 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 89,9 |
|         | ACN    | 495                                 | 492                                 | 1,1469 | H-1→L    | 9,8  |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 90,2 |
|         | DMSO   | 510                                 | 495                                 | 1,1750 | H-1→L    | 8,6  |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 91,3 |
|         | DCM    | 502                                 | 490                                 | 1,1746 | H-1→L    | 9,0  |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 90,9 |
|         | THF    | 486                                 | 488                                 | 1,1674 | H-1→L    | 9,4  |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 90,5 |
| 14      | MeOH   | 446                                 | 480                                 | 0,8073 | H-1→L    | 36,8 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 62,8 |
|         | ACN    | 442                                 | 480                                 | 0,8181 | H-1→L    | 62,3 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 37,0 |
|         | DMSO   | 463                                 | 483                                 | 0,8637 | H-1→L    | 35,9 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 63,7 |
|         | DCM    | 448                                 | 478                                 | 0,8508 | H-1→L    | 63,2 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 36,1 |
|         | THF    | 439                                 | 476                                 | 0,8356 | H-1→L    | 32,4 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 67,2 |
| 15      | MeOH   | 374                                 | 419                                 | 1,2899 | H-1→L    | 66,7 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 32,6 |
|         | ACN    | 376                                 | 419                                 | 1,2939 | H-1→L    | 35,9 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 63,7 |
|         | DMSO   | 386                                 | 422                                 | 1,3123 | H-1→L    | 63,2 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 36,1 |
|         | DCM    | 382                                 | 421                                 | 1,3265 | H-1→L    | 37,7 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 61,9 |
|         | THF    | 379                                 | 420                                 | 1,3246 | H-1→L    | 61,4 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 37,9 |
| 15      | PhMe   | 382                                 | 419                                 | 1,3788 | H-1→L    | 41,2 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 58,3 |
|         | MeOH   | 374                                 | 419                                 | 1,2899 | H-1→L    | 57,8 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 41,4 |
|         | ACN    | 376                                 | 419                                 | 1,2939 | H-1→L    | 95,0 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 4,1  |
|         | DMSO   | 386                                 | 422                                 | 1,3123 | H-1→L    | 95,2 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 4,0  |
|         | DCM    | 382                                 | 421                                 | 1,3265 | H-1→L    | 94,0 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 5,2  |
|         | THF    | 379                                 | 420                                 | 1,3246 | H-1→L    | 93,7 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 5,5  |
|         | PhMe   | 382                                 | 419                                 | 1,3788 | H-1→L    | 88,8 |
|         |        |                                     |                                     |        | H→L      | 10,4 |

Çizelge 8.2. Bileşik 16-20 için deneysel ve hesaplanan maksimum dalgaboyu ( $\lambda^{\text{den.}}_{\text{max}}$  ve  $\lambda^{\text{hes.}}_{\text{max}}$ ), osilatör kuvvet ( $f$ ), ilgili geçişler ve katkı ( $w$ ) değerleri

| Bileşik | Çözücü | $\lambda^{\text{den.}}_{\text{max}}$ (nm) | $\lambda^{\text{hes.}}_{\text{max}}$ (nm) | $f$    | Geçişler | w    |
|---------|--------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------|----------|------|
| 16      | ACN    | 543                                       | 521                                       | 1,0973 | H→L      | 98,1 |
|         | DMSO   | 562                                       | 524                                       | 1,1264 | H→L      | 98,4 |
|         | DCM    | 546                                       | 520                                       | 1,1172 | H→L      | 98,4 |
|         | THF    | 534                                       | 518                                       | 1,1075 | H→L      | 98,3 |
|         | PhMe   | 529                                       | 509                                       | 1,1082 | H→L      | 98,4 |
| 17      | ACN    | 495                                       | 504                                       | 1,1696 | H→L      | 98,2 |
|         | DMSO   | 491                                       | 508                                       | 1,1929 | H→L      | 98,4 |
|         | DCM    | 500                                       | 503                                       | 1,1865 | H→L      | 98,3 |
|         | THF    | 491                                       | 501                                       | 1,1787 | H→L      | 98,2 |
|         | PhMe   | 487                                       | 493                                       | 1,1808 | H→L      | 98,2 |
| 18      | ACN    | 510                                       | 501                                       | 1,1728 | H→L      | 98,1 |
|         | DMSO   | 518                                       | 505                                       | 1,1971 | H→L      | 98,3 |
|         | DCM    | 515                                       | 501                                       | 1,1906 | H→L      | 98,2 |
|         | THF    | 506                                       | 499                                       | 1,1827 | H→L      | 98,1 |
|         | PhMe   | 504                                       | 491                                       | 1,1862 | H→L      | 98,1 |
| 19      | ACN    | 466                                       | 486                                       | 1,1419 | H-1→L    | 2,2  |
|         |        |                                           |                                           |        | H→L      | 96,8 |
|         | DMSO   | 467                                       | 489                                       | 1,1618 | H→L      | 97,2 |
|         |        |                                           |                                           |        | H-1→L    | 2,2  |
|         | DCM    | 470                                       | 485                                       | 1,1593 | H→L      | 96,8 |
|         |        |                                           |                                           |        | H-1→L    | 2,2  |
|         | THF    | 467                                       | 483                                       | 1,1535 | H→L      | 96,8 |
|         |        |                                           |                                           |        | H-1→L    | 2,2  |
|         | PhMe   | 464                                       | 476                                       | 1,1661 | H→L      | 2,5  |
|         |        |                                           |                                           |        | H-1→L    | 96,4 |
| 20      | ACN    | 377                                       | 428                                       | 1,1826 | H→L      | 52,4 |
|         |        |                                           |                                           |        | H-1→L    | 46,0 |
|         | DMSO   | 385                                       | 430                                       | 1,1910 | H→L      | 51,1 |
|         |        |                                           |                                           |        | H-1→L    | 47,6 |
|         | DCM    | 381                                       | 430                                       | 1,2153 | H→L      | 55,8 |
|         |        |                                           |                                           |        | H-1→L    | 42,7 |
|         | THF    | 380                                       | 429                                       | 1,2175 | H→L      | 56,7 |
|         |        |                                           |                                           |        | H-1→L    | 41,7 |
|         | PhMe   | 384                                       | 428                                       | 1,2858 | H→L      | 58,3 |
|         |        |                                           |                                           |        | H-1→L    | 39,8 |

#### 8.4. NLO Özellikleri

NLO özelliklerinin tespit edilmesinde, birinci-derece hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) ve ilgili nicelikler (dipol moment ( $\mu$ ) and polarizebilite ( $\alpha$ )) aşağıda verilen ifadeler kullanılarak belirlendi:

Birinci-derece hiperpolarizebilite ( $\beta$ );

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

burada,

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (2)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xyx} + \beta_{yzz} \quad (3)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz} \quad (4)$$

Polarizebilite ( $\alpha$ );

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (5)$$

Dipol momenti ( $\mu$ );

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (6)$$

$\beta_{ijk}$ ,  $\alpha_{ij}$ ,  $\mu_i$  bileşenleri (i, j ve k, sırasıyla, x, y ve z'yi ifade etmektedir) Gaussian 09 sonuç dosyalarından elde edilir.

Gaz fazında B3LYP ve 631+g(d,p) seviyesinde hesaplanan birinci-derece hiperpolarizebite ( $\beta$ ), dipol moment ( $\mu$ ), polarizebilite ( $\alpha$ ) değerleri 11-15 bileşikleri için Çizelge 8.3, 16-20 bileşikleri için Çizelge 8.4'de verilmektedir.

Bileşiklerinin yüksek NLO özellikleri, yüksek  $\beta$ ,  $\mu$  ve  $\alpha$  değerleri ile karakterize edilir. 11-15 bileşikleri için (Tablo 3), NLO özelliklerinde  $15 < 14 < 13 < 12 \sim 11$  şeklinde bir artış olduğu görülmektedir. 16-20 bileşikleri için (Tablo 4), NLO özelliklerinde  $20 < 19 < 18 < 16 < 17$  şeklinde bir artış olduğu görülmektedir. Yapısında yüksek donör özelliğine sahip piperidin (12 ve 17) ve julidolin (11 ve 16) süstitüentleri içeren bileşiklerde hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) değerinin daha yüksek olduğu tespit edildi.

Elde edilen  $\beta$  değerleri, moleküler sistemlerin NLO özelliklerinin incelenmesinde, referans bir bileşik olan üre ile karşılaştırıldığında (üre için B3LYP/6-31+g(d,p) metodu ile elde edilen  $\beta$  değeri  $0,51 \times 10^{-30}$  esu)  $\beta$  değerlerinin yaklaşık, 11-15 bileşikleri için, 100 ile 250 kat daha fazla, 16-20 bileşikleri için, 130 ile 290 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Buna göre incelenen moleküller, NLO adayı bileşiklerdir.

Çizelge 8.3. 11-15 bileşikler için gaz fazında B3LYP ve 631+g(d,p) seviyesinde hesaplanan birinci-derece hiperpolarizebilite ( $\beta$ ), dipol moment ( $\mu$ ), polarizebilite ( $\alpha$ ) değerleri. İlgili niceliklerin bileşenleri a.u biriminde verilmiştir

|                                 | 11          | 12          | 13          | 14          | 15          |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $\mu_x$                         | 3,5805011   | 2,9683437   | 3,9333631   | -2,5024153  | -2,1263813  |
| $\mu_y$                         | -3,5637062  | -3,4600113  | -3,8420296  | -3,6503204  | -4,1533154  |
| $\mu_z$                         | 0,1950602   | 0,2224649   | -0,1593236  | 0,1989274   | 0,4316095   |
| $\mu$ (D)                       | 12,9        | 11,6        | 13,9        | 11,3        | 11,9        |
| $\alpha_{xx}$                   | 635,2520454 | 627,7438353 | 616,7641228 | 595,7391188 | 613,5249732 |
| $\alpha_{xy}$                   | -39,4558007 | -31,1154403 | -34,754139  | 29,4211052  | 25,2479516  |
| $\alpha_{yy}$                   | 383,8047364 | 361,2716177 | 351,9873818 | 357,5313289 | 358,8262369 |
| $\alpha_{xz}$                   | 8,7091381   | 13,948762   | 8,6393372   | 11,7163478  | 10,0341376  |
| $\alpha_{yz}$                   | 0,6802601   | 1,3076799   | 0,2560389   | 0,7790697   | -10,140918  |
| $\alpha_{zz}$                   | 193,1942992 | 191,6077872 | 180,0095143 | 186,8332563 | 178,7956415 |
| $\alpha(x10^{-24})(\text{esu})$ | 59,9        | 58,3        | 56,7        | 56,3        | 56,9        |
| $\beta_{xxx}$                   | -16079,1344 | -16355,8548 | -15567,0831 | 14668,67731 | 6736,315334 |
| $\beta_{xxy}$                   | 3439,462528 | 3022,246246 | 3226,00696  | 3004,623196 | 2148,253767 |
| $\beta_{xyy}$                   | 1723,196827 | 1927,816998 | 1939,948528 | -1948,06104 | -2065,91258 |
| $\beta_{yyy}$                   | 996,2272236 | 1384,671036 | 1187,415397 | 1389,546732 | 1690,84885  |
| $\beta_{xxz}$                   | 39,8082221  | 95,5388536  | 21,2339506  | -29,6088314 | 8,5457476   |
| $\beta_{xyz}$                   | 31,0321799  | 53,6335744  | -23,5795344 | -90,6200478 | -147,983305 |
| $\beta_{yyz}$                   | -51,9668397 | 80,2299754  | -73,8342775 | 66,9756814  | 115,5236475 |
| $\beta_{xzz}$                   | 73,3267348  | 182,820974  | 69,8310923  | -142,640148 | -32,754675  |
| $\beta_{yzz}$                   | -91,8715934 | -112,112264 | -101,594229 | -109,342561 | -97,2160931 |
| $\beta_{zzz}$                   | 3,0856498   | 140,3169807 | -16,3804778 | -71,7555535 | 27,8845398  |
| $\beta(x10^{-30})(\text{esu})$  | 128,9       | 128,6       | 122,9       | 114,8       | 51,5        |

Çizelge 8.4. 16-20 bileşikler için gaz fazında B3LYP ve 631+g(d,p) seviyesinde hesaplanan birinci-derece hiperpolarizebilite ( $\beta$ ), dipol moment ( $\mu$ ), polarizebilite ( $\alpha$ ) değerleri. İlgili niceliklerin bileşenleri a.u biriminde verilmiştir

|                          | 16          | 17          | 18          | 19          | 20          |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $\mu_x$                  | -2,6205659  | 2,8959998   | 2,7279726   | 1,6504698   | 0,9837855   |
| $\mu_y$                  | -4,8095355  | -4,4897814  | -4,640875   | -3,9038428  | -4,1173681  |
| $\mu_z$                  | 0,7613633   | -0,8006226  | -0,7179775  | -0,6168524  | -1,0025078  |
| $\mu$ (D)                | 14,1        | 13,7        | 13,8        | 10,9        | 11,1        |
| $\alpha_{xx}$            | 748,5574454 | 758,5971407 | 732,8128266 | 726,3448376 | 736,8018793 |
| $\alpha_{xy}$            | 47,483858   | -41,5528741 | -44,5969346 | -23,106799  | -26,8060878 |
| $\alpha_{yy}$            | 561,4799302 | 533,1977436 | 526,4742783 | 520,0277634 | 522,927037  |
| $\alpha_{xz}$            | 13,1006246  | 11,9797682  | 13,4414218  | 10,4090318  | 19,2071485  |
| $\alpha_{yz}$            | -2,2817981  | 3,2955255   | 0,9751407   | 3,0487103   | 10,3803144  |
| $\alpha_{zz}$            | 276,7808112 | 273,6590493 | 263,8496491 | 269,5097136 | 260,0497242 |
| $\alpha(x10^{-24})(esu)$ | 78,4        | 77,3        | 75,2        | 74,9        | 75,1        |
| $\beta_{xxx}$            | 7777,110412 | -10385,7216 | -8364,39289 | -8812,51513 | -2370,9643  |
| $\beta_{xxy}$            | 8910,983006 | 9347,904786 | 8898,041072 | 8792,538058 | 6171,689911 |
| $\beta_{xyy}$            | 4549,564337 | -3224,25253 | -3676,31782 | -2714,11206 | -1076,18579 |
| $\beta_{yyy}$            | 2144,20531  | 1309,96492  | 1588,065492 | 1367,639038 | 937,4977569 |
| $\beta_{xxz}$            | 343,4072648 | -234,859863 | -436,192156 | -462,2533   | -437,229565 |
| $\beta_{xyz}$            | -110,095062 | -150,999268 | -115,78273  | -140,857842 | -182,619446 |
| $\beta_{yyz}$            | 157,5326719 | -176,41358  | -145,768547 | -179,922957 | -118,306784 |
| $\beta_{xzz}$            | 36,0214645  | -47,3869433 | -31,2371137 | 46,155482   | -56,1283255 |
| $\beta_{yzz}$            | -163,82871  | -153,582221 | -165,541833 | -206,040315 | -155,785716 |
| $\beta_{zzz}$            | 149,1562889 | -151,361961 | -141,611864 | -214,391905 | -157,891706 |
| $\beta(x10^{-30})(esu)$  | 142,5       | 148,9       | 137,4       | 131,5       | 67,5        |



## 9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında, sulu ortamda pH sensörü ve DMSO içinde hidroksit anyonunun tespiti için kullanılabilen yeni sitiril grubu içeren, Schiff bazı temelli floresan bileşikler tasarlanıp sentezlenmiştir.

UV-GB absorpsiyon spektrumlarına göre bileşik 15 ve 20 dışında, bileşikler GB de maksimum absorpsiyon dalga boylarına sahiptirler. Bileşik 15 ve 20 ise GB'ye yakın bölgede mavi renkli 380-400 nm dalga boyu aralığında maksimum absorpsiyon dalga boylarına sahiptirler. Bileşiklerin temel absorpsiyon bandlarındaki kaymalardaki farklılıklar, molekül içi yük aktarımının (ICT) süstitüentlerle farklılık göstermesinden dolayıdır. Elektron verme özelliği en iyi olan Julolidin grubu içeren bileşik 11 ve 16 sırasıyla 543 nm ve 562 nm'de absorpsiyon yapar ve  $\lambda_{max}$  değerleri diğer bileşiklerden daha büyüktür. Sentezlenen bütün bileşikler floresin tarafından yayılan emisyon ile karşılaştırıldığında zayıf emisyon yaymaktadırlar ve kuantum verimleri oldukça küçüktür.

Sentezlenen 16, 17, 18, 19 ve 20 kodlu bileşikler DMSO içinde hidroksit anyonunu algılama kabiliyetine sahiptirler. Bileşikler hidroksit anyonu ile etkileştiğinde UV-GB absorpsiyon spektrumlarındaki maksimum dalga boyları değerlerinde kırmızı kayma görülmüştür. Bileşik 20 ise hidroksit anyonu ile etkileştiğinde absorpsiyon spektrumunda kırmızı kayma yerine mavi bölgede yeni band oluşumu görülmüştür. Ortama basamaklı bir şekilde hidroksitin eklemesi bu bileşiklerin yayılan floresan şiddetlerinde bir artışa yol açmamıştır. Bileşik 20 ise yirmi kat floresan artışı göstermiştir ve hidroksite karşı duyarlılığı en yüksek bileşiktir. Hidroksit anyonu ile etkileşime giren bileşiklerin, ortamına TFA eklendiğinde bileşik 16 hariç ilk hale döndüğü görülmüştür.

Bileşik 16'nın pH sensörü olarak kullanımı Britton-Robinson tampon sistemi kullanarak sulu ortamda araştırılmıştır. Farklı pH değerlerine sahip bileşik 16'nın çözeltilerinde çekilen fotoğraflarında pH 7,5 ile 11 arasında çözelti renginin koyulaştığı görülmüştür. Çözeltilerin 365 nm UV lambasının altında zayıf mavi emisyon renginin mora dönüştüğü görülmüştür. Elde edilen absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında birkaç spektral değişim ile karşılaşılmıştır. Bunlar ortam pH değerinin artmasıyla mavi bölgede yeni bandın oluşması ve floresan şiddetinin artışıdır.

Bazik piridin halkası içeren bileşik 15 ve 20'nin asidokromik özellikleri DCM içerisinde TFA eklenerek incelenmiştir. Sonuçlar bileşiklerin asidokromik özelliklerinin düşük olduğunu göstermiştir.

Çalışma kapsamında sentezlenen bileşikler, ICT özelliklerinin yüksek olmaları nedeniyle NLO özelliğine sahiptir. Tez kapsamında bileşiklerin NLO özellikleri teorik olarak belirlenmeye çalışılmıştır. Bileşiklerin  $\beta$  değerleri literatürde yer alan benzerlerine göre düşük çıkmasına rağmen üreye ( $\beta = 0,51 \times 10^{-30}$  esu) nazaran 100-290 kat daha yüksek çıkmıştır [120]. Bununla birlikte elde edilen değerler literatürdeki NLO aday bileşiklerin değerlerine göre daha yüksek bulunmuştur [121, 122].

Bileşiklerin termal kararlılığını belirlemek için TGA yapılmıştır. Bileşik 16 ( $T_d = 300$  °C) hariç tüm bileşikler hemen hemen 300 °C sıcaklığa kadar ısısal olarak kararlıdır. Bu doğrultuda sentezlenen boyar maddelerin NLO uygulamaları ve çeşitli optoelektronik cihazlarda optik boyar madde olarak kullanılabilme potansiyelleri bulunmaktadır.



## KAYNAKLAR

1. Schiff, H. (1866). Eine neue reihe organischer diamine. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 140(1), 92-137.
2. 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.
3. Jarrahpour, A., Khalili, D., De Clercq, E., Salmi, C., and Brunel, J. (2007). Synthesis, antibacterial, antifungal and antiviral activity evaluation of some new bis-Schiff bases of isatin and their derivatives. *Molecules*, 12(8), 1720-1730.
4. Chow, M. J., Licon, C., Yuan Qiang Wong, D., Pastorin, G., Gaiddon, C., and Ang, W. H. (2014). Discovery and investigation of anticancer ruthenium–arene schiff-base complexes via water-promoted combinatorial three-component assembly. *Journal of Medicinal Chemistry*, 57(14), 6043-6059.
5. Bajema, E. A., Roberts, K. F., and Meade, T. J. (2019). Cobalt-Schiff Base Complexes: Preclinical Research and Potential Therapeutic Uses. *Essential Metals in Medicine: Therapeutic Use and Toxicity of Metal Ions in the Clinic*, 19, 267.
6. Sessler, J. L., Gale, P., Cho, W.-S., Rowan, S. J., Aida, T., Rowan, A. E., and Stoddart, J. F. (2007). *Anion Receptor Chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
7. Needham, A. (2004). Comparative and Environmental Physiology. Acidosis and Alkalosis.
8. İnternet: Chemosensors for ions: A review of Literature. URL: [http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/7071/4/04\\_chapter%201.pdf](http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/7071/4/04_chapter%201.pdf), Son Erişim Tarihi: 18.07.2019.
9. (a) Czarnik, A. W. (1995). Desperately seeking sensors. *Chemistry and Biology*, 2(7), 423-428. (b) Yan, N. D. (1983). Effects of changes in pH on transparency and thermal regimes of Lohi Lake, near Sudbury, Ontario. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 40(5), 621-626. (c) Gerloff- Elias, A. N. T. J. E., Spijkerman, E., and Pröschold, T. (2005). Effect of external pH on the growth, photosynthesis and photosynthetic electron transport of *Chlamydomonas acidophila* Negro, isolated from an extremely acidic lake (pH 2.6). *Plant, Cell and Environment*, 28(10), 1218-1229. (d) Lee, K. H., Lee, H. Y., Lee, D. H., and Hong, J. I. (2001). Fluoride-selective chromogenic sensors based on azophenol. *Tetrahedron Letters*, 42(32), 5447-5449.
10. Williams, D. J. (1984). Organic polymeric and non- polymeric materials with large optical nonlinearities. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23(9), 690-703.
11. Boyd, R. W. (2003). *Nonlinear optics*. Elsevier.

12. Marder, S. R., Beratan, D. N., and Cheng, L. T. (1991). Approaches for optimizing the first electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules. *Science*, 252(5002), 103-106.
13. Eaton, D. F. (1991). Nonlinear optical materials. *Science*, 253(5017), 281-287.
14. Schiff, H. (1866). Eine neue reihe organischer diamine. Zweite Abtheilung. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 140, 92-137.
15. Schiff, H. (1864). Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131(1), 118-119.
16. Eliot, A. C., and Kirsch, J. F. (2004). Pyridoxal phosphate enzymes: mechanistic, structural, and evolutionary considerations. *Annual Review of Biochemistry*, 73(1), 383-415.
17. Su, J. Y., Lo, C. Y., Tsai, C. H., Chen, C. H., Chou, S. H., Liu, S. H., ... and Wong, K. T. (2014). Indolo [2, 3-b] carbazole synthesized from a double-intramolecular buchwald–hartwig reaction: its application for a dianchor DSSC organic dye. *Organic Letters*, 16(12), 3176-3179.
18. Shinar, J., and Shinar, R. (2008). Organic light-emitting devices (OLEDs) and OLED-based chemical and biological sensors: an overview. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(13), 133001.
19. Wu, S. L., Lu, H. P., Yu, H. T., Chuang, S. H., Chiu, C. L., Lee, C. W., ... and Yeh, C. Y. (2010). Design and characterization of porphyrin sensitizers with a push-pull framework for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Energy and Environmental Science*, 3(7), 949-955.
20. (a) Velmathi, S., Reena, V., Suganya, S., and Anandan, S. (2012). Pyrrole based Schiff bases as colorimetric and fluorescent chemosensors for fluoride and hydroxide anions. *Journal of Fluorescence*, 22(1), 155-162. (b) Aksungur, T., Aydinler, 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.
21. Resch-Genger, U., Grabolle, M., Cavaliere-Jaricot, S., Nitschke, R., and Nann, T. (2008). Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nature Methods*, 5(9), 763.
22. Valeur, B., and Berberan-Santos Mário Nuno. (2013). *Molecular fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH
23. Gore, M. G. (2000). *Spectrophotometry and Spectrofluorimetry: A Practical Approach*. Oxford: Oxford University Press.
24. Braslavsky, S. E. (2007). *Glossary of Terms Used in Photochemistry: (IUPAC Recommendations 2006)*. Research Triangle Park, NC: Pure and Applied Chemistry.

25. Karton-Lifshin, N., Segal, E., Omer, L., Portnoy, M., Satchi-Fainaro, R., and Shabat, D. (2011). A unique paradigm for a Turn-ON near-infrared cyanine-based probe: noninvasive intravital optical imaging of hydrogen peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, 133(28), 10960-10965.
26. İnternet: Trying to confront a massive flood risk, Jakarta faces ‘problem on top of a problem’, explained. URL: <http://www.pri.org>, Son Erişim Tarihi: 20.08.2019.
27. İnternet: Acid rain, explained. URL: <http://nationalgeographic.com>, Son Erişim Tarihi: 20.08.2019.
28. Anthony, John W.; Bideaux, Richard A.; Bladh, Kenneth W.; Nichols, Monte C., eds. (2003). "Malachite". *Handbook of Mineralogy (PDF)*. V (Borates, Carbonates, Sulfates). Chantilly, Virginia, US: Mineralogical Society of America. ISBN 0962209740.
29. İnternet: The Importance of Hydroxide: Jean Francois Magnan on Nemaska Lithium’s Proprietary Process. URL: <http://investingnews.com>, Son Erişim Tarihi: 19.08.2019.
30. İnternet: How Does Eutrophication Affect pH?. URL: <http://sciencing.com>, Son Erişim Tarihi: 19.08.2019.
31. Prodi, L. (2005). Luminescent chemosensors: from molecules to nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 29(1), 20-31.
32. Prodi, L., Bolletta, F., Montalti, M., and Zaccheroni, N. (2000). Luminescent chemosensors for transition metal ions. *Coordination Chemistry Reviews*, 205(1), 59-83.
33. de Silva, A. P., McCaughan, B., McKinney, B. O., and Querol, M. (2003). Newer optical-based molecular devices from older coordination chemistry. *Dalton Transactions*, (10), 1902-1913.
34. Gale, P. A. (2006). Structural and molecular recognition studies with acyclic anion receptors. *Accounts Of Chemical Research*, 39(7), 465-475.
35. Sessler, J. L., Camiolo, S., and Gale, P. A. (2003). Pyrrolic and polypyrrolic anion binding agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 240(1-2), 17-55.
36. Bondy, C. R., and Loeb, S. J. (2003). Amide based receptors for anions. *Coordination Chemistry Reviews*, 240(1-2), 77-99.
37. Choi, K., and Hamilton, A. D. (2003). Macrocyclic anion receptors based on directed hydrogen bonding interactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 240(1-2), 101-110.
38. Davis, A. P. (2006). Anion binding and transport by steroid-based receptors. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(23-24), 2939-2951.
39. Best, M. D., Tobey, S. L., and Anslyn, E. V. (2003). Abiotic guanidinium containing receptors for anionic species. *Coordination Chemistry Reviews*, 240(1-2), 3-15.

40. Llinares, J. M., Powell, D., and Bowman-James, K. (2003). Ammonium based anion receptors. *Coordination Chemistry Reviews*, 240(1-2), 57-75.
41. Schug, K. A., and Lindner, W. (2005). Noncovalent binding between guanidinium and anionic groups: focus on biological-and synthetic-based arginine/guanidinium interactions with phosph [on] ate and sulf [on] ate residues. *Chemical Reviews*, 105(1), 67-114.
42. Yoon, J., Kim, S. K., Singh, N. J., and Kim, K. S. (2006). Imidazolium receptors for the recognition of anions. *Chemical Society Reviews*, 35(4), 355-360.
43. Blondeau, P., Segura, M., Pérez-Fernández, R., and de Mendoza, J. (2007). Molecular recognition of oxoanions based on guanidinium receptors. *Chemical Society Reviews*, 36(2), 198-210.
44. Xu, Z., Kim, S. K., and Yoon, J. (2010). Revisit to imidazolium receptors for the recognition of anions: highlighted research during 2006–2009. *Chemical Society Reviews*, 39(5), 1457-1466.
45. García-España, E., Díaz, P., Llinares, J. M., and Bianchi, A. (2006). Anion coordination chemistry in aqueous solution of polyammonium receptors. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(23-24), 2952-2986.
46. Schmuck, C. (2006). How to improve guanidinium cations for oxoanion binding in aqueous solution?: The design of artificial peptide receptors. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(23-24), 3053-3067.
47. Katayev, E. A., Ustynyuk, Y. A., and Sessler, J. L. (2006). Receptors for tetrahedral oxyanions. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(23-24), 3004-3037.
48. Suksai, C., and Tuntulani, T. (2003). Chromogenic anion sensors. *Chemical Society Reviews*, 32(4), 192-202.
49. Kim, S. K., Lee, D. H., Hong, J. I., and Yoon, J. (2008). Chemosensors for pyrophosphate. *Accounts of Chemical Research*, 42(1), 23-31.
50. Beer, P. D., and Cadman, J. (2000). Electrochemical and optical sensing of anions by transition metal based receptors. *Coordination Chemistry Reviews*, 205(1), 131-155.
51. Beer, P. D. (1996). Anion selective recognition and optical/electrochemical sensing by novel transition-metal receptor systems. *Chemical Communications*, (6), 689-696.
52. De Silva, A. P., Gunaratne, H. N., Gunnlaugsson, T., Huxley, A. J., McCoy, C. P., Rademacher, J. T., and Rice, T. E. (1997). Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. *Chemical Reviews*, 97(5), 1515-1566.
53. Martinez-Manez, R., and Sancenón, F. (2003). Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chemical reviews*, 103(11), 4419-4476.
54. Gunnlaugsson, T., Glynn, M., Tocci, G. M., Kruger, P. E., and Pfeffer, F. M. (2006). Anion recognition and sensing in organic and aqueous media using luminescent and colorimetric sensors. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(23-24), 3094-3117.

55. Amendola, V., Esteban-Gómez, D., Fabbrizzi, L., and Licchelli, M. (2006). What anions do to N–H-containing receptors. *Accounts of Chemical Research*, 39(5), 343-353.
56. Gunnlaugsson, T., Ali, H. D. P., Glynn, M., Kruger, P. E., Hussey, G. M., Pfeffer, F. M., ... and Tierney, J. (2005). Fluorescent photoinduced electron transfer (PET) sensors for anions; from design to potential application. *Journal of Fluorescence*, 15(3), 287-299.
57. Moragues, M. E., Martínez-Máñez, R., and Sancenón, F. (2011). Chromogenic and fluorogenic chemosensors and reagents for anions. A comprehensive review of the year 2009. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2593-2643.
58. Hijji, Y. M., Barare, B., Kennedy, A. P., and Butcher, R. (2009). Synthesis and photophysical characterization of a Schiff base as anion sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 136(2), 297-302.
59. Metzger, A., and Anslyn, E. V. (1998). A chemosensor for citrate in beverages. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(5), 649-652.
60. Niikura, K., Metzger, A., and Anslyn, E. V. (1998). Chemosensor ensemble with selectivity for inositol-trisphosphate. *Journal of the American Chemical Society*, 120(33), 8533-8534.
61. Aït-Haddou, H., Wiskur, S. L., Lynch, V. M., and Anslyn, E. V. (2001). Achieving large color changes in response to the presence of amino acids: a molecular sensing ensemble with selectivity for aspartate. *Journal of the American Chemical Society*, 123(45), 11296-11297.
62. Wiskur, S. L., and Anslyn, E. V. (2001). Using a synthetic receptor to create an optical-sensing ensemble for a class of analytes: A colorimetric assay for the aging of scotch. *Journal of the American Chemical Society*, 123(41), 10109-10110.
63. Zhong, Z., and Anslyn, E. V. (2002). A colorimetric sensing ensemble for heparin. *Journal of the American Chemical Society*, 124(31), 9014-9015.
64. Lavigne, J. J., and Anslyn, E. V. (1999). Teaching old indicators new tricks: A colorimetric chemosensing ensemble for tartrate/malate in beverages. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(24), 3666-3669.
65. Wiskur, S. L., Floriano, P. N., Anslyn, E. V., and McDevitt, J. T. (2003). A multicomponent sensing ensemble in solution: differentiation between structurally similar analytes. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(18), 2070-2072.
66. Fabbrizzi, L., Marcotte, N., Stomeo, F., and Taglietti, A. (2002). Pyrophosphate detection in water by fluorescence competition assays: inducing selectivity through the choice of the indicator. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(20), 3811-3814.
67. Hortalá, M. A., Fabbrizzi, L., Marcotte, N., Stomeo, F., and Taglietti, A. (2003). Designing the selectivity of the fluorescent detection of amino acids: a chemosensing ensemble for histidine. *Journal of the American Chemical Society*, 125(1), 20-21.

68. Fabbrizzi, L., Leone, A., and Taglietti, A. (2001). A chemosensing ensemble for selective carbonate detection in water based on metal–ligand interactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(16), 3066-3069.
69. Wiskur, S. L., Ait-Haddou, H., Lavigne, J. J., and Anslyn, E. V. (2001). Teaching old indicators new tricks. *Accounts of Chemical Research*, 34(12), 963-972.
70. Nguyen, B. T., and Anslyn, E. V. (2006). Indicator–displacement assays. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(23-24), 3118-3127.
71. Lin, W., Yuan, L., Cao, X., Chen, B., and Feng, Y. (2009). A fluorescence turn-on probe for iodide based on the redox reaction between cupric and iodide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138(2), 637-641.
72. Sancenón, F., Martínez- Máñez, R., Miranda, M. A., Seguí, M. J., and Soto, J. (2003). Towards the development of colorimetric probes to discriminate between isomeric dicarboxylates. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(6), 647-650.
73. Jiménez, D., Martínez-Máñez, R., Sancenón, F., Ros-Lis, J. V., Benito, A., and Soto, J. (2003). A new chromo-chemodosimeter selective for sulfide anion. *Journal of the American Chemical Society*, 125(30), 9000-9001.
74. Solé, S., and Gabbaï, F. P. (2004). A bidentate borane as colorimetric fluoride ion sensor. *Chemical Communications*, (11), 1284-1285.
75. Wang, W., Escobedo, J. O., Lawrence, C. M., and Strongin, R. M. (2004). Direct detection of homocysteine. *Journal of the American Chemical Society*, 126(11), 3400-3401.
76. Zhang, M., Yu, M., Li, F., Zhu, M., Li, M., Gao, Y., ... and Yi, T. (2007). A highly selective fluorescence turn-on sensor for cysteine/homocysteine and its application in bioimaging. *Journal of the American Chemical Society*, 129(34), 10322-10323.
77. Cho, D. G., Kim, J. H., and Sessler, J. L. (2008). The benzil– cyanide reaction and its application to the development of a selective cyanide anion indicator. *Journal of the American Chemical Society*, 130(36), 12163-12167.
78. Ros-Lis, J. V., Martínez-Máñez, R., and Soto, J. (2002). A selective chromogenic reagent for cyanide determination. *Chemical Communications*, (19), 2248-2249.
79. Xu, Z., Chen, X., Kim, H. N., and Yoon, J. (2010). Sensors for the optical detection of cyanide ion. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 127-137.
80. Yi, L., Li, H., Sun, L., Liu, L., Zhang, C., and Xi, Z. (2009). A highly sensitive fluorescence probe for fast thiol- quantification assay of glutathione reductase. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(22), 4034-4037.
81. Descalzo, A. B., Martínez- Máñez, R., Sancenon, F., Hoffmann, K., and Rurack, K. (2006). The supramolecular chemistry of organic–inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(36), 5924-5948.

82. Comes, M., Rodríguez- López, G., Marcos, M. D., Martínez- Máñez, R., Sancenón, F., Soto, J., ... and Beltrán, D. (2005). Host Solids Containing Nanoscale Anion-Binding Pockets and Their Use in Selective Sensing Displacement Assays. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(19), 2918-2922.
83. Descalzo, A. B., Marcos, M. D., Martínez-Máñez, R., Soto, J., Beltrán, D., and Amorós, P. (2005). Anthrylmethylamine functionalised mesoporous silica-based materials as hybrid fluorescent chemosensors for ATP. *Journal of Materials Chemistry*, 15(27-28), 2721-2731.
84. Coll, C., Martínez- Máñez, R., Marcos, M. D., Sancenón, F., and Soto, J. (2007). A simple approach for the selective and sensitive colorimetric detection of anionic surfactants in water. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(10), 1675-1678.
85. Descalzo, A. B., Rurack, K., Weisshoff, H., Martínez-Máñez, R., Marcos, M. D., Amorós, P., ... and Soto, J. (2005). Rational design of a chromo-and fluorogenic hybrid chemosensor material for the detection of long-chain carboxylates. *Journal of the American Chemical Society*, 127(1), 184-200.
86. Calero, P., Aznar, E., Lloris, J. M., Marcos, M. D., Martínez-Máñez, R., Ros-Lis, J. V., ... and Sancenón, F. (2008). Chromogenic silica nanoparticles for the colorimetric sensing of long-chain carboxylates. *Chemical Communications*, (14), 1668-1670.
87. Yanar, U., Babür, B., Pekyılmaz, D., Yahaya, I., Aydıner, B., Dede, Y., and Seferoğlu, Z. (2016). 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.
88. Zhou, X., Lv, X., Hao, J., Liu, D., and Guo, W. (2012). Coumarin-indanedione conjugate as a doubly activated Michael addition type probe for the colorimetric and ratiometric fluorescent detection of cyanide. *Dyes and Pigments*, 95(2), 168-173.
89. 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 and Interfaces*, 4(8), 4387-4392.
90. Kim, H. J., Ko, K. C., Lee, J. H., Lee, J. Y., and Kim, J. S. (2011). KCN sensor: unique chromogenic and 'turn-on' fluorescent chemodosimeter: rapid response and high selectivity. *Chemical Communications*, 47(10), 2886-2888.
91. Shiraishi, Y., Nakamura, M., Matsushita, N., and Hirai, T. (2016). A pyrylium-coumarin dyad as a colorimetric receptor for ratiometric detection of cyanide anions by two absorption bands in the visible region. *New Journal of Chemistry*, 40(1), 195-201.
92. Jo, H. Y., Park, G. J., Na, Y. J., Choi, Y. W., You, G. R., and Kim, C. (2014). Sequential colorimetric recognition of Cu<sup>2+</sup> and CN<sup>-</sup> by asymmetric coumarin-conjugated naphthol groups in aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 109, 127-134.
93. Şahin, Ö., Özdemir, Ü. Ö., Seferoğlu, N., Genc, Z. K., Kaya, K., Aydıner, B., ... and Seferoğlu, Z. (2018). New platinum (II) and palladium (II) complexes of coumarin-thiazole Schiff base with a fluorescent chemosensor properties: Synthesis,

- spectroscopic characterization, X-ray structure determination, in vitro anticancer activity on various human carcinoma cell lines and computational studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 178, 428-439.
94. Şahin, Ö., Özdemir, Ü. Ö., Seferoğlu, N., Aydın, B., Sarı, M., Tunç, T., and Seferoğlu, Z. (2016). A highly selective and sensitive chemosensor derived coumarin-thiazole for colorimetric and fluorimetric detection of CN<sup>-</sup> ion in DMSO and aqueous solution: synthesis, sensing ability, Pd (II)/Pt (II) complexes and theoretical studies. *Tetrahedron*, 72(39), 5843-5852.
  95. Wang, L., Li, L., and Cao, D. (2017). Synthesis, photoluminescence, chromogenic and fluorogenic discrimination of fluoride and cyanide based on a triphenylamine-tri (2-formyl BODIPY) conjugate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241, 1224-1234.
  96. Dvivedi, A., Kumar, S., and Ravikanth, M. (2016). Nucleophilic addition of CN<sup>-</sup> ion to CN bond of aza-BODIPY leading to turn-on fluorescence sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 224, 364-371.
  97. Liu, Y. W., Kao, M. X., and Wu, A. T. (2015). Discriminating detection between F<sup>-</sup> and CN<sup>-</sup> by naked eye from Schiff base sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 429-435.
  98. Zhou, X., Kim, J., Liu, Z., Jo, S., Pak, Y. L., Swamy, K. M. K., and Yoon, J. (2016). Selective fluorescent and colorimetric recognition of cyanide via altering hydrogen bonding interaction in aqueous solution and its application in bioimaging. *Dyes and Pigments*, 128, 256-262.
  99. Manivannan, R., Satheshkumar, A., El-Mossalamy, E. S. H., Al-Harbi, L. M., Kosa, S. A., and Elango, K. P. (2015). Design, synthesis and characterization of indole based anion sensing receptors. *New Journal of Chemistry*, 39(5), 3936-3947.
  100. Hu, F., Cao, M., Huang, J., Chen, Z., Wu, D., Xu, Z., ... and Yin, J. (2015). Sulfonamide and urea-based anions chemosensors. *Dyes and Pigments*, 119, 108-115.
  101. Suganya, S., and Velmathi, S. (2015). Fluorogenic and chromogenic heterocyclic thiourea: Selective recognition of cyanide ion via nucleophilic addition reaction and real sample analysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 1104-1113.
  102. Hijji, Y. M., Barare, B., Kennedy, A. P., and Butcher, R. (2009). Synthesis and photophysical characterization of a Schiff base as anion sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 136(2), 297-302.
  103. Shamsipur, M., Yousefi, M., Hosseini, M., Ganjali, M. R., Sharghi, H., and Naeimi, H. (2001). A schiff base complex of Zn (II) as a neutral carrier for highly selective PVC membrane sensors for the sulfate ion. *Analytical chemistry*, 73(13), 2869-2874.
  104. Singh, A. K., and Mehtab, S. (2008). Polymeric membrane sensors based on Cd (II) Schiff base complexes for selective iodide determination in environmental and medicinal samples. *Talanta*, 74(4), 806-814.

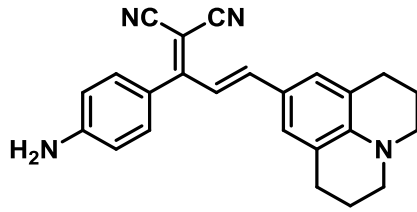


105. Mattiwala, N. M., Kamal, R., and Sahoo, S. K. (2015). Schiff base bis (5-nitrosalicylaldehyde) ethylenediamine as colorimetric sensor for fluoride. *Research on Chemical Intermediates*, 41(1), 391-400.
106. Udhayakumari, D., Velmathi, S., and Boobalan, M. S. (2015). Novel chemosensor for multiple target anions: The detection of F<sup>-</sup> and CN<sup>-</sup> ion via different approach. *Journal of Fluorine Chemistry*, 175, 180-184.
107. Barare, B., Yıldız, M., Ünver, H., and Aslan, K. (2016). Characterization and use of (E)-2-[(6-methoxybenzo [d] thiazol-2-ylimino) methyl] phenol as an anion sensor and a DNA-binding agent. *Tetrahedron Letters*, 57(5), 537-542.
108. Zhang, X., Chen, S., Jin, S., Zhang, Y., Chen, X., Zhang, Z., and Shu, Q. (2017). Naphthalene based lab-on-a-molecule for fluorimetric and colorimetric sensing of F<sup>-</sup> and CN<sup>-</sup> and nitroaromatic explosives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 242, 994-998.
109. Zheng, X., McLaughlin, C. V., Cunningham, P., and Hayden, L. M. (2007). Organic broadband terahertz sources and sensors. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2(1), 58-76.
110. Dalton, L. R., Sullivan, P. A., and Bale, D. H. (2009). Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects. *Chemical Reviews*, 110(1), 25-55.
111. Benassi, E., Egidi, F., and Barone, V. (2015). General strategy for computing nonlinear optical properties of large neutral and cationic organic chromophores in solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(7), 3155-3173.
112. Cole, J. M. (2003). Organic materials for second-harmonic generation: advances in relating structure to function. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 361(1813), 2751-2770.
113. Marder, S. R. (2009). Themed issue: nonlinear optics. The evolving field of nonlinear optics—a personal perspective. *Journal of Materials Chemistry*, 19(40), 7392-7393.
114. Zitzler-Kunkel, A., Lenze, M. R., Kronenberg, N. M., Krause, A. M., Stolte, M., Meerholz, K., and Würthner, F. (2014). NIR-absorbing merocyanine dyes for BHJ solar cells. *Chemistry of Materials*, 26(16), 4856-4866.
115. Breitung, E. M., Shu, C. F., and McMahon, R. J. (2000). Thiazole and thiophene analogues of donor– acceptor stilbenes: molecular hyperpolarizabilities and structure–property relationships. *Journal of the American Chemical Society*, 122(6), 1154-1160.
116. Jain, R., Ahuja, B. L., and Sharma, B. K. (2004). Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 42, 43-48.
117. Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785.

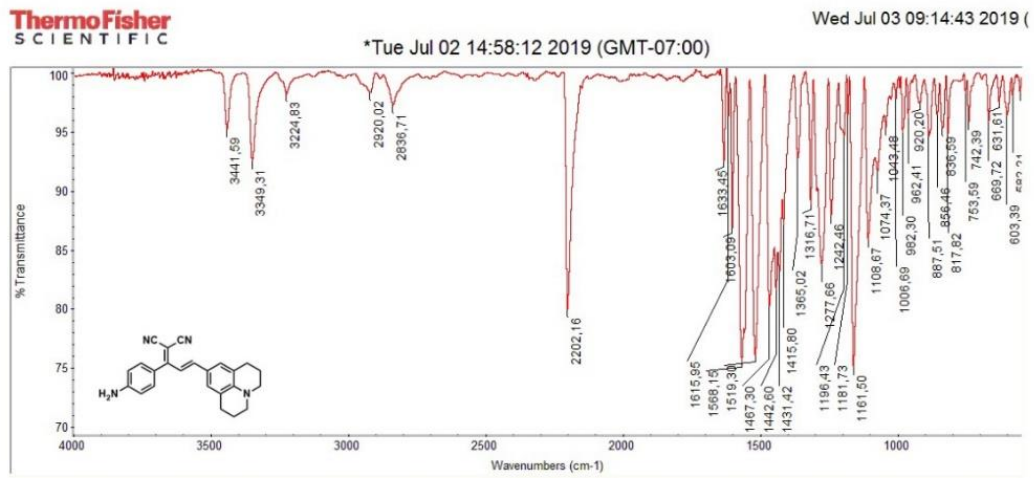
118. Tomasi, J., Mennucci, B., and Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews*, 105(8), 2999-3094.
119. Miertuš, S., Scrocco, E., and Tomasi, J. (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, 55(1), 117-129.
120. 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.
121. Achelle, S., Kahlal, S., Barsella, A., Saillard, J. Y., Che, X., Vallet, J., Robin-Le Guen, F. (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.
122. Gauthier, S., Vologdin, N., Achelle, S., Barsella, A., Caro, B., and Robin-le Guen, F. (2013). Methylenepyrans based dipolar and quadrupolar dyes: synthesis, electrochemical and photochemical properties. *Tetrahedron*, 69(39), 8392-8399.

**EKLER**

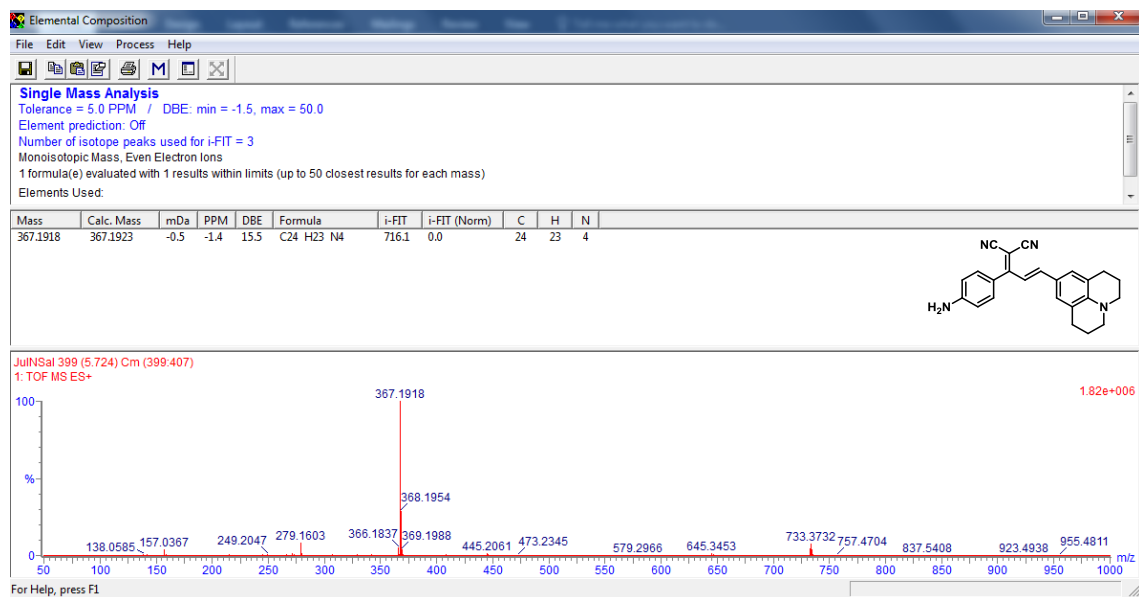
## EK-1. Bileşik 11



Şekil 1.1. Bileşik 11'in yapısı

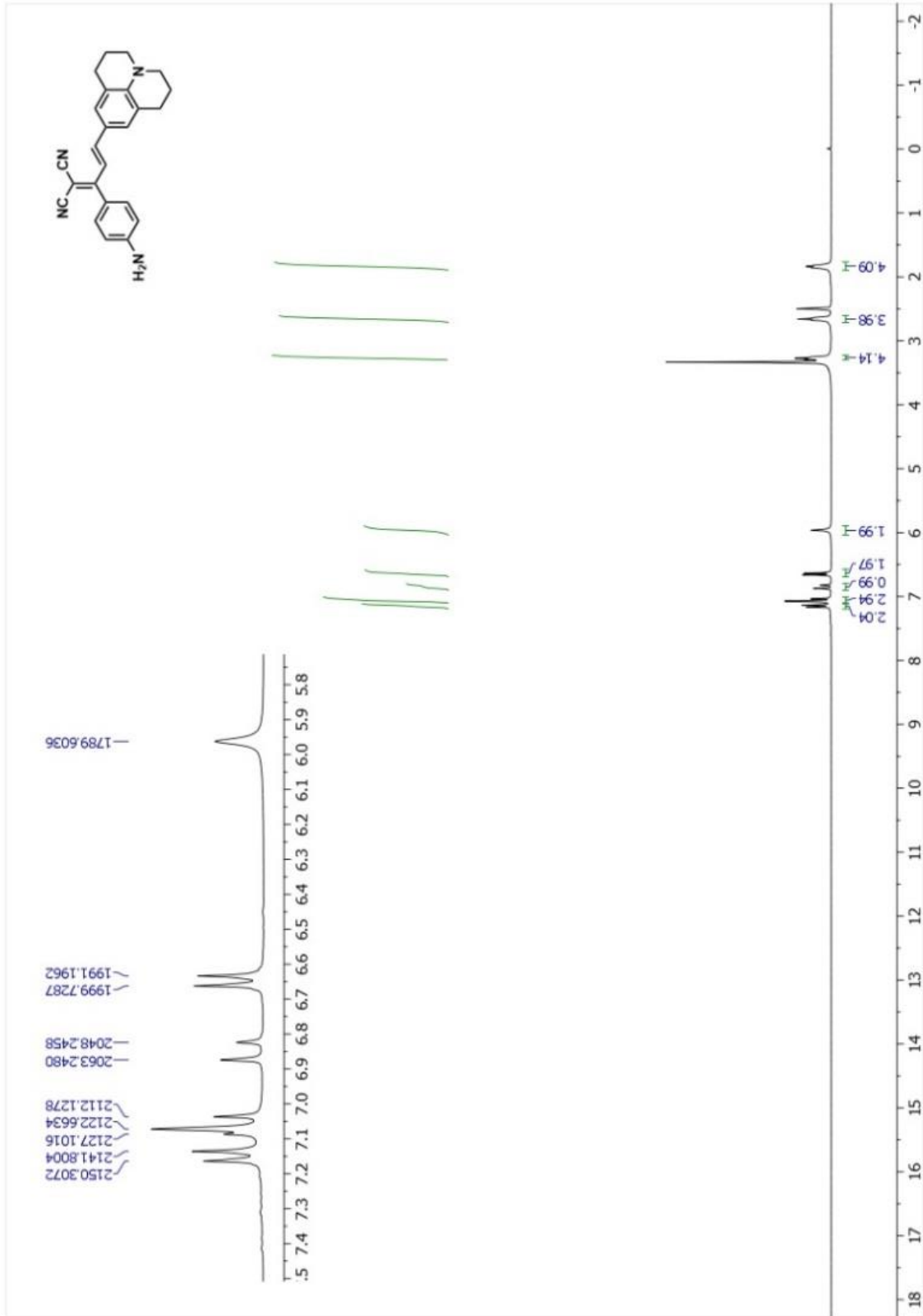


Şekil 1.2. Bileşik 11'in (KBr) FT-IR spektrumu

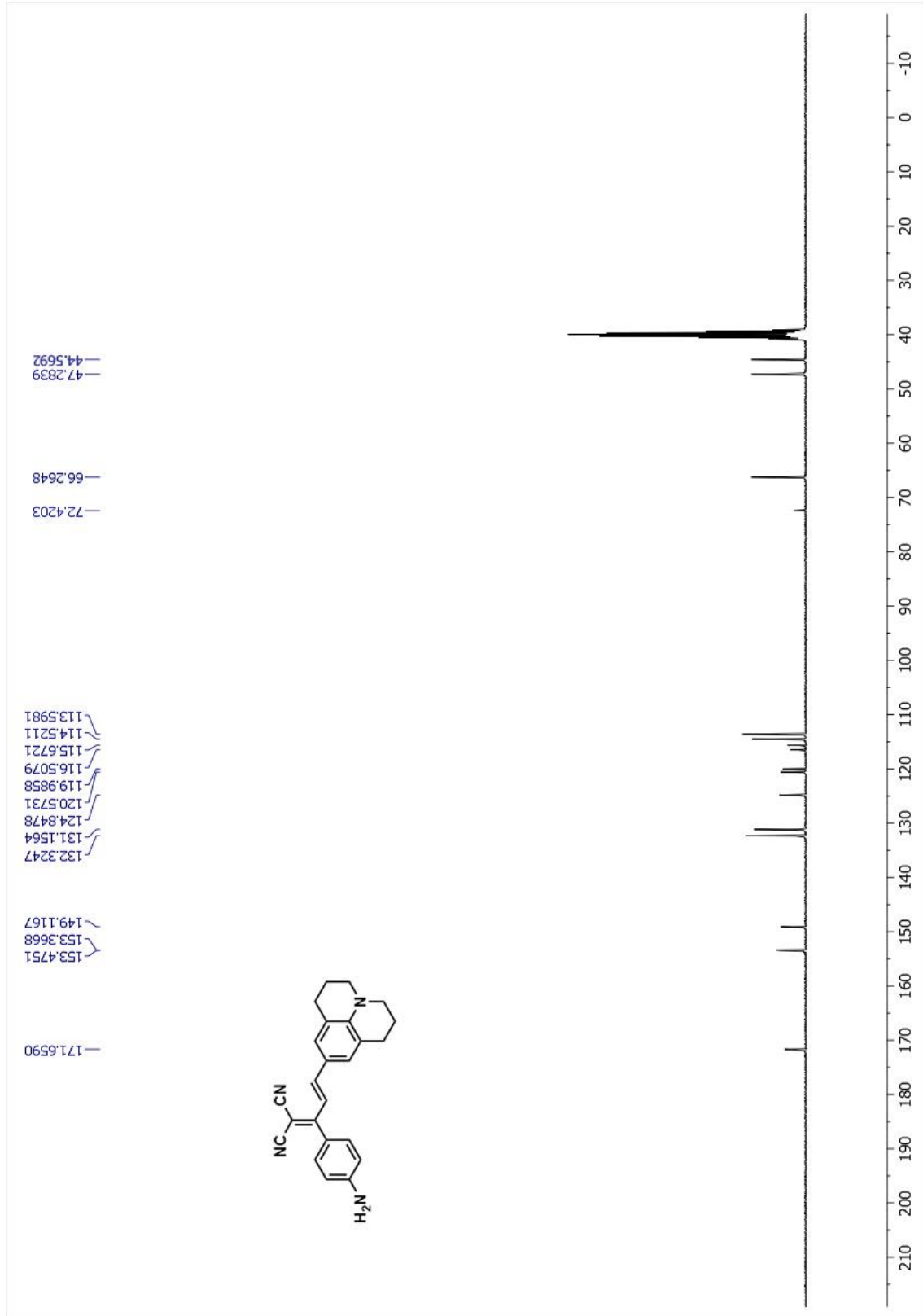


Şekil 1.3. Bileşik 11'in HRMS spektrumu

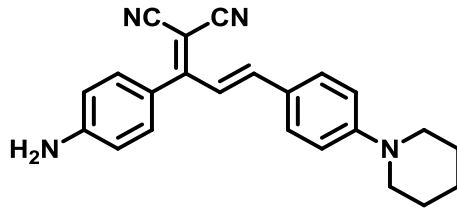
## EK-1. (devam) Bileşik 11

Şekil 1.4. Bileşik 11'in DMSO- $d_6$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

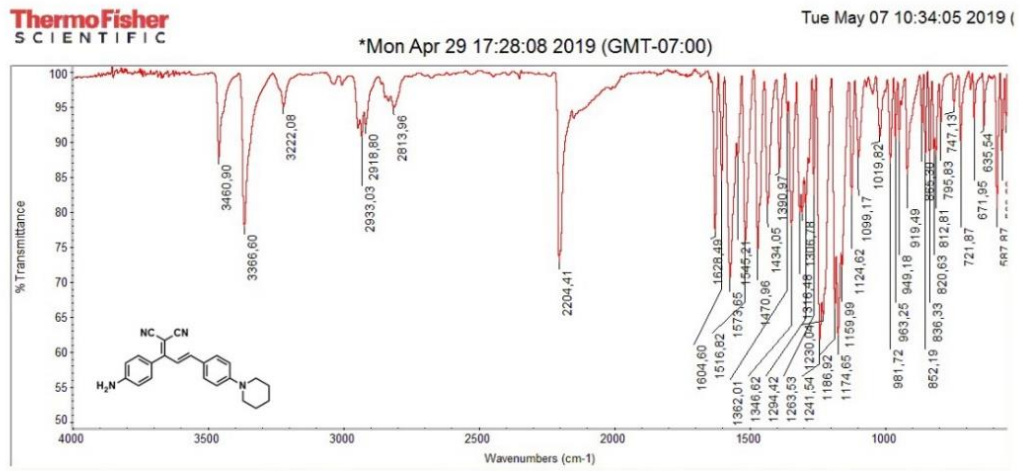
## EK-1. (devam) Bileşik 11

Şekil 1.5. Bileşik 11'in DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

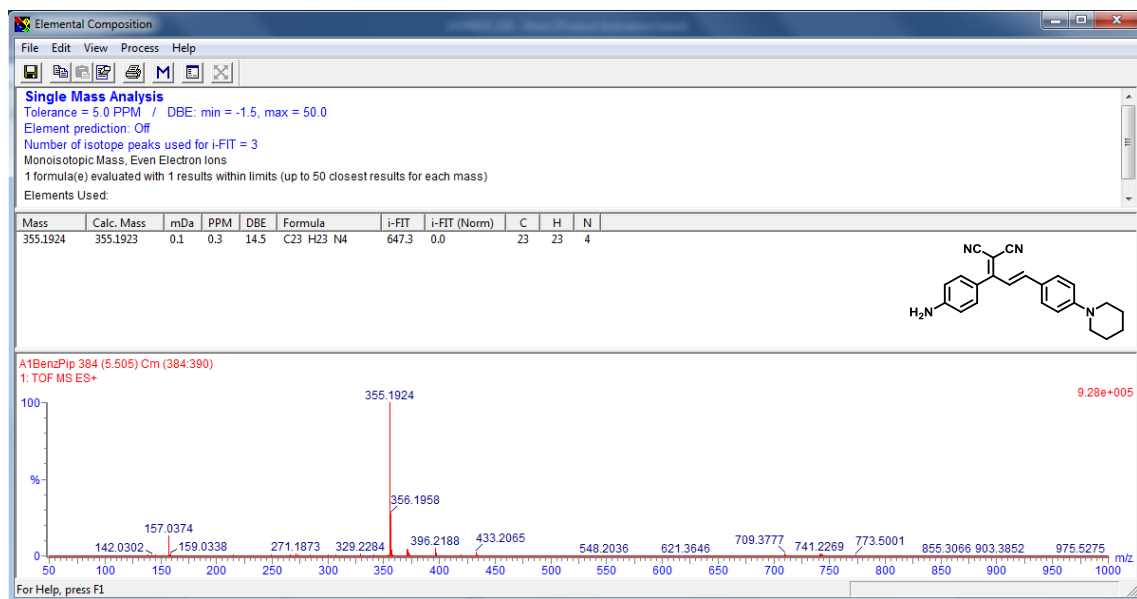
## EK-2. Bileşik 12



Şekil 2.1. Bileşik 12'nin yapısı

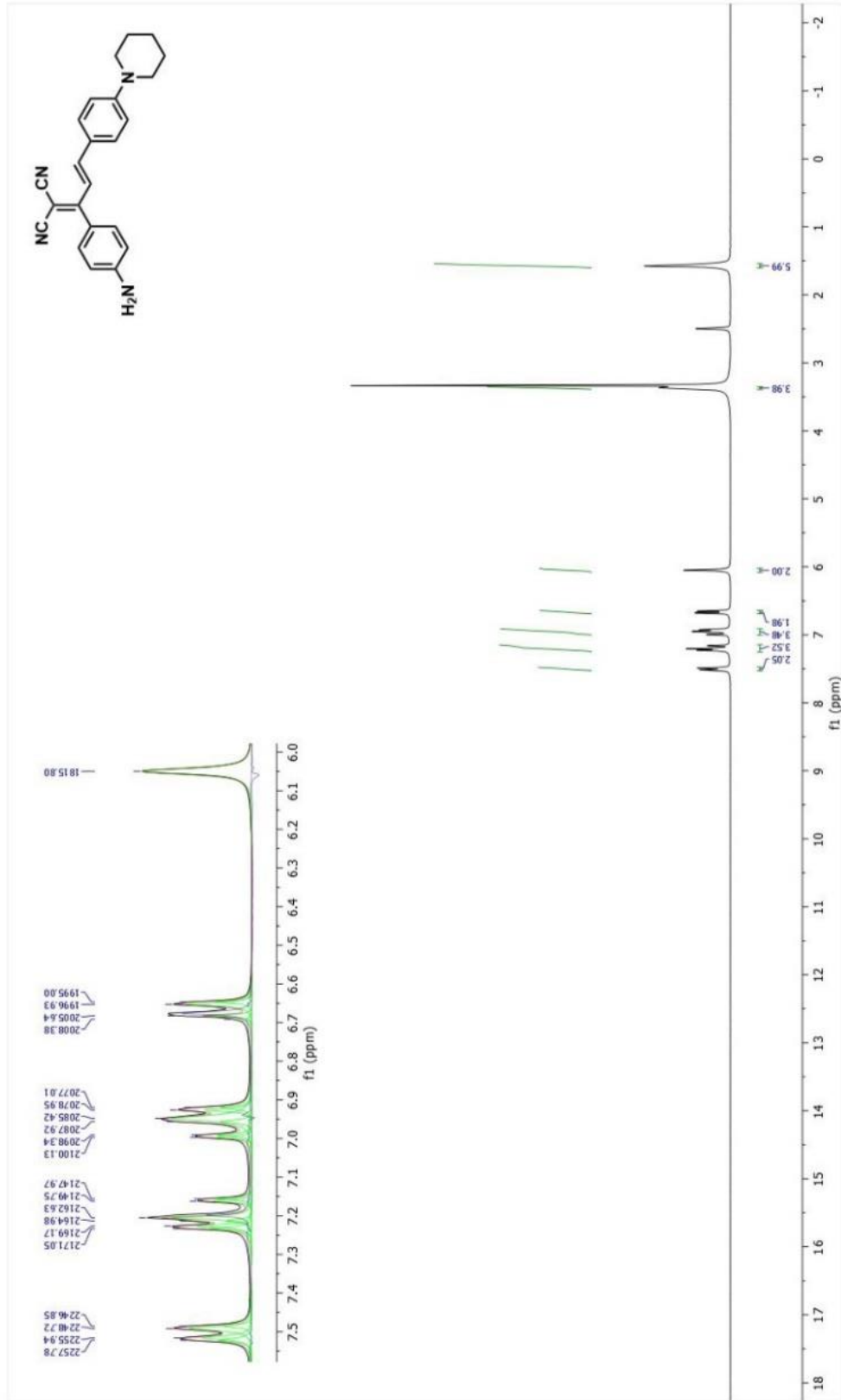


Şekil 2.2. Bileşik 12'nin (KBr) FT-IR spektrumu



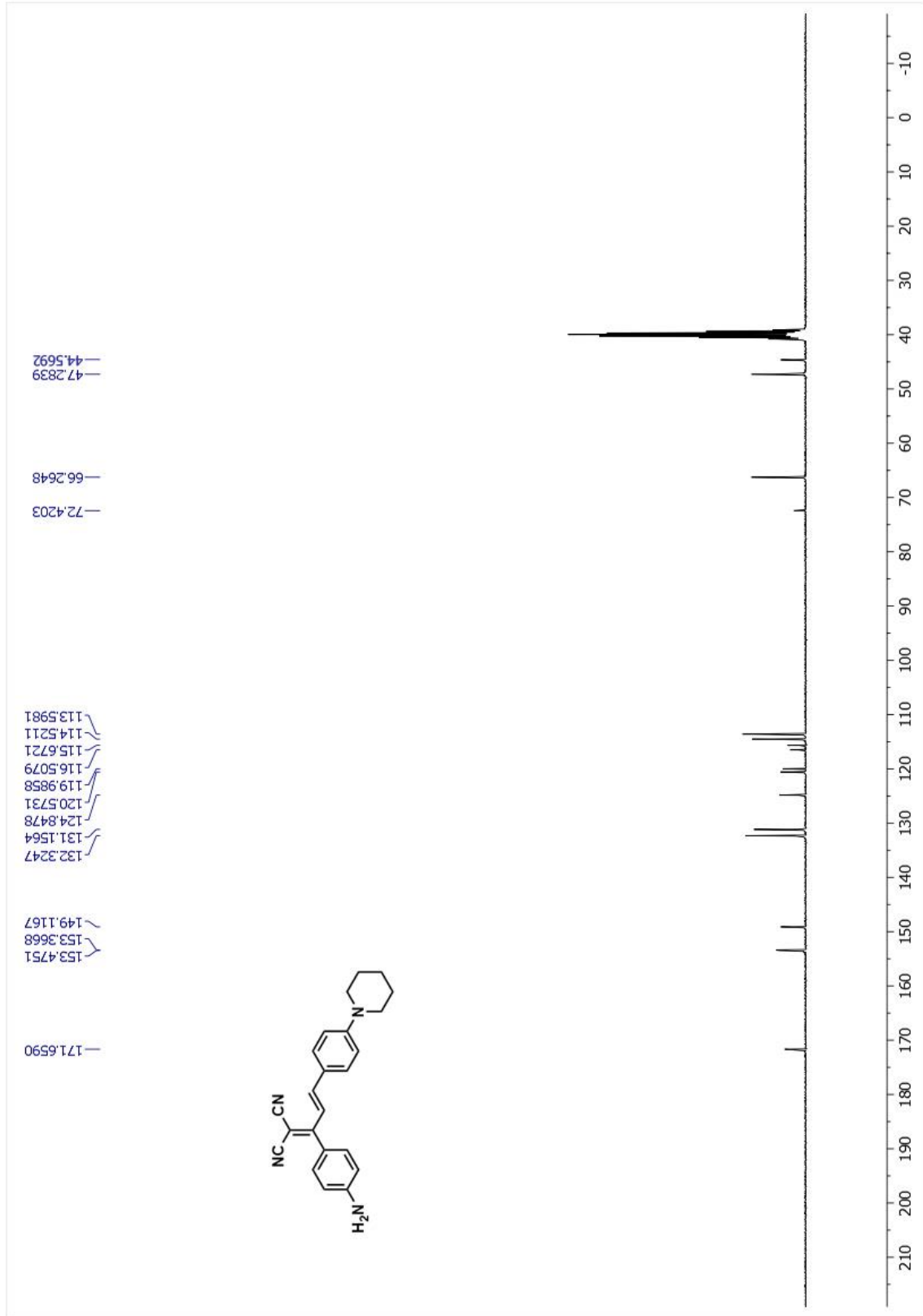
Şekil 2.3. Bileşik 12'nin HRMS spektrumu

## EK-2. (devam) Bileşik 12

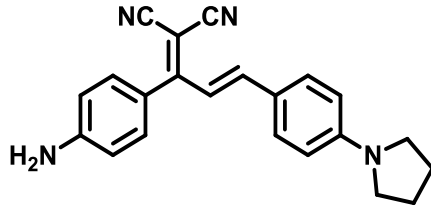
Şekil 2.4. Bileşik 12'nin DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



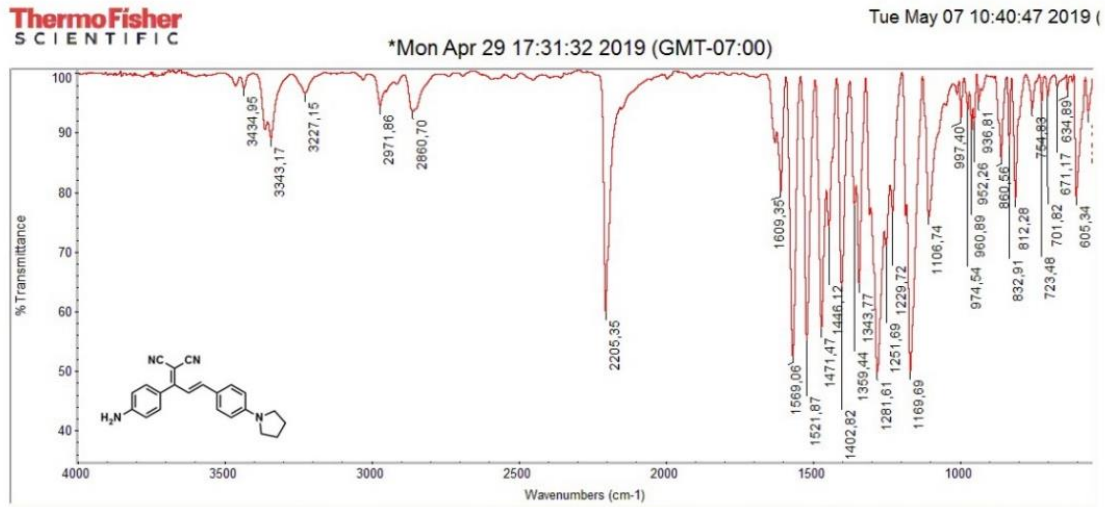
## EK-2. (devam) Bileşik 12

Şekil 2.5. Bileşik 12'nin DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

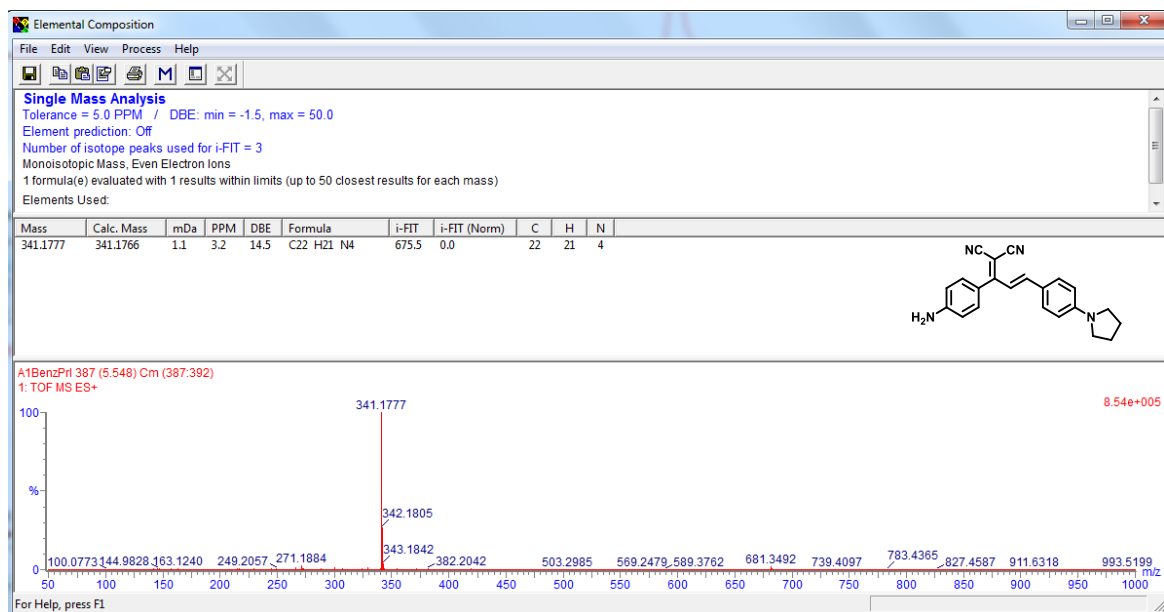
## EK-3. Bileşik 13



Şekil 3.1. Bileşik 13'ün yapısı



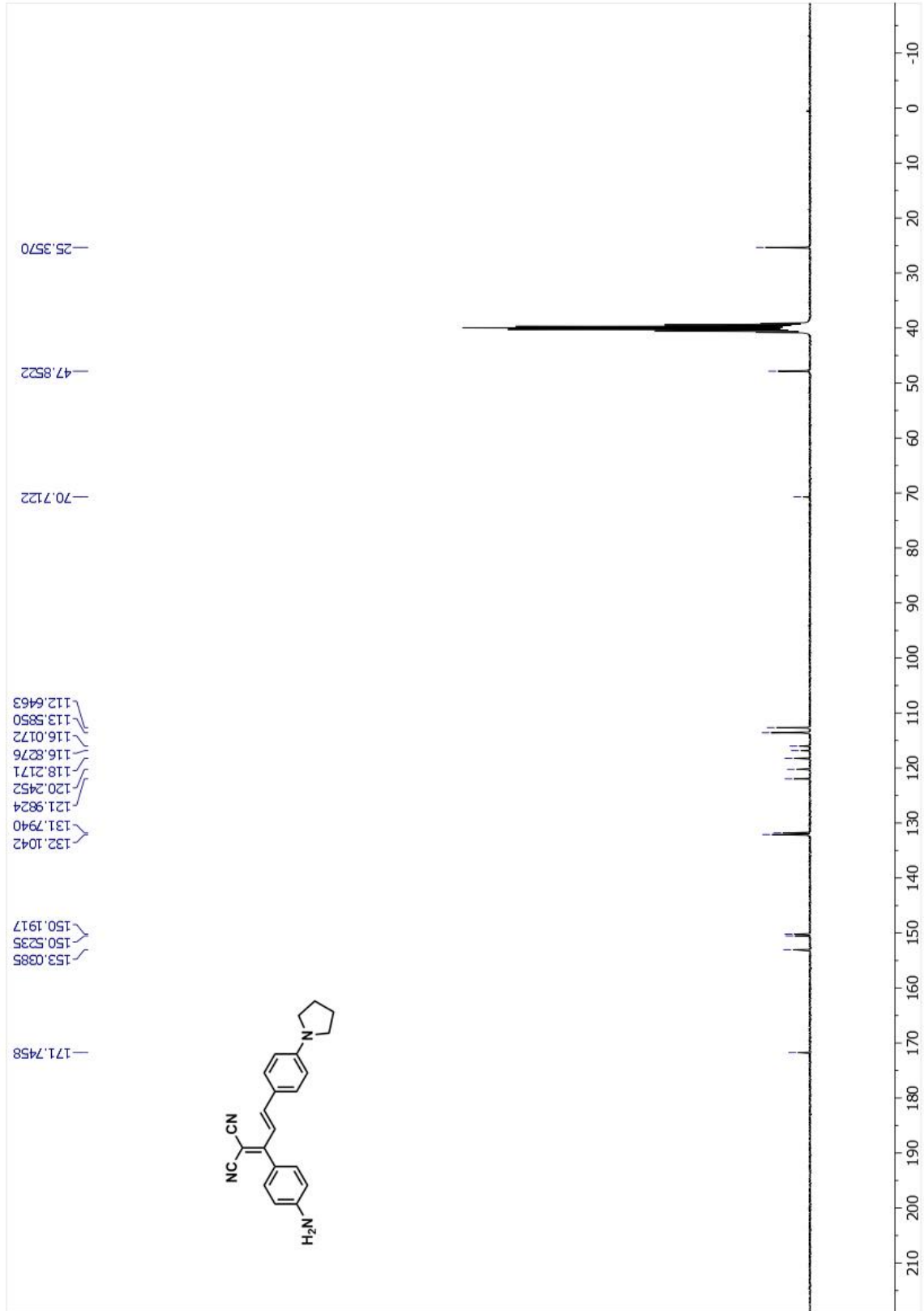
Şekil 3.2. Bileşik 13'nin (KBr) FT-IR spektrumu



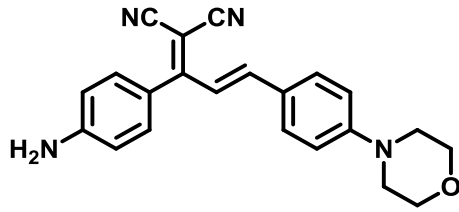
Şekil 3.3. Bileşik 13'ün HRMS spektrumu



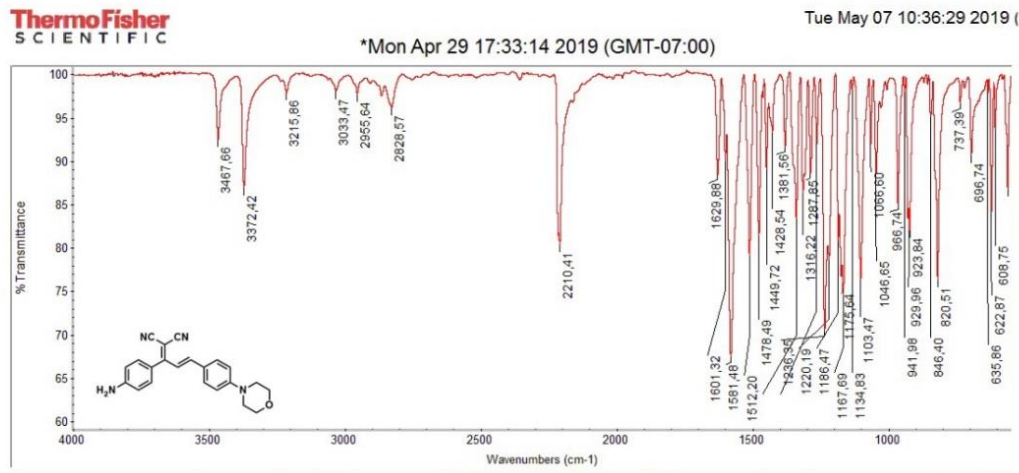
## EK-3. (devam) Bileşik 13

Şekil 3.5. Bileşik 13'ün  $\text{DMSO}-d_6$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

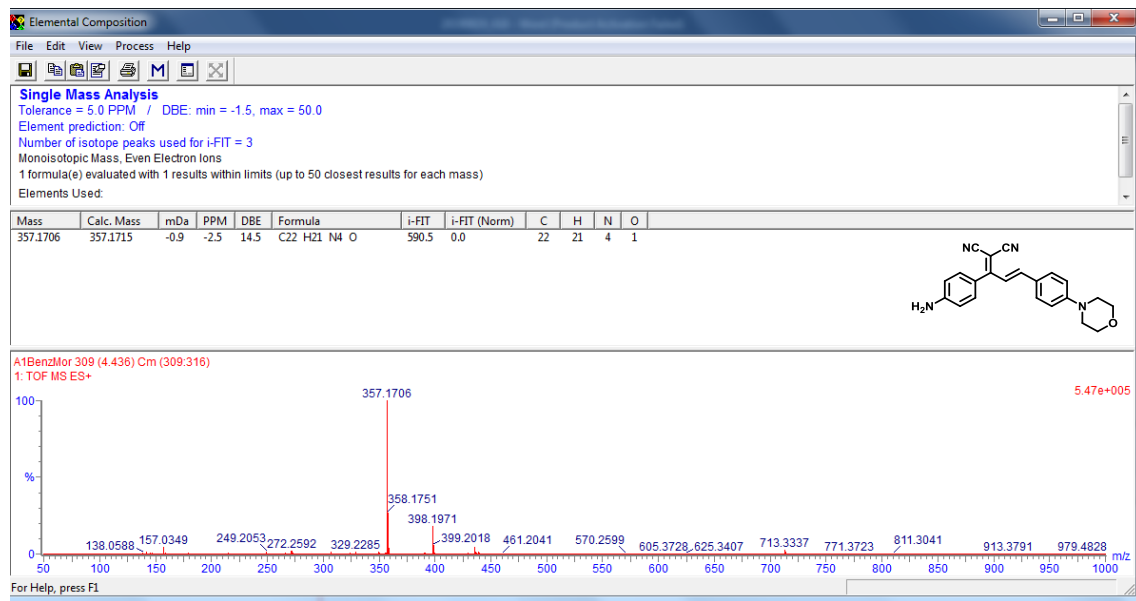
## EK-4. Bileşik 14



Şekil 4.1. Bileşik 14'ün yapısı

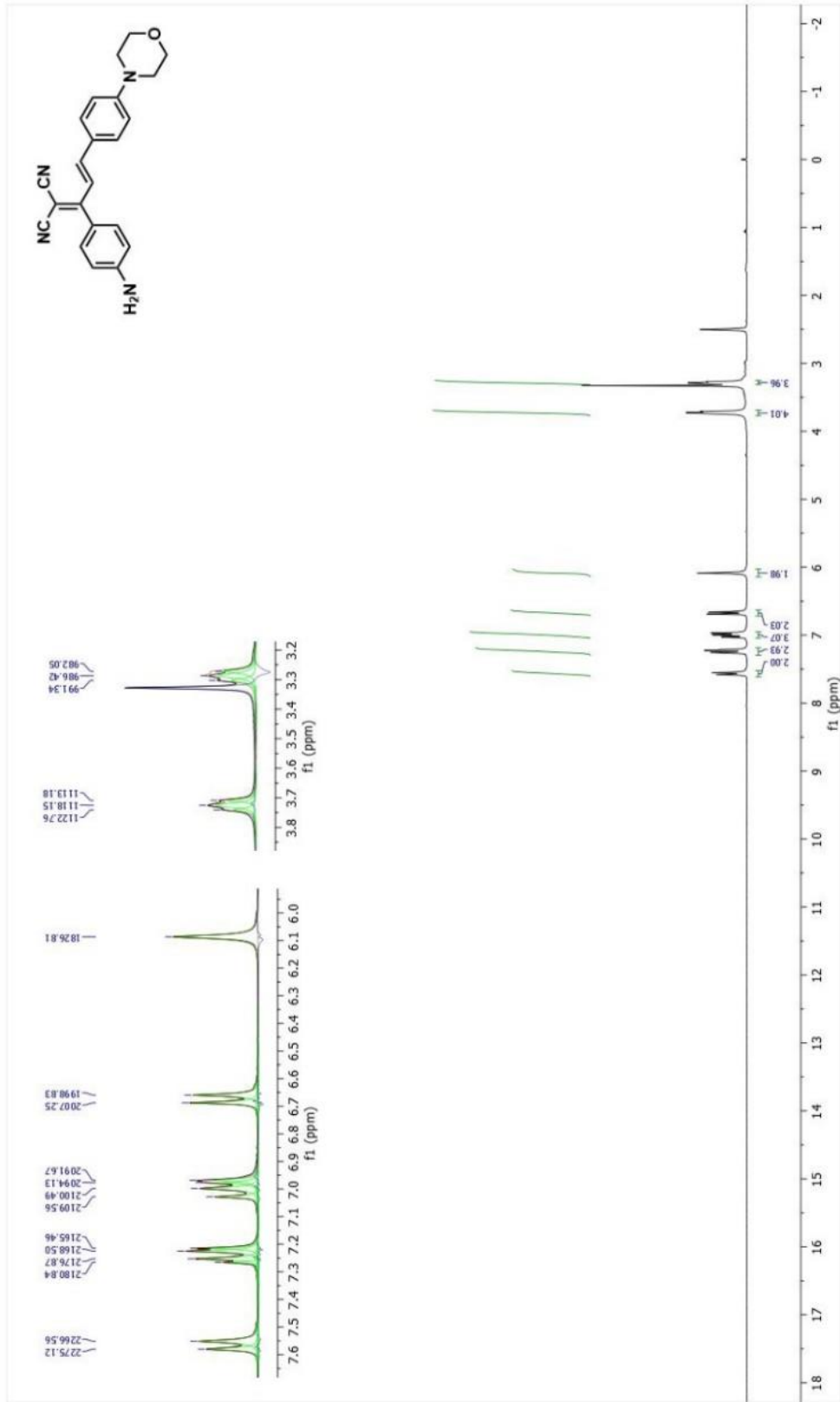


Şekil 4.2. Bileşik 14'ün (KBr) FT-IR spektrumu

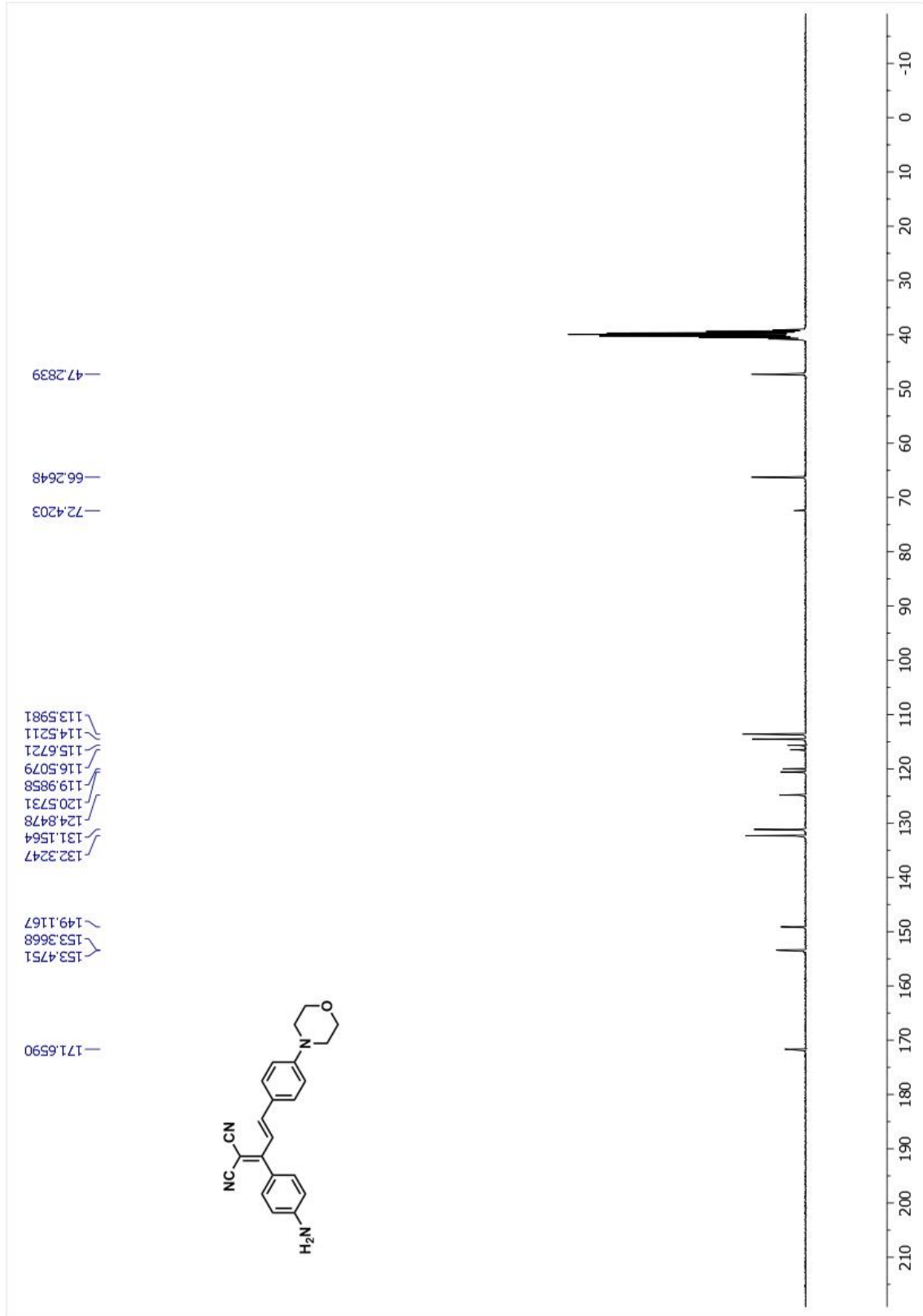


Şekil 4.3. Bileşik 14'ün HRMS spektrumu

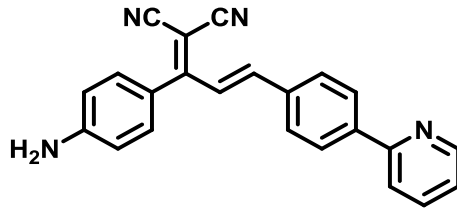
## EK-4. (devam) Bileşik 14

Şekil 4.4. Bileşik 14'ün DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

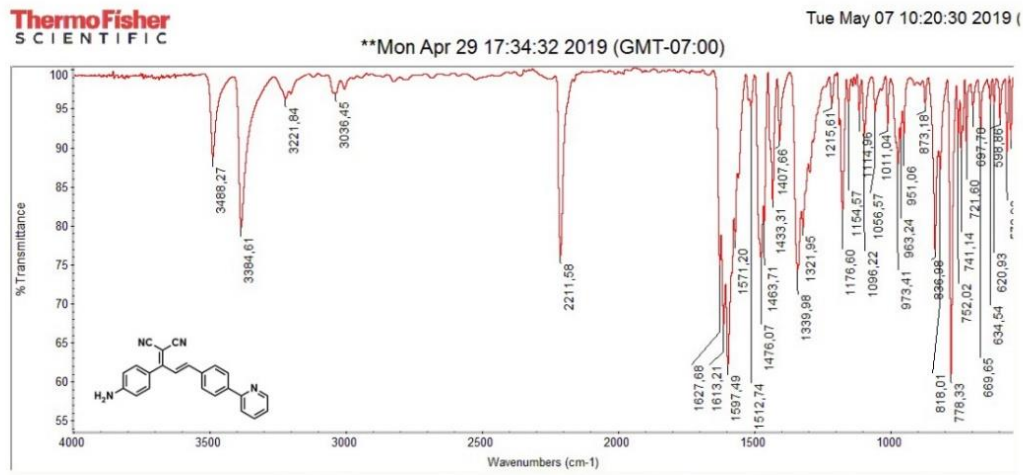
## EK-4. (devam) Bileşik 14

Şekil 4.5. Bileşik 14'ün DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

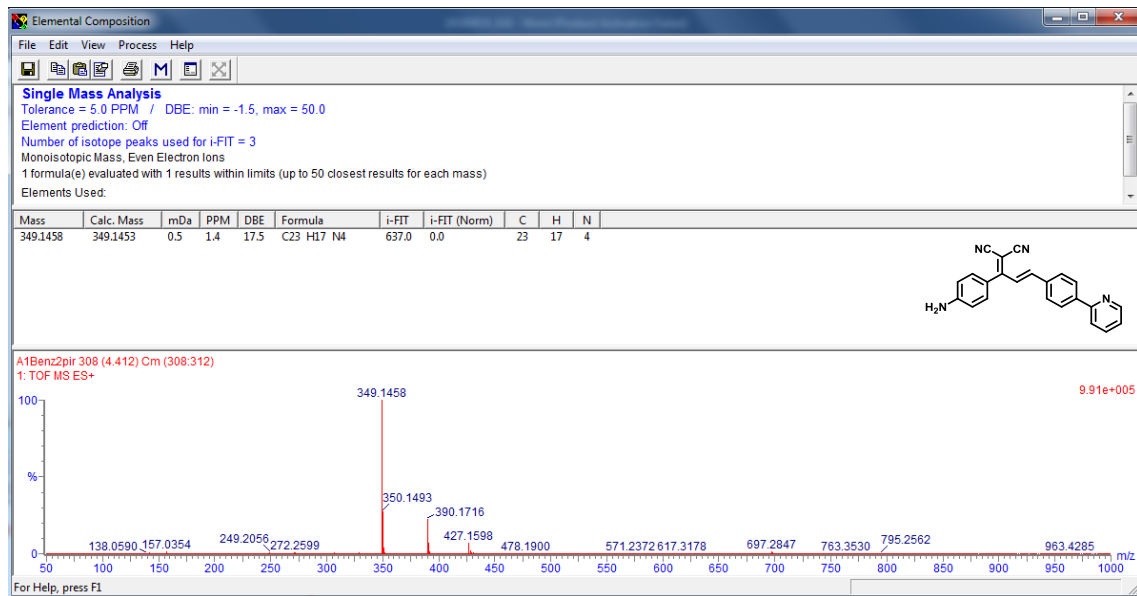
## EK-5. Bileşik 15



Şekil 5.1. Bileşik 15'in yapısı



Şekil 5.2. Bileşik 15'in (KBr) FT-IR spektrumu

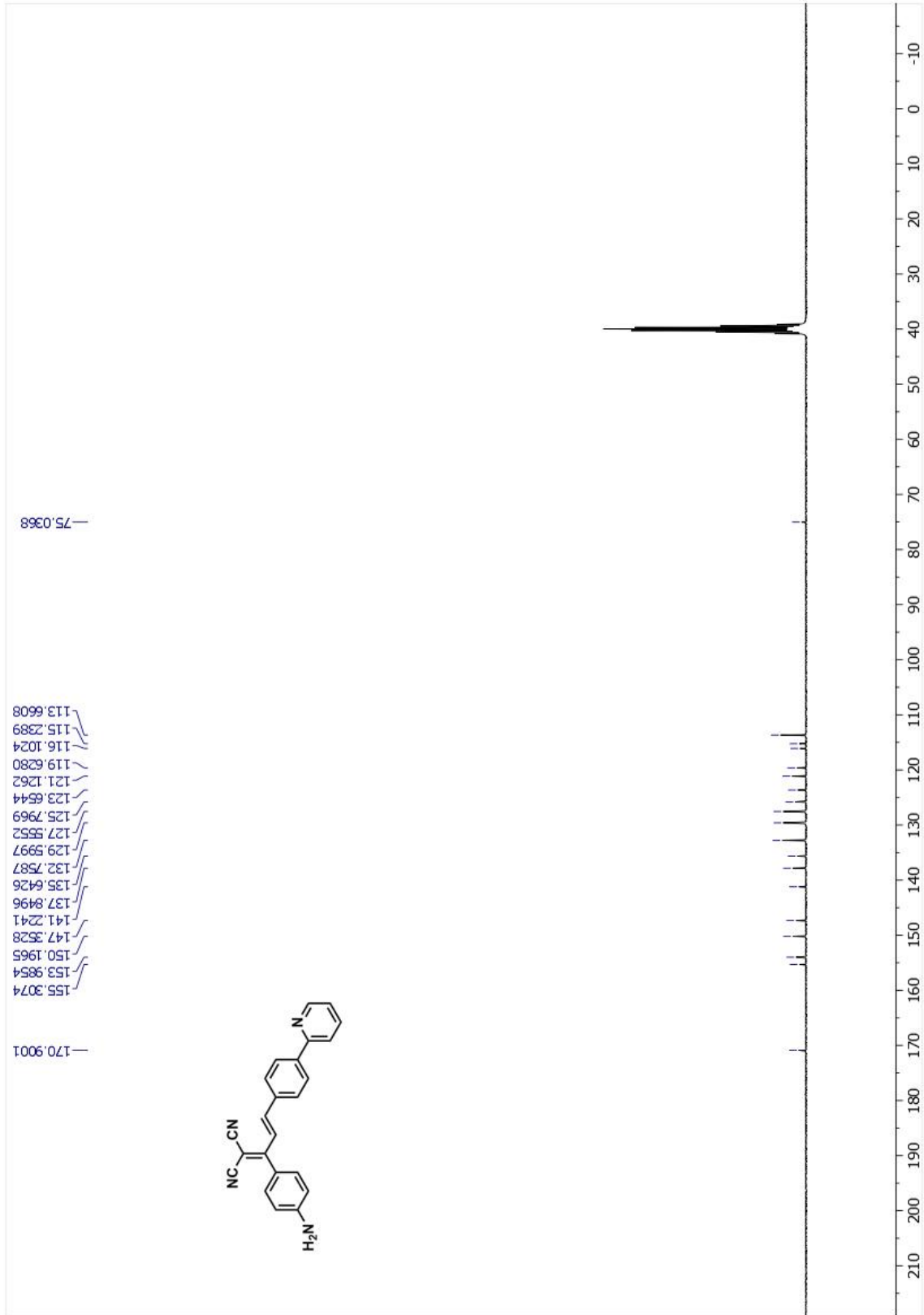


Şekil 5.3. Bileşik 15'in HRMS spektrumu

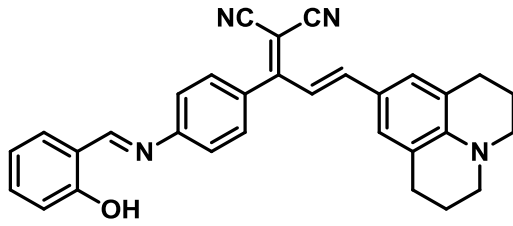




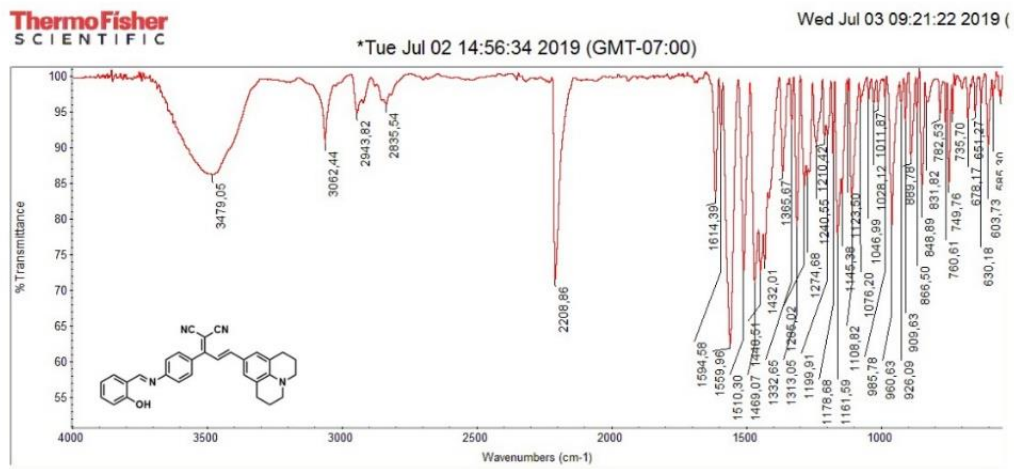
## EK-5. (devam) Bileşik 15

Şekil 5.5. Bileşik 15'in DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

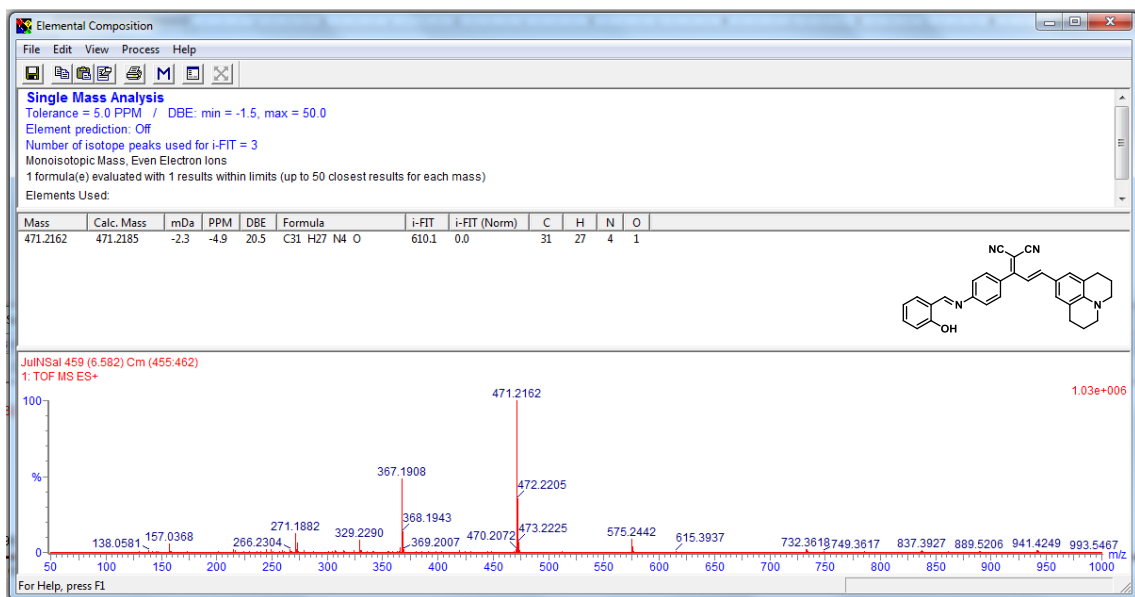
## EK-6. Bileşik 16



Şekil 6.1. Bileşik 16'nın yapısı

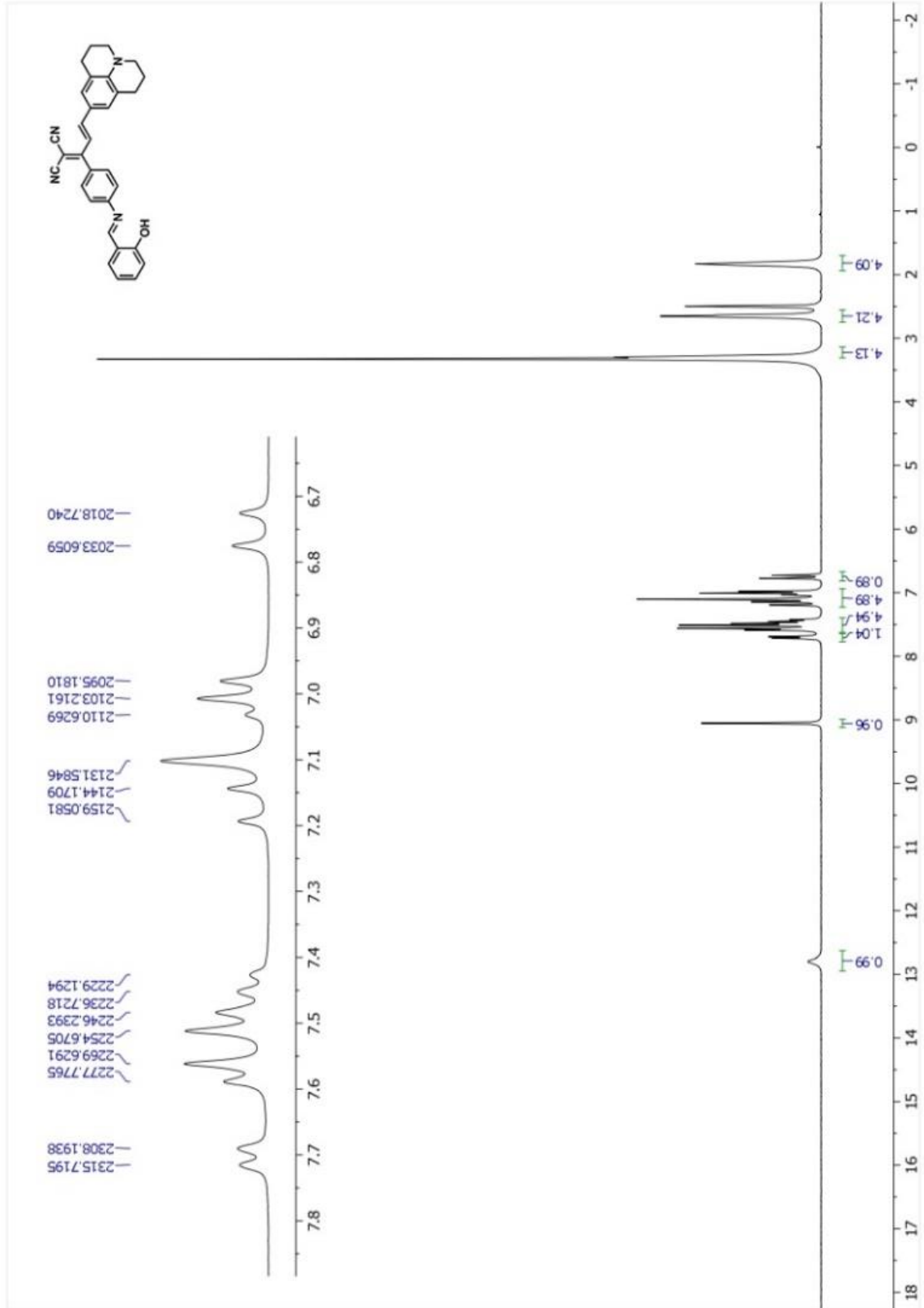


Şekil 6.2. Bileşik 16'nın (KBr) FT-IR spektrumu

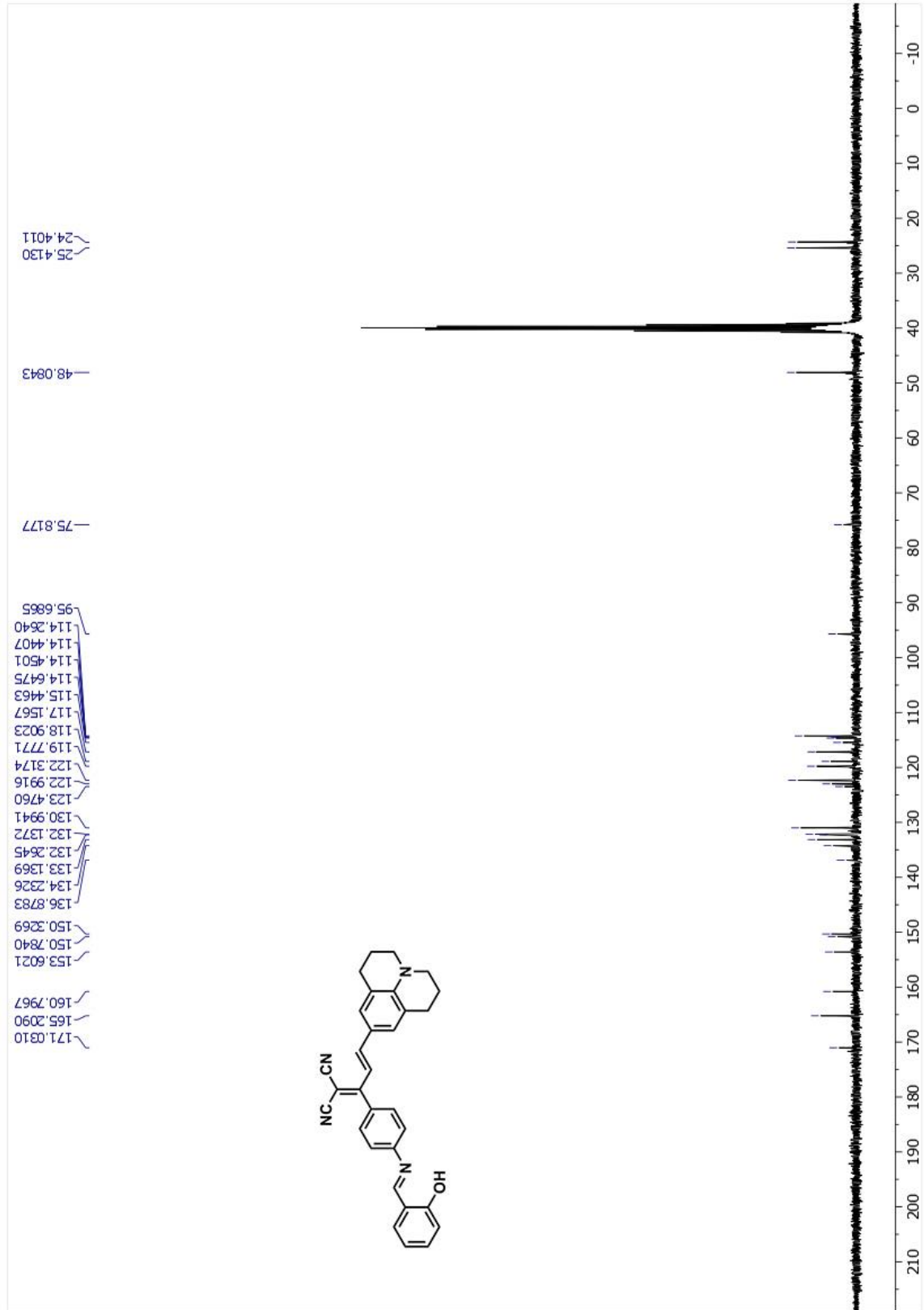


Şekil 6.3. Bileşik 16'nın HRMS spektrumu

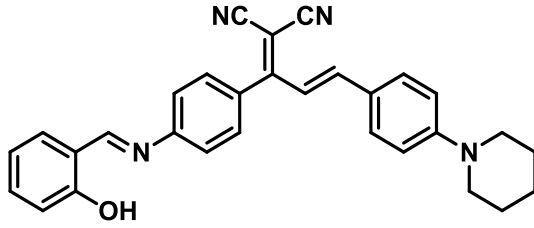
## EK-6. (devam) Bileşik 16

Şekil 6.4. Bileşik 16'nın  $\text{DMSO-}d_6$  içindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

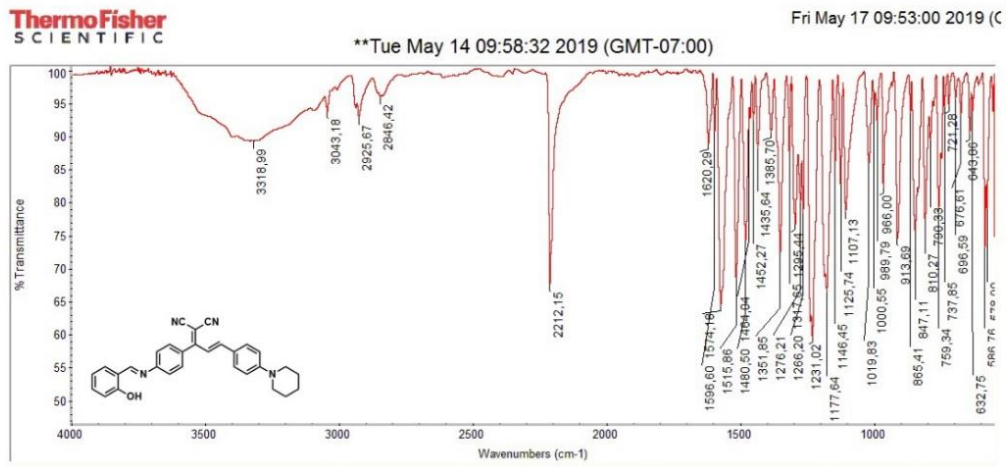
## EK-6. (devam) Bileşik 16

Şekil 6.5. Bileşik 16'nın  $\text{DMSO}-d_6$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

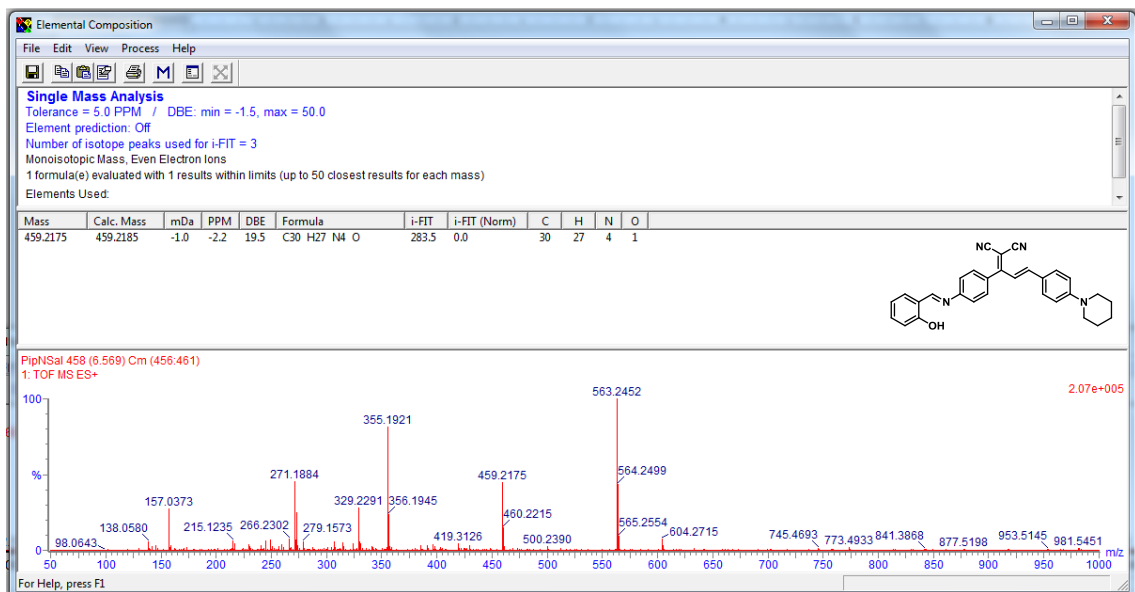
## EK-7. Bileşik 17



Şekil 7.1. Bileşik 17'nin yapısı

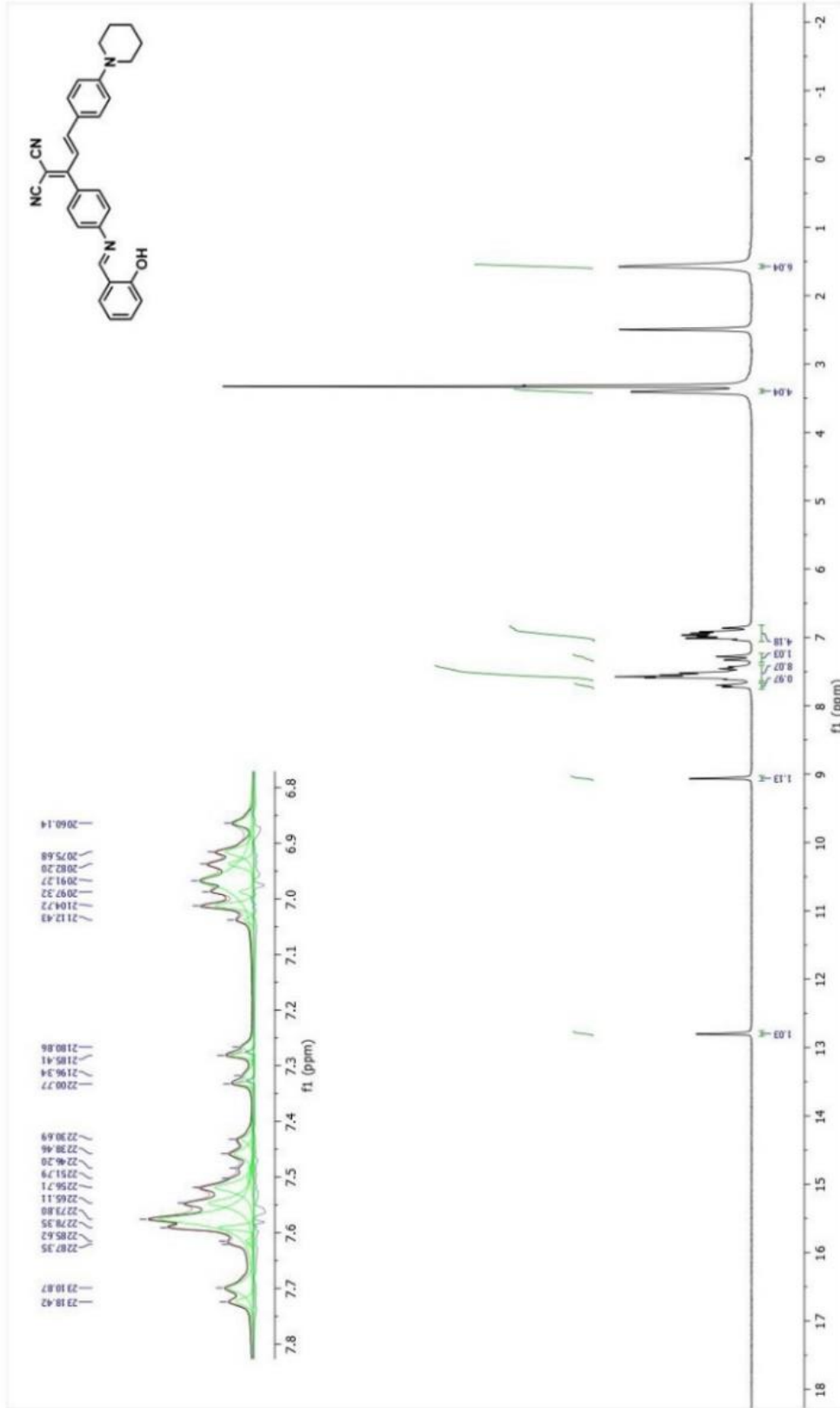


Şekil 7.2. Bileşik 17'nin (KBr) FT-IR spektrumu



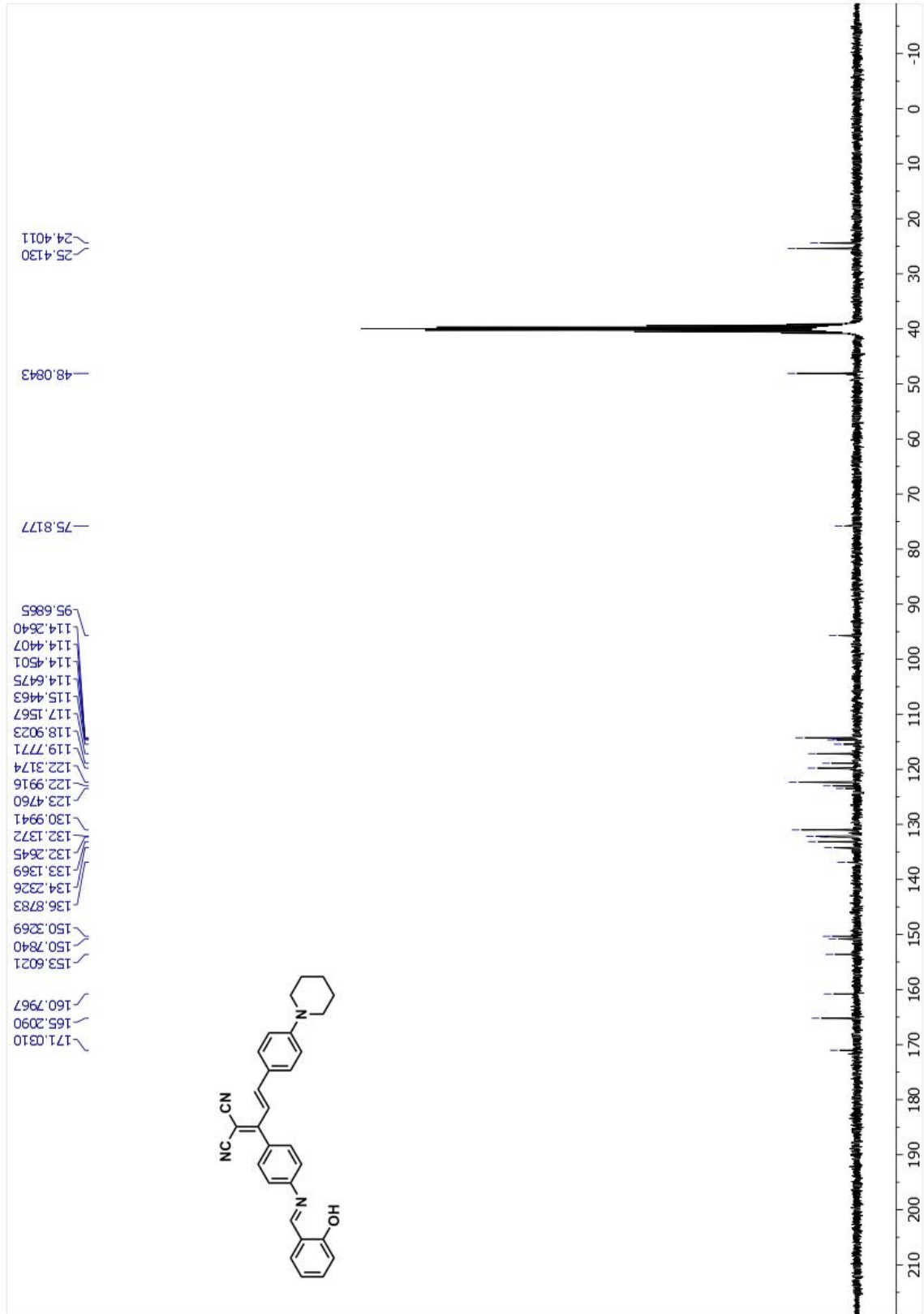
Şekil 7.3. Bileşik 17'nin HRMS spektrumu

EK-7. (devam) Bileşik 17



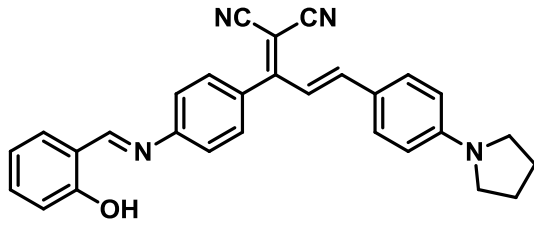
Şekil 7.4. Bileşik 17'nin DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

## EK-7. (devam) Bileşik 17

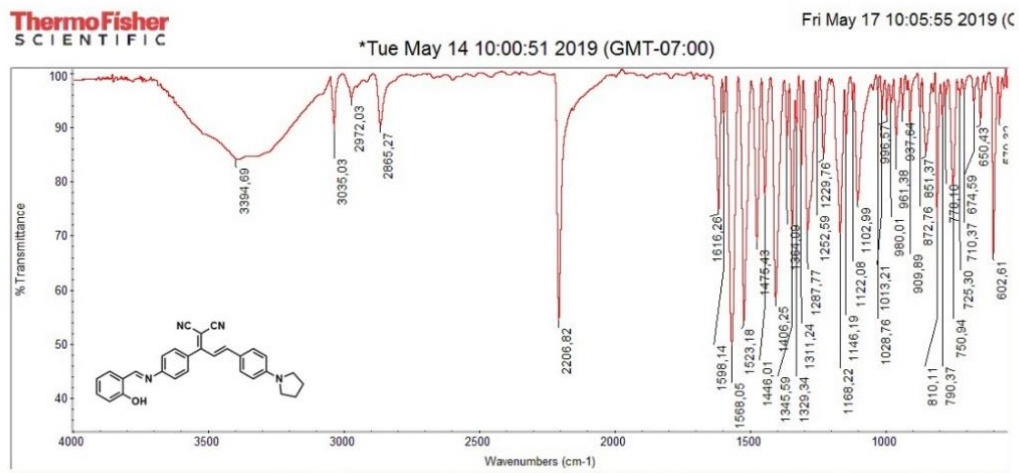
Şekil 7.5. Bileşik 17'nin  $\text{DMSO}-d_6$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



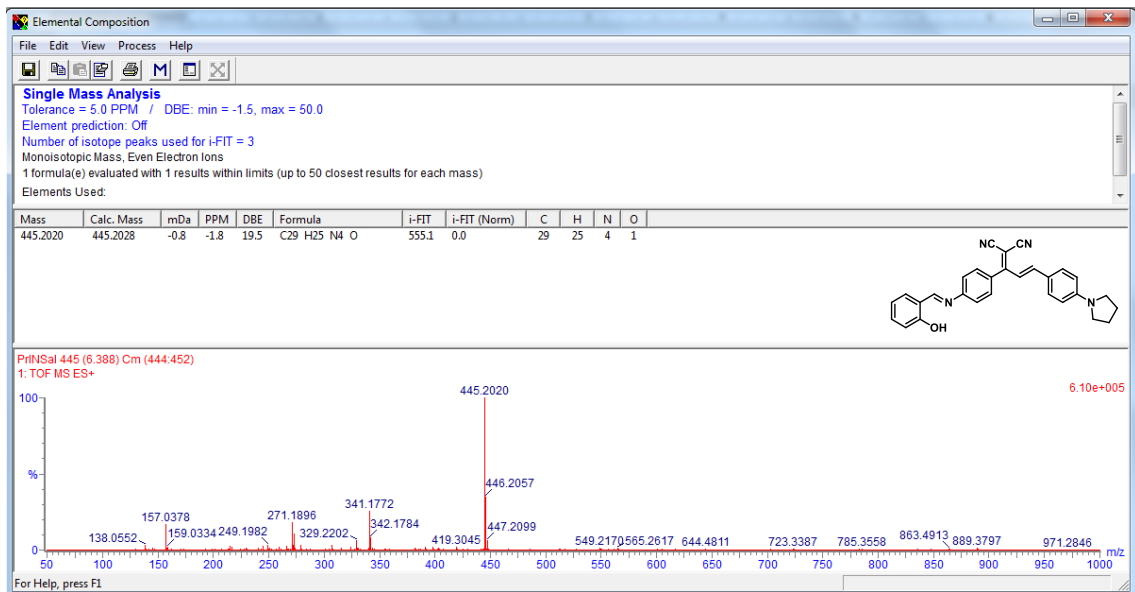
## EK-8. Bileşik 18



Şekil 8.1. Bileşik 18'in yapısı



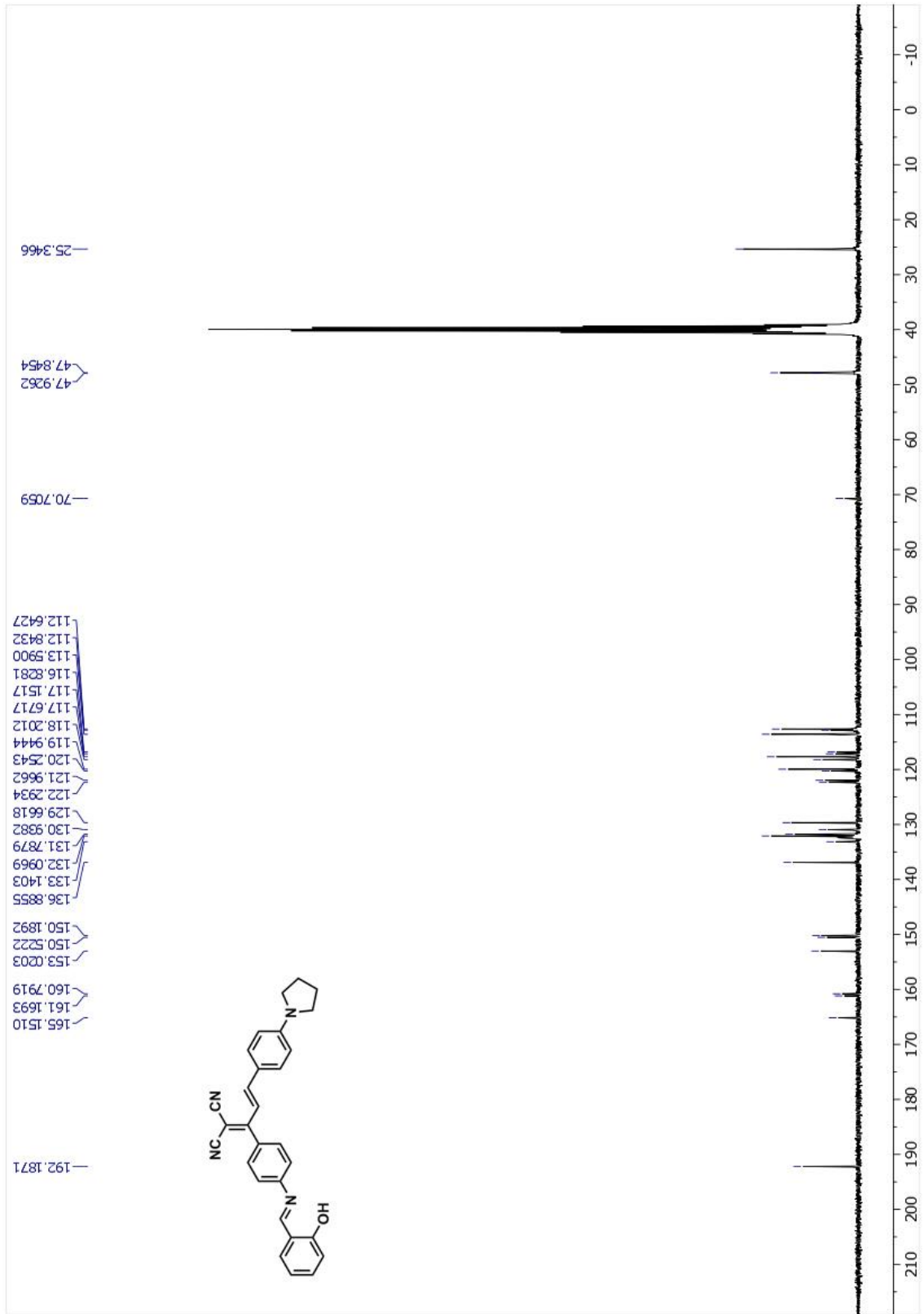
Şekil 8.2. Bileşik 18'in (KBr) FT-IR spektrumu



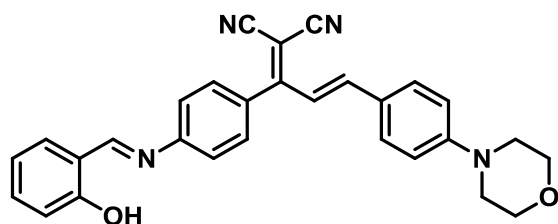
Şekil 8.3. Bileşik 18'in HRMS spektrumu



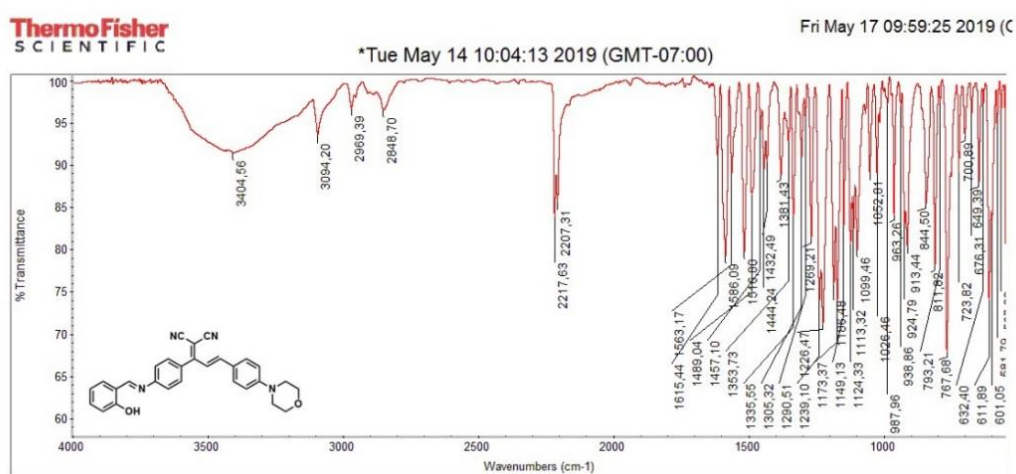
## EK-8. (devam) Bileşik 18

Şekil 8.5. Bileşik 18'in  $\text{DMSO}-d_6$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

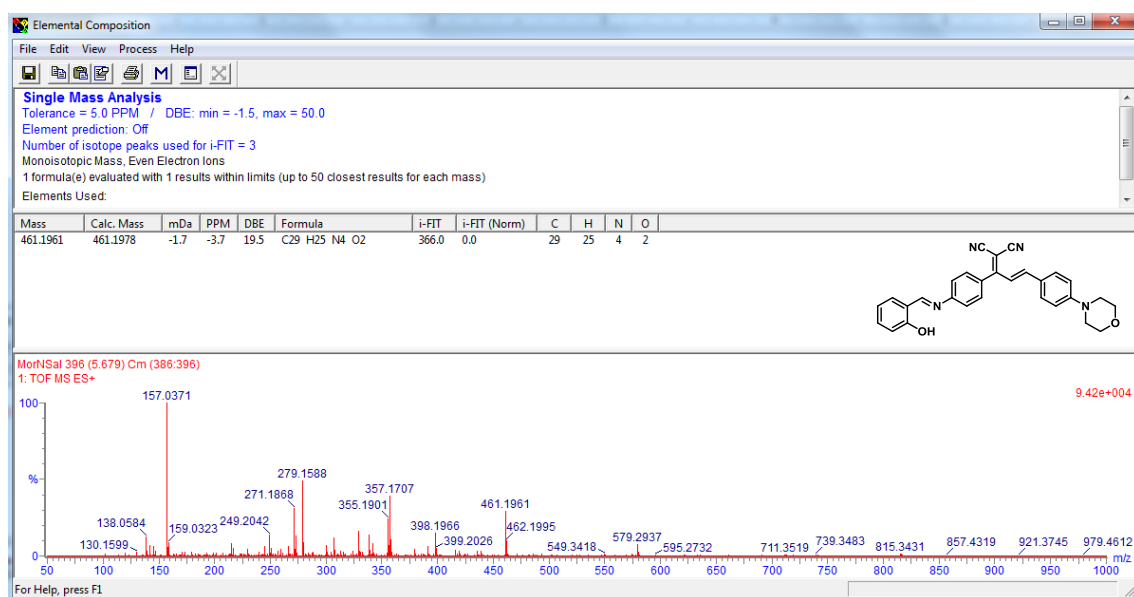
## EK-9. Bileşik 19



Şekil 9.1. Bileşik 19'un yapısı

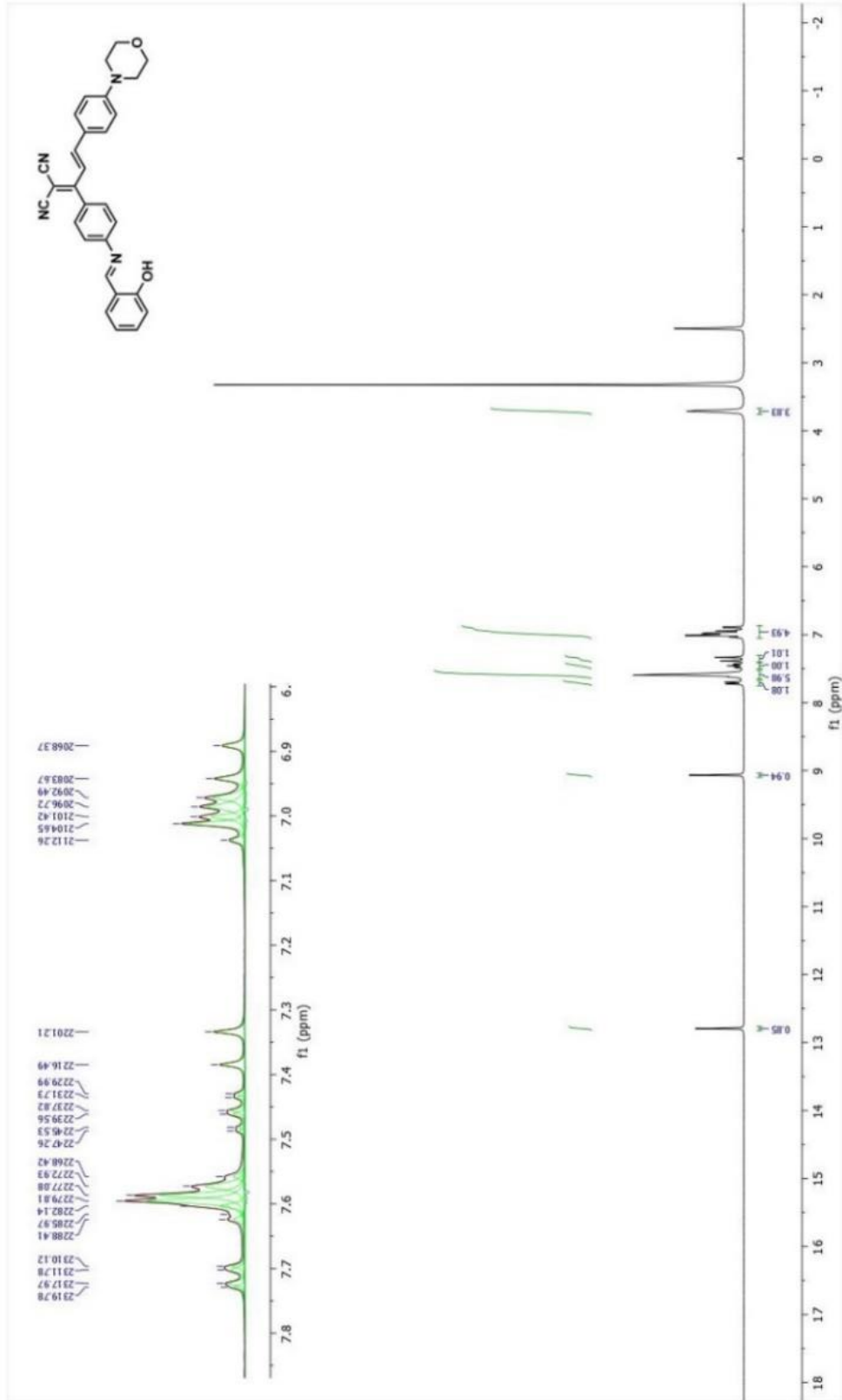


Şekil 9.2. Bileşik 19'un (KBr) FT-IR spektrumu

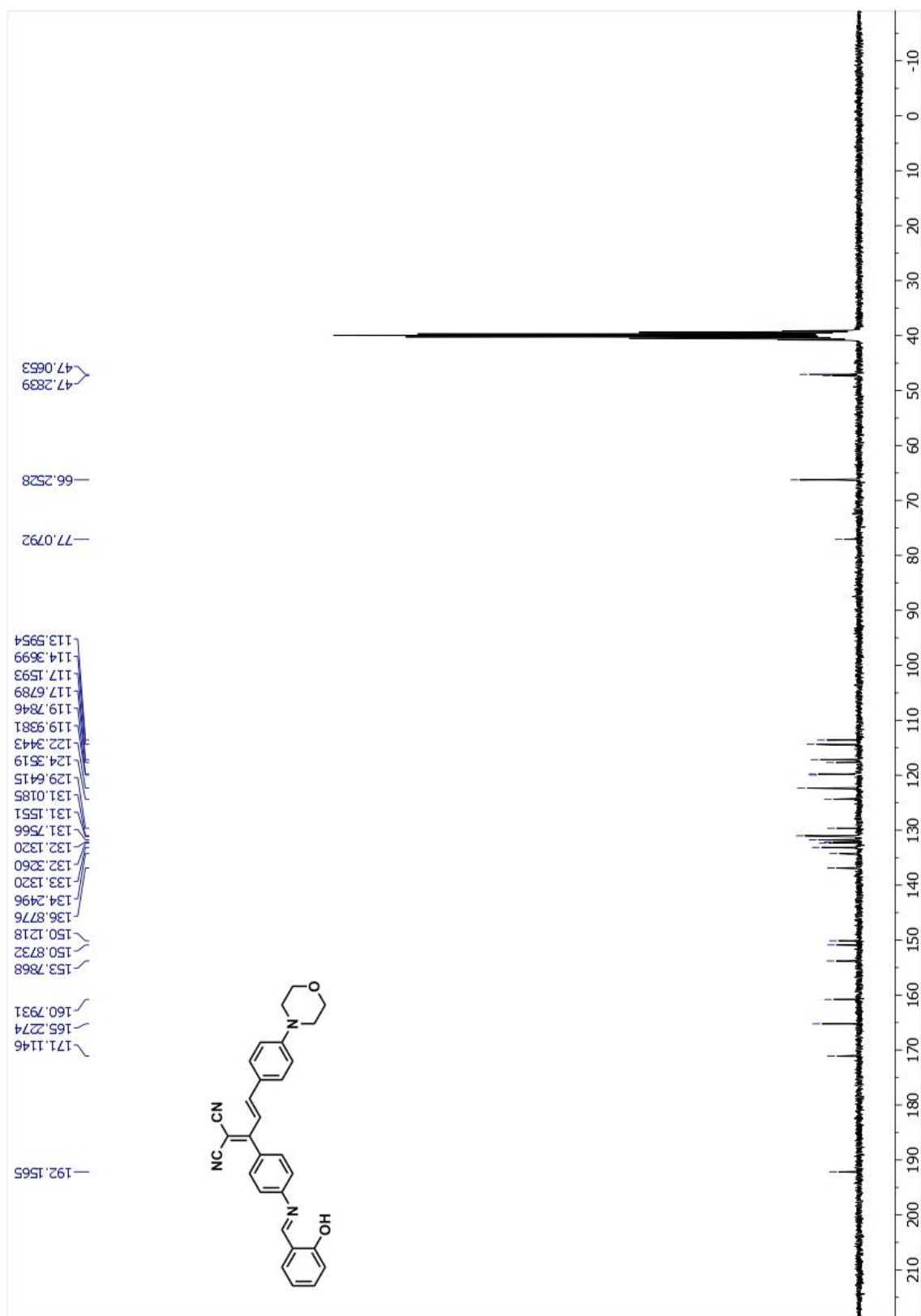


Şekil 9.3. Bileşik 19'un HRMS spektrumu

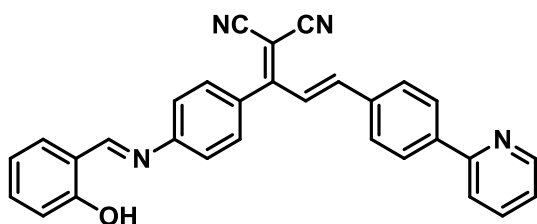
## EK-9. (devam) Bileşik 19

Şekil 9.4. Bileşik 19'un DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

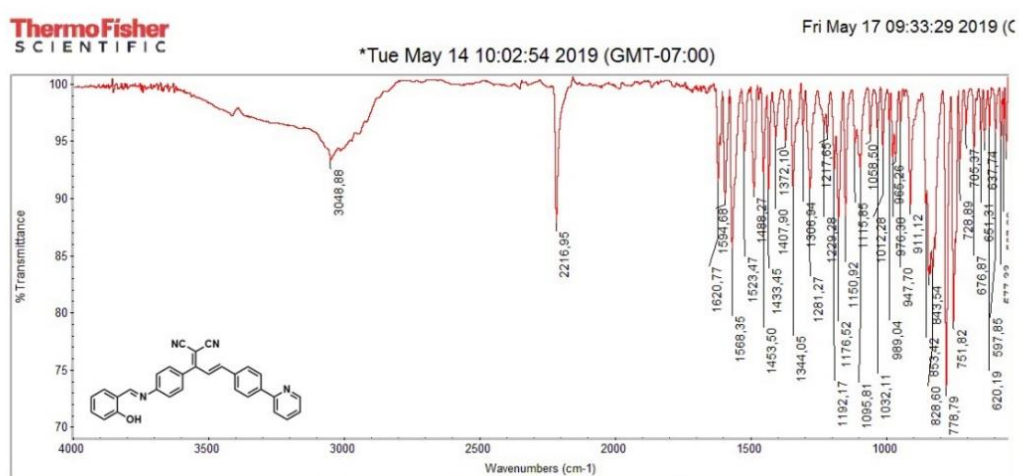
## EK-9. (devam) Bileşik 19

Şekil 9.5. Bileşik 19'un DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

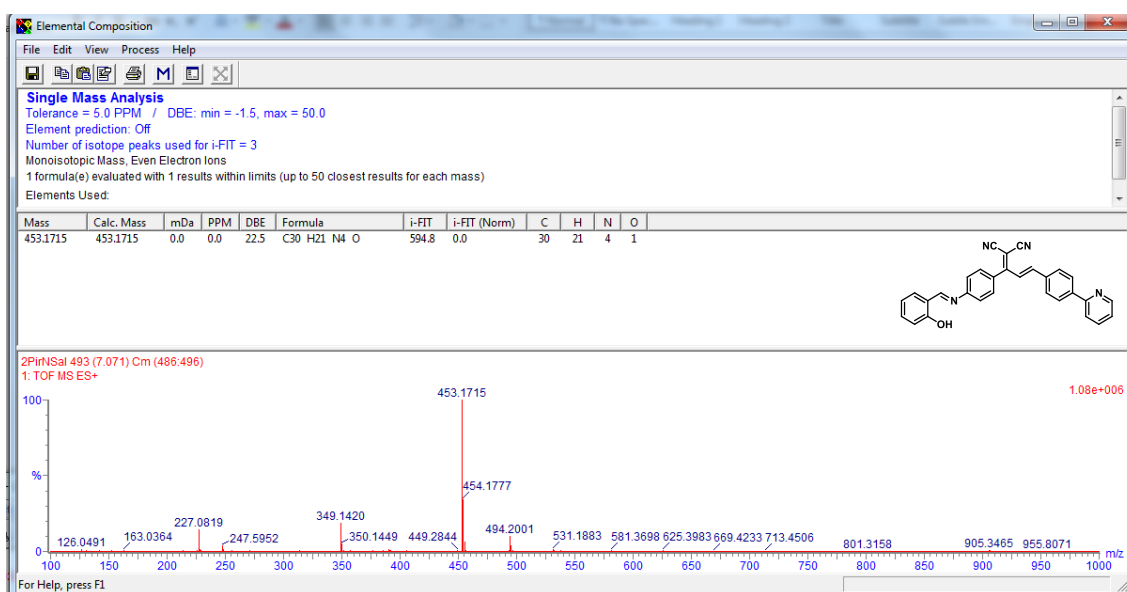
## EK-10. Bileşik 20



Şekil 10.1. Bileşik 20'nin yapısı

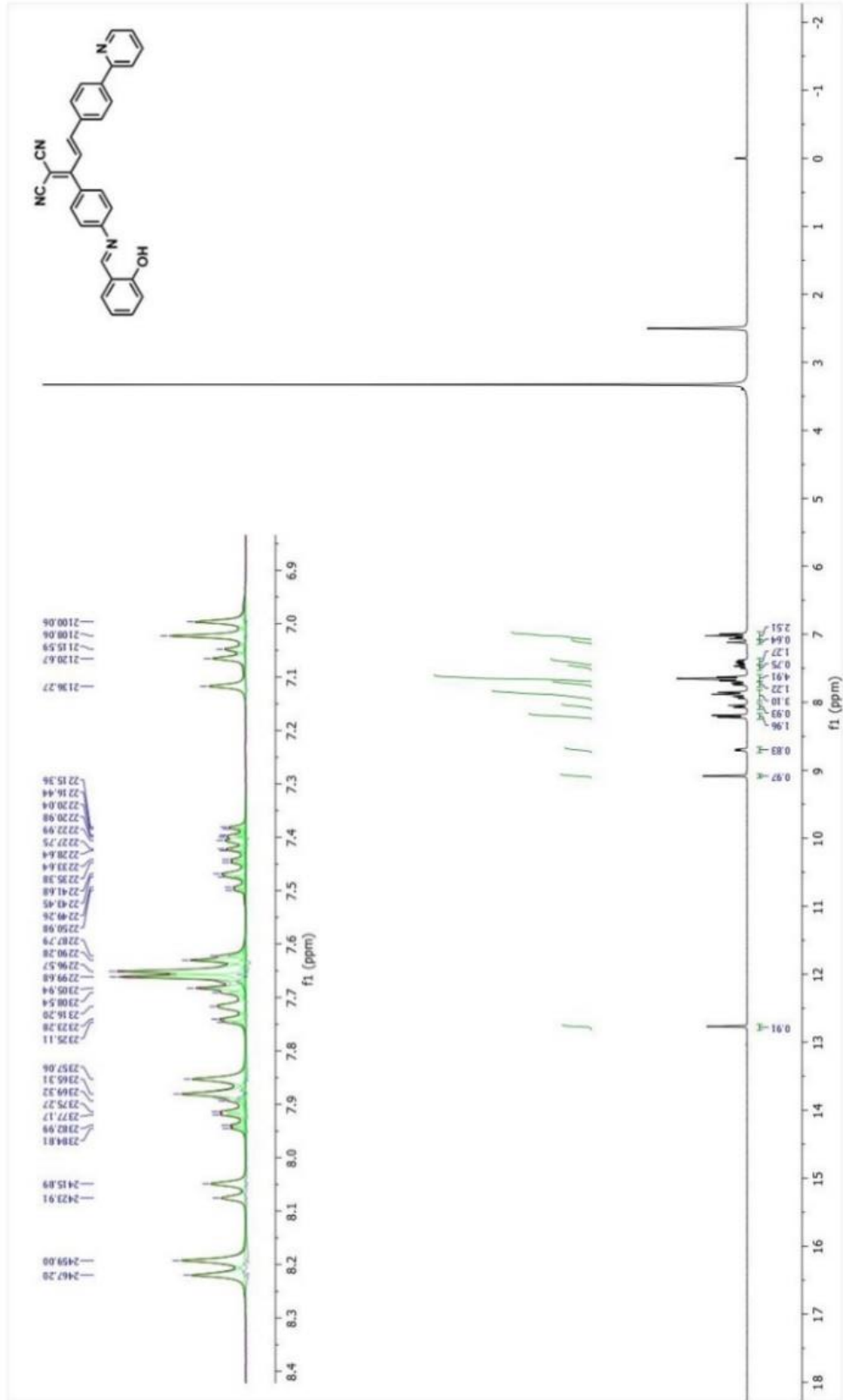


Şekil 10.2. Bileşik 20'nin (KBr) FT-IR spektrumu



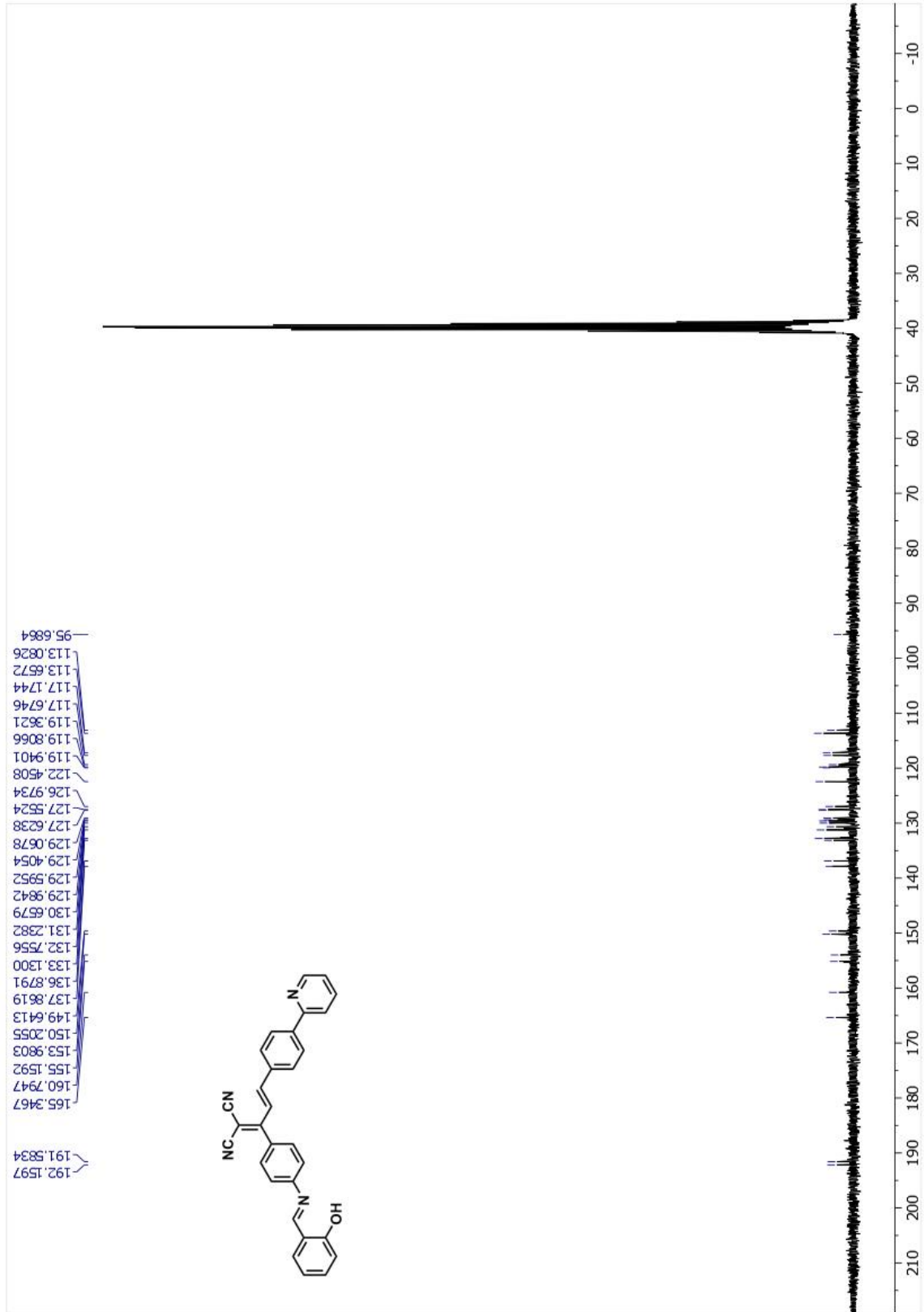
Şekil 10.3. Bileşik 20'nin HRMS spektrumu

## EK-10. (devam) Bileşik 20

Şekil 10.4. Bileşik 20'nin DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



## EK-10. (devam) Bileşik 20

Şekil 10.5. Bileşik 20'nin  $\text{DMSO}-d_6$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Anka Utama Putra  
 Uyuğu : Endonezya Cumhuriyeti  
 Doğum tarihi ve yeri : 19.03.1994, Surabaya, Endonezya  
 Medeni hali : Bekâr  
 Telefon : 0 (553) 779 43 34  
 e-mail : anka.putra@gmail.com



### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi                         | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|---------------------------------------|------------------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü       | Devam Ediyor     |
| Lisans        | Hacettepe Üniversitesi / Kimya Bölümü | 2017             |
| Lise          | Sragen BBS, Sragen, Endonezya         | 2012             |

### İş Deneyimi

| Yıl  | Yer                                | Görev                             |
|------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 2014 | Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu | Stajyer                           |
| 2017 | Gazi Üniversitesi                  | TÜBİTAK-1001<br>114Z980 Bursiyeri |
| 2018 | Gazi Üniversitesi                  | TÜBİTAK-1001<br>117Z302 Bursiyeri |

### Yabancı Dil

Javaca (anadili), Endonezya dili (resmi dil), Türkçe, İngilizce, Japonca

### Yayınlar

1. Yahaya, I., Keleş, E., Putra, A. U., Yahya, M., Seferoğlu, N., Seferoğlu, Z. Microwave-enhanced and conventional procedures for the synthesis of coumarin-thiophene amides, sulfonamides, and urea derivatives: Synthesis, photophysical activities. *Journal of Molecular Structure*, 1204 (2020) 127465.

### Hobiler

Koşmak, Kitap Okumak, Müzik Dinlemek, Gitar Çalmak, Video Oyunları Oynamak



*GAZİ GELECEKTİR..*