



**KUMARİN-PİRAZOL-TRİAZİN HALKASI İÇEREN FLORESANS MELEZ
MOLEKÜLLERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE
ANYON ALGILAYICISI OLARAK KULLANILMA POTANSİYELİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Meltem ALKIŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2015

Meltem ALKIŞ tarafından hazırlanan “KUMARİN-PİRAZOL-TRİAZİN HALKASI İÇEREN FLORESANS MELEZ MOLEKÜLLERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE ANYON ALGILAYICISI OLARAK KULLANILMA POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI”adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

Kimya, Gazi Üniversitesi

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

Başkan : Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR

Kimya, Gazi Üniversitesi

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

Üye : Yrd. Doç. Dr. Salih ÖZÇUBUKÇU

Kimya, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

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

Tez Savunma Tarihi: 28/05/2015

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

.....
Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

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.

Meltem Alkış
28.05.2015

KUMARİN-PIRAZOL-TRİAZİN HALKASI İÇEREN FLORESANS MELEZ
MOLEKÜLLERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE ANYON
ALGILAYICISI OLARAK KULLANILMA POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Meltem ALKIŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2015

ÖZET

Anyon tespitinde kullanılan metotlar içerisinde özellikle hızlı yanıt veren, doğruluk ve hassasiyet oranı yüksek, yeniden kullanıma olanak sağlayan sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle pratik kullanıma olanak sağlayan, kolay ve hızlı yoldan hazırlanabilen sistemler ön plandadır. Günümüzde bu ihtiyaçları giderebilmek için bu potansiyele sahip sistemlerin başında analite karşı kolorimetrik/florimetrik değişimlere cevap verebilen floresans boyarmaddeler gelmektedir. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar ile gün ışığında bile floresans özelliğe sahip Kumarin-pirazol-triazin halkası içeren floresans melez bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin bileşiklerin yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve HRMS/LCMS ile aydınlatılmıştır. Kumarin-pirazol-triazin melez bileşiklerin UV-GB ve floresans spektroskopisi ile fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, TGA ölçümleri ile bileşiklerin ısısal kararlılıkları belirlenmiştir. Bu bileşiklerin en kararlı tautomerik formları gerekli teorik hesaplamalar ile belirlenmiş olup uygun görülen bileşiklerin anyon duyarlılık çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda bileşiklerin anyon duyarlılık çalışmaları spektrofotometrik ve ¹H-NMR titrasyon yöntemleri ile yapılmıştır. Ayrıca, bileşiklerin çeşitli anyonlara karşı kolorimetrik/florimetrik değişimin tersinir olup olmadığı belirlenmiştir. Tez kapsamında sentezlenen hedef bileşiklerin ESIPT (uyarılmış halde molekül içi proton transferi) potansiyeline sahip oldukları ancak yürüyen mekanizmanın PET (fotoindüklenmiş proton transferi) olduğu gerekli teorik çalışmalar ile açıklanmıştır.

Bilim Kodu : 201.1.112

Anahtar Kelimeler : Anyon Duyarlılığı, ESIPT, Floresans kemosensör, Fotofiziksel Özellikler, Kolorimetrik, Kumarin, PET, Pirazol, Triazin.

Sayfa Adedi : 171

Danışman : Doç. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

THE SYNTHESIZE OF THE FLUORESCENCE HYBRIDE MOLECULES THAT
HAVE COUMARINE-PYRAZOL/PYRAZOLONE-TRIAZINE RING, THE
EXAMINATION OF PHOTOPHYSICAL FEATURES AND POTENTIAL AS

ANION SENSOR

(M. Sc. Thesis)

Meltem ALKIŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2015

ABSTRACT

Systems especially enabling reusable, has high rate of accuracy and sensitivity, responsive fastly are needed methods for detection of anions. For this reason, the systems which using practically, preparing easily and fastly are at the forefront. In our day, to satisfy this need, fluorescence dyestuffs answering colorimetric/fluorimetric are the primary of this potential systems. Triazine based compounds possessed fluorescence feature even in daylight were synthesized as part of thesis. Structure of compounds were enlightened with ATR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and HRMS/LCMS. Compounds have fluorescence features were examined photophysical features with UV-Vis and fluorescence spectroscopies. Thermal determination of compounds were determined with TGA measurements. Stable tautomeric form of compounds were confirmed with theoretical calculations. Anion sensing studies were realised appropriate compounds in the direction of prior purpose of thesis. Within this scope, spectrophotometric titrations and ^1H -NMR spectrometre results were obtained. Features of colorimetric and reversibility were determined with essential measurements. PET (photoinduced proton transfer) mechanism progressing at compounds was determined with required mechanistic computation while ESIPT (excited state intramolecular proton transfer) had asserted within the scope of thesis.

Science Code : 201.1.112

Key Words : Anion Sensitivity, Chemosensor, Colorimetric, ESIPT, Fluorescence, PET, Photophysical Properties, Triazine.

Page Number : 171

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübesinden faydalandığım, ilgisini ve desteğini her alanda gördüğüm hocam Sayın Doç.Dr.Zeynel SEFEROĞLU'na çok teşekkür ederim. Değerli deneyimlerinden faydalandığım ve her alanda desteklerini gördüğüm hocalarım Ergin YALÇIN, Burcu AYDINER ve Banu KÖSE BABÜR'e, tüm manevi desteklerinden dolayı çalışma arkadaşlarım Ufuk YANAR, Yasemin Cemile KUTLU, Vildan KORKMAZ ve Ömer ARSLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin çalışma konusunu oluşturan projeye (Proje kodu: 113Z895) finansal desteklerinden ötürü TÜBİTAK'a (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) çok teşekkür ederim.

Bana maddi manevi her türlü desteği sağlayan ve her koşulda yanımda olan vefakar aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	
iiiv	
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1. Anyonlar ve Anyon Duyarlılığı ile İlgili Temel Özellikler.....	11
2.2. Floresans Kemosensörler.....	14
2.3. Hidrojen Bağı.....	16
2.4. Mekanizma.....	17
2.5. Tautomerleşme.....	20
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....	23
3.1. Materyal ve Cihazlar.....	23
3.1.1. Kimyasallar.....	23
3.1.2. Cihazlar.....	23
3.2. Deneysel Kısım.....	24
3.2.1. Giriş bileşiklerinin sentezi.....	24
3.2.2. Ara ürünlerin sentezi.....	31
3.2.3. Hedef floresans kemosensörlerin sentezi.....	38
4. FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLER.....	47

	Sayfa
4.1. Bileşiklerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	47
4.1.1. M-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi.....	48
4.1.2. P-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi.....	50
4.1.3. PYR-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi.....	53
4.1.4. A-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi.....	54
4.1.5. PT-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi.....	57
4.1.6. PA-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi.....	59
4.1.7. DPY-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi.....	61
4.1.8. İ-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi.....	63
4.1.9. NDM-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi.....	65
4.1.10. Pi-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi.....	67
5. BİLEŞİKLERİN ANYON HASSASİYETİNİN ARAŞTIRILMASINA YÖNELİK GERÇEKLEŞTİRİLEN ÇALIŞMALAR	69
5.1. Anyon Duyarlılık için Gerçekleştirilen Genel Yöntem.....	70
5.2. Pi-3 Üzerinden Gerçekleştirilen Anyon Duyarlılık Çalışmaları.....	71
5.2.1. Absorpsiyon ve emisyon spektrumları eldesi.....	71
5.2.2. ¹ H-NMR çalışmaları.....	76
5.3. Pi-3 Bileşiğinin Asidokromik Özelliğinin Araştırılması.....	84
5.4. NDM-3 Üzerinden Gerçekleştirilen Anyon Duyarlılık Çalışmaları.....	89
5.4.1. Absorpsiyon ve emisyon spektrumları eldesi.....	89
5.4.2. NDM-3 için anyon duyarlılık dışında gerçekleştirilen çalışmalar.....	94
5.4.3. NDM-3 bileşiğine ilişkin DFT hesaplamaları.....	96
6. TEZ KAPSAMINDA ÖNE SÜRÜLEN MEKANİZMA ÇALIŞMALARI	99
7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TGA GRAFİKLERİ.....	101

Sayfa

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	103
KAYNAKLAR.....	105
EKLER.....	111
EK-1. M1 bileşiğine ait sonuçlar.....	114
EK-2. P1 bileşiğine ait sonuçlar.....	116
EK-3. PYR1 bileşiğine ait sonuçlar.....	118
EK-4. NDM1 bileşiğine ait sonuçlar.....	120
EK-5. İ1 bileşiğine ait sonuçlar.....	122
EK-6. A1 bileşiğine ait sonuçlar.....	124
EK-7. PT1 bileşiğine ait sonuçlar.....	126
EK-8. PA1 bileşiğine ait sonuçlar.....	128
EK-9. D1 bileşiğine ait sonuçlar.....	130
EK-10. DPY1 bileşiğine ait sonuçlar.....	132
EK-11. KM1 bileşiğine ait sonuçlar.....	134
EK-12. M2 bileşiğine ait sonuçlar.....	135
EK-13. P2 bileşiğine ait sonuçlar.....	137
EK-14. PYR2 bileşiğine ait sonuçlar.....	139
EK-15. NDM2 bileşiğine ait sonuçlar.....	141
EK-16. İ2 bileşiğine ait sonuçlar.....	143
EK-17. A2 bileşiğine ait sonuçlar.....	145
EK-18. PT2 bileşiğine ait sonuçlar.....	147
EK-19. PA2 bileşiğine ait sonuçlar.....	149
EK-20. DPY2 bileşiğine ait sonuçlar.....	151
EK-21. M3 bileşiğine ait sonuçlar.....	153

	Sayfa
EK-22. P3 bileşigine ait sonuçlar.....	155
EK-23. PYR3 bileşigine ait sonuçlar.....	157
EK-24. NDM3 bileşigine ait sonuçlar.....	159
EK-25. İ3 bileşigine ait sonuçlar.....	161
EK-26. A3 bileşigine ait sonuçlar.....	163
EK-27. PT3 bileşigine ait sonuçlar.....	165
EK-28. PA3 bileşigine ait sonuçlar.....	167
EK-29. DPY3 bileşigine ait sonuçlar.....	169
EK-30. Pi3 bileşigine ait sonuçlar.....	171
ÖZGEÇMİŞ.....	173

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. M-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler.....	48
Çizelge 4.2. P-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler.....	51
Çizelge 4.3. PYR-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler.....	53
Çizelge 4.4 A-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler.....	55
Çizelge 4.5. PT-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler.....	57
Çizelge 4.6. PA-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler.....	59
Çizelge 4.7. DPY-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler.....	61
Çizelge 4.8. İ-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler.....	63
Çizelge 4.9. NDM-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler.....	65
Çizelge 4.10. Pi-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler.....	67
Çizelge 5.1. Bütün bileşiklere ait DMSO içerisinde belirlenen kuantum verimleri.....	96
Çizelge 5.2 Molekölün enol tautomerik formunda hidrojen bağ geometrisi.....	97

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Triazin ana iskeletinin sentezi	3
Şekil 2.2. s-Triazin halkası içeren potansiyel supramoleküler etkileşimler.....	4
Şekil 2.3. s-Triazin ile benzen halkası arasındaki karşılaştırma.....	4
Şekil 2.4. s-Triazin hidrojen bağ etkileşimi örneği	5
Şekil 2.5. s-Triazin ile ilgili örnek katyon ve anyon etkileşimi	5
Şekil 2.6. Janiak’a göre aren gruplar arasında meydana gelen etkileşimlerin özeti	6
Şekil 2.7. s-Triazin halkası istiflenme örnek gösterimi	6
Şekil 2.8. ZSTK474 molekül yapısı	7
Şekil 2.9. Atrazin ve Simazi’nin molekül yapıları	7
Şekil 2.10. Triazin içeren bazı moleküller	8
Şekil 2.11. Bilinen s-Triazin çeşitleri	9
Şekil 2.12. Triazin halkasında gerçekleşen nükleofilik aromatik yer değiştirmeler için özet gösterim	9
Şekil 2.13. Siyanürik klorür’e ait nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyon şeması.....	10
Şekil 2.14. Bazı anyon ve katyon türlerine ait yarıçaplar	12
Şekil 2.15. Anyon türlerine ait geometrik şekiller.....	13
Şekil 2.16. Florimetrik ve kolorimetrik sensör için örnek tasarımlar	15
Şekil 2.17. ESIPT mekanizması	19
Şekil 2.18. PET mekanizması	20
Şekil 2.19. Pirazolonun olası tautomerik formları.....	20
Şekil 3.1. Triazin türevlerinin sentezinde gerçekleşen nükleofilik aromatik yer değiştirme için önerilen mekanizma.....	25
Şekil 3.2. Knoevenagel kondenzasyonu ile kumarin halkası sentez mekanizması.....	31
Şekil 3.3. Hedef kumarin-pirazol-triazin melez bileşiklerin sentez mekanizması.....	38

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. M-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu.....	49
Şekil 4.2. P-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu.....	52
Şekil 4.3. PYR-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu.....	54
Şekil 4.4. A-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu.....	56
Şekil 4.5. PT-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu.....	58
Şekil 4.6. PA-3 bileşiğinin farklı çözücülere ait (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu.....	60
Şekil 4.7. DPY-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu.....	62
Şekil 4.8. İ-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu.....	64
Şekil 4.9. NDM-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu.....	66
Şekil 4.10. Pi-3 bileşiğinin farklı çözücülere ait (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu.....	68
Şekil 5.1. Pi-3 için TBAF ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu.....	73
Şekil 5.2. Pi-3 için TBAAcO ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu.....	74
Şekil 5.3. Pi-3 için TBACN ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu.....	75
Şekil 5.4. Pi-3 için TBAH ₂ PO ₄ ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu.....	75
Şekil 5.5. Pi-3 için F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , AcO ⁻ , CN ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₄ ⁻ ve ClO ₄ ⁻ anyonu ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu.....	76
Şekil 5.6. Pi-3 bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	77

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. Pi-3'e ait olası tautomerik formlar.....	77
Şekil 5.8. Pi-3 için keto-B/enol formlarına ait proton etiketli gösterim.....	77
Şekil 5.9. Pi-3 bileşiğinin F ⁻ anyonu ile etkileşimi için önerilen mekanizma.....	78
Şekil 5.10. Pi-3 için gerçekleştirilen TBAF titrasyonuna ait ¹ H-NMR spektrumu.....	79
Şekil 5.11. Titrasyon sonucu alınan ¹⁹ F-NMR spektrum.....	80
Şekil 5.12. Pi-3 için gerçekleştirilen TBAAcO titrasyonuna ait olan ¹ H-NMR spektrumu.....	81
Şekil 5.13. Pi-3 için gerçekleştirilen TBACN titrasyonuna ait olan ¹ H-NMR spektrumu.....	81
Şekil 5.14. Bütün anyonların 20 eşdeğer molar eklenmesi sonucu elde edilen ¹ H-NMR spektrumu.....	82
Şekil 5.15. 1 eşdeğer molar anyon içeren Pi-3'e ait ortam ışığında DMSO içerisinde bulunan çözeltiler.....	83
Şekil 5.16. 1 eşdeğer molar anyon içeren Pi-3'e ait UV lambası altında (365 nm) DMSO içerisinde bulunan çözeltiler.....	83
Şekil 5.17. 20 eşdeğer molar anyon içeren Pi-3'e ait UV lambası altında (365 nm) DMSO içerisinde bulunan çözeltiler.....	83
Şekil 5.18. Pi-3'ün TFA ile etkileşimi.....	84
Şekil 5.19. Pi-3 için gerçekleştirilen TBAF-TFA dönüşümüne ait (1) UV-GB absorpsiyon (2) Emisyon spektrumu.....	85
Şekil 5.20. F-TFA dönüşümüne ait (1) çevrim grafiği (2) kolorimetrik çevrim.....	85
Şekil 5.21. Pi-3S için DCM içerisinde gerçekleştirilen TFA titrasyonları (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu.....	87
Şekil 5.22. P-3 için DCM içerisinde gerçekleştirilen TFA titrasyonları (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu	88
Şekil 5.23. NDM-3'e ait DFT ölçümleri	88
Şekil 5.24. NDM-3 için TBAF ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu	90

Şekil	Sayfa
Şekil 5.25. NDM-3 için TBAAcO ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu.....	91
Şekil 5.26. NDM-3 için TBACN ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu.....	91
Şekil 5.27. NDM-3 için TBAH ₂ PO ₄ ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu.....	92
Şekil 5.28. NDM-3 için F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , AcO ⁻ , CN ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₄ ⁻ ve ClO ₄ ⁻ anyonları ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu.....	93
Şekil 5.29. 1 eşdeğer molar anyon içeren NDM-3'e ait UV lambası altında DMSO içerisinde bulunan çözeltiler	93
Şekil 5.30. NDM-3'ün TFA ile etkileşimi.....	94
Şekil 5.31. NDM-3 için gerçekleştirilen TBAF-TFA dönüşümüne ait (1) UV-GB absorpsiyon (2) Emisyon spektrumu.....	95
Şekil 5.32. Molekülün gaz fazında elde edilen taban durum konfigürasyonları.....	96
Şekil 7.1 Bileşiklerin TGA grafikleri.....	101

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

Å

Angström

λ

Dalga boyu

ϕ_{fl}

Kuantum verimi

Kısaltmalar

Açıklamalar

AAS

Atomic Absorption Spectroscopy
(Atomik absorpsiyon spektroskopisi)

a.u.

Atomik birim

DMSO

Dimetilsülfoksit

DCM

Diklorometan

EtOH

Etanol

HPLC

High Performance Liquid Chromatography
(Yüksek performanslı sıvı kromatografisi)

HOMO

Highest Occupied Molecular Orbital
(En yüksek enerjili dolu moleküler orbital)

HRMS

High Resolution Mass Spectrometry
(Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi)

ICP

Inductively Coupled Plasma
(İndüktif eşleşmiş plazma)

LCMS

Liquid Chromatography Mass Spectrometry
(Sıvı Kromatografisi Kütle Spektrometresi)

LUMO

Lowest Unoccupied Molecular Orbital
(En düşük enerjili boş moleküler orbital)

MeOH

Metanol

mL

Mililitre

Kısaltmalar **μL** **NMR****PET****TBAF****TBACl****TBABr****TBAI****TBAAcO****TBACN****TBAH₂PO₄****TBAHSO₄****TBAClO₄****THF****UV-GB****Açıklamalar**

Mikrolitre

Nükleer Magnetik Rezonans

Photoinduced Electron Transfer

(Fotoindüklenmiş elektron transferi)

Tetrabütilamonyum florür

Tetrabütilamonyum klorür

Tetrabütilamonyum bromür

Tetrabütilamonyum iyodür

Tetrabütilamonyum asetat

Tetrabütilamonyum siyanür

Tetrabütilamonyum dihidrojenfosfat

Tetrabütilamonyum bisülfat

Tetrabütilamonyum perklorat

Tetrahidrofuran

Ultra Viyole-Görünür Bölge

1. GİRİŞ

Anyonların biyolojik, çevresel, kimyasal ve klinik gibi birçok alandaki öneminin anlaşılması üzerine özellikle son 25 yılda tespitine ve miktar tayinine yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Bu hızlı gelişmenin en temel sebepleri anyon kirliliğinin yol açtığı etkenler olup bu doğrultuda canlı sağlığını tehdit edecek boyutta çeşitli hastalıklara sebep olmaları ve çevresel kirliliğe yol açmalarıdır [23]

Anyon tespitinde anyonların geometrisi, bazlığı, bulundukları ortamda yer alan çözücü ile etkileşimleri ya da solvatize olmaları gibi birçok etki göz önüne alınmaktadır. Mevcut sistemler incelendiğinde anyon tespiti için genellikle çeşitli cihazların (AAS, ICP, HPLC) kullanımının yaygın olduğu gözlenmektedir [26]. Bu alanda ihtiyaç duyulan ise hızlı, pratik ve net sonuç sağlayan sistemlerdir. Literatürde bu cevaba yönelik en çok çalışılan sistemler ise kemosensörlerdir. Özellikle floresans kemosensörler yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip olmaları ile öne çıkmaktadırlar [23,28].

Floresans kemosensörlerin pekçok çeşidi bulunmakta olup özellikle hidrojen bağı ile anyon etkileşimine olanak sağlayan sistemler kolay ve ucuz yoldan elde edilebilmeleri, hızlı ve net cevap vermeleri, yüksek hassasiyete sahip olmaları ile en çok çalışılan sistemlerden birisidir. Bu etkileşim esnasında bileşikde meydana gelen elektronik değişiklikler çeşitli mekanizmalar ile aydınlatılmaya çalışılmaktadır. En çok dikkat çeken ve çalışılan sistemler incelendiğinde ESIPT veya PET temasına sahip olanların oldukça kapsamlı çalışmalar olduğu görülmektedir [31-33].

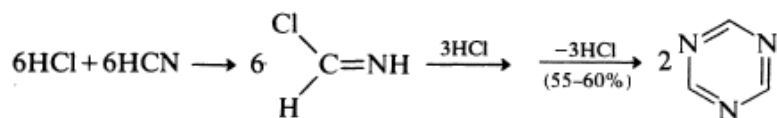
Bu tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri incelenerek anyon tespitine yönelik kullanımlarının bulunduğu ve PET mekanizması üzerinden net ve hızlı bir sonuç elde edildiği tespit edilmiştir. Bileşiklerin multifonksiyonel özelliklere sahip oldukları ve böylece pekçok farklı alanda kullanıma sahip olabilecekleri ön görülmüş olup bu alana yönelik gerçekleştirilen çalışmalar tez kapsamında yer almaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin ana ve giriş iskeletini triazin oluşturmaktadır. Buna ek olarak triazin ile hidrojen bağı yapabilen pirazol halkası ve bileşiklere floresans özellik kazandırması amacıyla florofor olarak 7-*N,N*-dietilkumarin yapısı ana iskelete eklenmiştir.

Triazin heteroaromatik bir bileşik olup asimetrik/simetrik türevleri bulunmaktadır. Tez kapsamında, 2,4,6-kloro-1,3,5-triazin (siyanürik klorür) başlangıç bileşeni olarak kullanılmış ve bu bileşik temel alınarak farklı yapıda çeşitli floresans kumarin-pirazol-triazin melez bileşikleri sentezlenmiştir.

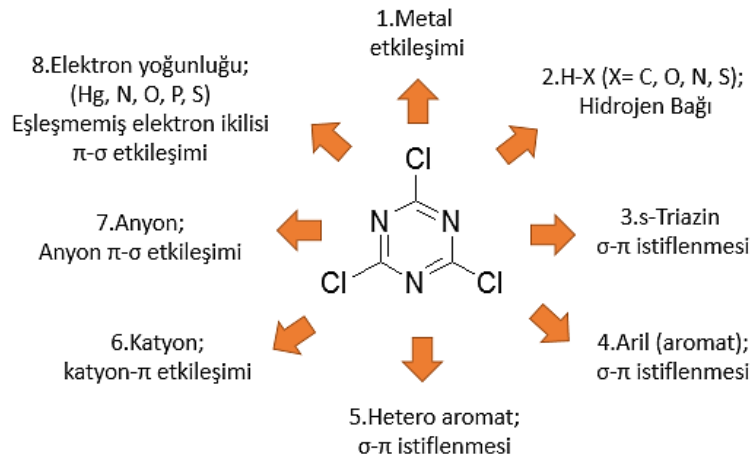
s-Triazinler bilinen en eski organik moleküllerdendir. Simetrik triazinler genelde s- veya sym- olarak adlandırılırlar. 1895 yılında Nef tarafından sentezlenmiştir [1].



Şekil 2.1. Triazin ana iskeletinin sentezi [1]

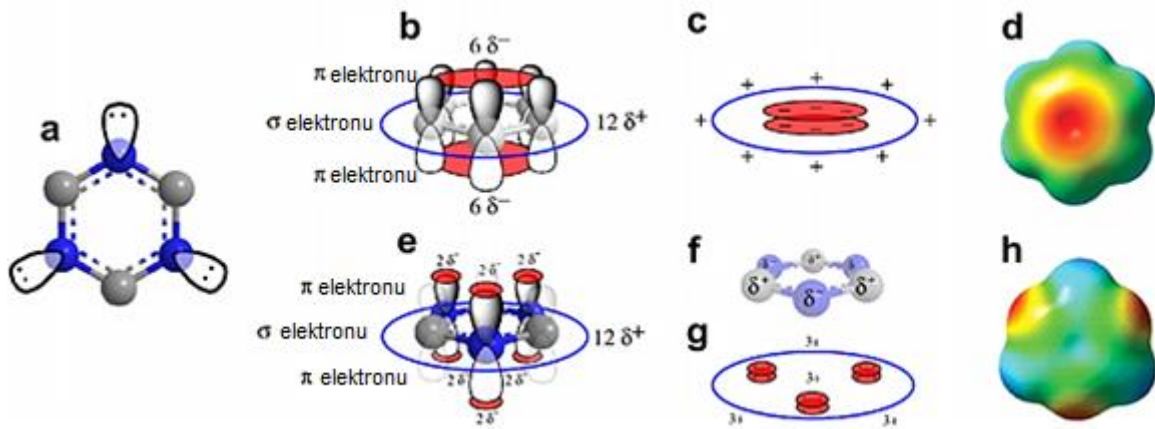
s-Triazin'e ait pek çok farklı alanda çalışmalar mevcuttur. Özellikle herbisit, plastik, kauçuk, tekstil, boyarmadde, patlayıcı, OLED, ilaç, biyosensör olmak üzere birçok farklı alanda çalışmalar yapılmakta ve pek çok türevi endüstri alanında kullanılmaktadır [4].

Triazin yapısında bulunan π ve σ elektronları nedeniyle çeşitli supramoleküler etkileşimlere olanak sağladığı bulunmuştur. Bu nedenle pek çok farklı alanda kullanım potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir.



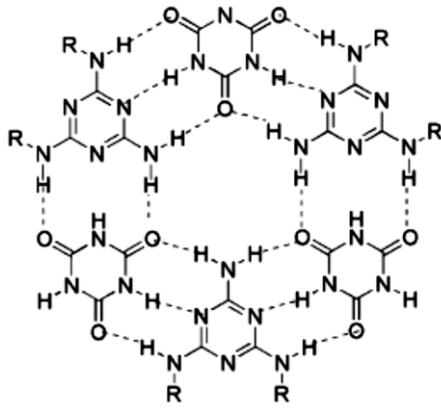
Şekil 2.2. s-Triazin halkası içeren potansiyel supramoleküler etkileşimler [2]

Triazin halkasında yer alan azot atomlarına ait π elektronları ile metallerin d orbitalleri ile etkileşime girdiği bilinmektedir. Triazin halkasında bulunan azot atomları π akseptör, karbon atomları ise σ donör olarak davrandığı düşünülmektedir.



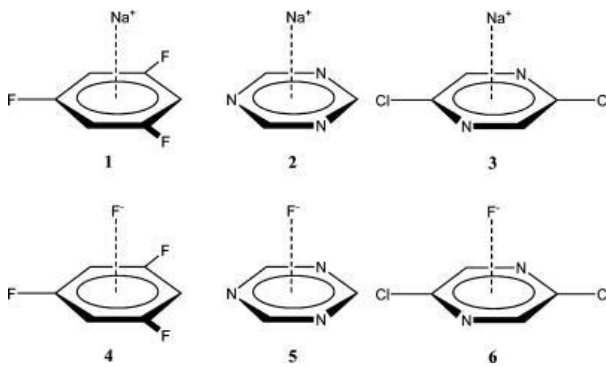
Şekil 2.3. s-Triazin'e (a) ile benzen halkası arasındaki karşılaştırma; etkileşim kısımları, polarizasyon ve elektrostatik potansiyel yüzeyler benzen (b, c, d) ve s-Triazin (e, f, g) için verilmiştir

s-Triazin halkasında yer alan azot atomlarının birçok çalışma ile hidrojen bağı akseptörü olarak davranabildiği ispatlanmıştır. Bu tür sistemler dendrimerler olarak adlandırılmakta olup özellikle tıpta ilaç salımında, opto ve elektronik malzemelerde kullanımı bulunmaktadır [3].



Şekil 2.4. s-Triazin hidrojen bağ etkileşimi örneği [4]

Triazinler sikloheksenden veya benzenden daha iyi polarize olup daha iyi katyon- π etkileşimlerine sahiptir [5,6]. s-Triazinın katyonlarla π etkileşimleri üzerinden kovalent olmayan etkileşimler ile etkileşirler. Aynı zamanda triazin halkasının elektron eksikliğine sahip olması halkaya bir akseptör özelliği kazandırmakta ve anyonlar ile anyon- π etkileşimlerini gerçekleştirebilmesine olanak sağlamaktadır [7]. s-Triazin halkasının sahip olduğu bu farklı etkileşimlerin enzim substrat ve kofaktör arasındaki etkileşim ile benzerliği olduğu öne sürülmüş olup triazin ile ilgili biyolojik alanda pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Burada özellikle elektron çekici sübstituentler bağlı triazin halkası anyon bağlayıcı olarak davranırken, elektron verici sübstituentler bağlı triazin halkası katyon bağlayıcı olarak davranmaktadır.

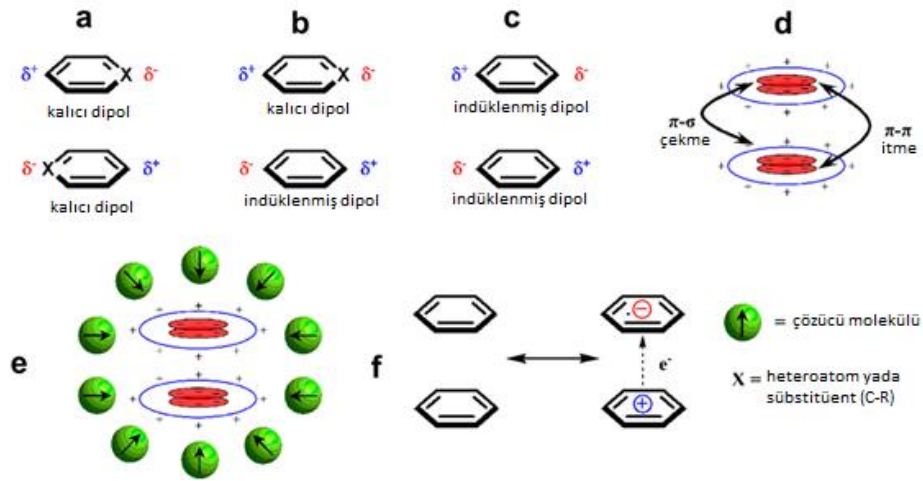


Şekil 2.5. s-Triazin ile ilgili örnek katyon ve anyon etkileşimi [6]

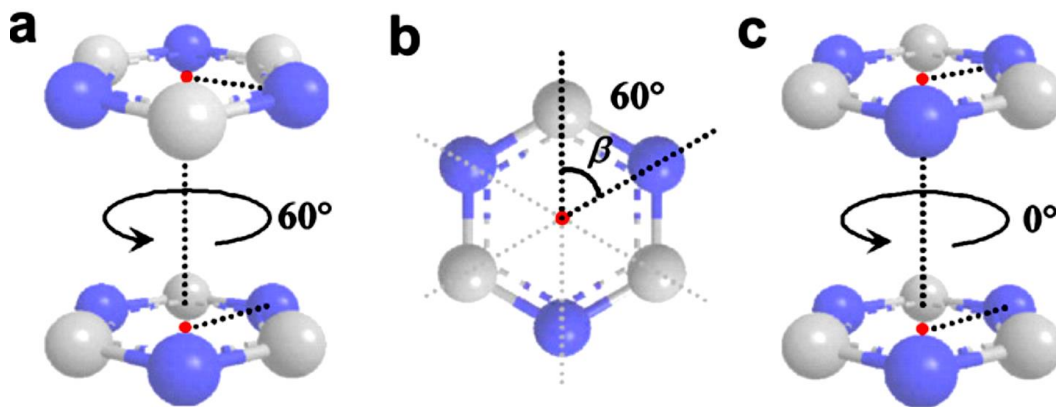
Aren-aren etkileşimleri biyolojik makromoleküllerde (DNA) ve proteinlerde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu alanda yer alan istiflenme (stacking) etkileşimleri m-RNA'nın proteinleri tanınması, porfirin halkasının düzenlenmesi, DNA'ya antitümör gibi

bileşiklerin bağlanması gibi etkileşimlerdir. İstiflenme sebepleri ile ilgili ilk çalışmalar Hunter ve Sanders'e ait olup son düzenlenmelerden birisi Janiak'a [2] aittir. Buna göre π - π istiflenme nedenleri dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol, indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol (London), Pauli dışarlama, solvofobik ve yük-transfer etkileşimler olarak özetlenebilir.

Buna göre elektron çekici sübstitüentler ile heteroaromatik atomlar arasında güçlü σ - π etkileşimleri meydana geldiği öne sürülmektedir. Özellikle π elektronları lokalize olmuş elektron eksikliği içeren yapılarda bu etkileşimler oldukça güçlüdür. Azot atomu içeren yapılar da elektron eksikliğine sahip oldukları için iyi bir π - π istiflenmesine sahiptirler.

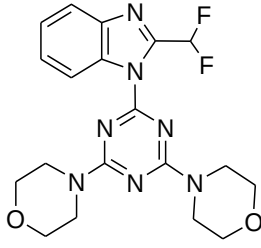


Şekil 2.6. Janiak'a göre aren gruplar arasında meydana gelen etkileşimlerin özeti [2]



Şekil 2.7. s-Triazin halkası istiflenme örnek gösterimi. Triazin halkaları arasındaki dönme açısı 60° iken istiflenme olasılığı artmakta, 0° iken istiflenme olasılığı azalmaktadır [2]

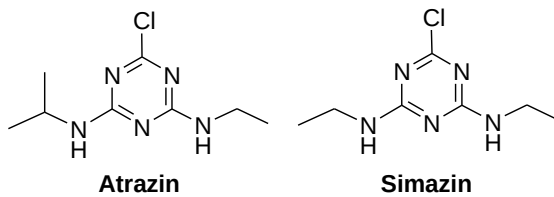
Triazin ve pirol, pirimidin, aminotriazin gibi heterohalkalı aromatik yapıların istiflenmeye uygun olduğu teorik çalışmalar ve Piedfort konsepti olarak adlandırılan deneysel veriler ile ispatlanmıştır [2]. İstiflenme özelliği nedeniyle triazin ile ilgili pek çok anti-kanser, anti-tümör gibi çalışmalar gerçekleştirilmektedir Bunlardan en önemlilerinden birisi ZSTK474 kodlu bileşiktir [8]. Bu bileşik prostat kanseri PC3 hücresinde etkili olan bir kinaz enzimi inhibitörü olup ilaç etken maddesi olarak ticari olarak üretimi ve satışı gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.8. ZSTK474 molekül yapısı [8]

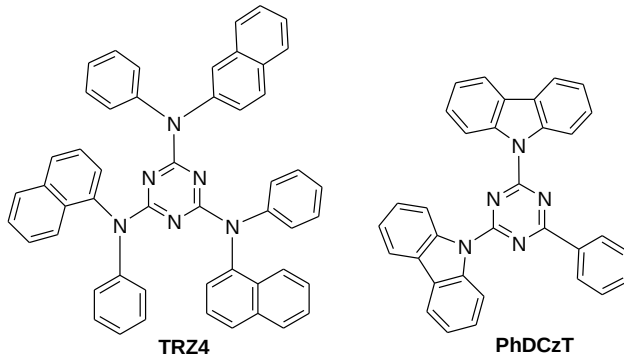
Triazinin pürin ve pirimidin bazlarına benzer iskelete sahip olması nedeniyle biyofor grup olarak kullanılabileceği bu nedenle örneğin imidazol gibi heterosiklik halkalar ile türevlendirilerek ilaç kimyası alanında anti-viral ajanlar, spesifik enzimlere yönelik inhibitörler [9], ilaç aktif maddeleri olarak kullanım alanı olduğuna dair çeşitli çalışmalar yürütülmektedir [10]. Triazin temelli pek çok bileşiğin antibakteriyal [11], antimalariyal [12], antimikrobiyal [13] etkisi bulunduğu dair literatürde pek çok çalışma yer almaktadır.

Triazin herbisit alanında oldukça yaygın bir kullanıma sahip olup en önemli türevleri simazin ve atrazin'dir [1]. Triazin herbisitler sudan NADP'ye elektron akışını engelleyerek fotosentez inhibitörü gibi davranırlar. Kloroplastlarda sudan oksijen üretimini Hill reaksiyonunu önlerken bitkinin nükleik asit metabolizmasını da etkilerler. Özellikle şekerpancarı, mısır, sorgum vb. bitkilerde etkilidirler.



Şekil 2.9. Atrazin ve Simazi'nin molekül yapıları [1]

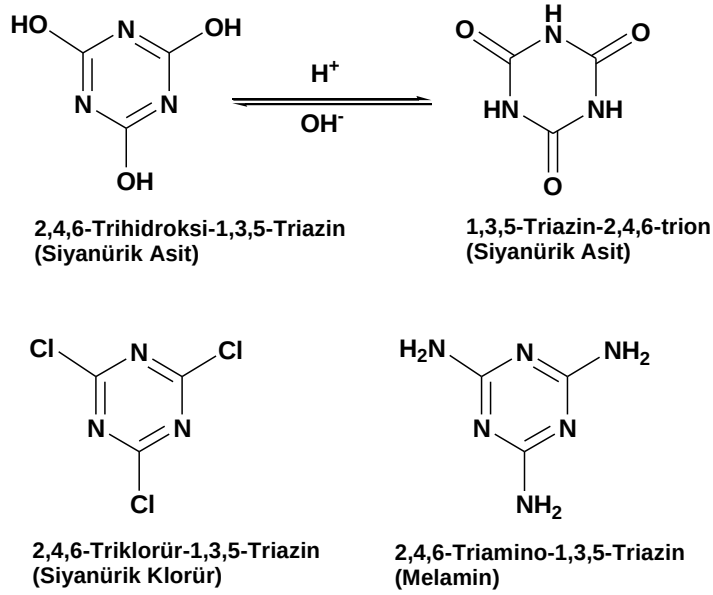
Işık yayan organik diyot (OLED) görüntüleyicisi, elektrik verildiğinde ışık yayan organik moleküllerden yapılmış ince filmdir. OLED'ler daha parlak, daha canlı görüntü sağlarken, LED görüntü panellerinden daha az enerji tüketir [14]. OLED'ler geliştirilmekte iken daha çok enerji tasarrufu sağlayan, çevre dostu, düşük maliyetli ve iyi renk kalitesine sahip olduğu düşünülen PHOLED (fosforesans ışık yayan organik diyot) teknolojisi geliştirilmektedir. Bunların dış kuantum etkinliği %20 üzerinde olup düşük işletim voltajına sahip olmaları nedeniyle daha gözde bir adaylar olarak çalışılmaktadırlar. PHOLED'ler için azot atomu içeren heterosiklik malzemeler büyük rol oynamaktadırlar. Azot atomu içeren heterosikliklerin elektron etkinliğinin yüksek olması, elektron donör gruplarına sahip olmaları nedeni ile üstün bipolar konak (host) malzemelerin eldesinde kullanılmaktadırlar. Bunlar yüksek triplet enerji seviyelerine ve düşük elektron enjeksiyon bariyerlerine sahiptir. PHOLED'ler geliştirilmekte iken triazin türevli bazı bileşiklerin patentleri alınmış olup OLED teknolojisinde kullanılmaktadır [15-17]. Ayrıca güneş panel sistemlerinde [18], yarı iletkenlerde [19] kullanım potansiyeline sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 2.10. Triazin içeren bazı moleküller (TRZ4 ve PhDCzT yaygın olarak kullanılan kodlarıdır) [14]

Triazin molekül içi hidrojen bağına olanak sağlayan azot atomlarına sahip olması nedeniyle ESIPT mekanizmasına sahip sistemlerin oluşturulmasında tercih edilen temel bileşiklerdendir. Triazin üzerinden ESIPT çalışmaları hala çok yaygın olarak çalışmakta olup [20-22] bu alanda yeterince bilgi birikiminin olmaması ve henüz mekanizmanın tam olarak açıklanmaması nedeniyle ilgi çekici konulardan birisidir.

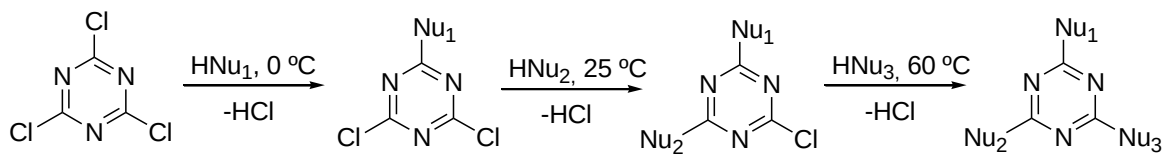
Literatürde pek çok triazin çeşidi bulunmaktadır. Bu bileşikler birçok farklı bileşik sentezinde kullanılmaktadır [4].



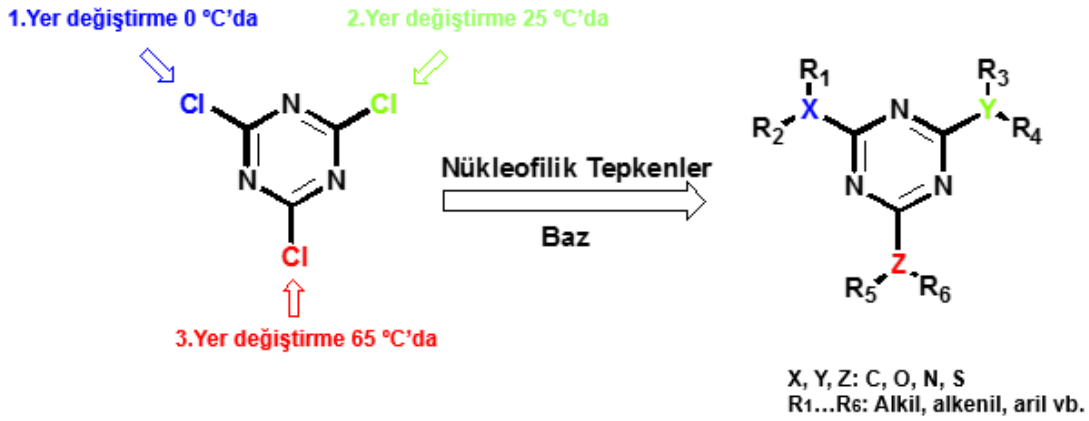
Şekil 2.11. Bilinen s-Triazin çeşitleri [4]

s-Triazin'e kullanım olanağı sağlayan siyanürik klorür ilk olarak *Liebig J.J.Berzelius* tarafından 1834 yılında ortaya konulmuştur [23]. Siyanürik klorür Liebig tarafından CNCl trimerleşme ile güneş ışığında hazırlanmasıyla keşfedilmiştir. Yapısında C/N atomlarını birlikte bulundurması nedeniyle yüksek ısısal kararlılığa sahip olduğu pek çok çalışma ile saptanmıştır.

s-Triazine ait birli, ikili veya üçlü olarak asimetik/simetrik olarak sentezlenmiş pek çok bileşik literatürde yer almaktadır. Siyanürik klorür üzerinden sıcaklık kontrollü ile tekli, ikili veya üçlü nükleofilik aromatik yer değiştirme (Katılma-Ayrılma, S_NAr) ile birçok farklı bileşik sentezlenebilmektedir. Açığa çıkan HCl'ü tutmak için yardımcı bir baz kullanılır. Literatürde yer alan bazlar genellikle $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , üçüncül aminler vb.'dir. Yer değiştirme reaksiyonlarında kullanılan bazın kuvveti, kullanılan nükleofilin sterik etkisi, kullanılan çözücü, süre ve sıcaklık oldukça önemlidir.



Şekil 2.12. Triazin halkasında gerçekleşen nükleofilik aromatik yer değiştirmeler için özet gösterim [4]



şekil 2.13. Siyanürik klorür'e ait nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyon şeması [2]

Triazine eklenen pirazolon; heterohalkahılar sınıfına dahil olup 5 üyeli bir laktam halkasıdır. Pirazolon halkasının sentezi 1883 yılında Knorr [24] tarafından gerçekleştirilmiştir. Pirazolon halkası özellikle ilaç alanında geniş kullanıma sahiptir. Non-steroid anti-inflamatuvar birçok ilacın yapısında bulunmaktadır. Ticari olarak satılan Nabumetone, Flunixin, Ampyrone gibi çeşitli ilaçlar pirazolon türevi olup geniş kullanıma sahiptir. İlaç etkinliğinin yanı sıra pirazolon temelli pek çok bileşiğin antikanser ve antiproliferatif etkileri incelenmektedir [25,45-47].

Kumarin halkası sentezlenen hedef bileşiklere florofor özellik kazandırma amacıyla eklenmiştir. Kumarin benzopiron sınıfına dahil olup bir diğer adı Benzo- α -piron (Kumarin) olarak adlandırılmaktadır. İlk olarak 1820 yılında tonka fasulyesinden elde edilmiştir. Kumarin kelimesinin kökeni Fransızca'dan gelmektedir. Kumarinler doğada pek çok bitkide bulunan hoş kokuya sahip bileşikler olarak literatürde tanımlanmaktadır. Kumarin antioksidant, enzim inhibitörleri olarak ve toksik maddelerin varlığını haber eden bileşikler olarak görev yapmaktadır. Bitkilerde gelişme hormonlarının düzenlenmesine, solunuma, fotosenteze katkıda bulunmaktadır.

Süstitüe olmamış kumarin halkasının gün ışığında (naked-eye) floresans şiddeti oldukça düşük iken özellikle 7 konumundan elektron verici gruplar ve 3,4 konumundan elektron çekici gruplar ile türevlendirilmesiyle oluşturulmuş kumarin bileşiklerinin yüksek floresans şiddetine sahip ve kuantum verimine sahip oldukları görülmüştür. Floresans şiddetinde ortam pH'ı oldukça büyük rol oynamaktadır. Florofof grubun HOMO $\rightarrow$ LUMO sınır

orbitalleri üzerinde gerçekleşen π - π^* geçişleri sayesinde kumarin bulunduğu bileşiğe floresans özellik kazandırmaktadır.

Kumarin bileşiği üzerinde yıllarca yapılan çalışmalar sonucunda çeşitli türevlerinin oldukça iyi fotofiziksel özelliklere sahip olduğu ve gün ışığında bile floresans şiddetinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir [26]. Yüksek fotokararlılık ve kuantum verimleri nedeniyle özellikle floresans cevabı üzerinden yürütülen ve ihtiyaç duyulan çeşitli alanlarda geniş çapta çalışılmakta ve kullanılmaktadır. Organik ışık saçan cihazlar (OLED), doğrusal olmayan optik (NLO) malzemeler, lazer boya, kemosensör, parfümeri, kozmetik, ilaç, boyar maddeler gibi alanlar için yüksek floresans şiddetine sahip olması nedeniyle tercih edilen bir florofor/kromofor grubudur [27]. Bunların yanı sıra kumarinin antiinflamatuvar, antioksidant, antialerjik, karaciğer koruyucusu, antitrombotik, antiviral ve antikanserojen aktiviteleri bulunmakta olup yiyeceklerde ve kozmetik de yaygın alanda kullanıma sahiptir [26]. Kumarin sentezi ile ilgili literatürde yer alan pek çok yöntem bulunmakta olup, (Pechmann, Perkin, Knoevenagel kondenzasyonu, Reformatsky ve Wittig tepkimeleri) tez kapsamında kullanılan kumarin halkasının sentezi Knoevenagel kondenzasyonu üzerinden gerçekleştirilmiştir.

2.1. Anyonlar ve Anyon Duyarlılığı ile İlgili Temel Özellikler

İyon duyarlılık çalışmaları koordinasyon kimyasında özellikle taç eterlerin ve kriptanların katyon duyarlılık çalışmaları için kullanımı ile gelişmeye başlamıştır. Anyon duyarlılık çalışmaları ise 1960'ların sonunda gelişmeye başlamış ancak yeterli ilgiyi görmemiştir. Her ne kadar geç kalınmış olsa da anyonların öneminin anlaşılması bu alana yönelik araştırma çalışmalarının artmasına neden olmuştur.

Anyonlar biyolojik sistemler için oldukça önemli olup günlük hayatımızda hem metabolizmalar hem de çevre açısından birçok fizyolojik ihtiyacımızı karşılama potansiyeline sahiplerdir. Anyonların insanlar için pek çok faydası mevcut iken, eksikliğinde vücutta çeşitli hastalıklara ve günlük hayatın devamlılığını sağlayan metabolik faaliyetlerin aksamasına sebep olmakla birlikte çeşitlerine göre eksikliklerinin sebep olduğu hastalıklar oldukça fazladır [28,29].

Anyonlar genetik bilgileri (DNA bir polianiyondur) taşımakta, başlıca önemli enzim substartlarını ve kofaktörleri oluşturmaktadırlar [30]. Anyonlar ilaç ve kataliz alanı içinde oldukça önemlidir. Anyonların eksikliği insan yaşamı için oldukça önemli iken, anyon kirliliğinin yol açtığı sonuçlarda çevre açısından bir o kadar önemlidir. Anyon miktarının kontrolsüz artışı/fazlalığı birçok hastalığa, çevresel kirliliğe sebep olmaktadır.

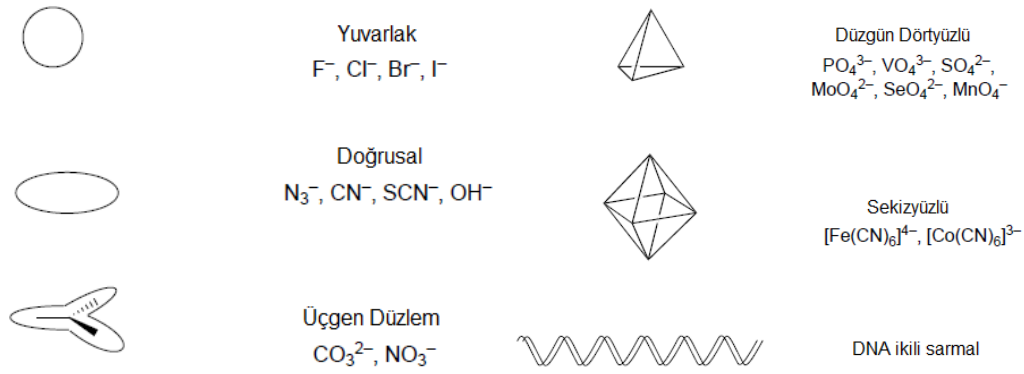
Fosfat miktarının artması ötrofikasyona (göl gibi herhangi bir büyük su ekosisteminde, başta karalardan gelenler olmak üzere, çeşitli nedenlerle besin maddelerinin büyük oranda çoğalması sonucu plankton ve alg varlığının aşırı şekilde artması), nitrat zehirlenmesi kanserojen maddelerin artmasına ve dolayısıyla kansere, nükleer yakıt sızıntıları ise özellikle deniz ve okyanusların kirlenmesine yol açmaktadır. Bu nedenle anyonların herhangi bir ortamda tespiti son 25 yılın en önemli konularından birisidir.

Anyon duyarlılık çalışmaları ise oldukça zahmetlidir. Buna neden olan temel sebep ise anyonların farklı yapılara ve yüksek solvatasyon enerjilerine sahip olması gibi kendilerine has özelliklerinden gelmektedir. Katyonlardan daha geniş boyutta olmaları nedeniyle çap oranlarına daha az miktarda yük dağılmasına neden olmaktadır. Bu sebepten ötürü anyonlar ile elektrostatik bağlanma etkileşimleri katyonlardan daha zayıf ve zor olmaktadır. Ayrıca anyonların büyük çoğunluğu pH'a duyarlı olmakta ve düşük pH'a sahip ortamlarda protonlanabilmektedirler. Protonlanmaları sonucu negatif yüklerini kaybeden anyonların tespiti olanaksız olmaktadır [31].

Anyonların çözücü ile etkileşimleri de oldukça önemlidir. Anyon solvatasyonu ve ortamda bulunan protik çözücüler nedeniyle anyon duyarlılığının hassasiyeti oldukça azalmaktadır. Pek çok anyon çeşidinin olması anyon duyarlılık çalışmalarında da pek çok farklı çalışmanın denenmesine sebebiyet vermiştir.

Kasyon	$r [\text{\AA}]$	Anyon	$r [\text{\AA}]$
Na ⁺	1.16	F ⁻	1.19
K ⁺	1.52	Cl ⁻	1.67
Rb ⁺	1.66	Br ⁻	1.82
Cs ⁺	1.81	I ⁻	2.06

Şekil 2.14. Bazı anyon ve katyon türlerine ait yarıçaplar [30]



Şekil 2.15. Anyon türlerine ait geometrik şekiller [30]

Anyon duyarlılık alanına yönelik pek çok yöntem ve cihaz kullanılmaktadır. Çevre laboratuvarlarında AAS (atomik absorpsiyon spektroskopisi), ICP (indüktif eşleşmiş plazma), HPLC (yüksek Performanslı sıvı kromatografisi) gibi cihazlar ile sonuç elde edilebilmektedir. Ancak sonuçların elde edilebilmesi için cihaza, paraya, büyük bir alan teminine ihtiyaç duyulması, cihazların taşınabilir olmaması ve hızlı ve pratik kullanıma uygun olmamaları nedeniyle farklı alanlara ihtiyaç doğmuştur. Bunların yanı sıra elektronik anyon sensörleri alanında iyon seçici elektrotlar, ISFET, CHEMFET ve MEMFET gibi cihazlarda anyon duyarlılık alanında kullanılmaktadır [32,33]. Ancak bu yöntemlerde benzer sebeplerden dolayı yaygın olarak kullanıma sahip değildir.

Anyon duyarlılığına yönelik yapılan çalışmaların temel amacı anyonların sulu ortamlarda tespitini sağlamaktır. Anyon duyarlılık çalışmalarında ortamda farklı çözücülerin ve farklı türlerin girişimlerinin bulunması mevcut ortamı yarışan bir ortam haline getirmekte ve hassasiyeti azaltmaktadır. Anyonların özellikle su ile hidrojen bağı yapmaları veya hidrat şeklinde ortamda bulunmaları ve bu hidrat formları üzerinden birbirleri ile hidrojen bağı yapmaları en temel sorunlardan birisidir. Örneğin; florür, klorür gibi yüksek pKa değerlerine sahip küçük çaplı anyonların hidrofilik özellikleri baskın iken daha büyük çapa ve düşük pKa değerlerine sahip perklorat gibi anyonlar ise hidrofobik karakterlere sahiptir. Ancak her iki farklı karakterdeki anyonların tespiti oldukça zordur.

Anyonların tespitine yönelik daha pratik ve hızlı uygulanabilen bir yöntem olarak kemosensörler son yıllarda oldukça gelişmektedir [34]. Kemosensörler anyonların etkileşimine göre pek çok çeşide sahiptir. Literatür örnekleri incelendiğinde elektronik etkileşimler, hidrojen bağı, metal veya lewis asitleri ile koordinasyon bağı üzerinden

etkileşimler, elektrokimyasal sensörler, kolorimetrik ve luminesans sensörler, iyon çifti, katalizler gibi pek çok türü bulunmaktadır. Her bir etkileşim üzerine birçok çalışma yapılmış ve günümüzde bu alanının gelişimine yönelik katkılar devam etmektedir.

Anyonlarla ilgili detaylı inceleme yapıldığında başta F^- anyonunun incelenmesi gerekmektedir. Flor özellikle iskelet sistemine ve diş minesinin yapısına katılan çok önemli bir anyondur. Flor özellikle II. Dünya savaşında sarin gazlarının hidrolizi/bozunmasından ötürü çevreye salınım miktarı ve dolayısıyla yan etkileri çok fazla olmuştur (*Savaş zamanı kullanılan kimyasal silahların özellikle doğayı kirletmesi anyon/kasyon duyarlılık çalışmalarını tetiklemiş olup bu alana yönelik çalışmaların artmasının temel sebeplerinden birisidir*). Fazla flor miktarı diş çürüklerine, osteoporoza (kemik erimesi), zehirlenmelere, kansere, osteosarkomaya (bir çeşit kemik tümörü) sebep olmaktadır. Bu nedenle dünya sağlık örgütü (WHO) ve birleşik devletler çevre koruma ajansı (EPA) tarafından onaylanan, içme suları için uyulması gereken en düşük flor miktarı 1 ppm olarak sınırlandırılmıştır. 2 ppm gibi bir değerin sağlığı ciddi anlamda tehdit ettiği belirtilmiştir.

Siyanür altın madenciliği, elektrokaplama, metalurji, tekstil, plastik, naylon ve poliakrilik üretimi gibi pek çok alanda kullanıma sahiptir. Siyanür vücudumuzda, bitkilerde ve pek çok yiyeceğin yapısında doğal formda bulunmaktadır. EPA tarafından belirlenen limit siyanür miktarı 800 ppb olarak saptanmıştır. Siyanür miktarının artması insan vücudunda hipoksi denilen şoka ve devamında ölüme, astıma, hipertansiyona, bronşite sebep olmaktadır. Cilt tarafından absorbe edilerek zehirlenmelere yol açmaktadır. Bu zehirlenme sitokrom oksidazların aktif bölgesine bağlanarak ve mitokondriyal elektron transfer zincirinde inhibisyona sebep olarak gerçekleşir.

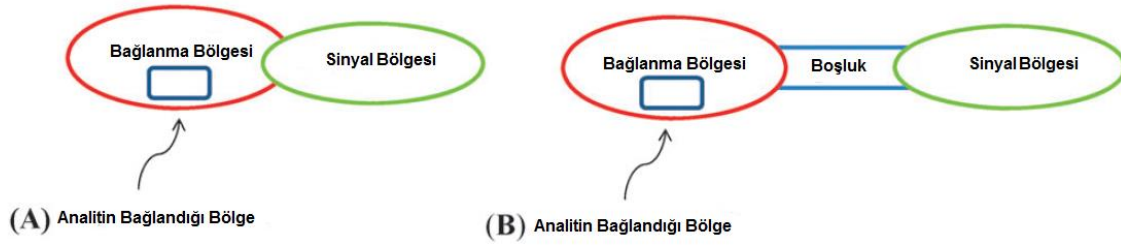
Asetat bir karboksilat anyon olup günlük kullanımda plastik, naylon, boya endüstrisi gibi pek çok alanda kullanıma sahip olup vücutta gerçekleşen birçok metabolik olay safhasında (*asetil koenzim*) yer almaktadır.

2.2. Floresans Kemosensörler

Floresans kemosensörler pratik, hızlı ve yüksek seçicilik/hassasiyete sahip olmaları nedeniyle anyon duyarlılık çalışmalarında geniş çapta çalışılmaktadır. Literatürde bu alanla alakalı pek çok örnek çalışma mevcuttur.

Kemosensör analitin tespitine kimyasal bir reaksiyon sonucu olarak sağlayan algılayıcı olarak kullanılabilme potansiyeline sahip bileşiklerdir. *Cambridge* tanımına göre kimyasal sensörler minyatürize edilmiş cihazlar olup, iyonların ve reseptörün bulunduğu ortamda eş zamanlı olarak cevap verebilen/iletebilen sistemlerdir. Geniş bir alanda kullanılan kemosenör teknikleri optik absorpsiyon, luminesans, redoks potansiyeli ile optik parametrelerin (kırınım indeksi vb.) de kullanılabildiği sistemlerdir.

Kemosensörler açıklandığı üzere pek çok çeşidi bulunmaktadır. Bunlardan özellikle floresans özelliğe sahip olanlar oldukça önemlidir. Hem floresans hem kolorimetrik sensörler pratik ve hızlı kullanım olanağına sahip olmaları nedeniyle son yıllarda oldukça fazla çalışılmaktadırlar [28].



Şekil 2.16. Florimetrik ve kolorimetrik sensör için örnek tasarımlar [28]

Analitin bağlandığı algılayıcı kısım sinyali sağlayan kısma direk veya araya metilen, azo vb. köprüleri ile bağlanabilir. Son yıllarda sensör amaçlı bileşiklerin tasarımında klasik donör-akseptör-donör veya akseptör-donör-akseptör, donör-akseptör gibi sistemlerin dışına çıkmaktadır. Birden fazla donör veya akseptör grupları da sisteme dahil edilebilmektedir. Burada temel olay sistemde meydana gelen mevcut $\pi-\pi^*$ etkileşimleri ile görünür bölge de cevap alınabilen sistemlerin analit ile etkileşim sonucu floresans özelliğini kaybetmesi veya renk değiştirmesi, ya da floresans özelliği bulunmayan veya renksiz bir sistemin analit ile etkileşimi sonucu $\pi-\pi^*/n-\pi^*$ etkileşimleri nedeniyle renk veya floresans özelliği kazanmasıdır.

Kemosensörler için özellikle çalışılan ortam çok önemlidir. Açıklandığı üzere önemli olan sulu ortamlarda çalışılabilmesidir. Anyonların pek çoğu sulu ortamda su ile hidrat oluşturmuş formda bulunur. Anyonları bu ortamda tespit edebilmek ve yüksek solvasyon enerjisine sahip bu türlerden suyu ayırabilmek oldukça güçtür. Bu nedenle günümüzde pek

çok sistem anyonları su ile bağ yapmış halde algılayabilecek şekilde tasarlanarak çalışılmaktadır.

Sulu ortamda çalışabilmenin bir diğer zorluğu ise mevcut reseptörlerin bu ortamda çözünürlüklerinin düşük olmasıdır. Bu nedenle kemosensör çalışmalarında protik/aprotik polaritesi yüksek çözücüler kullanılarak gerçeğe yakın sonuçlar elde edilmeye çalışılmaktadır. En çok arzu edilen sistemler su ortamında çalışabilen ve ekstra bir çözücü eklenmesi gerektirmeyenlerdir.

Mevcut kemosensörlerde bulunması istenen en önemli özelliklerden birisi hassasiyetlerinin yüksek olmasıdır. Bu nedenle tek bir anyona seçici veya yüksek hassasiyete ve birden fazla anyonla etkileşse dahi farklı renk ve aralık da cevap verebilen sistemler geliştirilmektedir. Özellikle kemosensörlerin flor gibi küçük anyonlar ile etkileştikten sonra sistemin yeniden kullanılabilir olması oldukça güçtür. Bu nedenle kemosensör amaçlı kullanılan reseptörün veya bulunduğu çözelti ortamının geri dönüştürülebilir/tersinir özelliğe sahip olması ve yeniden kullanılabilir olması oldukça önemlidir [35].

Kemosensörün fotofiziksel özelliklerinin değişmesi bileşiğin elektronik yapısının değişmesi sonucu gerçekleşen bir olaydır. Literatürde bu etkileşimler geniş kapsamlı olarak tartışılmıştır.

2.3. Hidrojen Bağı

Literatür çalışmaları incelendiğinde kemosensörlerin pek çok farklı mekanizma üzerinden etkileştikleri görülmektedir. Bunlardan birisi hidrojen bağı üzerinden gerçekleştirilen mekanizmalardır. Hidrojen bağı reseptörün analit ile etkileşebileceği sterik engeli az veya olmayan bir kısmında bulunur. Hidrojen bağı ile algılanabilen türler doğal olarak hidrojen bağı yapan veya yapma yatkınlığı bulunan, ortamdaki asidik proton üzerinden deprotonlanma ile sisteme katılan anyonlardır. Burada amaç reseptörün sahip olduğu hidrojen bağı ile anyonun etkileşmesi ve bağı zayıflatması veya deprotonasyona sebep olmasıdır. Bunun sonucunda meydana gelen gözle görülür değişiklikler oldukça önemlidir [36].

Hidrojen bağı üzerinden gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde bunların amit türevleri, pirol, kalikspirol, pirazol, üre, tiyoüre, azofenol, imidazol vb. olduğu görülmektedir. –NH bağı ise daha düşük asitliğe sahip olması nedeniyle mevcut anyonlara daha geç cevap vermekte, daha fazla analit veya reseptör kullanımına dolayısıyla belirlenme limitinin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle yapılan birçok yeni çalışmada birden fazla hidrojen bağı içeren gruplar kullanılmaktadır. Ancak bunların çözücü ve birden fazla anyonla etkileşimi, bileşiklerin birbiri ile hidrojen bağı oluşturmaları gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Hidrojen bağı kullanılan sistemler de çözücü ile etkileşimlerin minimum düzeye indirilmesi sonucunda olabilecek girişimlerin azaltılması oldukça önemlidir. Bu tip sistemlerde protonlanmaya müsait reseptörlerin birbirleri ile etkileşimleri, anyonların çözücüler ile sarılması veya protonlanabilmesi, birden çok anyonun girişim yapmasının önlenmesi gerekmektedir. Özellikle kafes şekilli yapılar, kriptanlar, kalikspiroller, taç eterler, iyon çifti içeren yapılar bu alanda geliştirilmeye çalışılmaktadır. Ancak bunların hepsi yoğun ve uğraştırıcı sentezler içermektedir [37-39].

Hidrojen bağı üzerinden gerçekleştirilen etkileşimlerin belki de en önemli kısmı $H\cdots X$ anyon etkileşimi arasında meydana gelen etkileşimin uzaklığıdır. Burada bileşiğin yapısına da bağlı olarak meydana gelen etkileşim sonucu oluşan bağ uzunluğu ile yapının yeterince asidik protona sahip olup olmadığı tespit edilerek gerçek ve yarışan ortamlarda kullanım potansiyeli tespit edilebilmektedir. Daha güçlü etkileşime sahip sistemlerin algılayıcı olarak kullanılabilme potansiyelleri artmakta, bağ uzunluğu arttıkça sistemin asidik protonunun algılama kapasitesi azalmaktadır.

2.4. Mekanizma

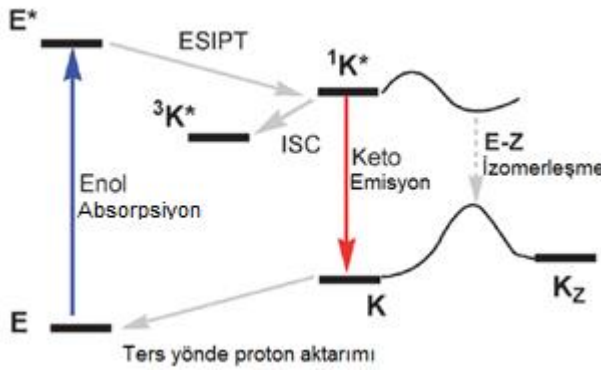
Floresans özelliğe sahip kemosensörlerde analit ile etkileşim sonucu sistemde meydana gelen florimetrik veya kolorimetrik değişimleri açıklamak üzere pek çok mekanizma geliştirilmektedir. Günümüzde hala birçok mekanizmanın tam olarak anlaşılmadığı ve bununla ilgili bilgi eksikliği olduğu görülmektedir.

Anyon duyarlılık alanında kullanılan ve mevcut değişimleri açıklamada başvuru alan sistemlerden bazıları ışık indüklemeli elektron aktarımı (PET), ışık indüklemeli yük

aktarımı (ICT), metal-ligand yük aktarımı (MLCT), uyarılmış hal molekül içi proton transferi (ESIPT), floresans rezonans enerji transferi (FRET), bükülmüş molekül içi yük transferi (TICT), eksimer/eksipleks oluşumu, agregasyon uyarılmış emisyon (AIE)'dur. Tez kapsamında sentezlenen hedef kemosensörler için öne sürülen mekanizma ise ESIPT'dir.

ESIPT mekanizması için en belirgin özellikler birbirine proton aktarabilecek kadar yakın olan ($2 \text{ \AA}$) veya komşu olan iki heteroatom üzerinde uyarılmış halde iken proton transferi ile gerçekleşebilen tautomer değişimidir. Bu tautomer değişiminin sonucunda geniş bir stoke kayması oluşmaktadır. Bu stoke kayması bileşiğin her iki tautomerik formuna ait olan uyarılma ve temel hale dönme seviyelerini kapsayan absorpsiyon ve emisyon dönüşümlerine ait 4 basamaktan oluşan seviyeler yer almaktadır. Bu nedenle bileşiğin mevcut formu üzerinden elde edilen emisyon bandı beklenen forma ait olup normal stoke kaymasına, diğer formu üzerinden elde edilen emisyon bandı ise geniş bir stoke kaymasına neden olmaktadır. Özellikle bu durumun emisyon spektrumunda gözlenebilmesi gerekmektedir [40,41].

ESIPT mekanizması heteroatom içeren beşli veya altılı halkalarda meydana gelmektedir. Sistemin işleyebilmesi için proton aktarımı sonucu oluşan diğer formun kararlı olması ve diğer tautomerik formun uyarılmış halinden daha düşük enerji seviyesinde bulunan uyarılma enerjisine sahip olması gerekmektedir. ESIPT oldukça hızlı gerçekleşen bir olay olup gözlenebilmesi için genellikle pikosaniye üzerinden gerçekleştirilen emisyon ölçümleri gerçekleştirilmektedir. ESIPT özelliğine sahip floroforlar fotostabilizör, foto-modelleme, kemosensör, ışık saçan sistemler ve proton transfer lazerler gibi birçok alanda kullanıma sahiptirler.



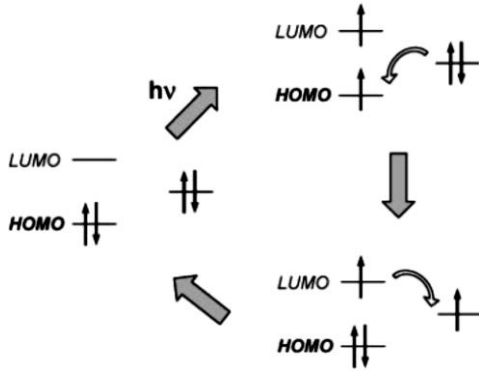
Şekil 2.17. ESIPT mekanizması [40]

ESIPT mekanizmalarında özellikle çözücü seçimi oldukça önemlidir. Çünkü çözücü polaritesinin artması daha geniş stoke kaymalarına ve protik olması veya kuru olmaması bileşikler üzerinde tautomerleşmenin gerçekleşebileceği elektron çiftine sahip atomların protonlanmasına ve böylece tautomerleşmenin gerçekleşmemesine neden olabilmektedir. Denemeler de hem protik hem aprotik olarak farklı çözücülerde içinde aynı sonuçların gözlenmesi ile çözücü hatasından gelebilecek yanlış sonuçların bertaraf edildiğini kanıtlamıştır [42].

Ancak denemeler süresince ESIPT mekanizmasına dair somut bir veri olan geniş stoke kaymasının gözlenmemesi, keto forma dair herhangi bir bulgu elde edilememesi nedeniyle bileşiklerde meydana gelen mekanizmanın ne olduğu araştırılmıştır. Yapılan ölçümler sonucu PET mekanizması üzerinden anyon etkileşiminin gerçekleştiği saptanmıştır. PET mekanizmasına ait literatürde pek çok örnek bulunmaktadır [43].

Floroforun sınır orbitallerinde gerçekleşen HOMO→LUMO π - π^* geçişleri sonucu kazanılan enerji ışık olarak salınmakta ve bileşik floresans özellik kazanmaktadır. Bu π - π^* geçişleri sonucu bir dış orbital veya donör özellikli bir türün sistemde oluşması ile bu türe ait orbitalin HOMO'sunun floroforun LUMO'sundan daha düşük bir enerji seviyesinde olması floresansın sönümlenmesine neden olmaktadır. Çünkü HOMO'ya gelen elektronlar bu daha düşük enerjili sınır orbitali tarafından karşılanır ve farklı ve yeni bir LUMO kaynağı olması nedeniyle sistemin mevcut π - π^* geçişini durdurur. LUMO'ya uyarılmış olan elektron da bu yeni orbitale geçiş yapar. Bu nedenle sistem içi elektron transferi farklı bir orbital üzerinden yürür ve florofor grubun özelliği bozulduğu için floresans sönümlenmesi gerçekleşir.

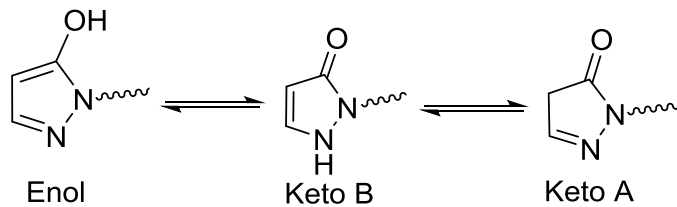
Çalışılan bileşikler floresans özelliğe sahiptir. Anyon ile etkileşim sonucu deprotonasyon ile oluşan enolat formunda bulunan pirazol halkası, kumarin üzerinde gerçekleşen $\pi-\pi^*$ geçişlerini bozarak sistemin floresans özelliğini kaybetmesine neden olmaktadır.



Şekil 2.18. PET mekanizması [43]

2.5. Tautomerleşme

Bileşiklerin 3 farklı tautomerik forma sahip olduğu bilinmektedir. Tautomerik formların gerçekleştiği pirazol halkası incelendiğinde literatürde özellikle keto B formunun baskın olduğu gözlenmektedir. Ancak literatürde karşılaşılan en önemli sorunlardan birisinin enol ile keto B formunun ayrımının yapılamamasıdır [45-47]. Daha önce grubumuz tarafından çalışılan 111T106 kodlu TÜBİTAK projesinde çalışılan bileşikler üzerinden karşılaştırma yapılabilmesi ile bileşiklerimiz de enol formunun baskın olduğu ispatlanmıştır. Bileşikler için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri incelenerek literatüre pirazolonlar ile ilgili tautomerleşme alanında katkı sağlandığı düşünülmektedir.



Şekil 2.19. Pirazolonun olası tautomerik yapıları

Pirazolon halkasının sahip olduğu tautomerik formlar gün ışığında ve çözücü içerisinde değişebilmektedir. Kullanılan çözücünün polaritesinin değişmesi ile formlar arasında geçiş yapılmaktadır. Aprotik polar çözücülerde genellikle enol/keto B formları kararlı iken,

protik polaritesi düşük çözücüler içerisinde keto A formu baskındır. Ancak bu bilgi kesinlikle yeterli değildir. Tautomerik formun hangisinin kararlı olduğuna dair ispat için özellikle teorik olarak $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve J sabiti değerlerinin hesaplaması yapılarak bunların deneysel veriler ile desteklenmesi gerekmektedir. Ayrıca bileşiklerin katı formda kristal yapılarının aydınlatılması kararlı tautomerik yapı/yapılarının belirlenmesi form ispatı için önemli bir veridir.

Tez kapsamında sentezlenen floresans kemosensörlerde enol formu baskın tautomerik form olarak karşımıza çıkmaktadır. Triazin halkası üzerinde bulunan azot ile pirazolon halkasının pirazol formunda bulunan $-\text{OH}$ arasında hidrojen bağının oluşması, kemosensörün rijit bir hal alarak düzlemsel ve kararlı halde bulunmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Enol tautomerik formunun kararlılığı TD-DFT hesaplamaları ile açıklanmıştır. Ayrıca bazı bileşiklerde her iki formun da gözlenebilmesi formlar arasında ayrımın daha net ve kesin olarak yapılabilmesini sağlamıştır. Enol tautomerik formunun baskın olduğunun belirlenmesi, bileşiklerin hem anyon hem de katyon algılayıcısı alanında kullanılabilme potansiyelinin olduğunun ispatlanabilmesi açısından oldukça önemlidir.

Bileşikler de bulunan PET mekanizması ile benzer olarak literatürde hidrojen bağının deprotonlanması üzerinden yürüyen örnek çalışmalar incelendiğinde reseptörük bölge olarak kemosensörlerde amit, pirol, kalikspirol, amin, sülfonamit, naftalimit, fenol vb. gibi fonksiyonel grupların bulunduğu gözlenmektedir. Bu yapılar özellikle $-\text{NH}$ bağı üzerinden deprotonasyona uğrayarak işlev göstermektedir. Ancak $-\text{OH}$ bağı üzerinden deprotonasyon mekanizması ile yürüyen bileşikler incelendiğinde bu durumun sadece fenol/azofenol içeren bileşiklerde çalışıldığı görülmüştür [34]. Özellikle tautomerleşme üzerinden yürüyen ve pirazol halkası içeren bileşik örnekleri literatürde mevcut değildir. Bu nedenle tez kapsamında sentezlenen floresans kemosensörlerin mevcut kemosensörlerden tasarım olarak çok daha farklı ve özgün olduğu belirlenmiştir.

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Materyal ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasallar

Bütün sentez basamaklarında ve spektrofotometrik/spektroflorimetrik ölçümlerde kullanılan kimyasal ve çözücüler Sigma/Aldrich USA şirketinden temin edilmiştir. Kimyasal ürünler, daha ileri bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden ticari saflıkta kullanılmıştır. Çözücüler analitik saflıkta temin edilmiş gerekli görülen durumlarda destile edilerek reaksiyon ve ölçüm ortamlarında kullanılmıştır. Tez süresince sentez aşamalarında kullanılan bütün sıvı bazlar destile edilerek kullanılmıştır. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ölçümlerinde kullanılan $\text{DMSO}-d_6$ ve CDCl_3 çözücüler Merck Germany şirketinden temin edilerek kullanılmıştır. UV-GB absorpsiyon ve emisyon ölçümlerinde kullanılan anyonlar alkilamonyum (tetrabütilamonyum, TBA) tuzları şeklinde temin edilerek kullanılmıştır.

3.1.2. Cihazlar

Sentezi gerçekleştirilen bütün bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9200 erime noktası cihazı ile ölçülmüştür. Sentezlenen bileşiklerin IR (ATR) spektrumları Perkin Elmer Spectrum 400 spektrometresi kullanılarak Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasotik Kimya bölümünde alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker Ultrashield 300 MHz NMR spektrometresi kullanılarak Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin bir kısmı yüksek çözünürlük de kütle spektrumları Waters LCT Premier XE (HRMS) cihazı kullanılarak Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Kimya laboratuvarında alınmıştır. Diğer bir kısmı ise Waters 2695 Alliance Micromass ZQ LC/MS cihazı Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez laboratuvarında alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin termogravimetrik analiz ölçümleri Shimadzu DTG-60H cihazı kullanılarak $500\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) azot atmosferi altında (15 mL min^{-1}) Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin UV-GB absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1800 UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin emisyon spektrumları HITACHI F-7000 FL spektroflorimetresi kullanılarak

alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin olası tautomerik formları taban durumunda DFT metodu ile B3LYP/6-31G(d) kullanılarak gaz fazında optimize edilmiştir. Bileşiklerin mikrodalga yöntemi ile sentezinin gerçekleştirilmesinde Milestone MicroSYNTH cihazı kullanılmıştır.

3.2. DeneySEL Kısım

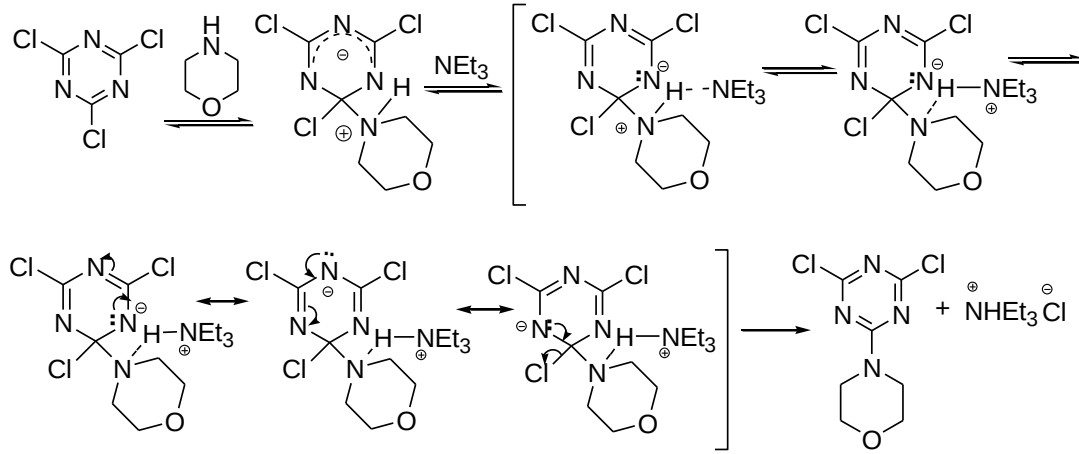
3.2.1. Giriş bileşiklerinin sentezi

Geleneksel yöntemle gerçekleştirilen sentezlere ait genel yöntem

Reaksiyon balonu içerisine 50 g buz konulur. Buz üzerine 0,01 mol (1,84 g) siyanürik klorür (2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin), 0,02 mol baz (hedef bileşiğin türüne göre) ve 0,02 mol (2,8 mL) trietilamin eklenir. Karışıma 10 mL aseton eklenerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon sonlandırılır. Ortamına 50 mL su eklenerek ürünün çökmesi sağlanır. Oluşan karışım süzülerek elde edilen katı madde su ile birkaç defa yıkandıktan sonra kurumaya bırakılır. Ürün EtOH ile sıcak yıkama yapılarak saflaştırılır [48].

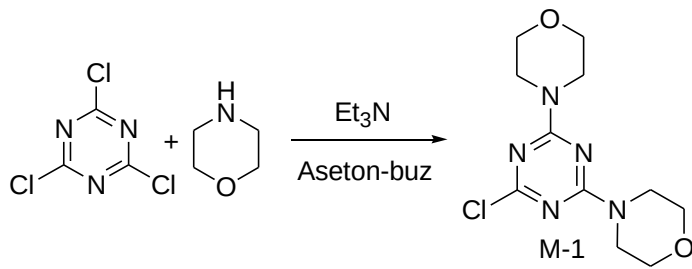
Mikrodalga yöntemi ile gerçekleştirilen sentezlere ait genel yöntem

Mikrodalga tüpü içerisine 1 mol (1,84 g) siyanürik klorür ve 1 mL aseton eklenir. Bu karışım üzerine damla damla 2 mol baz (hedef bileşiğin türüne göre) ilave edilir. 100 W 80 °C'da 5 dakika sonunda reaksiyon sonlandırılır. Oda sıcaklığına getirilen reaksiyon ortamına 10 mL su ilave edilerek elde edilen katı süzülerek birkaç defa su ile yıkanır. EtOH ile sıcak yıkama yapılarak saflaştırılır.



Şekil 3.1. Triazin türevlerinin sentezinde gerçekleşen nükleofilik aromatik yer değiştirme için önerilen mekanizma

2-Kloro-4,6-di-morfolin-4-il-[1,3,5]triazin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 164-166 °C (Verim= 0,233 g, %82)

IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 2933, 2967, 2852 (Alifatik C-H), 1566 (C=N)

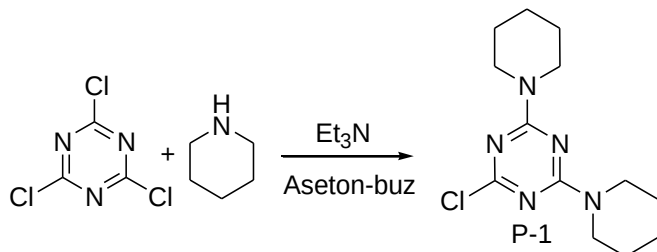
1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 3,70 (g, 8H), 3,80 (ç, 8H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 44,4 (CH_2), 66,6 (CH_2), 164,5 (C), 169,7 (C)

HRMS (m/z) , ($M+H$, ^{35}Cl) $^+$: $C_{11}H_{17}ClN_5O_2$, hesaplanan: 286,1071; bulunan: 286,1002,

($M+H$, ^{37}Cl) $^+$: hesaplanan: 288,1041; bulunan: 288,0977.

2-Kloro-4,6-di-piperidin-1-il-[1,3,5]triazin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 114-115 °C (Verim= 0,197 g, %70)

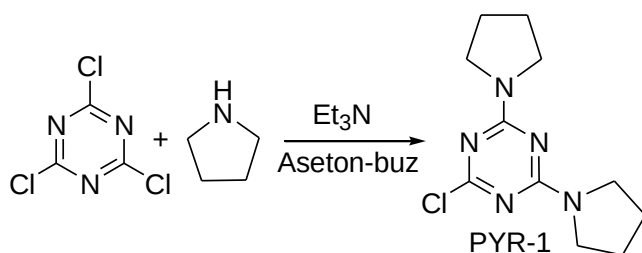
IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 2936 (Alifatik C-H), 1563 (C=N)

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 1,56 (ç, 8H), 1,65 (ç, 4H), 3,73 (ç, 8H)

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ 24,6 (CH₂), 25,7 (CH₂), 44,4 (CH₂), 164,1 (C), 169,4 (C)

HRMS (m/z) , ($M+H$, ³⁵Cl)⁺: C₁₃H₂₁ClN₅, hesaplanan: 282,1485; bulunan: 282,1436, ($M+H$, ³⁷Cl)⁺: hesaplanan: 284,1456; bulunan: 284,1485.

2-Kloro-4,6-di-pirolidin-1-il-[1,3,5]triazin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 132-134 °C (Verim= 0,164 g, %65)

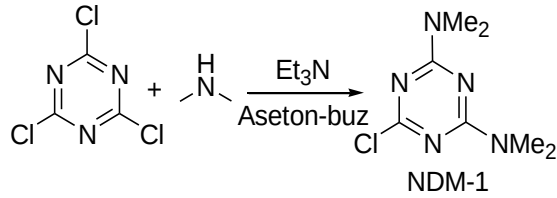
IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 2970, 2870 (Alifatik C-H), 1583 (C=N)

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 1,92 (ç, 8H), 3,72 (ç, 8H)

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ 25,0 (CH₂), 25,3 (CH₂), 46,2 (CH₂), 46,4 (CH₂), 162,7 (C), 168,3 (C)

HRMS (m/z) , ($M+H$, ³⁵Cl)⁺: C₁₁H₁₇ClN₅, hesaplanan: 254,1172; bulunan: 254,1177, ($M+H$, ³⁷Cl)⁺: hesaplanan: 256,1143; bulunan: 256,1155.

6-Kloro-N,N,N',N'-tetrametil-[1,3,5]triazin-2,4-diamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 62-63 °C (Verim= 0,112 g, %56)

IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 2952, 2869 (Alifatik C-H), 1543 (C=N)

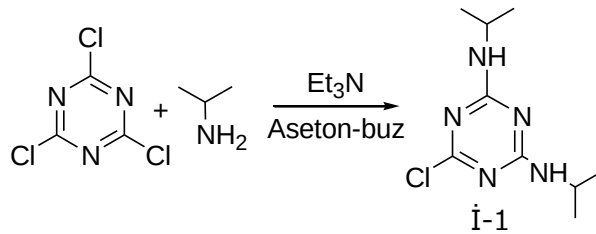
1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 3,72 (b, 6H), 3,79 (b, 6H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 36,3 (CH_3), 37,0 (CH_3), 164,9 (C), 168,9 (C), 169,8 (C)

HRMS (m/z) , ($M+H$, ^{35}Cl) $^+$: $C_7H_{13}ClN_5$, hesaplanan: 202,0859; bulunan 202,0861,

($M+H$, ^{37}Cl) $^+$: hesaplanan: 204,0830; bulunan 204,0827.

6-Kloro-N,N'-diizopropil-[1,3,5]triazin-2,4-diamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 228-230 °C (Verim= 0,156 g, %68)

IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 3245 (NH), 2930, 2876 (Alifatik C-H), 1616 (C=N)

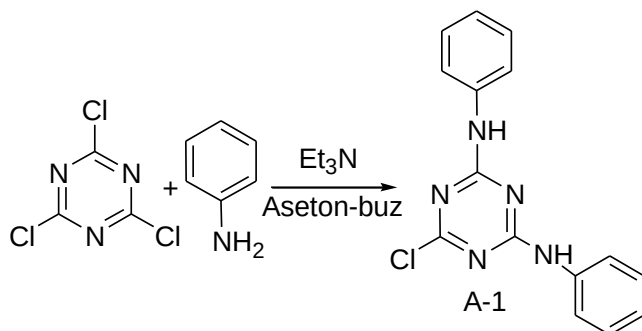
1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 1,20 (i, 12H), 4,10 (ç, 2H), 5,15 (b, 2H) (NH)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 22,5 (CH_3), 22,9 (CH_3), 42,6 (CH), 42,9 (CH), 165,0 (C)

HRMS (m/z) , ($M+H$, ^{35}Cl) $^+$: $C_9H_{17}ClN_5$, hesaplanan: 230,1172; bulunan: 230,1177,

($M+H$, ^{37}Cl) $^+$: hesaplanan: 232,1143; bulunan 232, 1147.

6-Kloro-*N,N'*-difenil-[1,3,5]triazin-2,4-diamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 233-235 °C (Verim= 0,220 g, %74)

IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 3368 (NH), 3216, 3115, 3046 (Aromatik C-H)

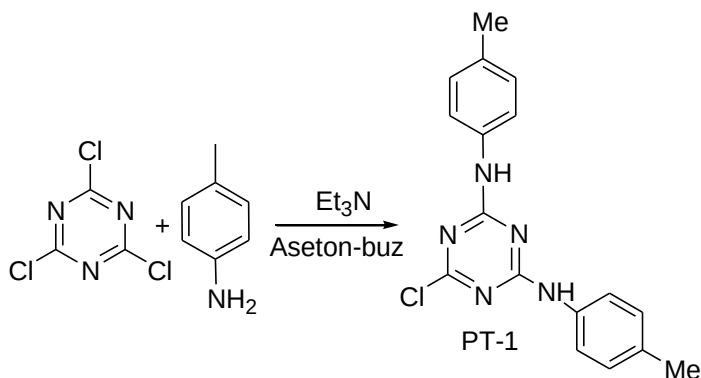
1H -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 7,15 (ü, 2H), 7,35 (ç, 4H), 7,65 (gb, 4H), 10,30 (NH, 2H)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 121,6 (CH), 124,0 (CH), 128,9 (CH), 138, 8 (C), 164,4 (C)

HRMS (m/z), ($M+H$, ^{35}Cl) $^+$: $C_{15}H_{14}ClN_5$, hesaplanan: 298,0859; bulunan: 298,0859,

($M+H$, ^{37}Cl) $^+$: hesaplanan: 300,0830; bulunan 300, 0825.

6-Kloro-*N,N'*-di-*p*-tolil-[1,3,5]triazin-2,4-diamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 188-191 °C (Verim= 0,253 g, %78)

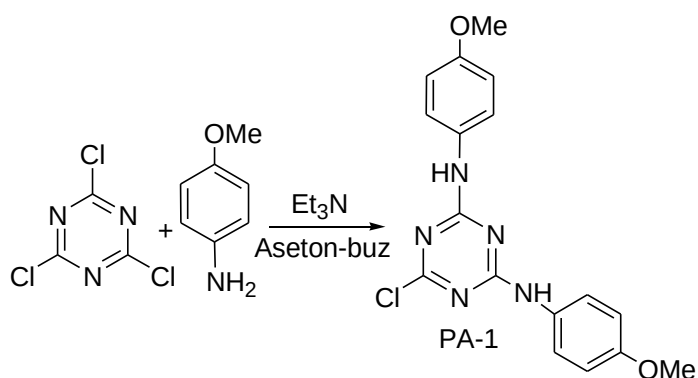
IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 3264 (NH), 3169, 3105, 3023 (Aromatik C-H), 2920, 2855 (Alifatik C-H), 1618 (C=C), 1572 (C=N)

1H -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 2,50 (b, 6H), 7,15 (i, 4H, $J=8,3$ Hz), 7,50 (i, 4H, $J=6,0$ Hz), 10,20 (b, 2H) (NH)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 20,9 (CH₃), 121,5 (CH), 129,4 (C), 133,0 (CH), 136,2 (C), 164,3 (C), 168,4 (C)

HRMS (m/z), ($M+H$, ^{35}Cl)⁺: C₁₇H₁₇ClN₅O₂, hesaplanan: 326,1172; bulunan: 326,1166, ($M+H$, ^{37}Cl)⁺: hesaplanan: 328,1143; bulunan 328,1165.

6-Kloro-N,N'-bis-(4-metoksifenil)-[1,3,5]triazin-2,4-diamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 198-199 °C (Verim= 0,289 g, %81)

IR (ATR, $\nu_{\text{maks.}}$ cm⁻¹): 3095 (Aromatik C-H), 2951, 2833 (Alifatik C-H), 1625, 1613 (C=C), 1576 (C=N)

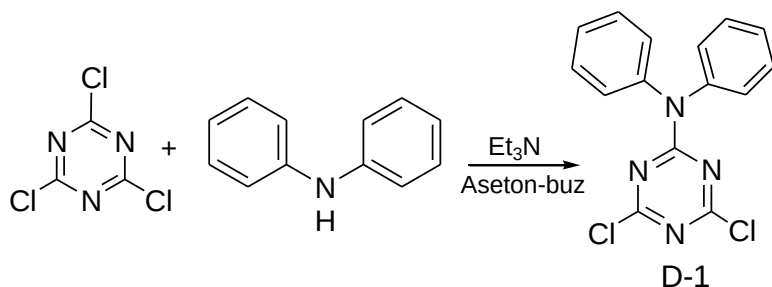
^1H -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 3,70 (b, 6H), 6,50 (i, 4H, $J=8,5$ Hz), 7,50 (i, 4H, $J=8,2$ Hz), 7,60 (b, 1H) (NH), 10,00 (b, 1H)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 55,7 (CH₃), 114,2 (CH), 123,2 (CH), 131,7 (CH), 156,1 (CH), 164,2 (C)

HRMS (m/z), ($M+H$, ^{35}Cl)⁺: C₁₇H₁₇ClN₅O₂, hesaplanan: 358,1071; bulunan: 358,1071, ($M+H$, ^{37}Cl)⁺: hesaplanan: 360,1041; bulunan 360,1033.

(4,6-Dikloro-[1,3,5]triazin-2-il)-difenilamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları

Yöntem de yer alan 0,02 mol baz yerine bu bileşik için 0,01 mol kullanılmıştır.



Erime noktası: 168-169 °C (Verim= 0,224 g, %71)

IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 3057 (Aromatik C-H), 1592 (C=N)

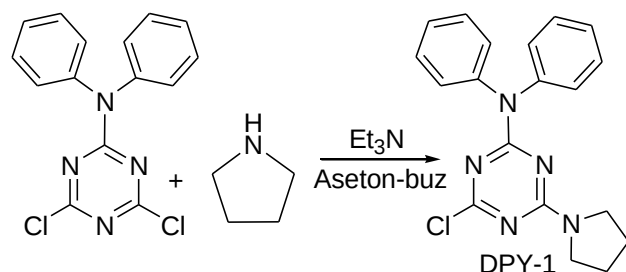
1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 7,25-7,50 (ç, 10H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 117,8 (CH), 121,0 (CH), 127,2 (CH), 127,6 (CH), 129,1 (CH), 129,5 (CH), 141,6 (C), 170,6 (C)

HRMS (m/z), ($M+H$, ^{35}Cl) $^+$: $C_{15}H_{11}Cl_2N_4$, hesaplanan: 317,0361; bulunan: 317,0374, ($M+H$, ^{37}Cl) $^+$: hesaplanan: 319,0331; bulunan 319,0356.

(4-Kloro-6-pirolidin-1-il-[1,3,5]triazin-2-il)-difenilamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları

Bu bileşik sentezi için siyanürik klorür yerine D1 kodlu bileşik giriş olarak kullanılmıştır.



Erime noktası: 198-199 °C (Verim= 0,147 g, %42)

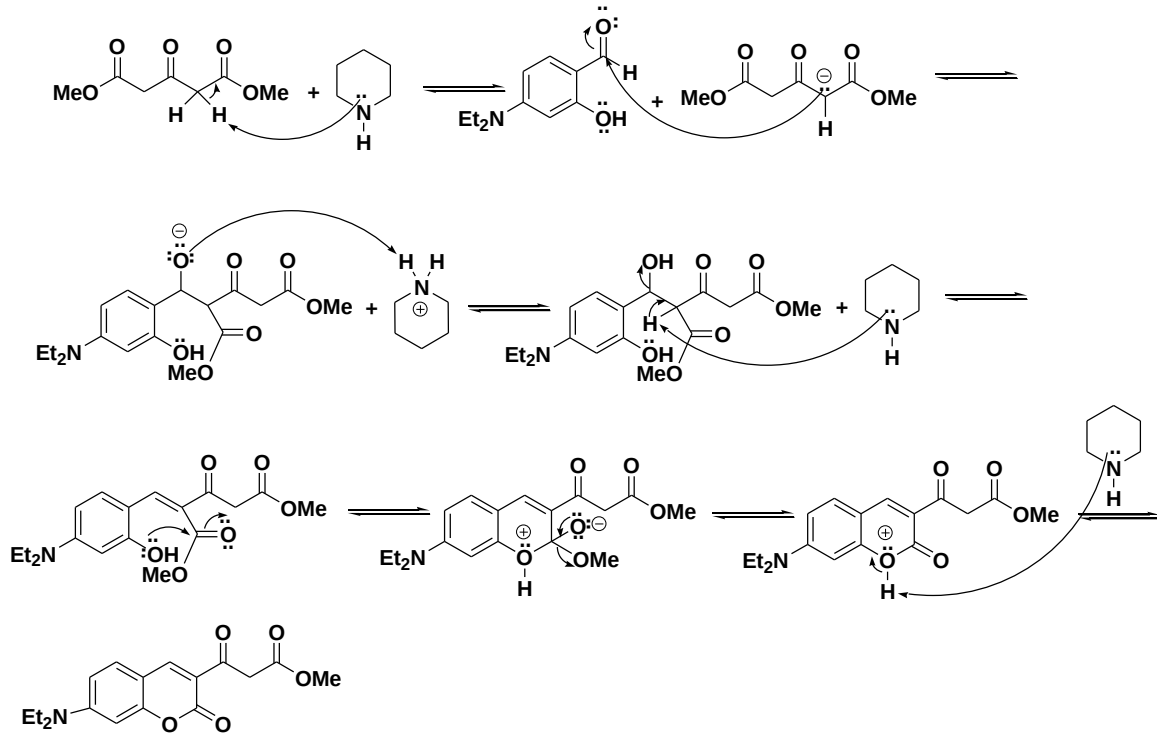
IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 2937, 2872 (Alifatik C-H), 1573 (C=N)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ 1,80 (ç, 4H), 3,15 (ü, 2H, $J=6,5$ Hz), 3,40 (ü, 2H, $J=6,5$ Hz), 7,20-7,45 (ç, 10H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ 24,8 (CH_2), 25,1 (CH_2), 46,5 (CH_2), 126,8 (CH), 127,9 (CH), 128,4 (CH), 128,7 (CH), 129,4 (CH), 130,0 (CH), 143,5 (C), 162,6 (C), 165,4 (C), 168,6 (C)

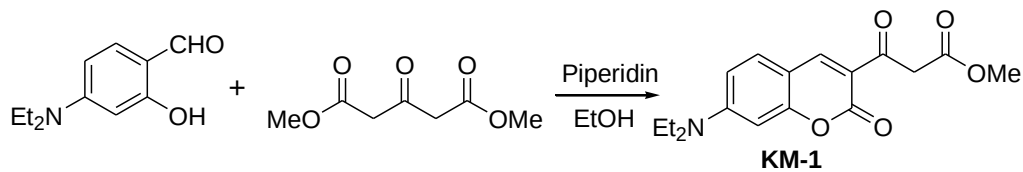
HRMS (m/z), ($M+H$, ^{35}Cl) $^+$: $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ClN}_5$, hesaplanan: 352,1329; bulunan: 352,1169, ($M+H$, ^{37}Cl) $^+$: hesaplanan: 354,1299; bulunan 354,1270.

3.2.2. Ara ürünlerin sentezi



Şekil 3.2. Knoevenagel kondenzasyonu ile kumarin halkası sentez mekanizması

Metil 3-(7-(diethylamin)-2-okso-2H-kromen-3-il)-3-oksopropanat bileşiğinin geleneksel yöntemle sentezi



Reaksiyon balonu içerisine 0,001 mol (0,193 g) 4-dietilaminosalisilaldehit, 0,012 mol (0,209 g) dimetil-1,3-asetondikarboksilat eklenir. Üzerine 20 mL EtOH eklenerek reaksiyon oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır ve ortama 150 µL piperidin eklenerek geri soğutucu altında 24 saat daha karıştırılır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra soğutulan reaksiyon ortamında çöken katı madde süzülerek alınır ve kurutulur. EtOH ile kristallendirme yapılarak saflaştırılır.

Metil 3-(7-(dietilamin)-2-okso-2H-kromen-3-il)-3-oksopropanat bileşiğinin mikrodalga yöntemi ile sentezi

Mikrodalga tüpü içerisine 1 mol 4-dietilaminosalisilaldehit ve 1 mL EtOH eklenir. Karışım üzerine damla damla 1,2 mol dimetil-1,3-asetondikarboksilat ilave edilir. 200 W 120 °C’ da 5 dakika sonunda reaksiyon sonlandırılır. Oda sıcaklığına getirilen reaksiyon ortamı teknik EtOH ilave edilerek süzülür ve kurutulur. EtOH ile kristallendirme yapılarak saflaştırılır.

Erime noktası: 153-155 °C (Literatürde 158-159 °C) (Verim= 0,254 g, %80)

IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3118 (Aromatik C-H), 2966, 2927 (Alifatik C-H), 1737, 1714, 1656 (C=O), 1612 (C=C)

1H -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 1,10 (ü, 6H), 3,40 (d, 4H) 3,55 (ü, 2H), 3,90 (b, 3H), 6,50 (b, 1H), 6,75 (i, 1H), 7,65 (i, 1H), 8,50 (b, 1H)

Geleneksel yöntemle sentezlenen bileşiklere ait genel yöntem

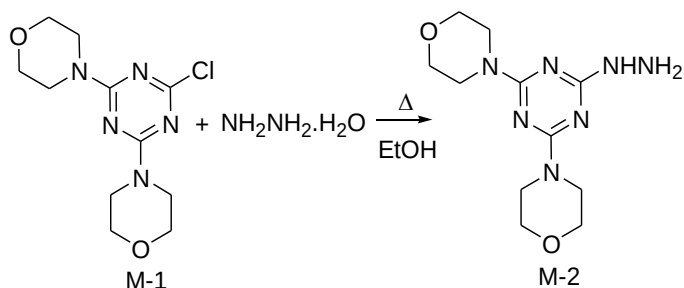
Reaksiyon balonu içerisine 0,001 mol 1 kodlu bileşik (M-1, P-1, PYR-1, NDM-1, İ-1, A-1, PT-1, PA-1, DPY-1) ile 10 mL EtOH eklenerek karıştırılmaya başlanır. Bu sırada reaksiyon ortamına damla damla 0,003 mol (145 µL) hidrazin monohidrat ilave edilir. Karışım 8-10 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Elde edilen karışım oda sıcaklığına soğutulur, oluşan katı süzülür ve su ile birkaç kez yıkadıktan sonra kurumaya bırakılır. Elde edilen katı madde EtOH ile sıcak yıkama yapılarak saflaştırılır.

Mikrodalga yöntemi ile sentezlenen bileşiklere ait genel yöntem

Mikrodalga tüpü içerisine 0,001 mol 1 kodlu bileşik (M-1, P-1, PYR-1, NDM-1, İ-1, A-1, PT-1, PA-1, DPY-1) ve 1 mL EtOH eklenir. Karışım üzerine damla damla 0,003 mol (145

μL) hidrazin monohidrat ilave edilir. 200 W 110 °C' da 4 dakika sonunda reaksiyon sonlandırılır ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Daha sonra reaksiyon ortamına 10 mL su ilave edilerek oluşan katı süzülür ve birkaç kez su ile yıkama yapıldıktan sonra kurumaya bırakılır. Elde edilen katı madde EtOH ile sıcak yıkama yapılarak saflaştırılır.

(4,6-Di-morfolin-4-il-[1,3,5]triazin-2-il)-hidrazin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 185-188 °C (Verim= 0,177 g, %63)

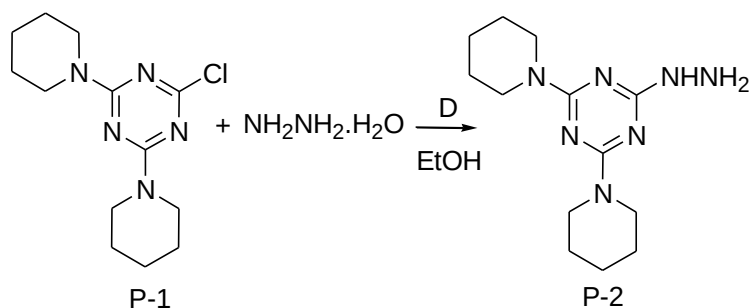
IR (ATR, $\nu_{\text{maks.}}$ cm^{-1}): 3290, 3249, 3201 (NH/NH₂), 2958, 2909, 2854 (Alifatik C-H)

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 3,75 (ç, 8H), 3,80 (ç, 8H), 4,00 (b, 1H), (NH), 6,00 (b, 2H) (NH₂)

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ 43,6 (CH₂), 66,8 (CH₂), 164,9 (C), 168,5 (C)

HRMS (m/z), ($M+H$)⁺: C₁₁H₂₀N₇O₂ hesaplanan: 282,1678; bulunan: 282,1681.

(4,6-Di-piperidin-1-il-[1,3,5]triazin-2-il)-hidrazin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 142-143 °C (Verim= 0,149 g, %54)

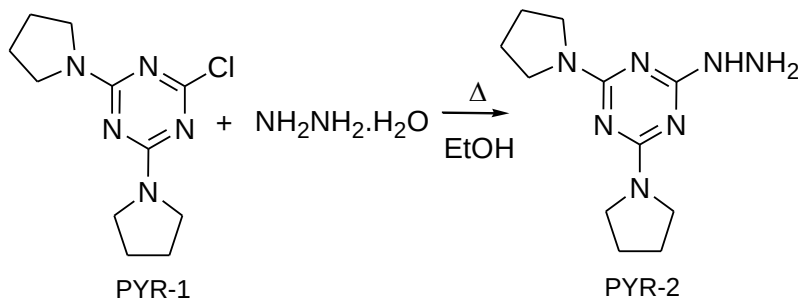
IR (ATR, $\nu_{\text{maks.}}$ cm^{-1}): 3253 (NH/NH₂), 2931, 2847 (Alifatik C-H), 1556 (C=N)

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 3,69 (ç, 12H), 3,75 (ç, 8H), 3,87 (b, 1H) (NH), 5,80 (b, 2H) (NH₂)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ 24,3 (CH_2), 24,9 (CH_2), 25,9 (CH_2), 43,8 (CH_2), 43,9 (CH_2), 44,3 (CH_2), 164,7 (C), 165,2 (C), 168,3 (C)

HRMS (m/z), $(\text{M}+\text{H})^+$: $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_7$, hesaplanan: 278,2093; bulunan: 278,2090.

(4,6-Di-pirolidin-1-il-[1,3,5]triazin-2-il)-hidrazin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 141-142 °C (Verim= 0,119 g, %48)

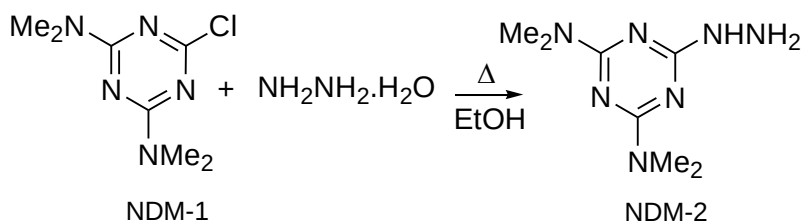
IR (ATR, $\nu_{\text{maks.}}$ cm^{-1}): 3250 (NH/NH_2), 2949, 2866 (Alifatik C-H)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 1,90 (ç, 8H), 3,54 (ç, 8H), 4,00 (b, 1H) (NH), 6,00 (b, 2H) (NH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 25,3 (CH_2), 29,7 (CH_2), 45,9 (CH_2), 163,2 (C), 168,1 (C)

HRMS (m/z), $(\text{M}+\text{H})^+$: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_7$, hesaplanan: 250,1780; bulunan: 250,1777.

6-Hidrazin- N,N,N',N' -tetrametil-[1,3,5]triazin-2,4-diamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 101-103 °C (Verim= 0,094 g, %48)

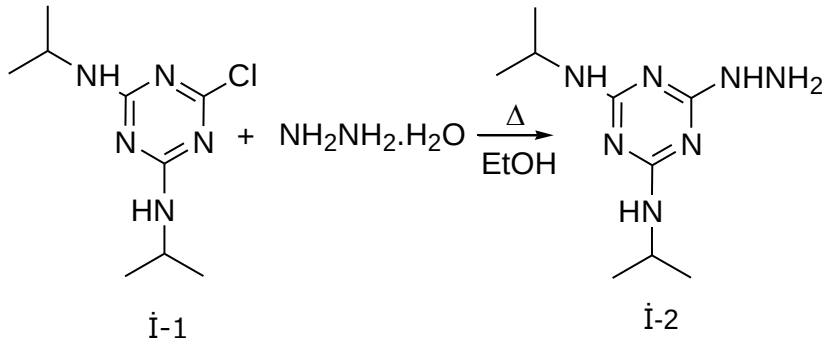
IR (ATR, $\nu_{\text{maks.}}$ cm^{-1}): 3356, 3201 (NH/NH_2), 2928, 2858 (Alifatik C-H), 1514 ($\text{C}=\text{N}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 3,10 (b, 12H), 3,90 (b, 1H) (NH), 6,00 (b, 2H) (NH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 35,9 (CH_3), 165,5 (C), 168,6 (C)

HRMS (m/z), $(\text{M}+\text{H})^+$: $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_7$, hesaplanan: 198,1467; bulunan: 198,1471.

6-Hidrazin-N,N'-diizopropil-[1,3,5]triazin-2,4-diamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 188-189 °C (Verim= 0,119 g, %53)

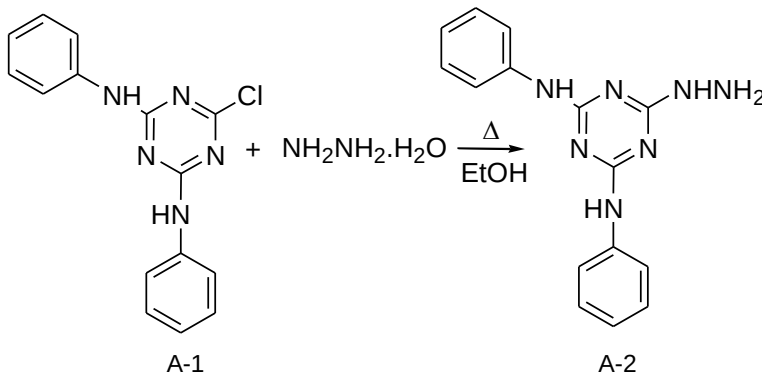
IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 3267 (NH/NH₂), 2966, 2923, 2853 (Alifatik C-H), 1556 (C=N)

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 1,30 (i, 12H), 1,70 (i, 2H), 4,00 (b, 1H) (NH), 4,80 (b, 1H) (NH), 6,80 (b, 2H) (NH₂)

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ 22,9 (CH₃), 29,7 (CH₃), 42,2 (CH), 165,4 (C)

HRMS (m/z), (M+H)⁺: C₉H₂₀N₇, hesaplanan: 226,1780; bulunan: 226,1696.

6-Hidrazin-N,N'-difenil-[1,3,5]triazin-2,4-diamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 218-219 °C (Verim= 0,178 g, %61)

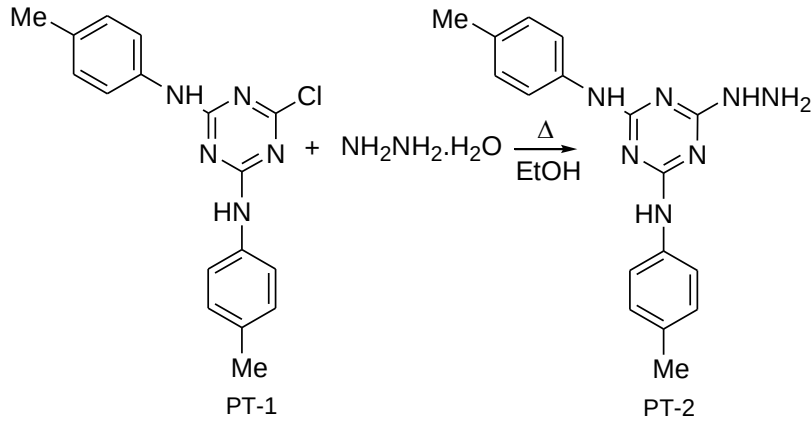
IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 3404, 3265 (NH/NH₂), 3177, 3092, 3029 (Aromatik C-H), 1625 (C=C)

¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 4,30 (b, 1H) (NH), 6,90 (ç, 2H), 7,20 (ç, 4H), 7,80 (ç, 4H), 8,10 (b, 2H) (NH₂), 9,10 (gb, 2H) (NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ 120,4 (CH), 122,1 (CH_3), 128,8 (CH), 140,7 (C), 164,4 (C), 168,1 (C)

LCMS (m/z), ($M+H$) $^+$: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_7$, hesaplanan: 294,15; bulunan: 294,37.

6-Hidrazin-N,N'-di-p-tolil-[1,3,5]triazin-2,4-diamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 205-206 °C (Verim= 0,208 g, %65)

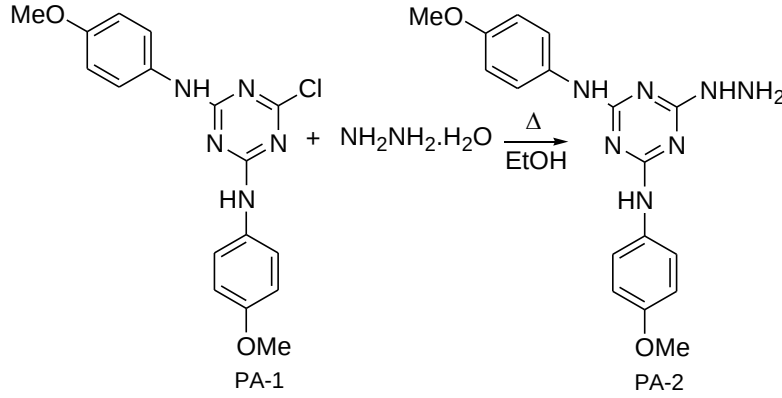
IR (ATR, $\nu_{\text{maks.}}$ cm^{-1}): 3427, 3409 (NH/ NH_2), 3024, (Aromatik C-H), 2914 (Alifatik C-H), 1598 (C=N)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ 2,30 (b, 6H), 4,20 (b, 1H) (NH) 7,05 (i, 4H, $J=8,3$ Hz), 7,65 (i, 4H, $J=7,8$ Hz), 8,10 (b, 2H) (NH_2), 9,00 (b, 1H) (NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): δ 20,8 (CH_3), 120,5 (CH), 129,2 (C), 130,8 (CH), 138,2 (C), 164,4 (C), 168,1 (C)

HRMS (m/z), ($M+H$) $^+$: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_7$, hesaplanan: 322,1780; bulunan:322,1781.

6-Hidrazin-N,N'-bis-(4-metoksifenil)-[1,3,5]triazin-2,4-diamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 191-192 °C (Verim= 0,240 g, %68)

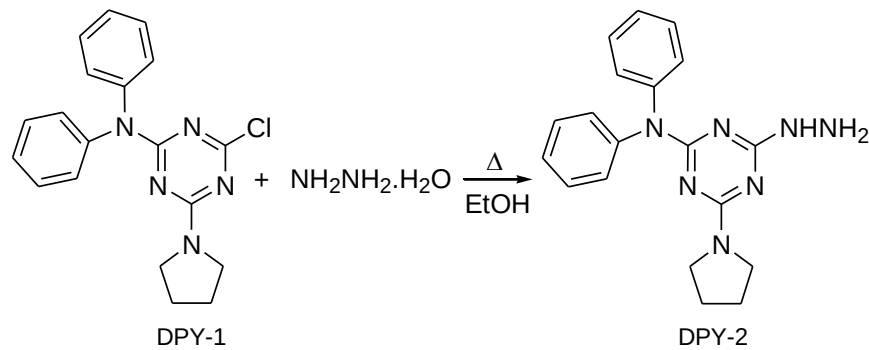
IR (ATR, $\nu_{\text{maks.}}$ cm^{-1}): 3302 (NH/NH₂), 3025, 2950 (Aromatik C-H), 1575 (C=N)

*¹H-NMR (DMSO-*d*₆, ppm):* δ 3,30 (b, 6H), 4,20 (b, 1H) (NH), 6,80 (i, 4H, $J=9,0$ Hz), 7,60 (i, 4H, $J=7,6$ Hz), 8,00 (b, 2H) (NH₂), 8,90 (b, 1H) (NH)

*¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, ppm):* δ 55,6 (CH₃), 113,9 (CH), 122,1 (CH), 133,8 (CH), 154,8 (C), 164,4 (C), 168,2 (C)

HRMS (m/z), ($M+H$)⁺: C₁₇H₂₀N₇O₂, hesaplanan:354,1678; bulunan: 354,1685.

(4-Hidrazin-6-pirolidin-1-il-[1,3,5]triazin-2-il)-difenilamin bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



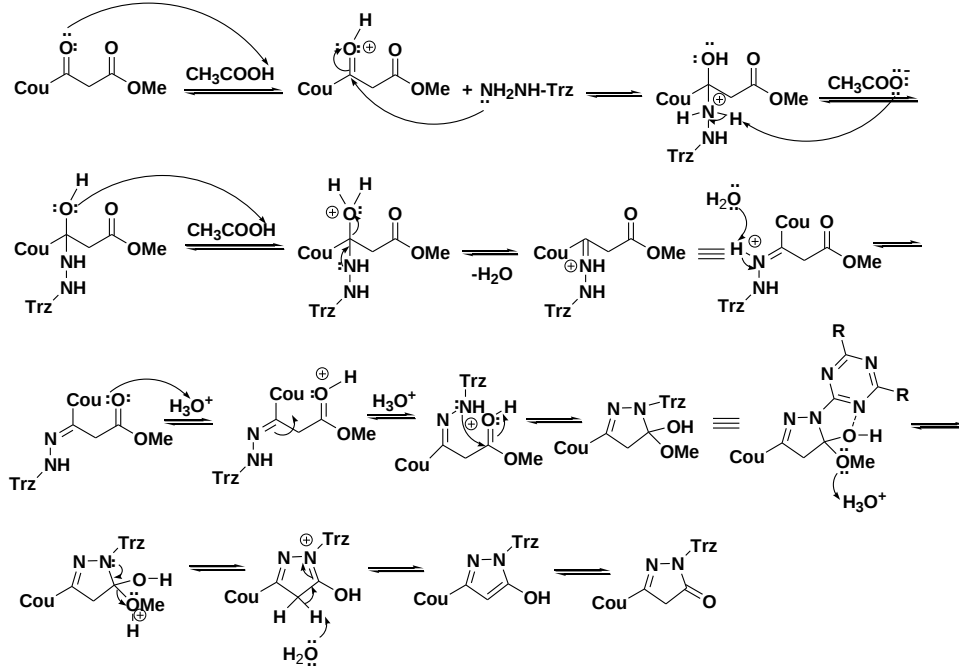
Erime noktası: 183-185 °C (Verim= 0,101 g, %29)

IR (ATR, $\nu_{\text{maks.}}$ cm^{-1}): 3250 (NH/NH₂), 2948 (Aromatik C-H), 2865 (Alifatik C-H), 1553 (C=N)

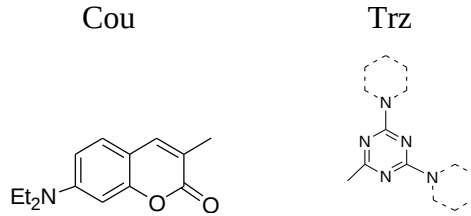
*¹H-NMR (DMSO-*d*₆, ppm):* δ 1,75 (b, 4H), 3,14 (i, 2H), 3,40 (i, 2H), 4,00 (b, 1H) (NH), 7,1-7,35 (ç, 10 H), 8,00 (b, 2H) (NH₂)

HRMS (m/z) , ($M+H$)⁺ : C₁₉H₂₂N₇, hesaplanan: 348,1937; bulunan: 348,1930.

3.2.3. Hedef floresans kemosenörlerin sentezi



Şekil 3.3. Hedef kumarin-pirazol-triazin melez bileşiklerin sentez mekanizması



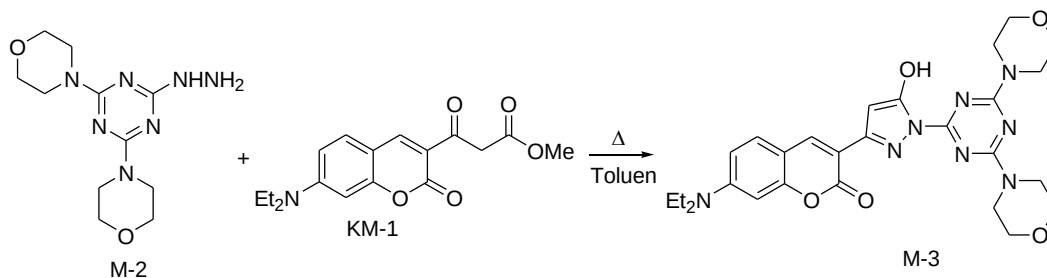
Geleneksel yöntemle sentezlenen bileşiklere ait yöntem

Reaksiyon balonu içerisine 1 mol 2 kodlu bileşik (M-2, P-2, PYR-2, NDM-2, İ-2, A-2, PA-2, PT-2, DPY-2) ile 1 mol KM-1 kodlu bileşik eklenir. Çözücü olarak 20 mL tolüen ilave edilerek geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edilerek uygun süre sonunda sonlandırılır. Oluşan karışım süzülür ve kurumaya bırakılır. Elde edilen katı madde 1,4-dioksan kullanılarak sıcak yıkama yöntemi ile saflaştırılır.

Mikrodalga yöntemi ile sentezlenen bileşiklere ait yöntem

Mikrodalga deney tüpü içerisine 1 mol 2 kodlu bileşik (M-2, P-2, PYR-2, NDM-2, İ-2, A-2, PA-2, PT-2, DPY-2) ve 1 mol KM-1 kodlu bileşik eklenir. 1 mL asetik asit çözücü olarak ortama ilave edilir. 270 W, 130 °C da 4 dakika süre sonunda reaksiyon sonlandırılır ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Daha sonra 10 mL su ilave edilerek oluşan karışım süzülür. Elde edilen katı madde birkaç kez su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır. 1,4-dioksan ile sıcak yıkama yapılarak saflaştırılır.

7-Dietilamin-3-[1-(4,6-di-morfolin-4-il-[1,3,5]triazin-2-il)-5-hidroksi-1H-pirazol-3-il]-kromen-2-on bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 289-290 °C (Verim= 0,208 g, %38)

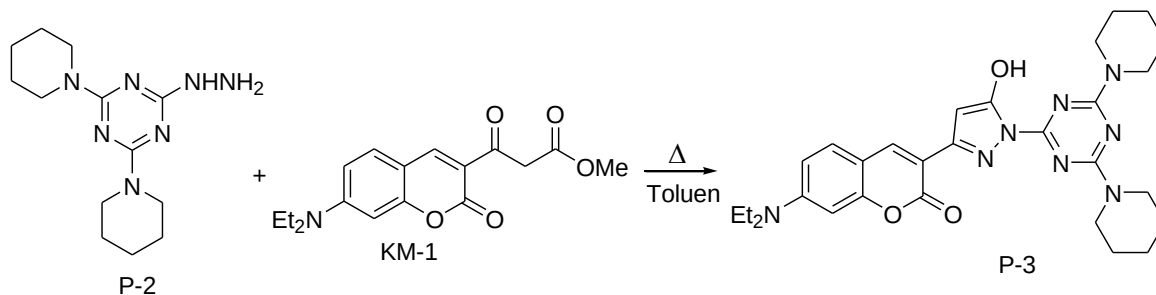
IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 2971, 2920, 2853 (Alifatik C-H), 1714 (C=O), 1595 (C=N)

1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 1,20 (ü, 6H), 3,45 (d, 4H), 3,90 (ç, 8H), 3,8 (ç, 8H), 6,48 (b, 1H), 6,50 (i, 1H, $J=2,2$ Hz), 6,60 (ii, 1H, $J=8,8$ Hz, $J=2,4$ Hz), 7,35 (i, 1H, $J=8,8$ Hz), 8,50 (b, 1H), 12,80 (b, 1H) (OH)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, ppm): δ 12,5 (CH_3), 43,9 (CH_2), 44,2 (CH_2), 44,9 (CH_2), 66,5 (CH_2), 67,1 (CH_2), 89,5 (CH), 96,9 (CH), 108,6 (C), 109,1 (CH), 112,1 (C), 129,7 (CH), 140,2 (CH), 149,9 (C), 151,0 (C), 156,7 (C), 157,6 (C), 160,7 (C), 162,5 (C), 163,3 (C)

HRMS (m/z), ($M+H$) $^+$: $C_{27}H_{33}N_8O_5$, hesaplanan: 549,2574; bulunan: 549,2593.

7-Dietilamin-3-[1-(4,6-di-piperidin-1-il-[1,3,5]triazin-2-il)-5-hidroksi-1H-pirazol-3-il]-kromen-2-on bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 298-299 °C (Verim= 0,201 g, %37)

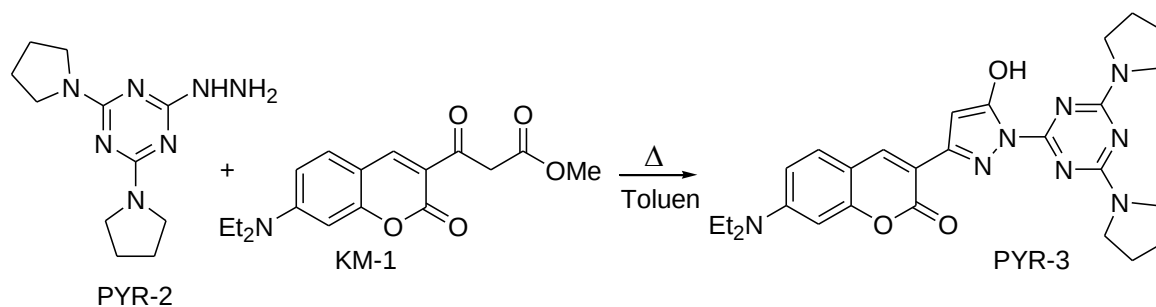
IR (ATR, $\nu_{\text{maks.}}$ cm^{-1}): 2935, 2853 (Alifatik C-H), 1713 (C=O), 1593 (C=N)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 1,25 (ü, 6H), 1,70 (b, 4H), 3,45 (d, 4H), 3,80 (ç, 8H), 6,45 (b, 1H), 6,55 (i, 1H, $J=2,3$ Hz), 6,60 (ii, 1H, $J=8,8$ Hz, $J=2,4$ Hz), 7,40 (i, 1H, $J=8,8$ Hz), 8,60 (b, 1H), 13,40 (b, 1H) (OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 12,5 (CH_3), 24,6 (CH_2), 25,7 (CH_2), 41,7 (CH_2), 44,6 (CH_2), 44,9 (CH_2), 89,1 (CH), 96,9 (CH), 108,8 (C), 109,1 (CH), 112,5 (C), 129,7 (CH), 140,11 (CH), 149,4 (C), 150,9 (C), 156,7 (C), 157,9 (C), 160,8 (C), 162,5 (C)

LCMS (m/z), ($M+H$) $^+$: $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{N}_8\text{O}_3$, hesaplanan: 545,30; bulunan: 545,28.

7-Dietilamin-3-[1-(4,6-di-pirolidin-1-il-[1,3,5]triazin-2-il)-5-hidroksi-1H-pirazol-3-il]-kromen-2-on bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 302-303 °C (Verim= 0,170 g, %33)

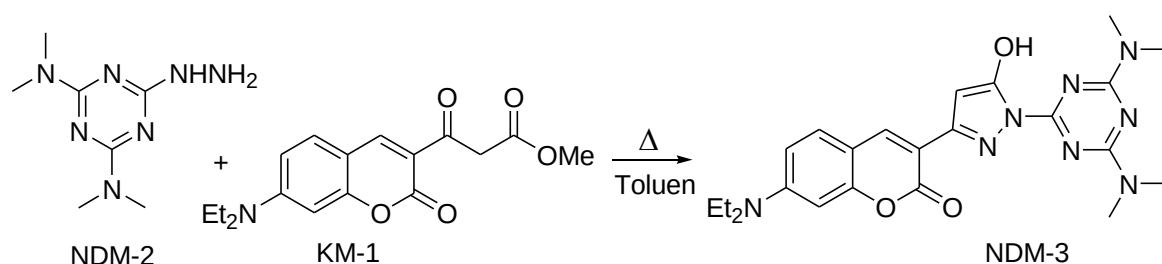
IR (ATR, $\nu_{\text{maks.}}$ cm^{-1}): 2971, 2869 (Alifatik C-H), 1719 (C=O), 1599 (C=N)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 1,20 (ü, 6H), 2,00 (ü, 8H), 3,40 (d, 4H), 3,60 (ü, 8H, $J=6,4$ Hz), 6,45 (b, 1H), 6,50 (i, 1H, $J=2,2$ Hz), 6,60 (ii, 1H, $J=8,7$ Hz, $J=2,4$ Hz), 7,35 (i, 1H, $J=8,8$ Hz), 8,60 (b, 1H), 13,50 (b, 1H) (OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 12,5 (CH_3), 25,0 (CH_2), 25,3 (CH_2), 44,9 (CH_2), 46,2 (CH_2), 46,5 (CH_2), 89,1 (CH), 96,9 (CH), 108,8 (C), 109,0 (CH), 112,5 (C), 129,6 (CH), 140,06 (CH), 149,2 (C), 150,8 (C), 156,7 (C), 158,2 (C), 160,8 (C), 161,6 (C)

LCMS (m/z), ($M+H$) $^+$: $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_8\text{O}_3$, hesaplanan: 517,27; bulunan: 517,53.

3-[1-(4,6-Bis-dimetilamin-[1,3,5]triazin-2-il)-5-hidroksi-1H-pirazol-3-il]-7-dietilamin-kromen-2-on bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 266-268 °C (Verim= 0,181 g, %39)

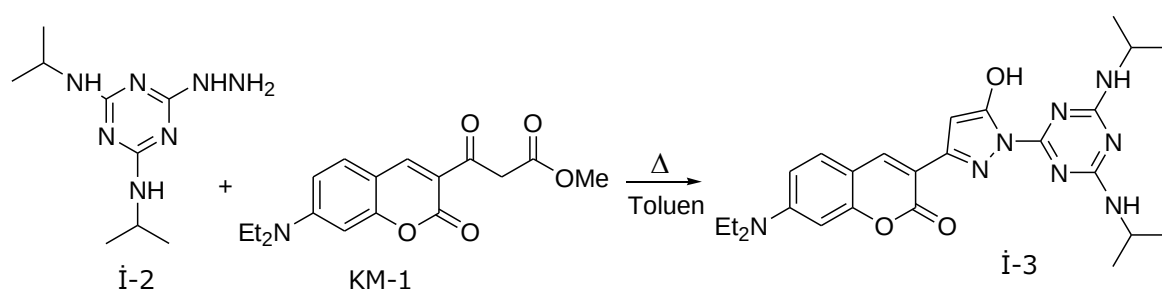
IR (ATR, $\nu_{\text{maks. cm}^{-1}}$): 3315 (OH), 2966 (Alifatik C-H), 1713 (C=O), 1617 (C=C) 1592 (C=N)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, ppm): δ 1,14 (ü, 6 H), 3,20 (b, 12 H), 3,46 (d, 4H), 6,15 (b, 1H), 6,60 (i, 1H, $J=2,2$ Hz), 6,75 (ii, 1H, $J=8,9$ Hz, $J=2,4$ Hz), 7,65 (i, 1H, $J=8,9$ Hz), 8,45 (b, 1H), 13,40 (b, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 12,48 (CH_3), 36,55 (CH_3), 36,64 (CH_3), 44,85 (CH_2), 89,12 (CH), 96,95 (CH), 108,73 (C), 109,09 (CH), 112,43 (C), 129,62 (CH), 140,02 (CH), 149,28 (C), 150,89 (C), 156,67 (C), 157,99 (C), 160,74 (C), 161,98 (C), 163,50 (C)

HRMS (m/z), ($M+H$) $^+$: $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_8\text{O}_3$, hesaplanan: 465,2363; bulunan: 465,2342.

3-[1-(4,6-Bis-izopropilamin-[1,3,5]triazin-2-il)-5-hidroksi-1H-pirazol-3-il]-7-dietilamin-kromen-2-on bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 277-278 °C (Verim= 0,152 g, %31)

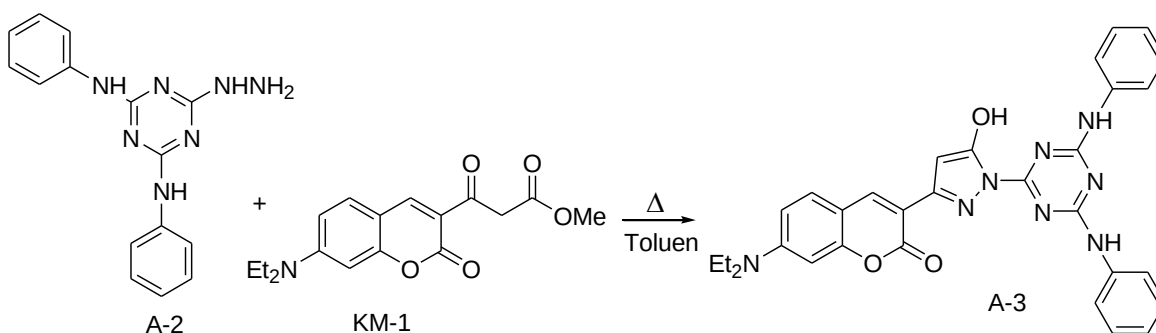
IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 3425 (OH), 2966, 2907, 2850, 2690 (Alifatik C-H), 1713 (C=O), 1617 (C=C) 1590 (C=N)

1H -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 1,10 (ü, 12H), 1,20 (ü, 6H), 3,45 (d, 4H), 4,10 (ç, 2H), 6,10 (b, 1H), 6,60 (i, 1H, $J=2,1$ Hz), 6,75 (ii, 1H, $J=8,9$ Hz, $J=2,2$ Hz), 7,55 (i, 1H, $J=8,9$ Hz), 8,05 (i, 1H, $J=7,5$ Hz), 8,30 (b, 1H), 13,10 (b, 1H) (OH)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 12,8 (CH₃), 22,6 (CH₃), 22,8 (CH₃), 42,1 (C), 42,5 (C), 42,7 (C), 44,6 (CH₂), 44,9 (CH₂), 48,5 (CH₂), 88,2 (CH), 95,7 (CH), 96,3 (CH), 96,67 (CH), 108,2 (C), 109,9 (CH), 110,9 (CH), 111,8 (CH), 111,9 (CH), 130,5 (C), 130,6 (C), 133,2 (C), 139,9 (C), 140,1 (C), 147,9 (C), 148,2 (C), 148,7 (C), 151,3 (C), 156,7 (C), 157,6 (C), 157,7 (C), 160,1 (C), 162,0 (C), 162,2 (C), 163,1 (C), 163,5 (C), 163,8 (C)

HRMS (m/z) , ($M+H$)⁺: C₂₅H₃₃N₈O₃, hesaplanan: 493,2676; bulunan: 493,2668.

3-[1-(4,6-Bis- ϕ enilamin-[1,3,5]triazin-2-il)-5-hidroksi-1H-pirazol-3-il]-7-dietilamin-kromen-2-on bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 203-204 °C (Verim= 0,168 g, %30)

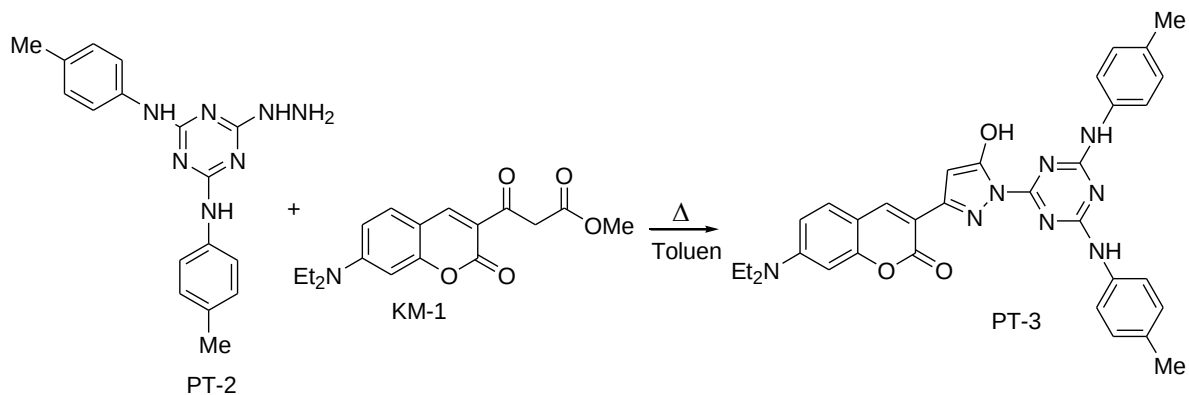
IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 3348 (OH), 2971 (Alifatik C-H), 1716 (C=O), 1596 (C=N)

1H -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 1,15 (ü, 6H), 3,50 (d, 4H), 6,15 (b, 1H), 6,60 (i, 1H, $J=2,0$ Hz), 6,75 (ii, 1H, $J=8,9$ Hz, $J=2,2$ Hz), 7,10 (ü, 6H, $J=7,4$ Hz), 7,35 (ü, 4H, $J=7,2$ Hz), 7,60 (i, 1H, $J=8,9$ Hz), 7,70 (b, 2H) (NH), 8,40 (b, 1H), 10,40 (b, 1H) (NH), 12,30 (b, 1H) (OH)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 12,8 (CH₃), 44,7 (CH₂), 88,9 (CH), 96,7 (CH), 108,2 (C), 110,0 (CH), 111,7 (C), 121,8 (CH), 124,1 (CH), 129,1 (CH), 130,7 (CH), 138,8 (C), 140,3 (CH), 148,7 (C), 151,5 (C), 156,8 (C), 157,2 (C), 160,1 (C), 162,4 (C), 163,5 (C)

HRMS (m/z) , ($M+H$)⁺: C₃₁H₂₉N₈O₃, hesaplanan: 561,2363; bulunan: 561,2359.

3-[1-(4,6-Bis-p-tolilamin-[1,3,5]triazin-2-il)-5-hidroksi-1H-pirazol-3-il]-7-dietilamin-kromen-2-on bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 193-194 °C (Verim= 0,141 g, %24)

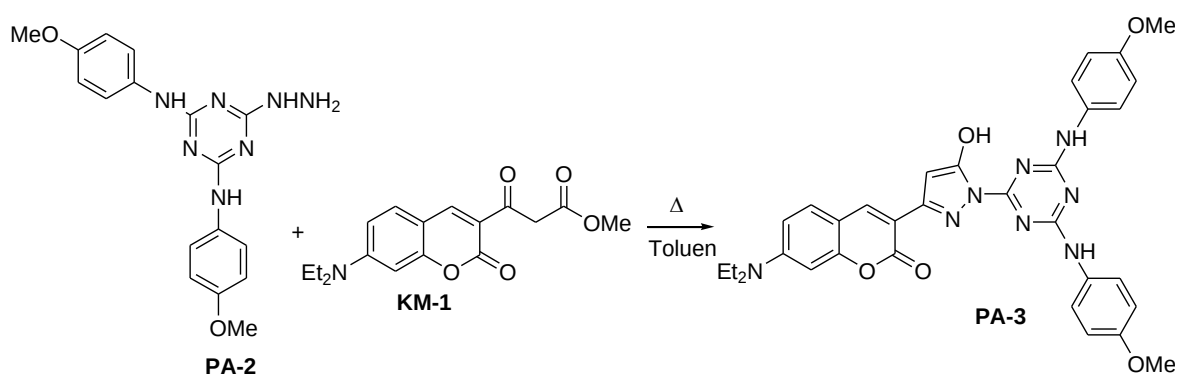
IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 2951, 2864 (Alifatik C-H), 1716 (C=O), 1552 (C=N)

1H -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 1,15 (ü, 6H), 2,30 (b, 6H), 3,45 (d, 4H), 6,15 (b, 1H), 6,60 (i, 1H, $J=2,0$ Hz), 6,75 (ii, 1H, $J=6,9$ Hz), 7,15 (i, 4H, $J=7,2$ Hz), 7,60 (ç, 5H), 8,40 (b, 1H), 10,30 (b, 1H) (NH), 12,80 (b, 1H) (OH)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 12,8 (CH_3), 44,6 (CH_2), 88,8 (CH), 96,7 (CH), 108,2 (C), 109,9 (CH), 111,7 (C), 121,5 (CH), 129,5 (CH), 133,1 (CH), 136,3 (CH), 140,2 (CH), 148,6 (C), 151,4 (C), 156,8 (C), 157,2 (C), 160,1 (C), 162,2 (C), 163,2 (C)

LCMS (m/z), ($M+H$) $^+$: $C_{33}H_{33}N_8O_3$, hesaplanan: 589,27; bulunan: 589,48.

3-{1-[4,6-Bis-(4-metoksifenilamin)-[1,3,5]triazin-2-il]-5-hidroksi-1H-pirazol-3-il}-7-dietilamin-kromen-2-on bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 268-270 °C (Verim= 0,15 g, %24)

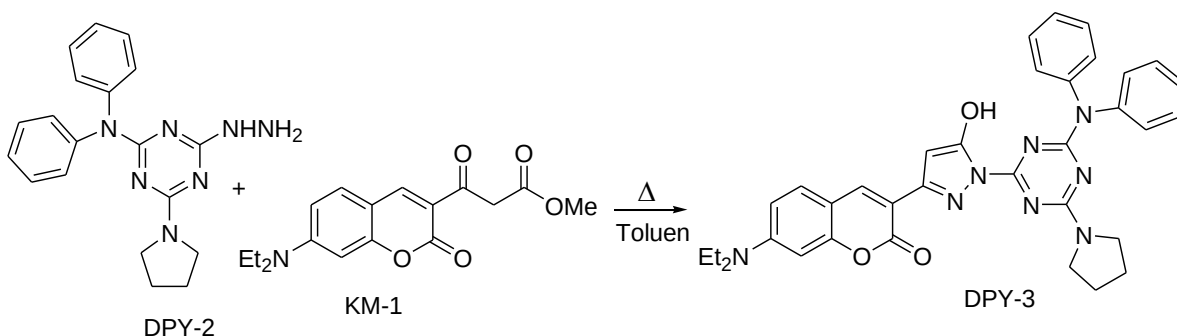
IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 3427 (OH), 3309 (NH), 2964, 2853 (Alifatik C-H), 1714 (C=O), 1617 (C=C), 1588 (C=N)

1H -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 1,25 (ü, 6H), 3,46 (d, 4H), 3,80 (b, 6H), 6,15 (b, 1H), 6,60 (i, 1H, $J=2,0$ Hz), 6,75 (ii, 1H, $J=9,0$ Hz, $J=2,0$ Hz), 6,95 (i, 4H, $J=8,6$ Hz), 7,60 (ç, 5H), 8,35 (b, 1H), 10,20 (b, 1H) (NH), 12,60 (b, 1H)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 12,5 (CH₃), 44,6 (CH₂), 55,7 (CH₃), 96,7 (CH), 108,2 (C), 109,9 (CH), 114,2 (C), 123,3 (C), 130,6 (CH), 131,8 (CH), 140,2 (CH), 148,5 (C), 151,42 (C), 156,8 (C), 157,2 (C), 160,1 (C), 162,2 (C), 163,1 (C).

LCMS (m/z), ($M+H$)⁺: C₃₃H₃₃N₈O₅, hesaplanan: 621,26; bulunan: 621,53.

7-Dietilamin-3-[1-(4-difenilamin-6-pirolidin-1-il-[1,3,5]triazin-2-il)-5-hidroksi-1H-pirazol-3-il]-kromen-2-on bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Erime noktası: 320-322 °C (Verim= 0,086 g, %14)

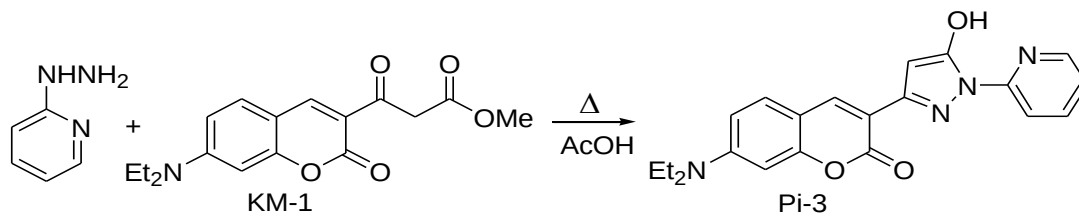
IR (ATR, $\nu_{maks.}$ cm^{-1}): 2974, 2876 (Alifatik C-H), 1709 (C=O), 1618 (C=C), 1590 (C=N)

1H -NMR (CDCl₃, ppm): δ 1,20 (ü, 6H), 1,90 (ç, 4H), 3,40 (ç, 4H), 3,80 (d, 4H), 6,30 (b, 1H), 6,50 (i, 1H, $J=2,2$ Hz), 6,60 (ii, 1H, $J=8,8$ Hz, $J=2,4$ Hz), 7,50-7,20 (ç, 11H), 8,50 (b, 1H), 11,80 (b, 1H) (OH)

^{13}C -NMR (CDCl₃, ppm): δ 12,5 (CH₃) 44,8 (CH₂), 45,2 (CH₂), 46,6 (CH₂), 46,6 (CH₂), 89,5 (CH), 96,6 (CH), 97,0 (CH), 108,7 (C), 109,0 (CH), 110,1 (CH), 112,4 (CH), 126,8 (CH), 127,8 (CH), 129,1 (CH), 129,6 (CH), 132,2 (CH), 140,2 (CH), 142,6 (CH), 149,69 (C), 150,9 (C), 156,7 (C), 157,7 (C), 160,7 (C), 161,8 (C), 162,8 (C)

LCMS (m/z), ($M+H$)⁺: C₃₅H₃₅N₈O₃, hesaplanan: 615,28; bulunan: 615,48.

7-Dietilamin-3-(5-hidroksi-1-piridin-2-il-1H-pirazol-3-il)-kromen-2-on bileşiğinin sentez şeması ve yapısal karakterizasyon sonuçları



Reaksiyon balonu içerisine 0,001 mol (0,109 g) 2-hidrazinopiridin ile 1 mol KM-1 kodlu bileşik eklenir. Çözücü olarak 20 mL asetik asit ilave edilerek geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edilerek 4 saat sonra sonlandırılır. Elde edilen karışım süzülür ve kurumaya bırakılır. Sarı renkli katı madde MeOH kullanılarak sıcak yıkama yöntemi ile saflaştırılır.

Pi-3 kodlu bileşiğin mikrodalga yöntemi ile sentezi

Mikrodalga deney tüpü içerisine 1 mol (0,109 g) 2-hidrazinopiridin ve 1 mol KM-1 kodlu bileşik eklenir. 1 mL asetik asit çözücü olarak ortama ilave edilir. 270 W 130 °C da 4 dakika süre sonunda reaksiyon sonlandırılır ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Daha sonra 10 mL su ilave edilerek oluşan karışım süzülür. Elde edilen sarı renkli katı madde birkaç kez su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır. MeOH ile sıcak yıkama yapılarak saflaştırılır.

Erime noktası: 193-195 °C (Verim= 0,300 g, %80)

IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 2848 (Alifatik C-H), 1720 (C=O), 1590 (C=N)

¹H-NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 1,15 (ü, 6H), 3,50 (d, 4H), 6,20 (b, 1H), 6,60 (b, 1H), 6,75 (i, 1H, $J=8,0$ Hz), 7,40 (ç, 1H), 7,60 (i, 1H, $J=8,9$ Hz), 7,90 (i, 1H, $J=8,2$ Hz), 8,10 (ü, 1H), 8,50 (b, 2H), 12,40 (b, 1H)

¹³C-NMR (DMSO- d_6 , ppm): δ 12,8 (CH₃), 44,6 (CH₂), 44,9 (CH₂), 96,6 (CH), 108,3 (C), 110,0 (CH), 121,6 (CH), 130,7 (C), 133,2 (CH), 140,7 (CH), 147,1 (C), 147,3 (CH), 156,7 (C), 160,0 (C)

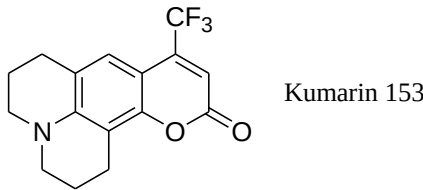
HRMS (m/z), ($M+H$)⁺: C₂₁H₂₁N₄O₃, hesaplanan: 377,1614; bulunan: 377,1631.

4. FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLER

4.1. Bileşiklerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin incelenebilmesi için UV-GB absorpsiyon ve emisyon spektrumları, bileşiklerin çözündükleri çözücüler temel alınarak elde edilmiştir. Termogravimetrik analiz ölçümleri ile bileşiklerin ısısal kararlılıkları saptanmıştır. Bütün bileşiklerin floresans özelliğe sahip olması nedeniyle kuantum verimleri hesaplanmıştır.

UV-GB absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının eldesi için bileşiklerin 1×10^{-3} M'lik stok çözeltileri hazırlanarak bu stok çözelti üzerinden kuvarz hücre içerisinde seyreltme yapılarak çalışılmıştır. Bileşiklerin çözündükleri her bir çözücü için UV-GB absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının maksimum dalga boyları elde edilerek stoke kayma değerleri hesaplanmıştır. Bileşiklerin kuantum verimi hesaplamasında DMSO'da hazırlanan çözeltileri kullanılmıştır. Kuantum veriminde referans bileşik olarak Kumarin 153 ile çalışılarak EtOH içerisinde hazırlanan çözeltisi kullanılmıştır [49,50].



Kuantum verimi hesaplanmasında Eş. 4.1 kullanılmıştır;

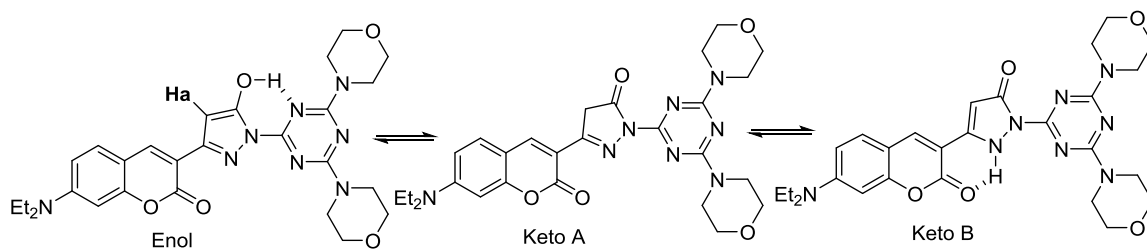
$$\Phi_s = [(A_r I_s n_s^2) / (A_s I_r n_r^2)] \Phi_r \quad (4.1)$$

Eşiklikte yer alan s değeri kuantum verimi hesaplanan örnek bileşiği, r değeri ise referans bileşiği temsil etmektedir. A değeri uyarılma dalga boyunda elde edilen absorbans değerini, I değeri emisyon bandının altında kalan alanı, n değeri çözücüye bağlı olarak değişen kırılma indeksini temsil etmektedir.

Emisyon spektrumları ve kuantum verimleri eldesinde slit ayarları uyarılma ve emisyon için 5,0 nm, PMT voltajı ise 700 V olarak ayarlanmıştır. Referans olarak kullanılan Kumarin 153'ün absorbans değeri A_r : 0,1 ve kuantum verimi Φ_r : 0,38'dir. Çözücülerin

kırılma indeksleri DMSO için n_{DMSO} : 1,479, EtOH için n_{EtOH} : 1,36168'dir. Bileşiklerin kuantum verimleri eldesinde absorbands değerleri yaklaşık olarak 0,1 ($A_s \sim 0,1$) olacak şekilde çözeltileri hazırlanmıştır.

4.1.1. M-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi



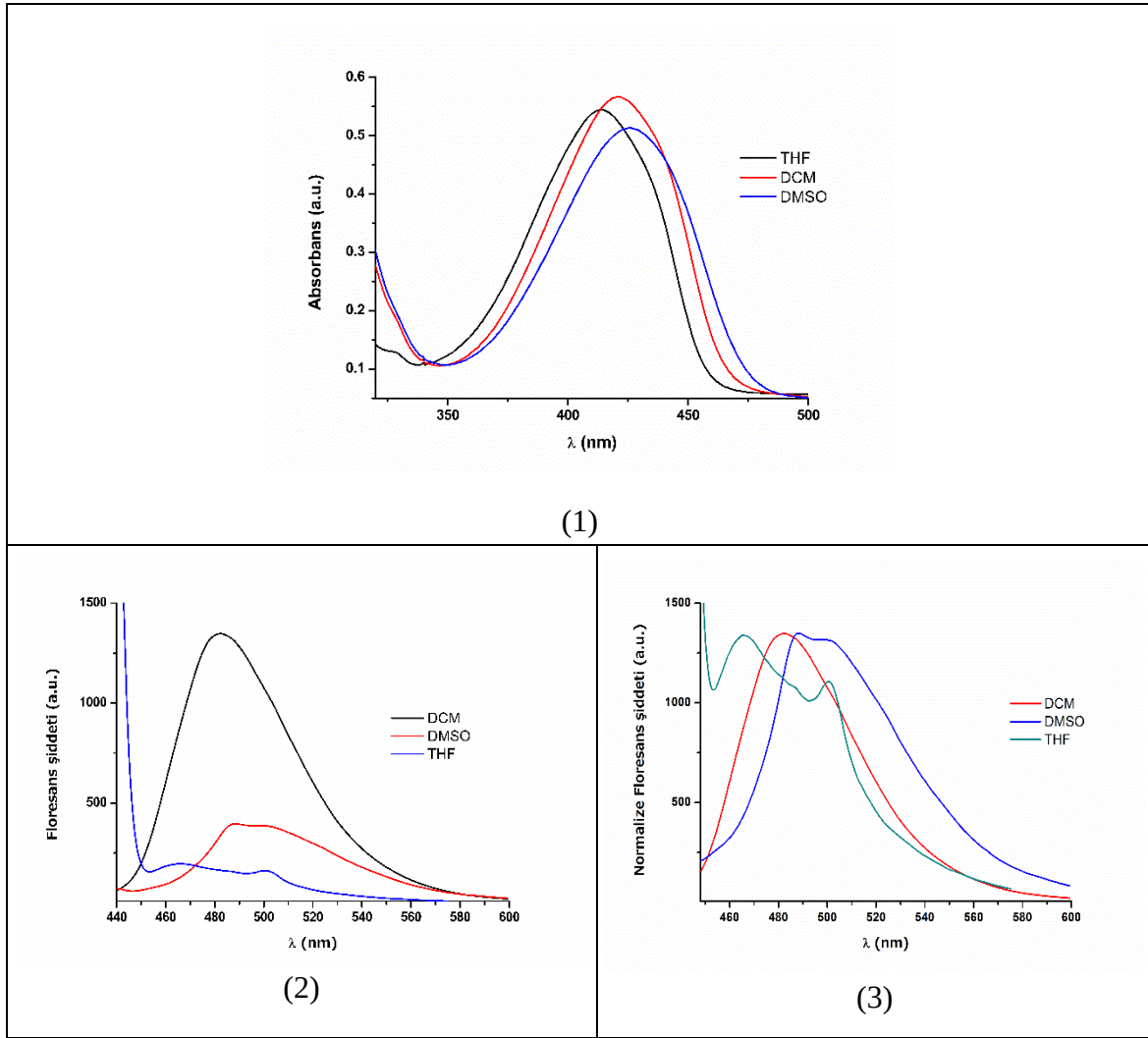
Yapılan literatür araştırmalarına göre bileşiklerimizde pirazolon halkasına bağlı olarak 3 farklı tautomerik formda bulunabileceğini belirtmiştik. M-3 kodlu bileşiğinde hangi tautomerik formda bulunduğunu ilk olarak $^1\text{H-NMR}$ spektrum sonuçlarına göre belirledik.

M-3 kodlu bileşiğin DMSO'da çözünürlüğünün düşük olması ve tautomerik değişimlerin net gözlenememesi nedeniyle $^1\text{H-NMR}$ çalışmaları CDCl_3 da gerçekleştirilmiştir. Elde edilen spektrum verilerine göre 12,8 ppm de gözlenen tekli pikin literatür çalışmaları ile de desteklenerek pirazolonun enol formuna ait olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ 'da 6,48 ppm de gözlenen tekli pikin pirazol halkasındaki protona (Ha) ait olduğu yine literatür çalışmaları ile desteklenmektedir.

Çizelge 4.1. M-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler

Çözücü No.	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Stoke kayması (nm)	Stoke kayması (cm^{-1})
1	Dimetilsülfoksit (DMSO)	427	488 ¹ ,499	61	2930
2	Tetrahidrofur (THF)	415	466,501	51	2640
3	Diklorometan (DCM)	422	483	61	2993

¹Bütün bileşiklere ait stoke kayması hesaplamalarında; birden fazla bandın görüldüğü durumlarda italik olarak belirtilen nm değerleri temel alınarak hesaplama yapılmıştır.

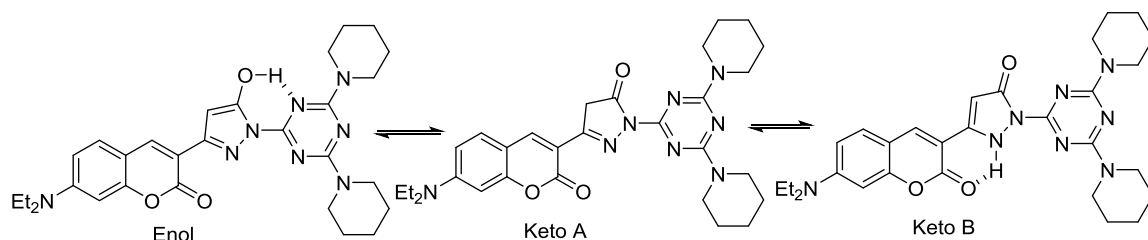


Şekil 4.1. M-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu

M-3 bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde bileşiğin bütün çözücüler içinde tek band verdiği görülmektedir. Bu nedenle absorpsiyon spektrumunda tek bir tautomerik forma ait absorbans ve dalga boyu maksimum değerleri elde edilebilmiştir. Dalga boyu maksimumlarının, çözücü polaritesinin artmasıyla doğrusal olarak kırmızıya kaymaya uğradığı gözlenmiştir. Gözlenen kırmızıya kayma bileşik üzerinde gerçekleşen $n-\pi^*$ geçişlerinden dolayı olabilir. Emisyon spektrumu incelendiğinde elde edilen bandlara ait dalga boyu maksimum değerleri çözücü polaritesi ile doğru orantılı olarak kırmızıya kayma göstermiştir. DCM içerisinde tek band gözlenirken THF ve DMSO'da omuzlanmalar mevcuttur. Bu omuzlanmaların bileşiğin diğer tautomerik formlarına ait olduğu düşünülebilir.

Anyon algılayıcı olarak çalışılmaya uygun ortam olarak DMSO'nun belirlenmesi ve çözücü etkilerini bertaraf etmek amacı ile hem absorpsiyon/emisyon spektrumları eldesinde hem de ^1H -NMR çalışmalarında aynı çözücü kullanılması gerekliliğinden dolayı bu bileşik anyon hassasiyetine bakılması için çalışılmamıştır. CHCl_3 'ün özellikle emisyon spektrumu için oldukça derişik bir ortam oluşturmaması ve gözlenebilecek hassasiyeti (*ortama anyon eklenerek gerçekleştirilen titrasyon denemelerinde gerçekleşen spektrum bandının absorpsiyon maksimum dalgaboyunun kayması/emisyon şiddetinin azalması/artması*) azaltması da diğeri bir etkendir.

4.1.2. P-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi



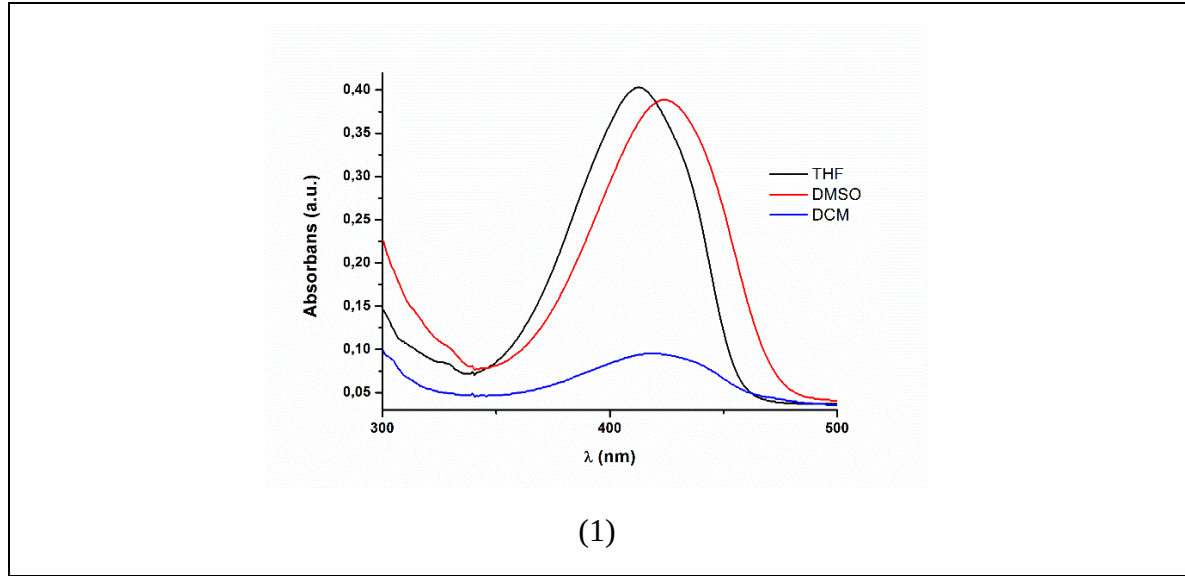
Tez kapsamında yer alan ve sentezi gerçekleştirilen bileşiklerden bir diğeri *P-3*'dür. *P-3* bileşiğinin *M-3* bileşiğinden çok daha iyi çözünürlüğe sahip olmasına karşılık anyon çalışmalarında çözücü olarak kullanılması düşünülen DMSO'da çözünürlüğü düşüktür. Bu durum hem fotofiziksel özelliklerin belirlenmesi için gerekli olan absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının eldesinde hem de ^1H -NMR çalışmaları için problem teşkil etmektedir. Bu nedenle *P-3* için gerekli olan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarında çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır.

P-3 bileşiği için önerilen tautomerik formlardan enol formunun baskın olduğu ve 13,4 ppm değerinde gözlenen pikin -OH'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde pirazolon türevleri üzerine yapılan araştırmalar incelendiğinde, bu yapılara ait enolik -OH pikinin -NH pikine göre çok daha yüksek alanlarda gözleendiği tespit edilmiştir [40]. Elde edilen sonuçlarımız literatür ile uyum içerisindedir. -OH pikine ait olan ppm değeri $\text{DMSO}-d_6$ 'da daha düşük alanda görülmüştür. Bu durum kullanılan çözücüye bağlı olarak değişen tautomerik formların baskınlığından ileri gelmektedir. Tautomerik formların çözücünün polaritesinden oldukça çok etkilendiği bilinmektedir.

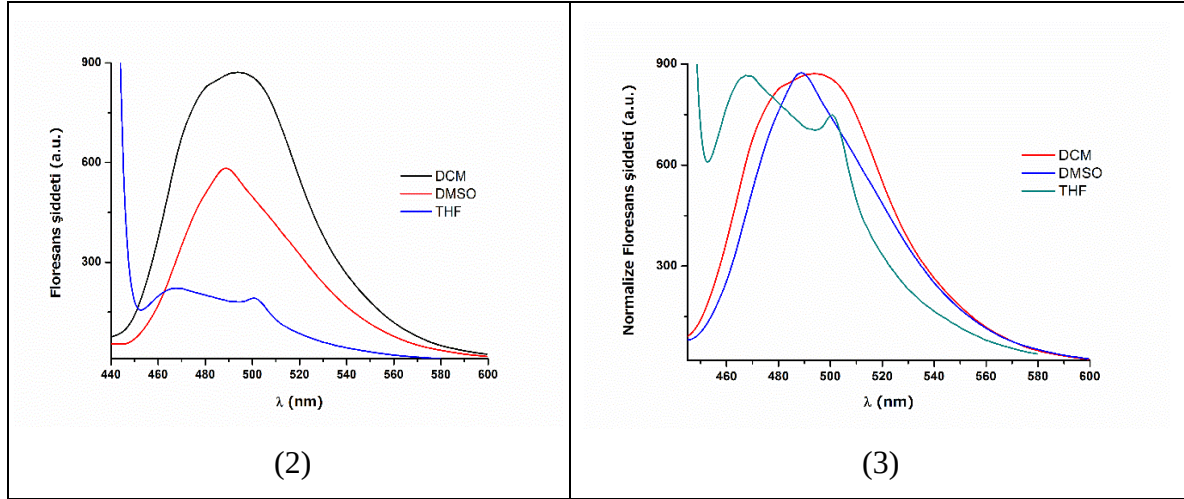
Çizelge 4.2. P-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler

Çözücü No.	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Stoke kayması (nm)	Stoke kayması (cm^{-1})
1	Dimetilsülfoksit (DMSO)	425	489	64	3080
2	Tetrahidrofuran (THF)	414	468,501	54	2790
3	Diklorometan (DCM)	423	494	71	3400

P-3 bileşiği, M-3 bileşiğinde anlatılan benzer sebeplerden ötürü anyon algılayıcısı olarak çalışılmamıştır. Ancak Bilkent'te düzenlenen 2.Ulusal Organik Kimya Kongresinde, P-3 bileşiğine ait CHCl_3 da elde edilen absorpsiyon/emisyon/ ^1H -NMR spektrumları ile potansiyel anyon algılayıcısı çalışmaları göreceli olarak sunulmuştur.



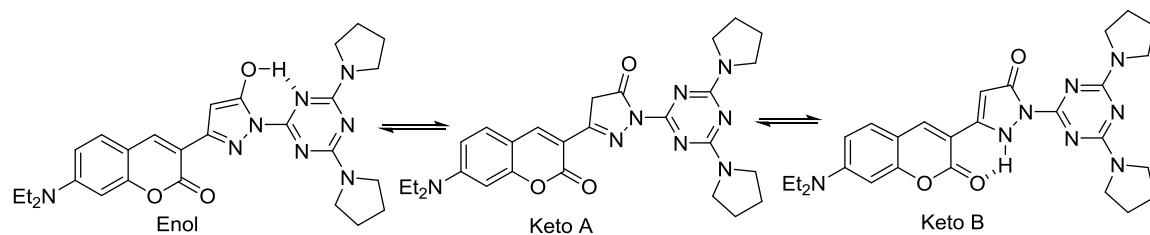
Şekil 4.2. P-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu



Şekil 4.2. (devam) P-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu

P-3 bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde bileşiğin bütün çözücüler içinde tek banda sahip olduğu görülmektedir. M-3 ile benzer şekilde absorpsiyon spektrumunda tek bir tautomerik forma ait absorpsiyon ve dalga boyu maksimum değerleri elde edilmiştir. Dalga boyu maksimumlarının, çözücü polaritesinin artmasıyla orantılı olarak kırmızıya kaymaya uğradığı gözlenmiştir. Gözlenen kırmızıya kayma bileşik üzerinde gerçekleşen $n-\pi^*$ geçişlerinden dolayı olabilir. Emisyon spektrumu incelendiğinde elde edilen bandlara ait dalga boyu maksimum değerleri çözücü polaritesi ile aynı doğrultuda kırmızıya kayma göstermediği gözlenmiştir. DCM ve DMSO içerisinde tek band gözlenirken THF de omuzlanmalar mevcuttur. Bu omuzlanmaların bileşiğin diğer tautomerik formlarına ait olduğu düşünülmektedir. DMSO'da tek formun gözlenmesi dalga boyu maksimum değerinin M-3 bileşiğine göre daha düşük değerde gözlenmesine neden olmuştur. M-3 bileşiğinde DMSO içerisinde 2 farklı tautomerik form gözlenmiş ve bu formlardan birisine ait olan ilk omuz (488 nm) ile P-3 bileşiğinin DMSO'da verdiği band'a (489 nm) ait dalga boyu maksimum değerleri birbirlerine oldukça yakın olduğu ve aynı tautomerik formlara ait olduğu düşünülmektedir.

4.1.3. PYR-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi



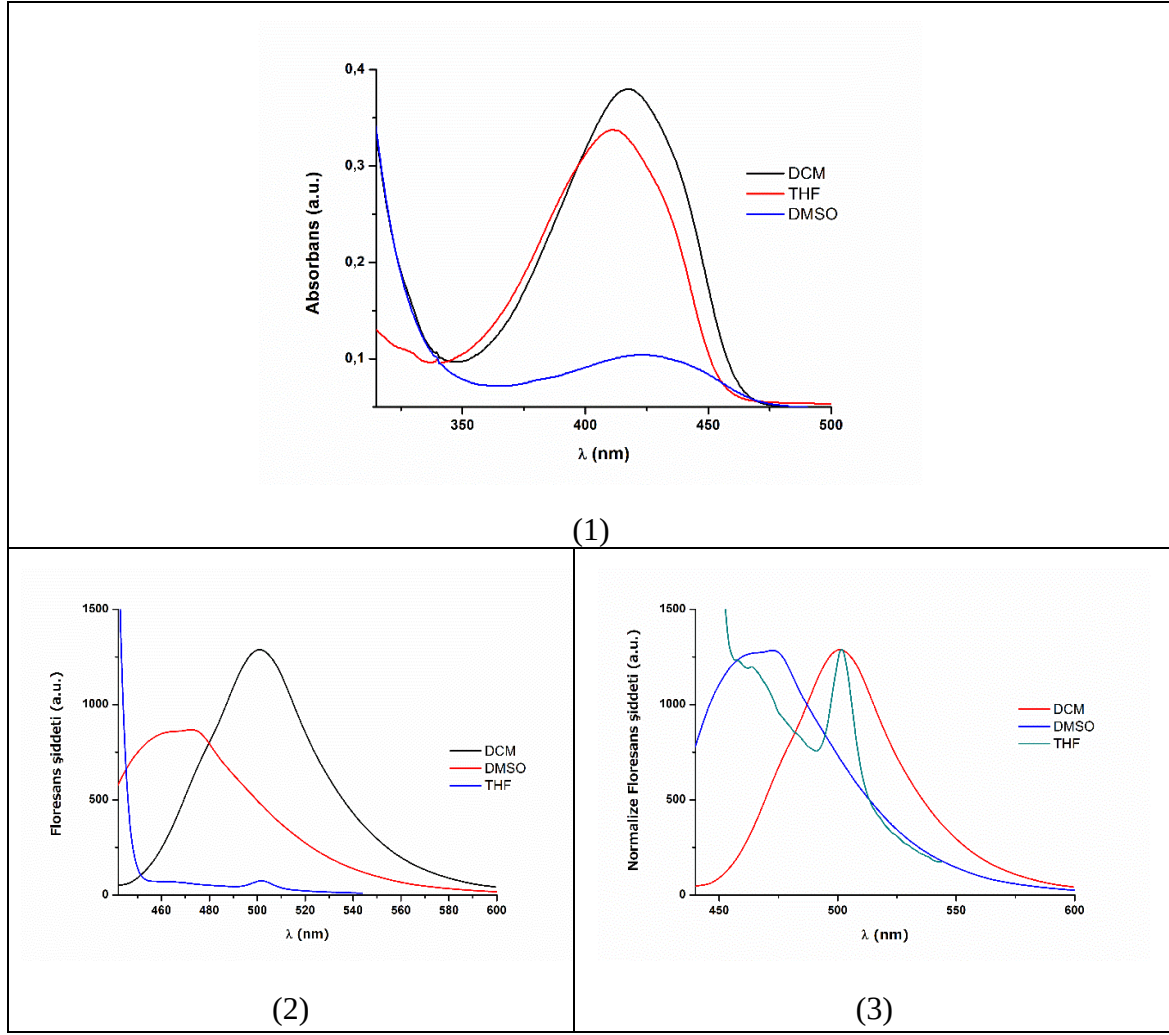
PYR-3 bileşiği *M-3* ve *P-3* bileşiği ile benzer özelliklere sahiptir. Çözünürlük problemleri nedeniyle yapı aydınlatması için gerekli olan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarının DMSO- d_6 'da elde edilememesinden dolayı çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır. Ancak bu durum daha önce de belirtilen nedenler nedeniyle anyon algılayıcısı olarak kullanılacak ortam açısından uygun değildir. Bu nedenle bileşik potansiyel anyon algılayıcısı olarak çalışmamıştır.

Çözücüye bağlı olarak PYR-3 için 13,5 ppm de gözlenen tekli pikin enol formuna ait olduğu düşünülmektedir. Bu bileşik içinde tek tautomerik formun baskın olduğu görülmektedir.

Halkalı alifatik türevi olan *M-3*, *P-3* ve PYR-3 bileşiklerinin DCM içerisinde çözünürlükleri ve ortam ışığında gözle görülür olarak floresans özelliğe sahip oldukları halde, DMSO gibi polaritesi daha yüksek çözücüler de çözünürlüklerinin oldukça düşük ve UV lambası altında floresansa sahip oldukları gözlenmiştir.

Çizelge 4.3. PYR-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler

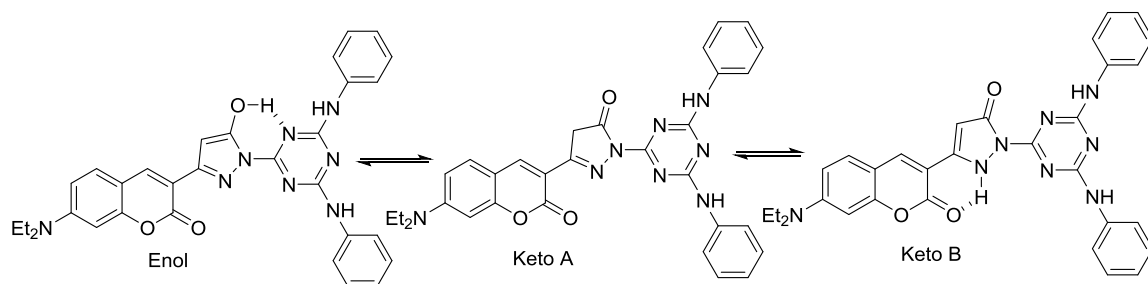
Çözücü No.	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Stoke kayması (nm)	Stoke kayması (cm^{-1})
1	Dimetilsülfoksit (DMSO)	426	473	47	2332
2	Tetrahidrofuran (THF)	412	502	90	4352
3	Diklorometan (DCM)	419	502	83	3946



Şekil 4.3. PYR-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu

PYR-3 bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde bileşiğin tüm çözücüler içinde absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir. Absorpsiyon spektrumunda tek bir tautomerik forma ait absorbans ve dalga boyu maksimum değerleri elde edilmiştir. Dalga boyu maksimumları, artan çözücü polaritesi ile doğrusal olarak kırmızıya kaymaya uğramıştır. Bu durumun $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Emisyon spektrumu incelendiğinde elde edilen bandlara ait dalga boyu maksimum değerleri çözücü polaritesi ile aynı doğrultuda kırmızıya kayma göstermediği gözlenmiştir. Bütün çözücüler içerisinde belirgin bir omuz gözlenememiştir. Bu nedenle sonuçların bileşiğin tek tautomerik formuna ait olduğu düşünülmektedir.

4.1.4. A-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi

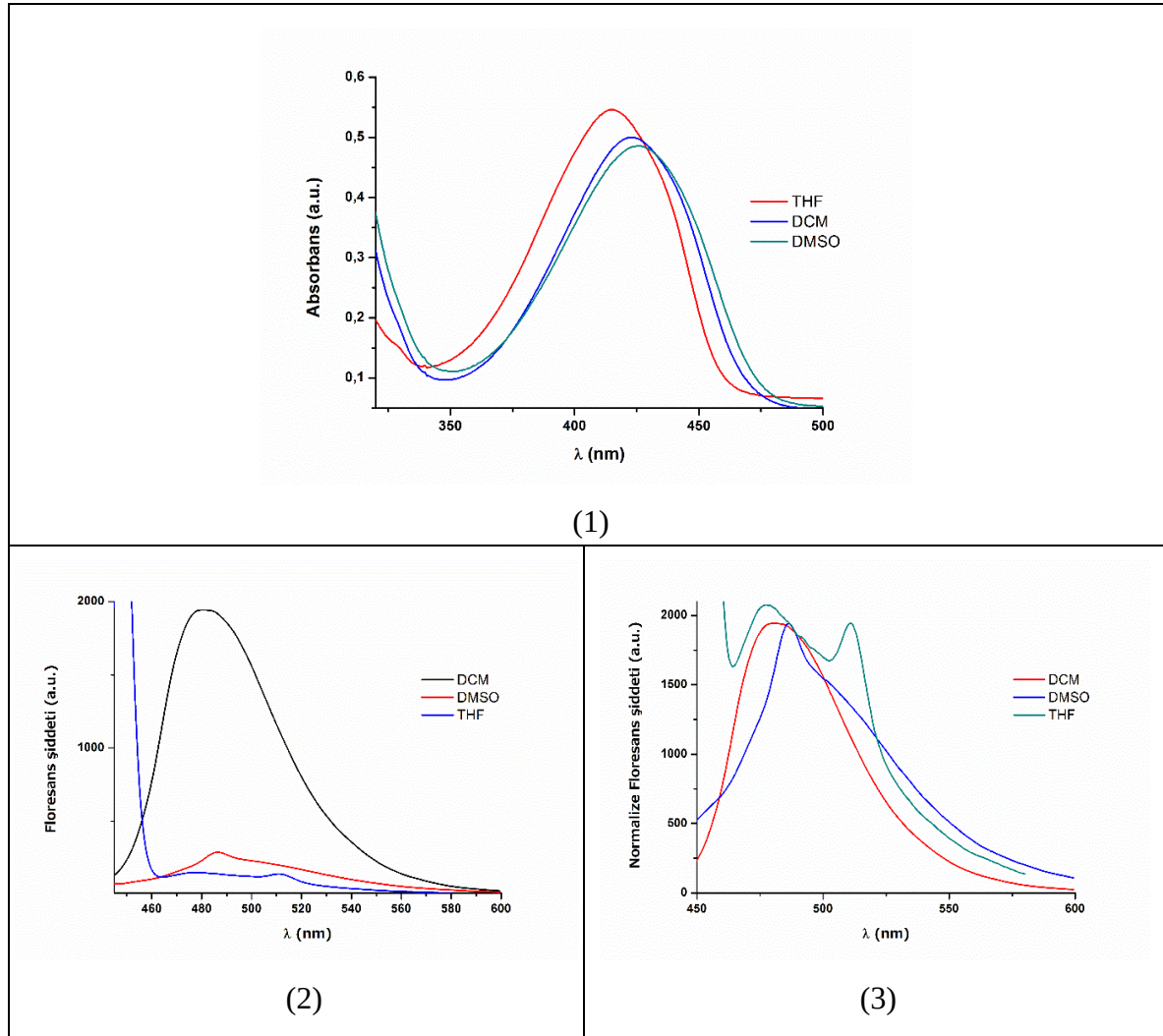


Tez kapsamında ön denemeler de belirtilen yöntemlere göre anilin için gerekli giriş, ara ürün ve son ürünler elde edilebilmiştir. Ayrıca anilin türevinin diğer bileşiklere kıyasla çok daha iyi çözünürlüğe sahip olduğu gözlenmiştir (DMSO- d_6 için).

A-3 için DMSO- d_6 içerisinde gerçekleştirilen ^1H -NMR çalışmalarına göre, yapılarımız da olduğu gözlenen $-\text{OH}$ (12,3 ppm) piki bileşiğin enol formuna ait olduğu düşünülmektedir. 10,4 ppm değerinde gözlenen pikin anilinde bulunan $-\text{NH}$ 'a ait olduğu varsayılmıştır.

Çizelge 4.4. A-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler

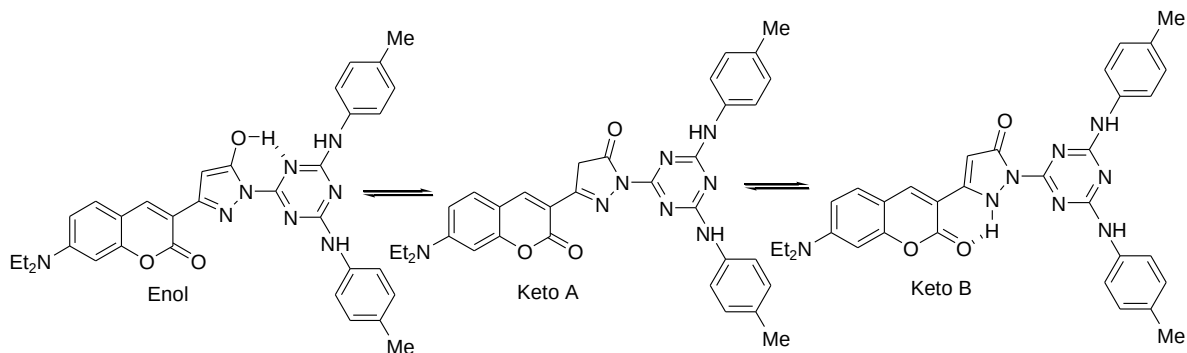
Çözücü No.	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Stoke kayması (nm)	Stoke kayması (cm^{-1})
1	Dimetilsülfoksit (DMSO)	427	487	60	2885
2	Tetrahidrofuran (THF)	416	477,511	61	3074
3	Diklorometan (DCM)	424	482	58	2840



Şekil 4.4. A-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu

A-3 bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde bileşiğin bütün çözücüler içinde tek bir banda sahip olduğu görülmektedir. Absorpsiyon spektrumunda tek bir tautomerik forma ait absorbans ve dalga boyu maksimum değerleri elde edilmiştir. Dalga boyu maksimumları, artan çözücü polaritesi ile doğrusal olarak kırmızıya kaymaya uğramıştır. Bu durumun $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Emisyon spektrumu incelendiğinde elde edilen bandlara ait dalga boyu maksimum değerleri çözücü polaritesi ile aynı doğrultuda kırmızıya kayma göstermektedir. DCM ve DMSO içerisinde tek band gözlenirken, THF içerisinde omuzlanmalar mevcuttur. Bu nedenle THF içerisinde 2 farklı tautomerik forma ait geçiş gözlemlenebilmiştir. Artan çözücü polaritesi ile (THF içerisinde oluşan ilk band değeri temel alınırsa (477 nm)) kırmızıya kayma gözlenmiştir.

4.1.5. PT-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi

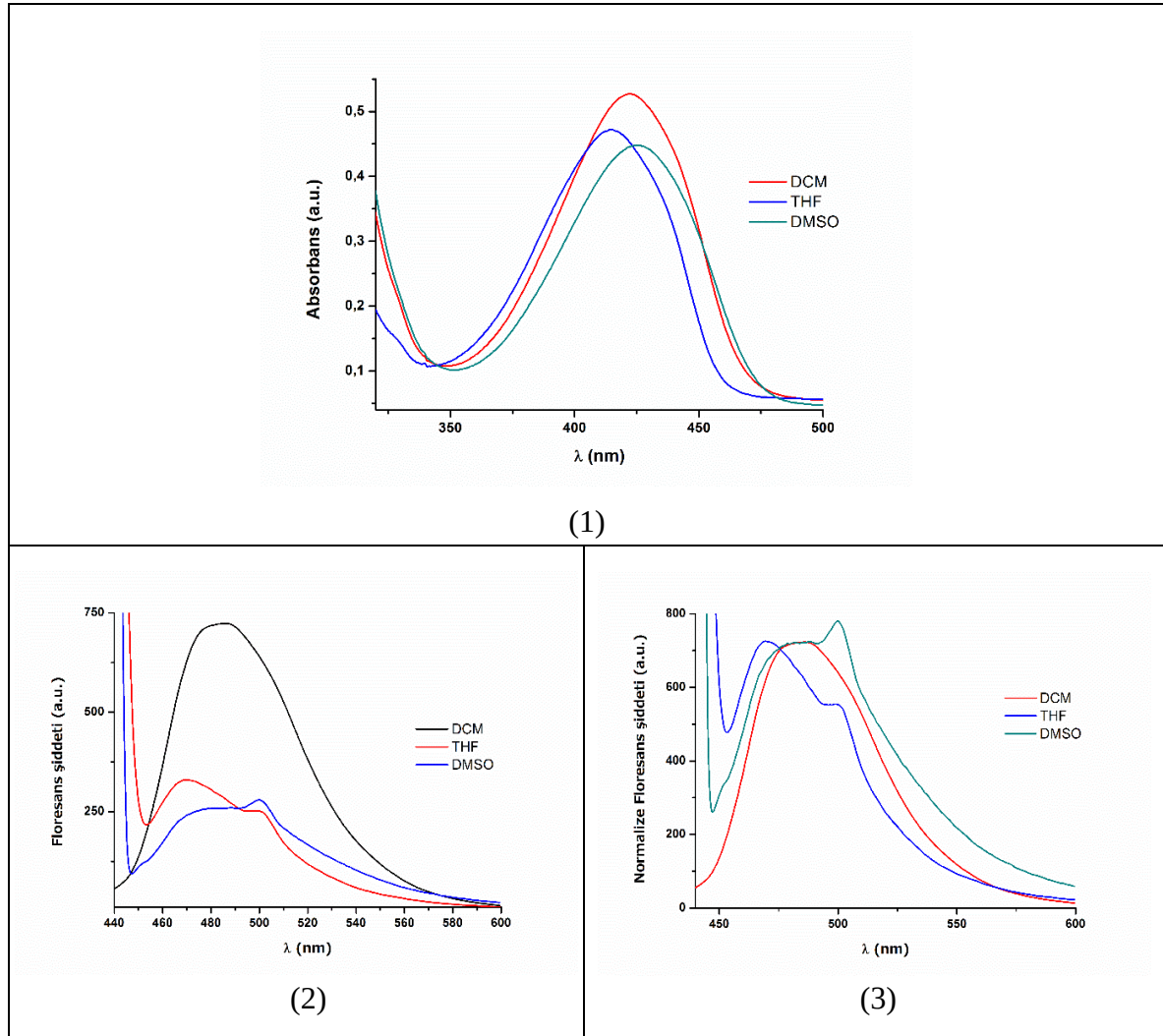


Anilin türevinden başarılı sonuçların elde edilmesiyle p-toluidin türevi de tez çalışmalarına dahil edilmiştir. p-toluidin türevi de anilin türevi ile benzer şekilde ve özellikle DMSO- d_6 'da çok daha iyi çözünürlüğe sahip olduğu gözlenmiştir.

p-toluidin türevi için elde edilen DMSO- d_6 içerisinde gerçekleştirilen ^1H -NMR çalışmalarına göre enol formuna ait $-\text{OH}$ (12,8 ppm) piki gözlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar anilin ile çok benzer olup çözünürlüğünün DMSO'da anilin türevinden daha iyi olması sensör çalışmaları için büyük bir avantajdır.

Çizelge 4.5. PT-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler

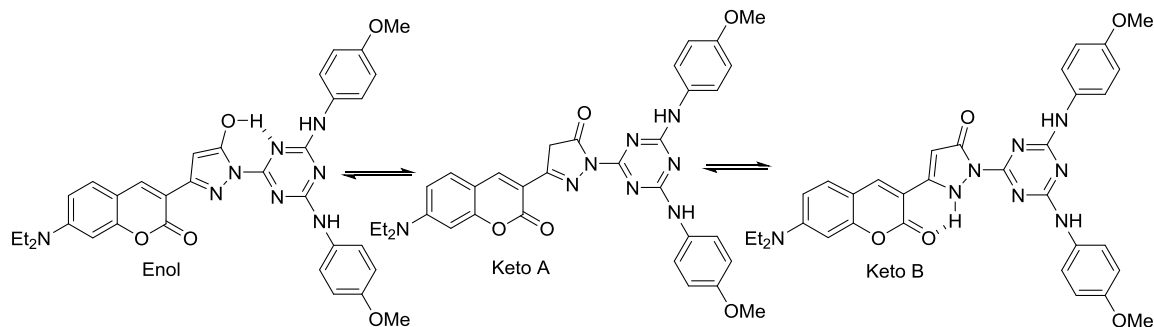
Çözücü No.	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Stoke kayması (nm)	Stoke kayması (cm^{-1})
1	Dimetilsülfoksit (DMSO)	427	488,500	61	2930
2	Tetrahidrofuran (THF)	415	469,499	54	2774
3	Diklorometan (DCM)	423	486	63	3064



Şekil 4.5. PT-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu

PT-3 bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde bileşiğin bütün çözücüler içinde tek bir banda sahip olduğu görülmektedir. Absorpsiyon spektrumunda tek bir tautomerik forma ait absorbans ve dalga boyu maksimum değerleri elde edilmiştir. Dalga boyu maksimumları, artan çözücü polaritesi ile doğrusal olarak kırmızıya kaymaya uğramıştır. Bu durumun $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Emisyon spektrumu incelendiğinde elde edilen bandlara ait dalga boyu maksimum değerleri çözücü polaritesi ile aynı doğrultuda kırmızıya kayma göstermektedir. DCM içerisinde tek band gözlenirken, THF ve DMSO içerisinde omuzlanmalar mevcuttur. Bu nedenle bu çözücüler içerisinde 2 farklı tautomerik forma ait geçiş gözlemlenmiştir. Artan çözücü polaritesi ile (her iki çözücü içinde ilk band değeri temel alınır) kırmızıya kaymanın gözlemlenmiştir.

4.1.6. PA-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi

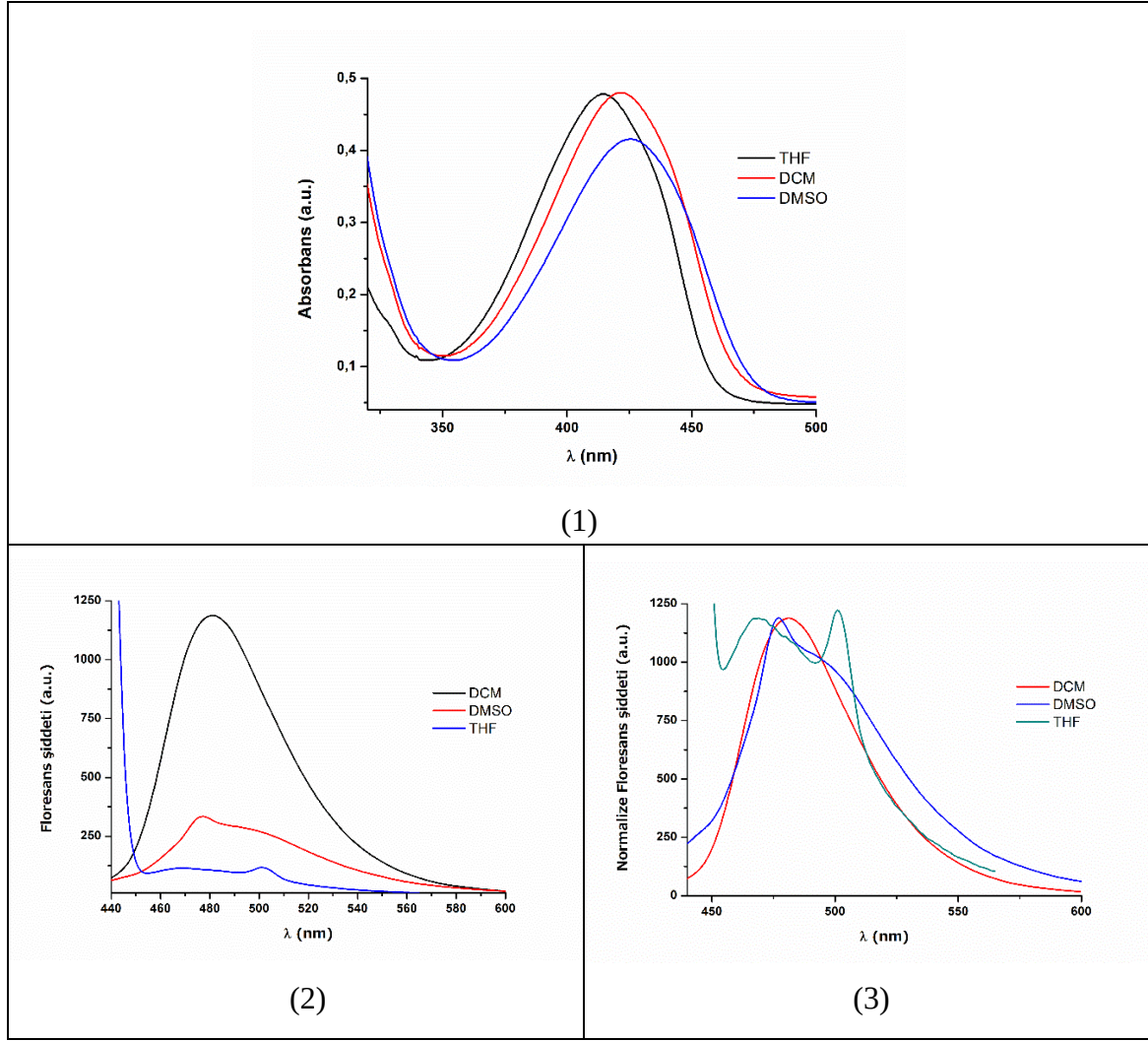


Özellikle çözünürlük temelli problemlerin çözümü nedeniyle çalışılan bir diğer anilin türevi p-anisidin olmuştur. Tez kapsamında belirtilen yöntemlere göre p-anisidin için gerekli giriş, ara ürün ve son ürünler elde edilebilmiştir. Ayrıca p-anisidin türevinin anilin türevine göre özellikle DMSO- d_6 'da çok daha iyi çözünürlüğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durumun anyon algılayıcısı çalışmaları için gerekli olan ^1H -NMR çalışmalarında büyük kolaylık sağlayacağı tespit edilmiştir.

p-anisidin için elde edilen DMSO- d_6 içerisinde gerçekleştirilen ^1H -NMR çalışmalarına göre, $-\text{OH}$ (12,6 ppm) piki gözlenebilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar anilin ile çok benzer olup anilinden daha iyi çözünürlüğe sahip olması sensör çalışmaları için daha büyük bir avantajdır.

Çizelge 4.6. PA-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler

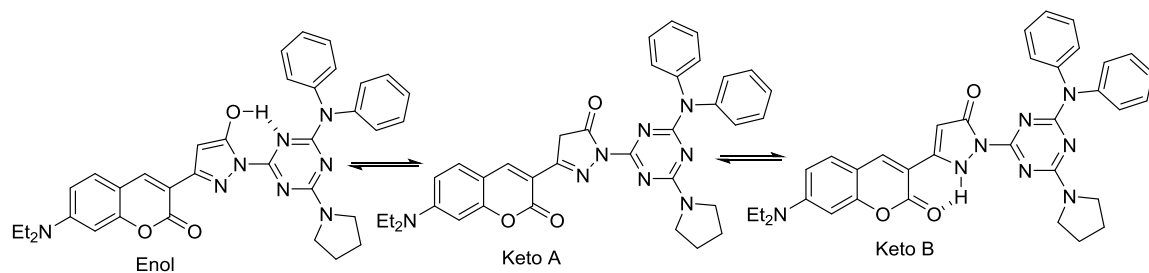
Çözücü No.	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Stoke kayması (nm)	Stoke kayması (cm^{-1})
1	Dimetilsülfoksit (DMSO)	426	469,501	43	2152
2	Tetrahidrofuran (THF)	415	477	62	3132
3	Diklorometan (DCM)	423	482	59	2894



Şekil 4.6. PA-3 bileşiğinin farklı çözücülere ait (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu

PA-3 bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde bileşiğin bütün çözücüler içinde tek bir banda sahip olduğu görülmektedir. Absorpsiyon spektrumunda tek bir tautomerik forma ait absorbans ve dalga boyu maksimum değerleri elde edilmiştir. Dalga boyu maksimumları, artan çözücü polaritesi ile doğrusal olarak kırmızıya kaymaya uğramıştır. Bu durumun $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Emisyon spektrumu incelendiğinde elde edilen bandlara ait dalga boyu maksimum değerleri çözücü polaritesi ile aynı doğrultuda kırmızıya kayma göstermediği gözlenmiştir. DCM içerisinde tek band elde edilirken, DMSO'da dalga boyu maksimumu saptanamayan hafif bir omuzlanma gözlenmiştir. THF içerisinde ise omuzlanmalara bağlı olarak iki farklı dalga boyu maksimumu elde edilmiştir. Bu nedenle THF'de 2 farklı forma ait geçiş gözlenebilmiştir.

4.1.7. DPY-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi



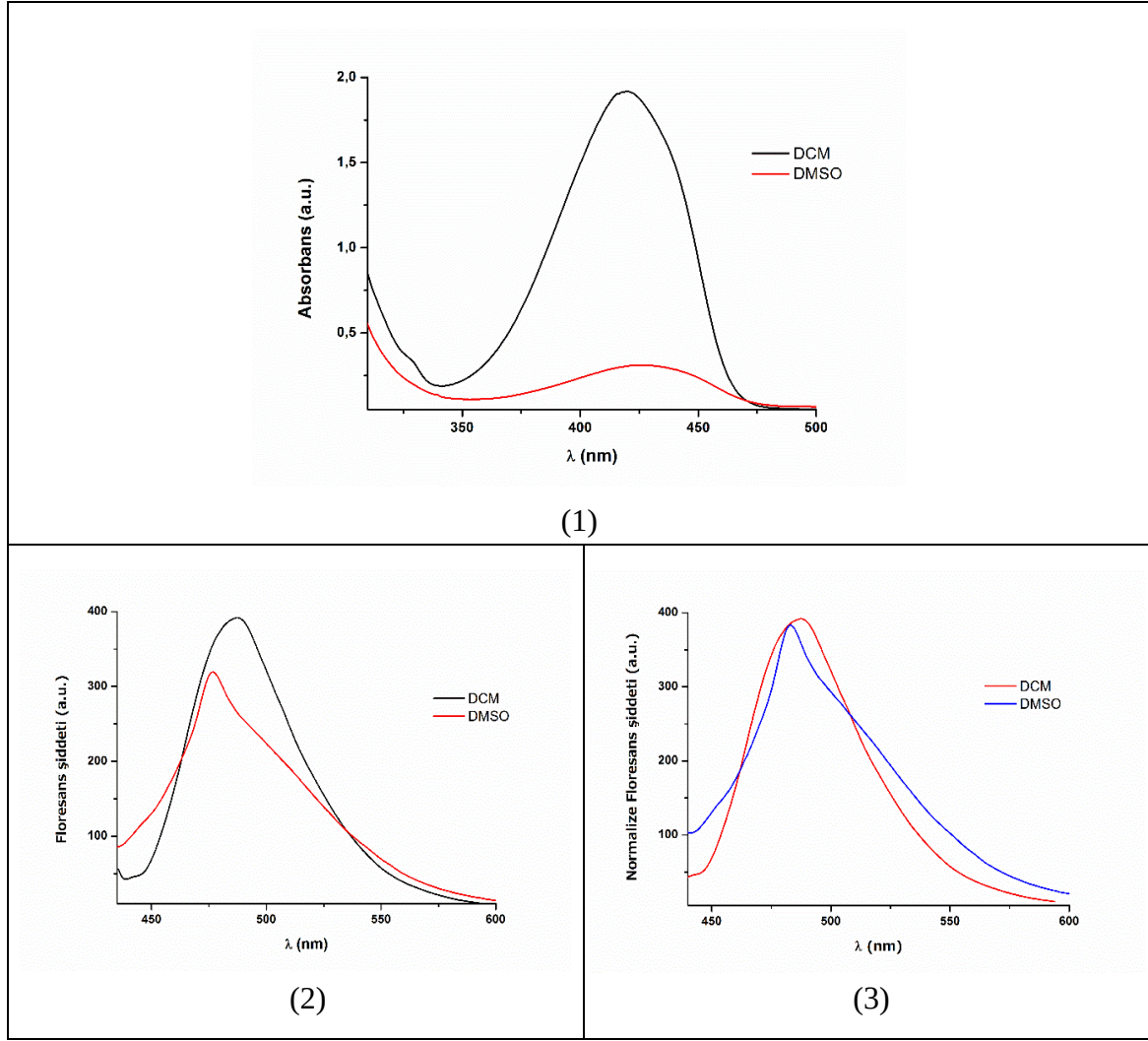
D1 bileşiği üzerinden asimetrik sentez için morfolin, piperidin ve pirolidin bazları uygun görülerek çalışılmıştır. Bu türevlerin içerisinde verimi en yüksek olan difenilamin-pirolidin olmuştur. Morfolin ve piperidin türevleri için yapılan çalışmalar da, sentezlerin tekrarlanabilirliklerinin oldukça düşük olması, düşük çözünürlüğe ve verim oranlarına sahip olmaları nedeniyle pirolidin çalışılmaya uygun aday olarak ön görülmüştür.

Literatür kapsamında yapılan araştırmalar kapsamında triazin temelli amin türevleri incelendiğinde *henüz bu şekilde asimetrik bir yapının çalışılmadığı saptanmıştır*. Yapılan araştırmalar sonucu sadece morfolin türevi saptanabilmiştir [59].

$^1\text{H-NMR}$ çalışmaları $\text{DMSO-}d_6$ içerisindeki çözünürlüğünün oldukça düşük olması CDCl_3 içerisinde gerçekleştirilmiş ve 11,8 ppm değerinde gözlenen tekli pikin enol formuna ait olduğu ve bu çözücü içerisinde bir tek tautomerik formun baskın olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.7. DPY-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler

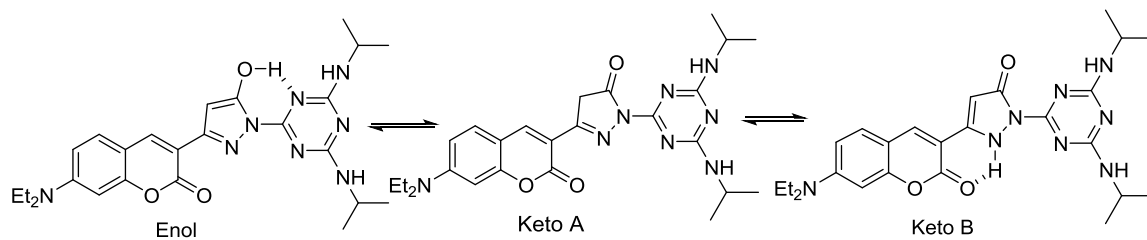
Çözücü No.	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Stoke kayması (nm)	Stoke kayması (cm^{-1})
1	Dimetilsülfoksit (DMSO)	427	476	49	2411
2	Diklorometan (DCM)	420	487	67	3276



Şekil 4.7. DPY-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu

DPY-3 bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde bileşiğin bütün çözücüler içinde tek bir banda sahip olduğu görülmektedir. Absorpsiyon spektrumunda tek bir tautomerik forma ait absorpsiyon ve dalga boyu maksimum değerleri elde edilmiştir. Dalga boyu maksimumları, artan çözücü polaritesi ile doğrusal olarak kırmızıya kaymaya uğramıştır. Bu durumun $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Emisyon spektrumu incelendiğinde elde edilen bandlara ait dalga boyu maksimum değerleri çözücü polaritesi ile aynı doğrultuda kırmızıya kayma göstermediği gözlenmiştir. Her iki çözücü içinde tek band elde edilmiştir. Bu nedenle bu çözücüler içerisinde bileşiğin tek tautomerik formuna ait geçişlerin elde edildiği düşünülmektedir. Artan çözücü polaritesi ile maviye kayma gözlenmiştir.

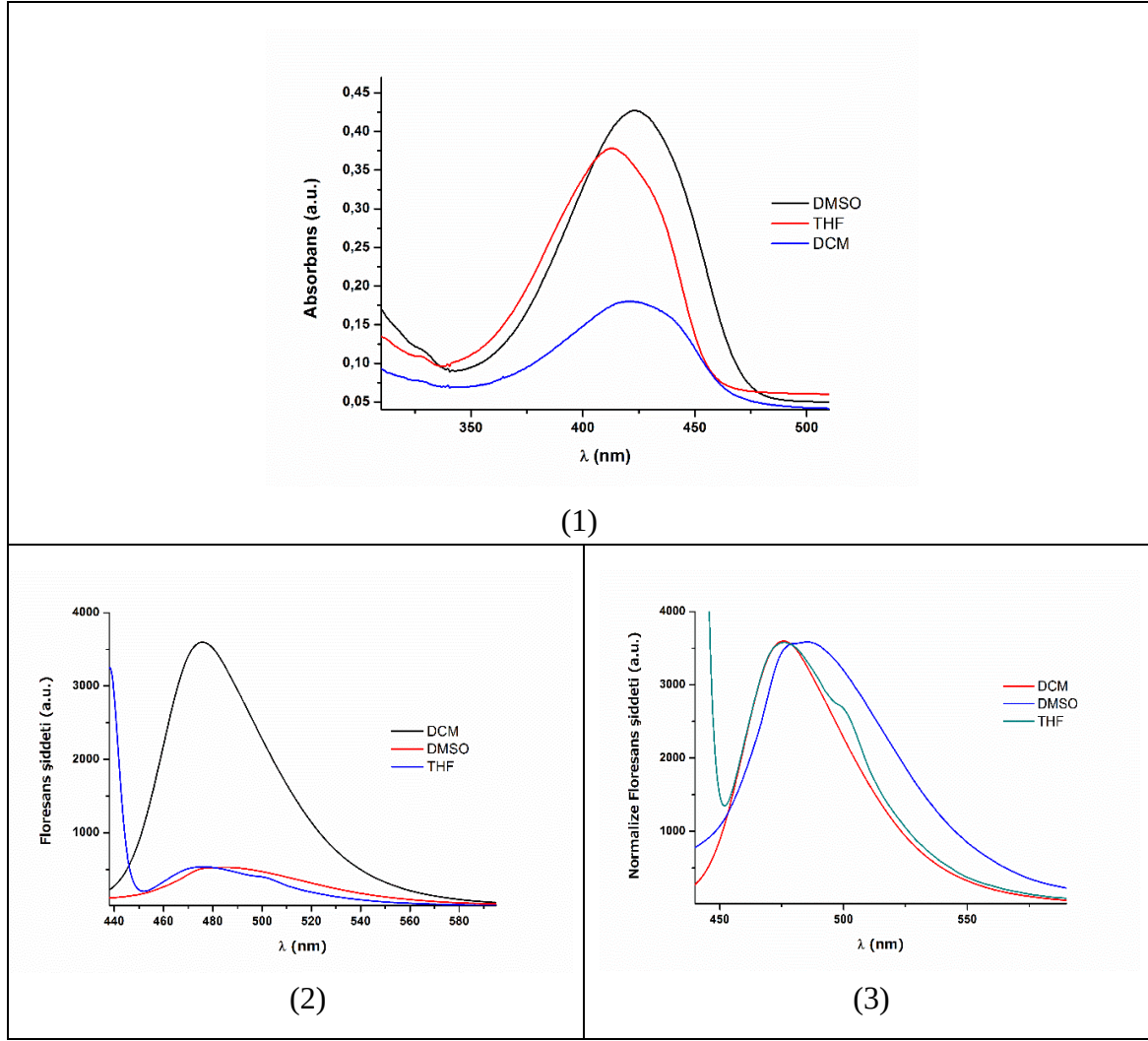
4.1.8. İ-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi



İsopropilamin için yapılan DMSO- d_6 içerisinde gerçekleştirilen ^1H -NMR çalışmasında tautomerleşme açıkça görülmektedir. Bu da pirazol/pirazolon temelli bileşikler de tautomerleşmenin çözücüye bağlı olarak değiştiğinin bir göstergesidir. Bu bileşik için baskın tautomerik form enol (13,1 ppm) formu olarak saptanmış olup anyon algılayıcısı olarak çalışılabilme potansiyeline sahiptir.

Çizelge 4.8. İ-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler

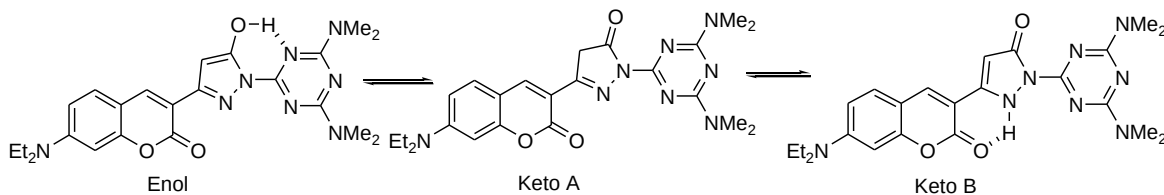
Çözücü No.	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Stoke kayması (nm)	Stoke kayması (cm^{-1})
1	Dimetilsülfoksit (DMSO)	424	485	61	2966
2	Tetrahidrofuran (THF)	414	476	62	3146
3	Diklorometan (DCM)	423	476	53	2632



Şekil 4.8. İ-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu

İ-3 bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde bileşiğin bütün çözücüler içinde tek bir banda sahip olduğu görülmektedir. Absorpsiyon spektrumunda tek bir tautomerik forma ait absorbans ve dalga boyu maksimum değerleri elde edilmiştir. Dalga boyu maksimumları, artan çözücü polaritesi ile doğrusal olarak kırmızıya kaymaya uğramıştır. Bu durumun $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Emisyon spektrumu incelendiğinde elde edilen bandlara ait dalga boyu maksimum değerleri çözücü polaritesi ile neredeyse aynı doğrultuda devam ettiği özellikle polar çözücü olan DMSO'nun diğer çözücülere göre daha net kırmızıya kayma gösterdiği gözlenmiştir. DCM ve DMSO için tek band elde edilirken THF de hafif bir omuzlanma görülmüştür. Ancak şiddeti çok düşük olduğu için dalgaboyu maksimumu saptanamamıştır. Bu nedenle bu çözücüler içerisinde bileşiğin tek bir tautomerik forma ait olduğu düşünülmektedir.

4.1.9. NDM-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi



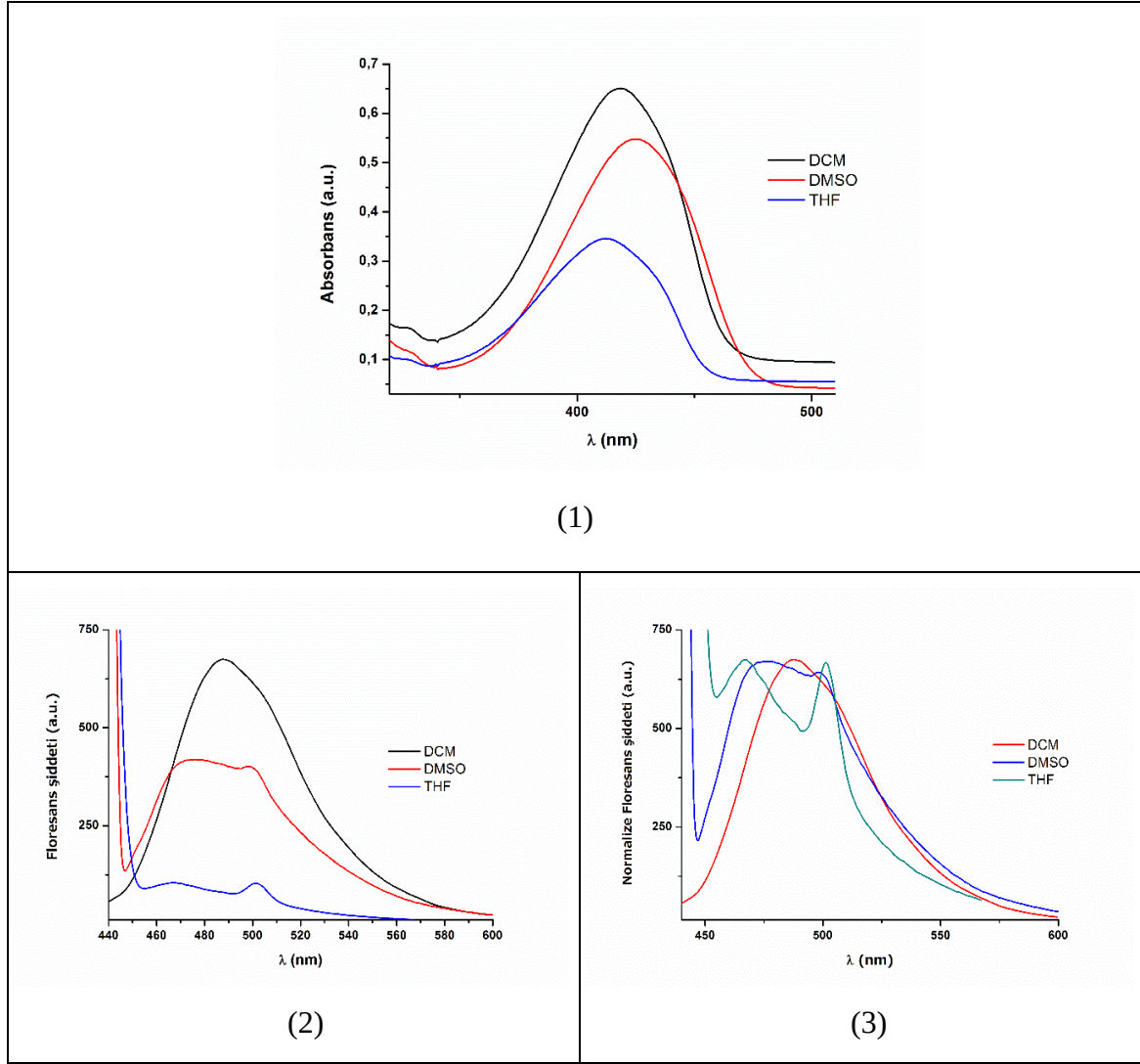
Tez kapsamında çalışılan isopropilaminden iyi sonuçlar alınması nedeniyle hedef kemosensörün *N,N*-dimetilamin türevinin de sentezlenmesine karar verilmiştir.

N,N-dimetilamin içeren kemosensörün DMSO içerisinde çözünürlüğü isopropilamine göre çok daha iyidir. Bu durum özellikle anyon algılayıcısı çalışmalarında oldukça kolaylık sağlamaktadır.

NDM-3 için yapılan $\text{DMSO-}d_6$ içerisinde gerçekleştirilen $^1\text{H-NMR}$ çalışmasında tek bir tautomerik form görülmektedir. 13,4 ppm değerinde gözlenen tekli pikin enol formuna ait olduğu düşünülmektedir. Bu bileşik için baskın tautomerik formun enol olması anyon algılayıcısı olarak çalışılabilme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.9. *NDM-3* bileşiğine ait fotofiziksel özellikler

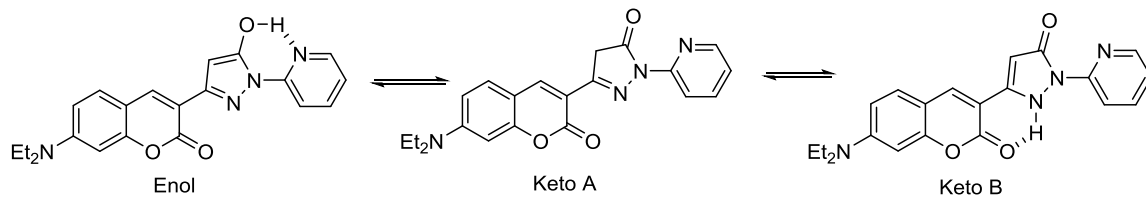
Çözücü No.	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Stoke kayması (nm)	Stoke kayması (cm^{-1})
1	Dimetilsülfoksit (DMSO)	426	476,498	50	2466
2	Tetrahidrofuran (THF)	412	467,501	55	2860
3	Diklorometan (DCM)	419	487	68	3332



Şekil 4.9. NDM-3 bileşiğinin farklı çözücülerdeki (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu

NDM-3 bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde bileşiğin bütün çözücüler içinde tek bir banda sahip olduğu görülmektedir. Absorpsiyon spektrumunda tek bir tautomerik forma ait absorpsiyon ve dalga boyu maksimum değerleri elde edilmiştir. Dalga boyu maksimumları, artan çözücü polaritesi ile doğrusal olarak kırmızıya kaymaya uğramıştır. Bu durumun $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Emisyon spektrumu incelendiğinde elde edilen bandlara ait dalga boyu maksimum değerleri çözücü polaritesi ile aynı doğrultuda devam etmediği gözlenmiştir. DCM için tek band elde edilirken THF ve DMSO’da omuzlanmalar gözlenmiştir. Bu nedenle bu çözücüler içerisinde bileşiğin tautomerik formlar arasında geçiş yaptığı birden fazla tautomere ait bandın gözlenebildiği düşünülmektedir.

4.1.10. Pi-3 bileşiğine ait fotofiziksel özelliklerin incelenmesi



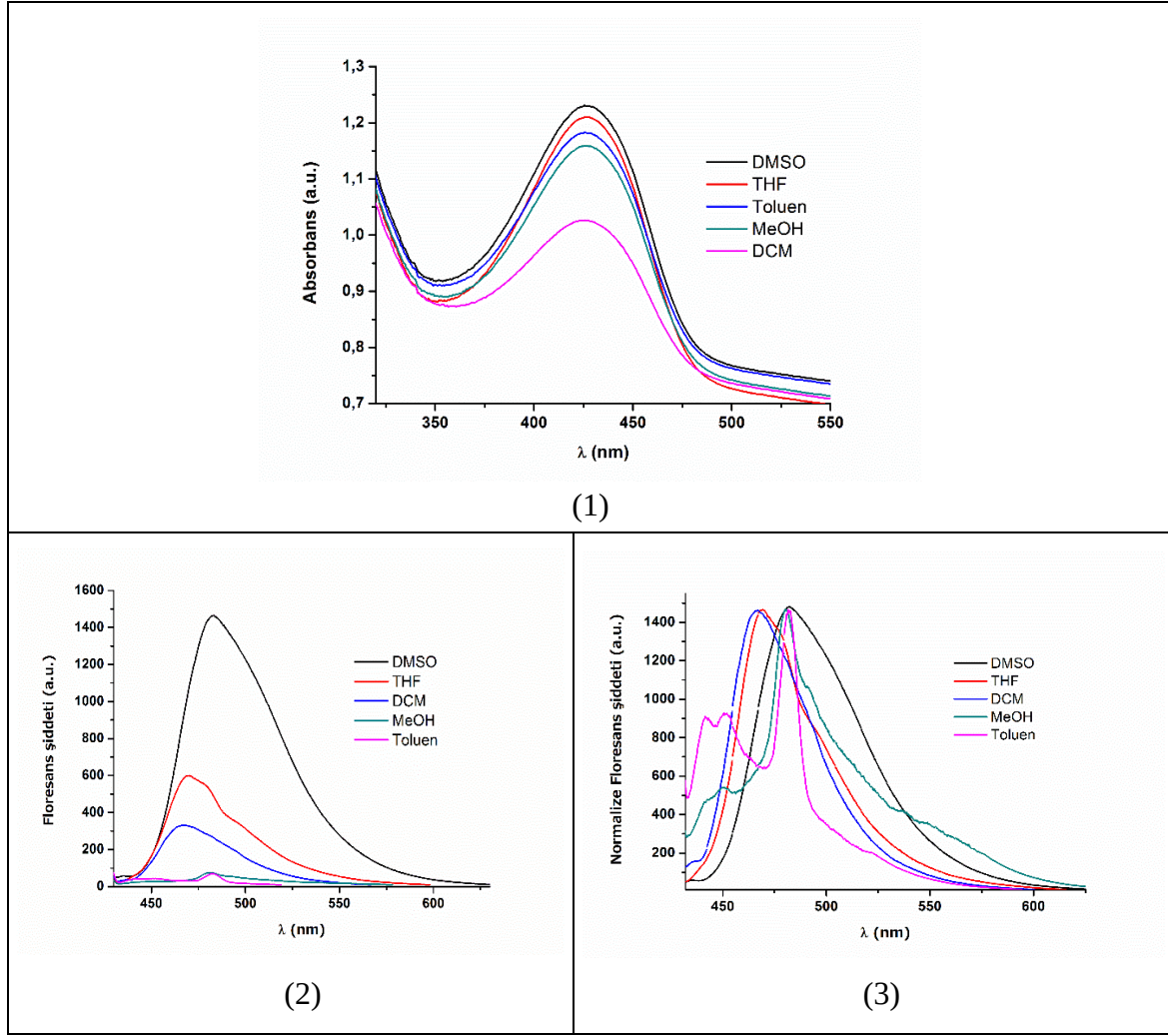
Tez kapsamında sentezi hedeflenen triazin temelli bileşiklerin yanında özellikle anyon algılayıcısı çalışmaları için mekanizma önerilmesi ve devamında çalışılması düşünülen diğer çalışmalar (katyon sensörü vb.) için karşılaştırma yapılabilmesi için Pi-3 sentezlenmiştir.

Piridinin halkası içeren bileşiğin triazin halkası içerene göre çok daha iyi çözünürlüğe sahip olduğu gözlenmiştir. Anyon algılayıcısı çalışmalarında DMSO'nun kullanılacak olması bu nedenle de maddenin bu çözücünde çözünürlüğü anyon çalışmaları açısından oldukça önemlidir. Bu durum özellikle anyon algılayıcısı çalışmalarında oldukça kolaylık sağlamaktadır.

Pi-3 için yapılan DMSO- d_6 içerisinde gerçekleştirilen ^1H -NMR çalışmasında tek bir tautomerik form görülmektedir. 12,45 ppm değerinde gözlenen tekli pikin enol formuna ait olduğu düşünülmektedir. Bu bileşik için baskın tautomerik formun enol olması anyon algılayıcısı olarak çalışılabilme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.10. Pi-3 bileşiğine ait fotofiziksel özellikler

Çözücü No.	Çözücü	Absorpsiyon maksimum (nm)	Emisyon maksimum (nm)	Stoke Kayması (nm)	Stoke Kayması (cm^{-1})
1	Dimetilsülfoksit (DMSO)	425	483	58	2825
2	Tetrahidrofuran (THF)	425	470	45	2253
3	Toluen	425	451,482	57	2782
4	MeOH	425	481	56	2740
5	Diklorometan (DCM)	423	468	45	2273



Şekil 4.10. Pi-3 bileşiğinin farklı çözücülere ait (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu (3) Normalize emisyon spektrumu

Pi-3 bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde bileşiğin bütün çözücüler içinde tek bir banda sahip olduğu görülmektedir. Absorpsiyon spektrumunda tek bir tautomerik forma ait absorbans ve dalga boyu maksimum değerleri elde edilmiştir. Dalga boyu maksimumları, artan çözücü polaritesi ile herhangi bir kaymaya uğramamıştır. Emisyon spektrumu incelendiğinde elde edilen bandlara ait dalga boyu maksimum değerleri çözücü polaritesi ile aynı doğrultuda devam etmediği gözlenmiştir. Bu durumda *Pi-3* için hem absorpsiyon hem emisyon spektrumunda düzgün bir korelasyon gözlenmemiştir. DCM, DMSO ve THF için tek band elde edilirken MeOH ve toluen de omuzlanmalar gözlenmiştir. Bu çözücüler içerisinde bileşiğin tautomerik formlar arasında geçiş yaptığı birden fazla tautomere ait bandın gözlenebildiği düşünülmektedir. Ancak anyon çalışmaları için önemli olan DMSO içerisinde gözlenen durumdur. Tek bandın gözlenmesi nedeniyle DMSO’da *Pi-3* için tek tautomerik formun baskın olduğu düşünülmektedir.

5. BİLEŞİKLERİN ANYON HASSASİYETİNİN ARAŞTIRILMASINA YÖNELİK GERÇEKLEŞTİRİLEN ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmanın temel amacı multifonksiyonel bileşiklerin sentezlenmesi ve *öncelikli* olarak anyon duyarlılığına yönelik çalışmaların gerçekleştirilmesiydi.

Bu alana yönelik yapılan çalışmalar için çalışılan yöntem, ölçümlerin en hassas ve sonuçların yüksek verimle alınmasını sağlayacak şekilde tasarlanmıştır.

Bileşiklerin potansiyel anyon algılayıcısı özelliklerinin araştırılması için çözücü olarak DMSO seçilmiştir. DMSO özellikle H₂O gibi polar olması, absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında aynı çözücüyle çalışılması gerekmesi ve anyon tuzlarının ortamda iyonlaşabilmesi için gerekli ve uygun bir çözücü olarak tercih edilmiştir. Ayrıca, anyon-çözücü etkisinin bertaraf edilebilmesi için NMR ile absorpsiyon ve emisyon çalışmalarında aynı çözücü ile çalışılması gereklidir.

Anyon algılayıcısı çalışmalarında temel nokta H₂O ile hidrojen bağı yapan veya hidratlaşarak ortamda bulunan anyonların sulu ortamda yani *yarışan ortamda* algılanabilmesidir. Burada en çok karşılaşılan zorluklardan birisi su ile bağ yapan anyonun yüksek solvasyon enerjisidir. Bu durumda anyonu sudan ayırmak oldukça güçtür. Literatüre göre bu ortama yarışan ortam (*competitive media*) denilmektedir. Buna sebep olarak, çalışılan bileşiklerin su ile hidrojen bağı yaparak mevcut anyonlar ile oluşabilecek etkileşimlerin önlenmesi ve bu nedenle hassasiyetin azalması, bileşikler arasında hidrojen bağları üzerinden köprü oluşarak agregasyon oluşması veya bileşiklerin çözücü ile hidrojen bağı yapması hatta protonlanmaları gibi etkenler gösterilebilir.

Bu nedenle çalışılan çözücülerin susuz olmasına özellikle dikkat edilmesi gerektiği için bütün çözücüler uygun yöntemlere göre destile edilerek analitik saflıkta kullanılmıştır. *Gerçek ortamlara* yakın çalışılabilmesi için bileşiklerin sulu ortamda çalışılması ve denemelerde sulu ortamda bulunabilecek anyonların kullanılması gerekmektedir (NaF, KCl, vb.). Ancak çalışılan bileşiklerin suda çözünürlüklerinin bulunmaması nedeniyle suya benzer polarite de çözücüler ile çalışılması literatüre uygundur ve birçok örneği mevcuttur.

Bu nedenle çalışılan anyon tuzları da çözücü ortamında iyonlaşabilecek alkil amonyum (tetrabütilamonyum, TBA) tuzlarından seçilmiştir.

Anyonların sudan farklı bir çözücü ortamında çalışılsa bile benzer sonuçların elde edilebilmesi için özellikle solvatasyon enerjisi yüksek anyonların hidratlı tuzları kullanılmaktadır. Çünkü anyon sulu ortamlarda hidrojen bağı yapması nedeniyle sudan ayrılamamakta ve alkil amonyum tuzlarına kıyasla su ile hidrat yapmış anyonun algılanabilmesi çok daha zor olmaktadır. Bu nedenle hidratlı tuzlarla çalışılarak sulu ortamlarda karşılaşılabilecek sorunlardan birinin çözülebilmesi ve bu ortamlara benzer şartlarda çalışılabilmesi amaçlanarak solvatasyon enerjisi oldukça yüksek olan F^- anyonunun 3 hidratlı alkil amonyum tuzu kullanılmıştır.

5.1. Anyon Duyarlılık için Gerçekleştirilen Genel Yöntem

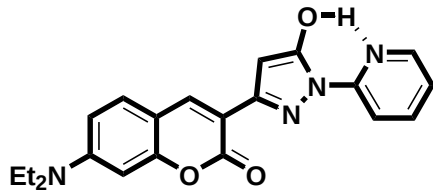
Anyon titrasyon çalışmaları için *Pi-3* bileşiğinin DMSO içerisinde çeşitli konsantrasyonlar da absorpsiyon spektrumları elde edilmiş ve en uygun olanın 1×10^{-5} M olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle bileşiğin DMSO içerisinde 1×10^{-3} M'lık stok çözeltisi hazırlanmıştır. Anyon çalışması için F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , CN^- , $H_2PO_4^-$, HSO_4^- ve ClO_4^- anyonlarının tetrabütilamonyum tuzları temin edilerek DMSO içerisinde 1×10^{-2} M'lık çözeltileri hazırlanmıştır. Çalışmaların oldukça hassas olması gerektiği için en düşük hata oranına sahip olan kuvarz hücre içerisinde seyreltme yöntemi kullanılarak titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

Absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi için yapılan titrasyon çalışmasında, kuvarz hücre içerisine 1980 μL DMSO, 20 μL bileşiğin 1×10^{-3} M'lık stok çözeltisinden eklenerek ortamın 1×10^{-5} M'ye seyrelmesi sağlanmıştır. Anyon eklenmeden elde edilen ilk spektrum 1 olarak kodlanmıştır (1 kodu *Pi-3* için hazırlanan makale de bileşik için de kullanılmaktadır). Daha sonra kuvarz hücre içerisine her ölçümde 2 μL olacak şekilde anyonların 1×10^{-2} M'lık stok çözeltilerinden eklenmiştir. Bu hesaplamalara göre ilgili anyonun 2 μL eklenerek elde edilen ilk spektrumu çalışılan bileşiğin 1 eşdeğer molar miktarına denk gelmektedir. Ölçümler 1 ile 20 kat aralığında artan değerlerde devam ettirilmiştir. Burada önemli olan bileşiğin anyona verdiği tepkinin belirli bir doygunluğa ulaşması ve gözlenen maksimum spektrum bandının absorbans ve dalga boyu değerinin değişmemesidir. Titrasyon ortamında eklenilen anyona bağlı olarak 1 veya 3 eşdeğer

molardan sonra değişimler gözlenmiş ve en son 20 eşdeğer molar ilave edilerek yüksek oranlarda anyon ilavesi ile ortamın anyon doygunluğuna ulaştığı ve spektrumun değişmeyerek bileşiğin anyonla etkileşiği halinin kararlı duruma geldiği tespit edilmiştir.

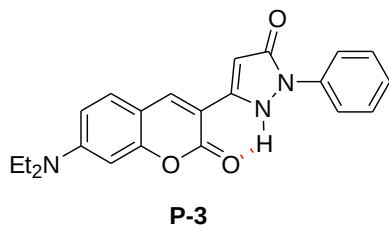
Emisyon spektrumlarının incelenmesi için yine hassasiyeti oldukça yüksek olan kuvarz hücre de seyreltme yöntemi kullanılmıştır. UV-GB absorpsiyon çalışmalarının devamı olarak yine DMSO'da çalışılmıştır. UV-GB absorpsiyon çalışmalarından tek farkı bileşiğin 1×10^{-3} M'lik stok çözeltisinden taze olarak 1×10^{-5} M'lik stok çözeltisi emisyon çalışmaları için hazırlanmıştır. Aynı şekilde anyonların içinde 1×10^{-2} M'lik stok çözeltilerinden taze olarak 1×10^{-4} M'lik stok çözeltileri hazırlanmıştır. Absorpsiyon için gerçekteştirilen sistemin aynısı floresans çalışmaları içinde uygulanarak titrasyon çalışmaları için gerekli spektrumlar elde edilmiştir.

5.2. Pi-3 Üzerinden Gerçekteştirilen Anyon Duyarlılık Çalışmaları



5.2.1. Absorpsiyon ve emisyon spektrumları eldesi

Tez kapsamında çalışılması düşünölen triazin temelli bileşiklerin büyük oranda çözünörlük problemlerine sahip olması nedeniyle önerilen bileşiklerin çalışabilmesi için yeni bir stratejinin ortaya konulmasını gerektirmiştir. Daha önce grubumuz tarafından sentezlenen ve anyon duyarlılığı tespit edilen 111T106 kodlu TUBİTAK projesinden elde edilen P-3 kodlu bileşiğin çözünörlüğü, anyon algılayıcı olarak çalışılması düşünölen DMSO ortamında oldukça iyi iken tez kapsamında çalışılan bileşiklerden farklı olarak keto-B formuna sahiptir.



Ancak tez çalışmasında amaçlanan enol formunun sağlanabilmesi için triazin gibi molekül içi hidrojen bağı yapabilecek bir bileşik ile çalışılması gerekmektedir. Bu nedenle kumarin-pirazol-piridin melez sisteminin çalışılmasına karar verilmiştir. Kumarin-pirazol-piridin melez sistemi kumarin-pirazol-triazin melez sisteminden daha iyi bir çözünürlüğe sahiptir. Ayrıca molekül içi hidrojen bağı yaparak enol formunu baskın ve kararlı kılacak böylece tezin devamında çalışılacak olan bileşiklerin katyon sensörü amaçlı kullanımında triazin temelli bileşikler için iyi bir karşılaştırma sağlayacaktır. Piridin türevi ile anyonların enol formu üzerinden reseptörük bölge ile etkileştiği ispatlanacak böylece katyonlarında triazin üzerindeki diğer azotlar üzerinden etkileştiği gösterilerek karşılaştırma yapılabilecektir (*örnek çalışma 2.anyon duyarlılık kısmında NDM-3 kodlu bileşik için anlatılmaktadır*).

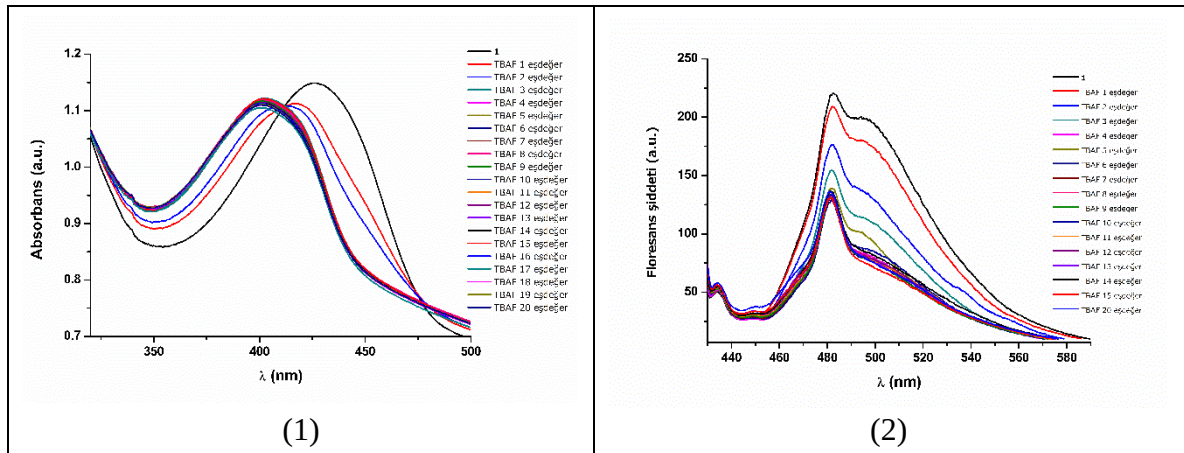
Bu sonuçlar neticesinde ticari olarak satılan 2-hydrazinopyridin temin edilerek tez çalışmalarında belirtilen yöntemler ile hedef ürün olan *Pi-3* elde edilmiştir. Beklenildiği üzere birçok çözücüde triazin temelli bileşiklerden çok daha iyi bir çözünürlüğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bu da anyon çalışmaları için oldukça elverişli bir ortam oluşturmuştur. *Pi-3* ile 111T106 TUBİTAK projesinden elde edilen *P-3* kodlu bileşik ile tautomerik formlar arasında karşılaştırma yapılarak kıyaslanmış ve ispatlanmıştır. Bu çalışma pirazol üzerinden yapılan tautomerleşme araştırmaları için literatüre katkı sağlar nitelikte olup, *kumarin/pirazol/piridin* temelli bileşikler için anyon hassasiyetine yönelik çalışılan *ilk örnektir*.

Pi-3 için yapılan $^1\text{H-NMR}$ çalışmaları incelendiğinde DMSO- d_6 'da enol formunun baskın olduğu gözlenmektedir. CDCl_3 içerisinde ise tautomerik formların anlık değişimi yakalanarak gözlenebilmiştir. DMSO içerisinde çözünürlüğünün iyi olması nedeniyle gerekli fotofiziksel çalışmaları gerçekleştirilebilmiştir.

Bu kapsamda bileşiğin öncelikli olarak farklı çözücülerde UV-GB absorpsiyon ve emisyon spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen ölçümler neticesinde absorbans ve floresans şiddetinin en yüksek değerlere sahip olduğu çözücü DMSO olarak tespit edilmiştir. Bu durum anyon titrasyon çalışmaları için kesinlikle avantajdır.

Pi-3 için ilk olarak TBAF üzerinden titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. *Flor* titrasyon çalışmaları incelendiğinde 1 eşdeğer molar anyon ilavesinin absorpsiyon dalga boyunda maviye kaymaya neden olduğu görülmüştür. 3 ve diğer artan eşdeğer molar anyon

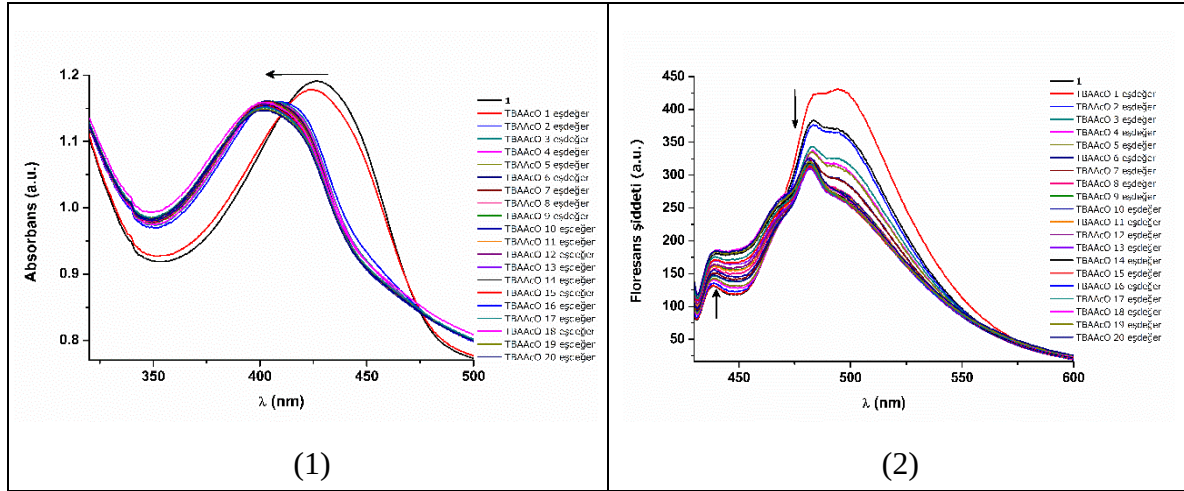
ilavesinde ise maviye kaymanın kararlı hale geldiği ancak absorbans şiddetinin arttığı yani hiperkromik etkinin gözlemlendiği tespit edilmiştir. 1 eşdeğer molar eklenmesinden itibaren dalga boyunun değişmesi F^- anyonu ile bileşiğin etkileştiğini göstermektedir. Ayrıca bu değer bileşiğin literatürde yapılan anyon çalışmalarının birçoğundan çok daha düşük miktarlarda anyon tespitine olanak sağladığını ve hassasiyetinin çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Emisyon spektrumunda ise ortama TBAF eklenmesi ile floresans şiddetinin azaldığı spektrumda açıkça görülmektedir. Bu da floresans özelliğe sahip olan bileşiğimizin anyon ile etkileşimi sonucu floresans özelliğini kaybettiğini yani sönmüldüğünü göstermektedir. TBAF eklenmesi sonucu oluşan kolorimetrik değişimler 1 eşdeğer anyon ilavesi ile hem gün ışığında hem de UV lambası altında temin edilerek bileşiğin pratik uygulanabilirliği açısından oldukça elverişli olduğunu göstermektedir. Emisyon spektrumunda tamamen sönmülmeme gerçekleşmemiş gibi görünse bile bileşiğin floresans özelliğini tamamen kaybettiği çıplak gözle gün ışığında ve UV lambası altında doğrulanmıştır.



Şekil 5.1. Pi-3 için TBAF ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu

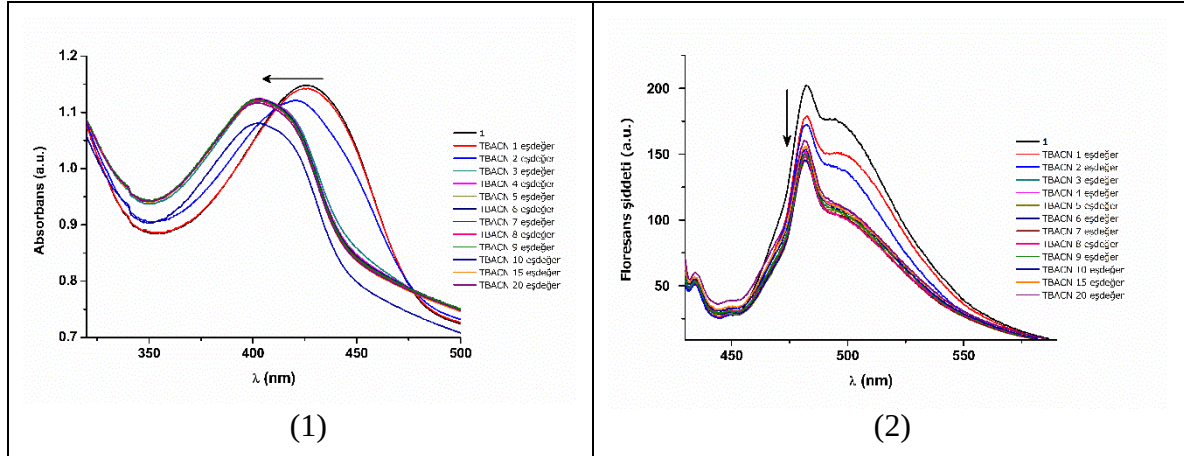
Asetat anyonu için gerçekleştirilen titrasyon çalışmaları incelendiğinde 1 eşdeğer molar anyon ilavesinin absorbans dalga boyunda çok az bir maviye kaymaya neden olduğu 2 ve üzeri eşdeğer molar anyon ilavesinde ise maviye kaymanın gerçekleştiği ancak absorbans şiddetinin artmadığı tespit edilmiştir. 2 ve üzeri eşdeğer molardan itibaren dalga boyunun değişmemesi AcO^- anyonu ile Pi-3 kodlu bileşiğin etkileştiğini ve kararlı bir hal aldığını göstermektedir. Emisyon spektrumunda ise floresans şiddetinin azaldığı ve belli bir şiddette sabit kaldığı gözlenmiştir. Ancak azalma şiddeti TBAF eklendiğinde gözlenen şiddetten çok daha azdır. Bu durumda bileşiğin hassasiyetinin asetata karşı daha düşük

olduğu gözlenmiştir. Bileşiğin hem gün ışığında hem de UV lambası altında TBAAcO varlığında uğradığı kolorimetrik değişimlere bakıldığında 20 eşdeğer molar anyon ilavesiyle renk ve floresans değişimi gözlenmiştir.



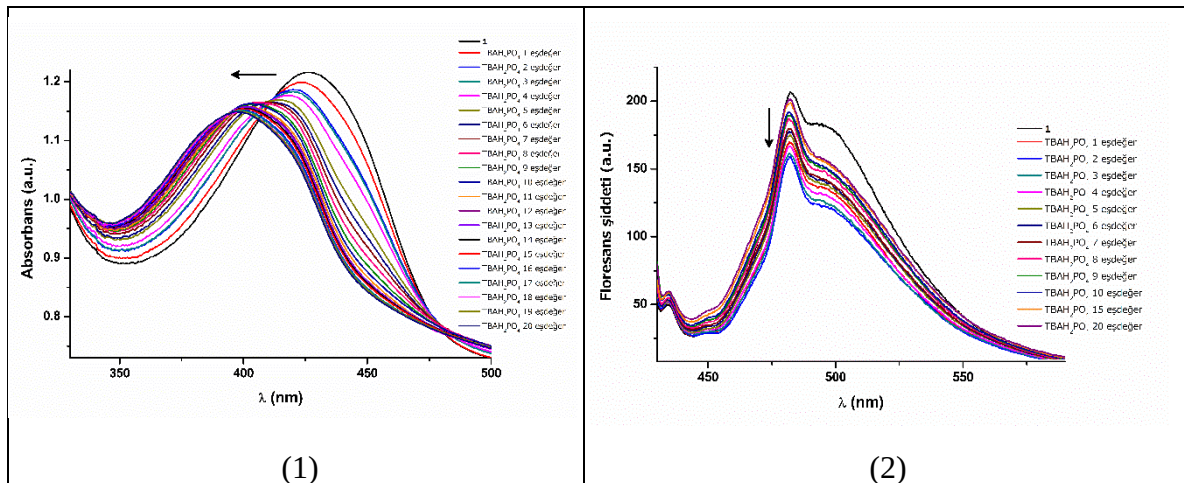
Şekil 5.2. Pi-3 için TBAAcO ile gerçekleştirilen titrasyon deneyleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu

Siyanür için yapılan titrasyon çalışmaları incelendiğinde 2 eşdeğer molar anyon ilavesinin absorbans dalga boyunda çok az bir maviye kaymaya neden olduğu 3 ve üzeri eşdeğer molar anyon ilavesinde ise maviye kaymanın gerçekleştiği ve absorbans şiddetinin artarak hiperkromik etkiye sebep olduğu tespit edilmiştir. 3 ve üzeri eşdeğer molardan itibaren dalga boyunun değişmemesi CN^- anyonu ile *Pi-3* kodlu bileşiğin etkileştiğini ve kararlı bir hal aldığını göstermektedir. Emisyon spektrumunda ise floresans şiddetinin azaldığı ve belli bir şiddette sabit kaldığı gözlenmiştir. Azalma şiddeti TBAAcO ile yakın değerlerdedir. Bu durumda bileşiğin hassasiyetinin siyanüre karşı düşük olduğu tespit edilmiştir. Bileşiğin hem gün ışığında hem de UV lambası altında TBACN varlığında uğradığı kolorimetrik değişimlere bakıldığında 20 eşdeğer molar anyon ilavesiyle renk ve floresans değişimi gözlenmiştir.



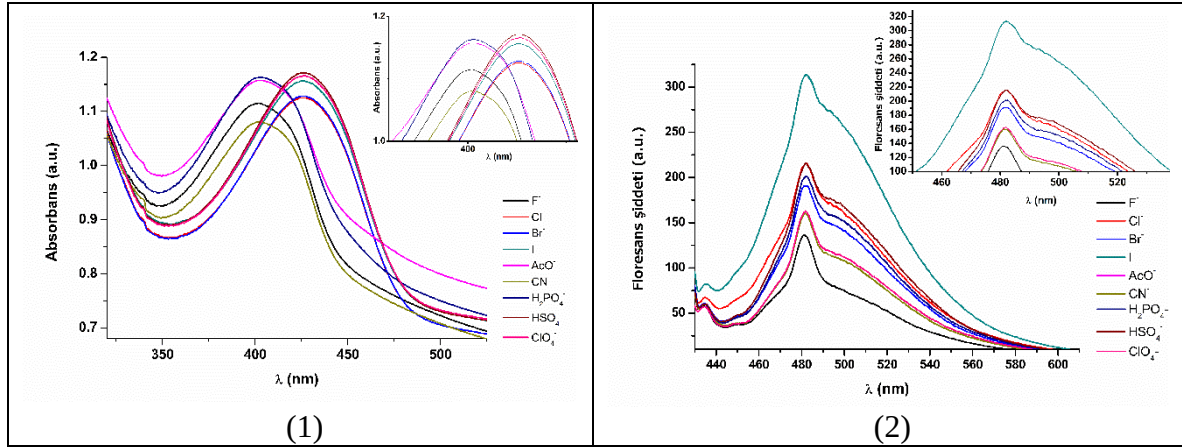
Şekil 5.3. Pi-3 için TBACN ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu

Dihidrojenfosfat için yapılan titrasyon çalışmaları incelendiğinde anyon ilavesi ile absorbans dalga boyunda azalmaların yani maviye kaymanın gerçekleştiği, absorbans şiddetinin azaldığı yani hipokromik etkinin olduğu tespit edilmiştir. Ancak eklenen miktarlar boyunca maviye ve hipokromik etkilerin devam etmesi anyon ilavesi ile bileşiğin kararlı bir almadığını ve farklı bir etkileşimin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca yüksek miktarlarda anyon ilavesi ile floresans şiddetinin sönümlenmemesi de enolik OH protonu üzerinden bir deprotonasyonun gerçekleşmediğini göstermektedir. Sonuçlar ^1H -NMR çalışmaları ile de uyumludur.



Şekil 5.4. Pi-3 için TBAH₂PO₄ ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu

Diğer anyonlar için gerçekleştirilen titrasyon çalışmalarında herhangi bir değişim gözlenmemiş olup bütün anyonların 20 eşdeğer molar ilavesiyle elde edilmiş absorpsiyon ve emisyon spektrumları şekilde verilmektedir.

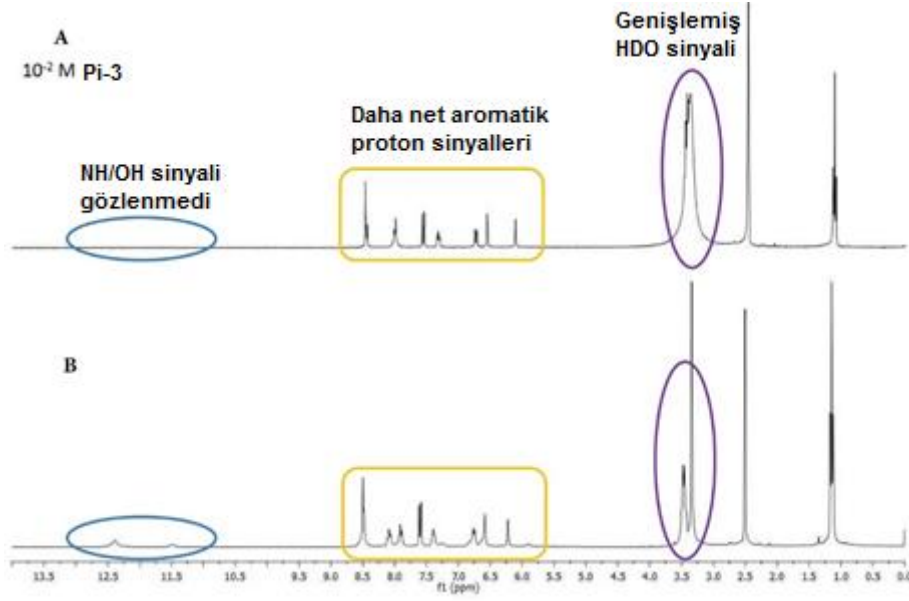


Şekil 5.5. Pi-3 için F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , CN^- , $H_2PO_4^-$, HSO_4^- ve ClO_4^- anyonu ile gerçekleştirilen titrasyon deneyleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu

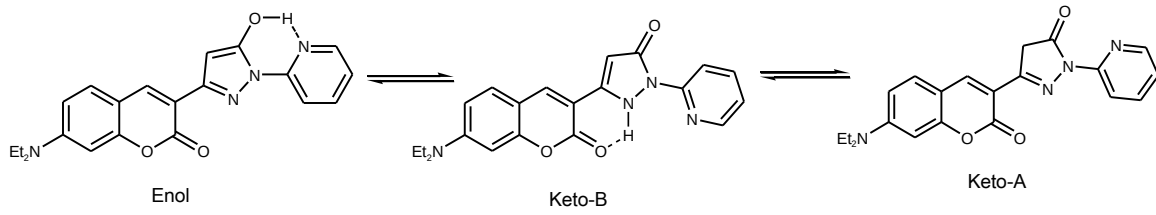
5.2.2. 1H -NMR çalışmaları

Spektrum çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre 1H -NMR çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 1H -NMR çalışmaları için bileşiğin 1×10^{-2} M DMSO- d_6 içerisinde çözeltisi hazırlanmıştır. Aynı şekilde fotofiziksel ölçümler de kullanılan bütün anyonların 1 M'lık DMSO- d_6 içerisinde çözeltileri hazırlanarak titrasyon çalışmalarında kullanılan yöntemle paralel olarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen ilk sonuçlara göre; bileşiğin karakterizasyon amacıyla DMSO- d_6 da alınan 1H -NMR spektrumunda enol ve keto-B formuna ait olan OH ve NH pikleri gözlenmektedir. Ancak anyon çalışmaları için gerekli olan 1×10^{-2} M'lık çözelti hazırlandığında ise bu pikler oldukça genişlediği için gözlenememiştir. Bunun sebebi rutin 1H -NMR spektrumlarının daha derişik çözeltiler de hazırlanarak elde edilmesi olabilir. Diğer bir sebep ise spektrum incelendiğinde çözücüye ait olan su pikinin (HDO) oldukça geniş olduğu gözlenmektedir. Bu durumda OH ve NH protonları çözücüde bulunan su molekülleri veya çözücünün kendisi ile hidrojen bağı yaparak daha düşük konsantrasyonlar da gözlenebilmesini zorlaştırmaktadır.

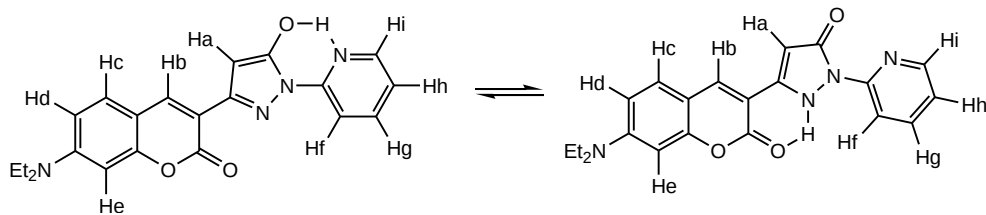


Şekil 5.6. Pi-3 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu, B kısımda rutin ^1H -NMR spektrumu, A kısımda ise anyon titrasyon çalışmaları için hazırlanan daha seyreltik çözeltiye ait olan spektrum yer almaktadır



Şekil 5.7. Pi-3'e ait olası tautomerik formlar

Giriş kısmında tautomerleşme ile ilgili verilen açıklamalar da kloroform içerisinde keto-A formunun daha baskın olduğunu, çözücü polaritesi arttıkça enol/keto-B formlarının daha baskın hale geldiğini belirtmiştik. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum incelendiğinde keto-A formuna ait olarak beklenen tekli metilen (CH_2) protonları gözlenmemiştir. Ancak diğer formlara ait olan metin protonu (CH) (6,23 ppm) gözlenmektedir.

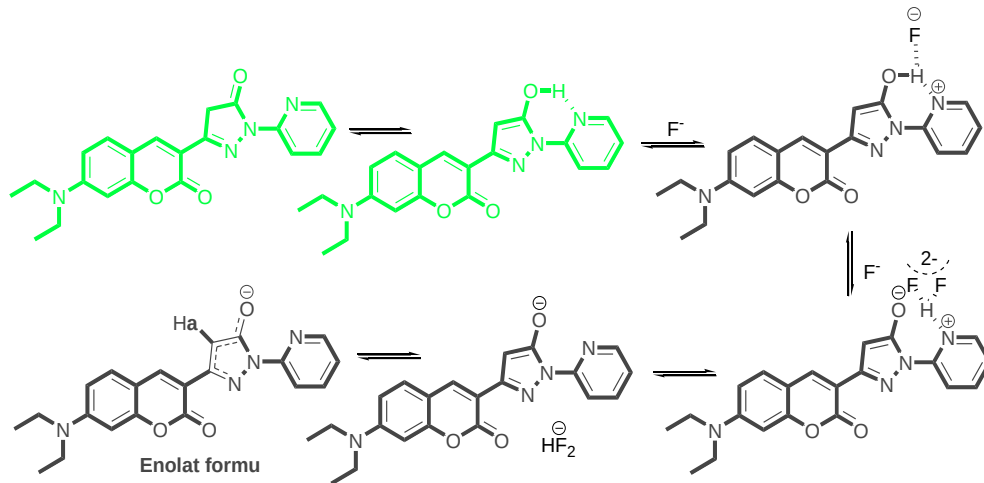


Şekil 5.8. Pi-3 için keto-B/enol formlarına ait proton etiketli gösterim

Pi-3 için DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 12,40 ve 11,45 ppm değerlerinde iki geniş birli sinyal görünmektedir. Literatür ve teorik çalışmalar ile enol formun daha baskın olduğunu ve daha yüksek kimyasal kayma değerine sahip olduğu ispatlanarak 12,40 ppm değerindeki pikin enol formuna ait olduğunu söyleyebiliriz. Pirazol halkasında bulunan Ha protonu ise aromatik bölgeye kayarak 6,23 ppm değerinde gözlenmektedir. Kumarin halkasına ait pikler incelendiğinde 8,45 ppm (b, Hb), 6,60 (b, He), 6,76 (ii, Hd) ppm ve 7,60 (d, Hc) değerlerine sahip oldukları gözlenmektedir. Piridin halkasına ait pikler incelendiğinde 8,49 (i, Hi, Hb ile örtüşen), 8,10 (ü, Hg), 7,90 (i, Hf) ve 7,40 (b, Hh) ppm değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir (veriler Şekil 5.6 A kısmında yer alan ^1H -NMR spektrumuna göre yazılmıştır).

Bu nedenle -OH bağı üzerinden deprotonasyonun gerçekleştiği düşünüldüğü için *kontrol amaçlı olarak* ^1H -NMR çözeltisinin konsantrasyonu artırılarak -OH piki elde edilmiş ve TBAF eklenmesi ile pikin kaybolduğu ve mekanizmanın doğruluğu ispatlanmıştır.

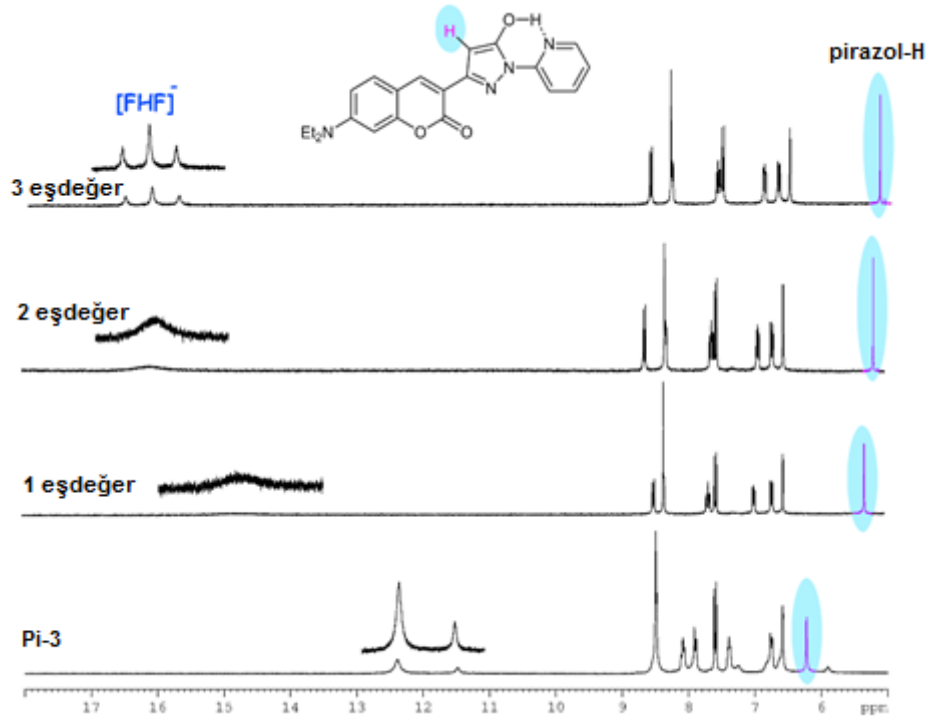
Aromatik bölgede gözlenen değişiklikler incelendiğinde F^- 'un OH protonu üzerinden deprotonasyona sebep olduğu açıkça görülmektedir. OH protonu ile etkileşim sonucu Ha sinyali 6,23 ppm değerinden 5,30 ppm değerine kaymaktadır. Buna sebep ise pirazol halkasında bulunan OH protonunun uğradığı deprotonasyon sonucu oluşan enolat formunda oksijen üzerindeki elektron yoğunluğunun artması ile elektron donör özelliği artar. Böylece Ha protonu üzerindeki elektron yoğunluğu artar ve Ha daha yüksek alana kayar. Ortama 20 eşdeğer molar miktarda F^- anyonu eklendiğinde de mevcut kaymaların değişmediği gözlenmiştir.



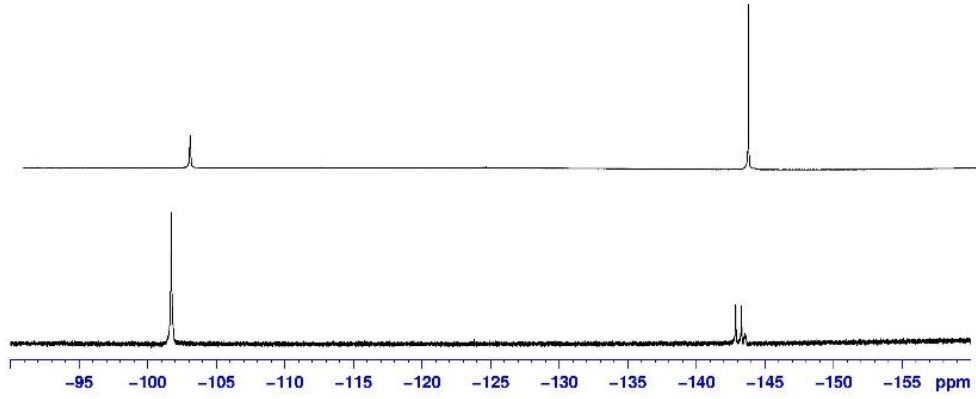
Şekil 5.9. Pi-3 bileşiğinin F^- anyonu ile etkileşimi için önerilen mekanizma

Florür eklenmesiyle 1 eşdeğer molardan itibaren ortamda oluşan H-F türüne ait birli pik 14,5 ppm değerinde gözlenmiştir. 2 eşdeğer molarda bu pik 16,15 ppm değerine kaymaktadır. 3 eşdeğer molarda ise ortamda oluşan HF_2^- türüne ait olan ve beklenen üçlü pik 16,15 ppm de ($J_{\text{HF}} = 121 \text{ Hz}$) gözlenmiştir. Bu pik bileşiğin F^- ile kesinlikle etkileştiğini ve F^- 'un bileşik üzerinde kesinlikle deprotonasyona sebep olduğunu kanıtlamaktadır.

Sonuç olarak; aromatik bölgede bulunan Ha protonunun çevresinde artan elektron yoğunluğu nedeniyle yüksek alana kayması, F^- anyonu ile $-\text{OH}$ protonunun etkileşmesi sonucu ortamda HF_2^- türünün oluşması ve ^1H -NMR spektrumunda üçlü pik vererek gözlenebilmesi bileşik üzerinde deprotonasyon oluştuğunun kanıtıdır.



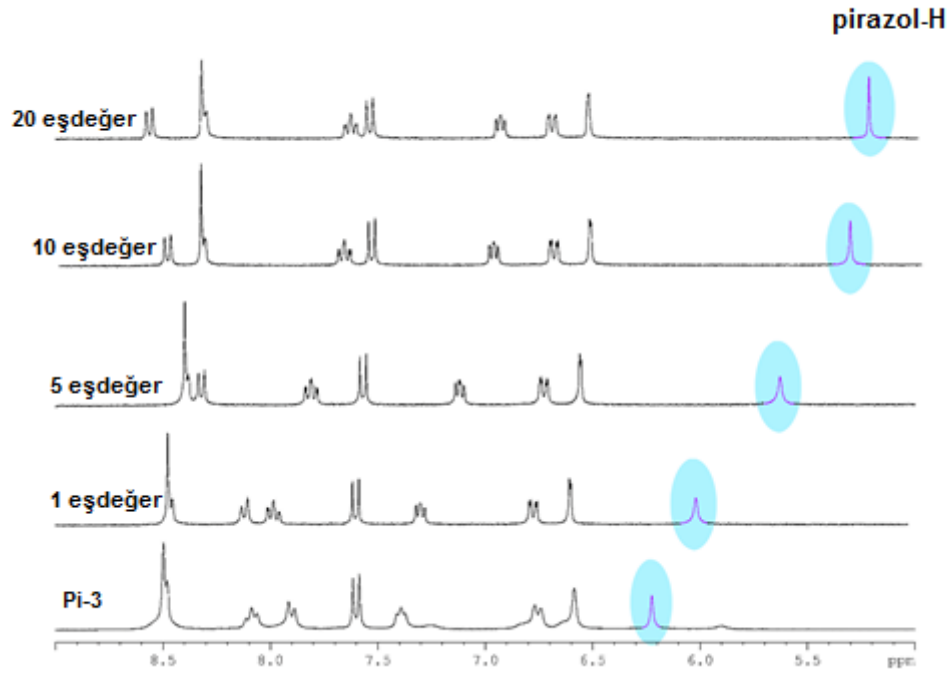
Şekil 5.10. Pi-3 için gerçekleştirilen TBAF titrasyonuna ait ^1H -NMR spektrumu



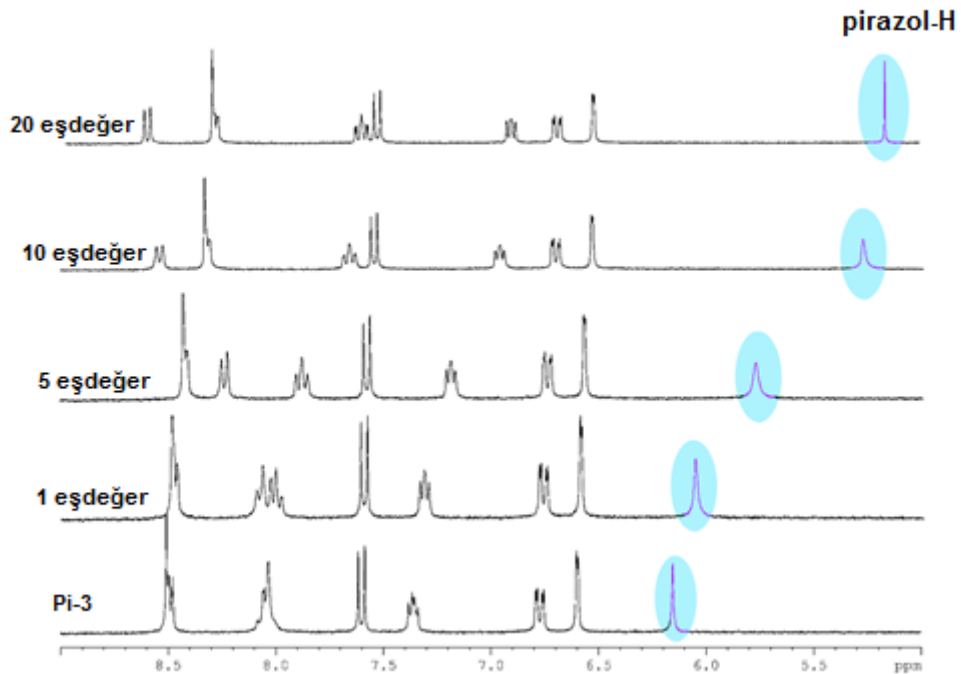
Şekil 5.11. Titrasyon sonucu alınan ^{19}F -NMR spektrum

TBAF ile etkileşimin ispatı için DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{19}F NMR spektrumunda TBAF 102,1 ppm değerinde ortamda bulunan F^- iyonu ile ilişkili olarak tekli pik vermektedir. *Pi-3* ile TBAF titrasyonu sonucu oluşan HF türüne ait F^- anyonunun sebep olduğu pik 103,3 ppm değerinde gözlenmektedir. Ortamda HF_2^- türünün oluşumuna ait olan ve 2 F^- anyonunun sebep olduğu ikili pik 142 ppm değerinde ($J = 128 \text{ Hz}$) gözlenmiştir.

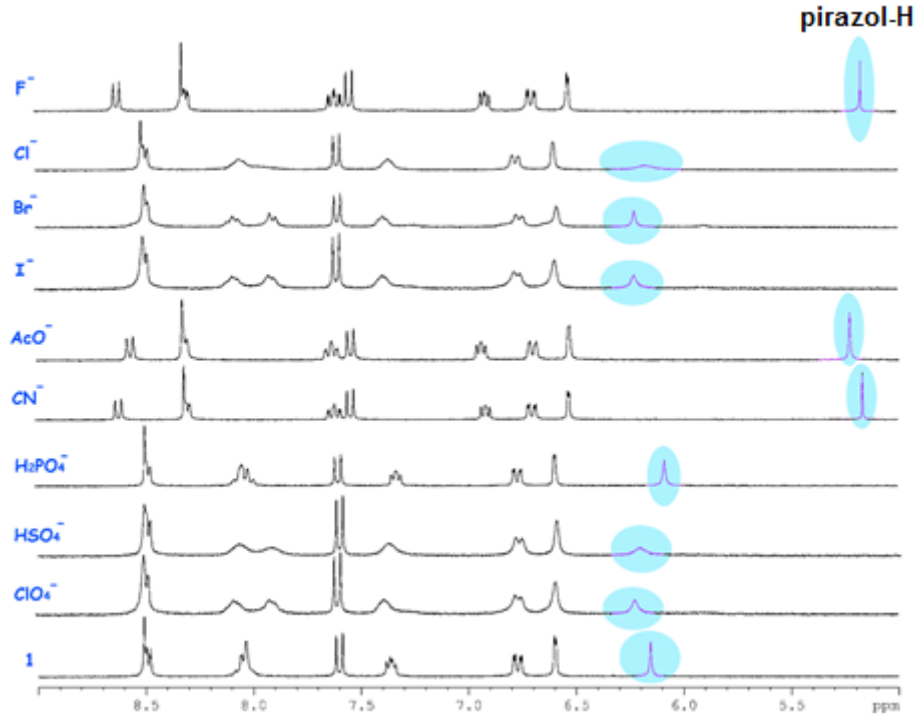
Diğer anyonlar incelendiğinde; H_2PO_4^- için 20 eşdeğer molarda bile çok az bir değişim gözlenmesi nedeniyle ^1H -NMR titrasyon çalışması yapılmazken, AcO^- ve CN^- için gerçekleştirilen ^1H -NMR titrasyon çalışmalarında benzer sonuçlar elde edilmiştir. F^- anyonunun 3 eşdeğer molarda sabit hale gelen H_a protonuna ait kimyasal kayma değerine, AcO^- ve CN^- 20 eşdeğer molarda ancak ulaşabilmiştir. Bu da yine F^- 'a karşı hassasiyetin diğer bütün anyonlardan çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Diğer anyonlar için sadece ortama farklı bir tür eklenmesiyle pikler üzerinde önemsiz değişiklikler gözlenmiştir. Bütün anyonlar için 20 eşdeğer molar anyon ilavesi ile oluşturulan ^1H -NMR titrasyon çalışması Şekil 5.14 de yer almaktadır (1 kodu *Pi-3*'e ait olarak belirtilmiştir).



Şekil 5.12. Pi-3 için gerçekleştirilen TBAAcO titrasyonuna ait olan ^1H -NMR spektrumu

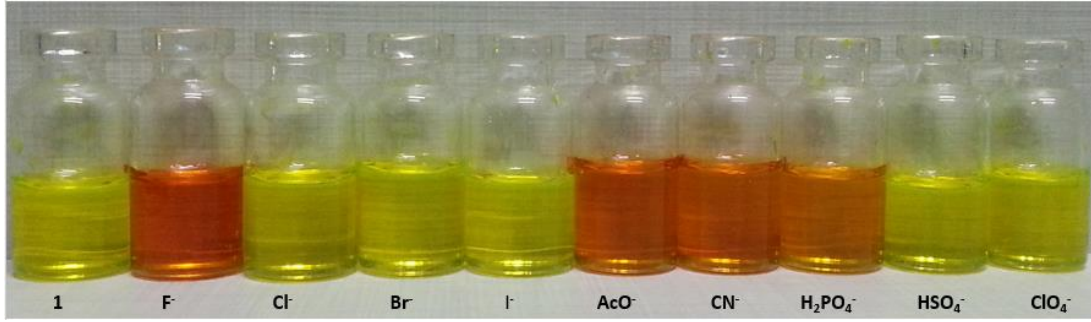


Şekil 5.13. Pi-3 için gerçekleştirilen TBACN titrasyonuna ait olan ^1H -NMR spektrumu

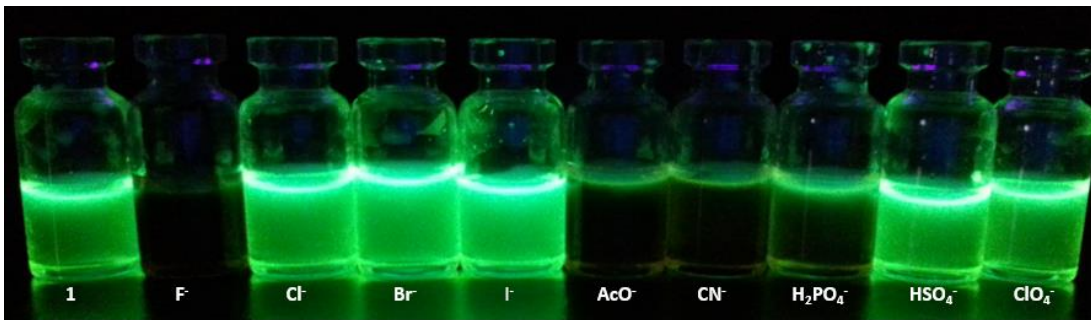


Şekil 5.14. Bütün anyonların 20 eşdeğer molar eklenmesi sonucu elde edilen ^1H -NMR spektrumu

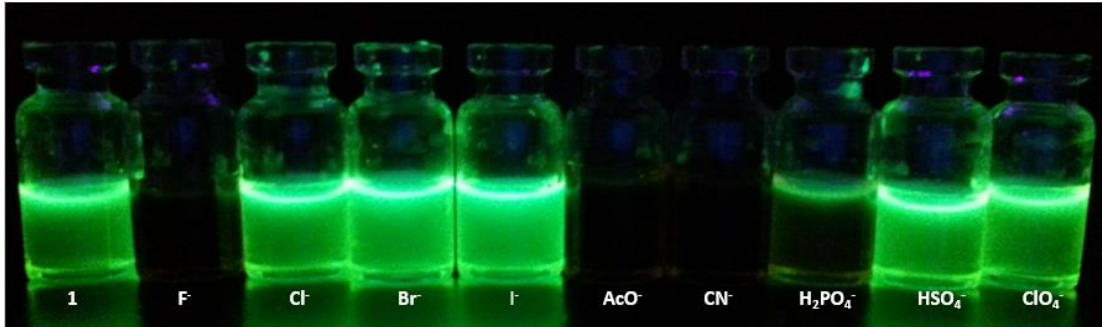
Bu spektroskopik ölçümlerin yanı sıra bileşiğin kolorimetrik özelliği de tespit edilmiştir. Bunun için 1×10^{-3} M konsantrasyonda DMSO içerisindeki **1** (*Pi-3*) kodlu bileşiğin çözeltileri üzerine 1×10^{-2} M konsantrasyonda DMSO içerisinde bulunan anyonların çözeltileri belirli oranlarda ilave edilerek renk değişimi gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre **1** eşdeğer molar florür anyonu için renk değişimi ve UV lambası altında floresans sönümlenmesi tespit edilirken 20 eşdeğer molarda ise asetat ve siyanür anyonları için renk değişimi ve UV lambası altında floresans sönümlenmesi tespit edilmiştir. Bu kolorimetrik denemeler ile de bileşiğin ortam ışığında kullanılabilecek potansiyel bir anyon algılayıcısı olduğu ve bunun renk değişimi gibi oldukça basit bir yöntem ile tespitine olanak sağladığı gözlenmiştir.



Şekil 5.15. 1 eşdeğer molar anyon içeren Pi-3'e ait (10^{-3} M) ortam ışığında DMSO içerisinde bulunan çözeltiler



Şekil 5.16. 1 eşdeğer molar anyon içeren Pi-3'e ait (10^{-3} M) UV lambası altında (365 nm) DMSO içerisinde bulunan çözeltiler

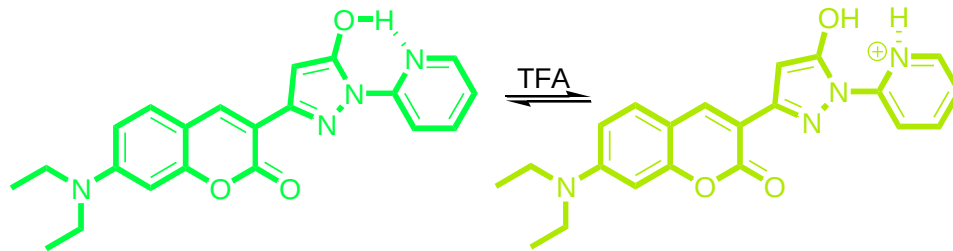


Şekil 5.17. 20 eşdeğer molar anyon içeren Pi-3'e ait (10^{-3} M) UV lambası altında (365 nm) DMSO içerisinde bulunan çözeltiler

Sonuç olarak hem UV-GB absorpsiyon/emisyon ölçümleri ile hem de ^1H -NMR çalışmaları ile *Pi-3* kodlu bileşiğin anyon duyarlılık çalışmaları gerçekleştirilerek, belirli anyonlara karşı hassasiyetinin bulunduğu fakat en fazla hassasiyetinin/seçiciliğinin flora karşı olduğu tespit edilmiştir.

5.3. Pi-3 Bileşiğinin Asidokromik Özelliğinin Araştırılması

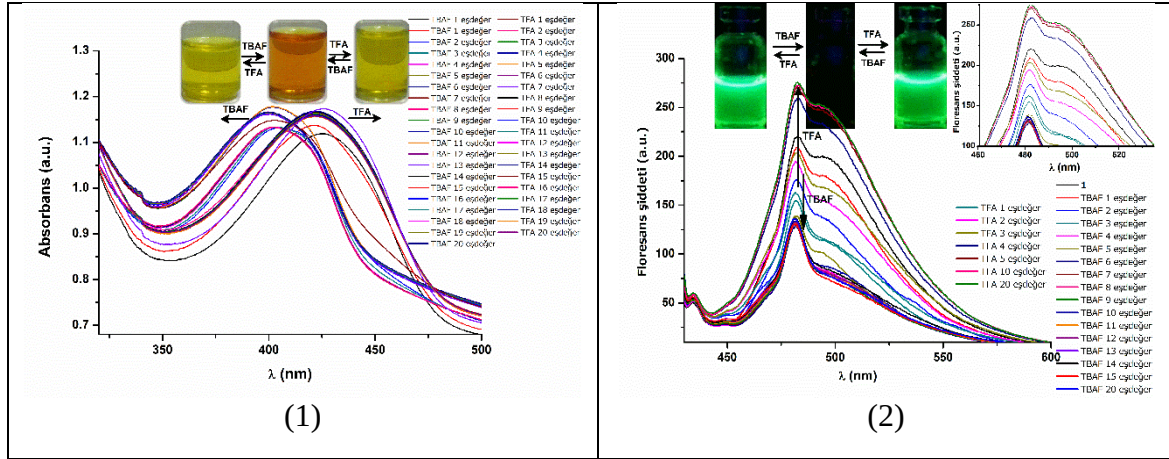
Anyon duyarlılık çalışmalarından sonra bileşiğin yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması için ortama 1×10^{-3} M konsantrasyonda DMSO içerisinde çözeltisi hazırlanan TFA eklenmiştir. Bu deneme için öncelikle TBAF ile titrasyon çalışması tekrarlanmıştır. Daha sonra ortama TFA eklenerek bileşiğin başlangıç dalga boyu maksimum değerine (425 nm) geri dönmesi beklenmiştir. Elde edilen sonuçlar beklenildiği gibi olmuştur. Bileşiğin TBAF eklenmesi ile kaybettiği floresansı TFA eklenmesi ile geri kazandığı hem kolorimetrik olarak *ortam ışığında* ve *UV lambası* altında hem de spektroskopik ölçümler kullanılarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde emisyon ölçümleri de gerçekleştirilmiş ve burada da bileşiğin TBAF eklenerek sönmölen floresansının TFA eklenmesi ile yeniden kazanıldığı gözlenmiştir. Emisyon ölçümlerinde TFA eklenmesi ile floresans şiddeti gittikçe artmaktadır. Bu durum ise bileşiğin protonlanmaya uygun heteroatomların bulunduğu ve protonlanarak floresans şiddetinin arttığını göstermektedir. Protonlama ile floresans şiddetinin hangi mekanizma üzerinden arttığı ileride gerçekleştirilecek olan teorik çalışmalar ile kanıtlanmaya çalışılacaktır.



Şekil 5.18. Pi-3'ün TFA ile etkileşimi

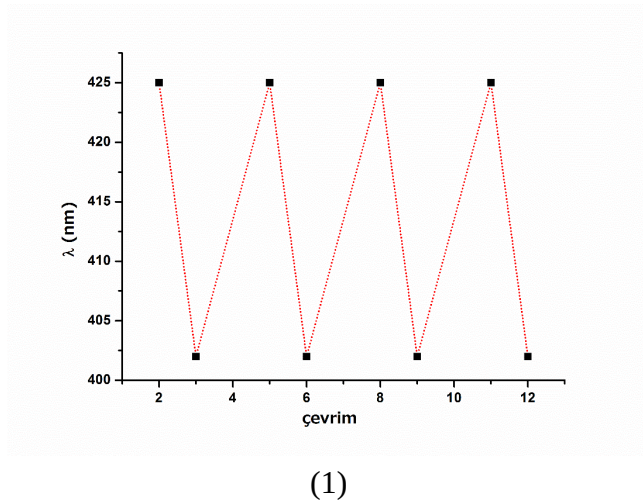
Pi-3 kodlu bileşik incelendiğinde, piridin üzerinde ortaklanmamış elektron çiftinin bulunması bileşiğin protonlanabileceğini göstermektedir. Bu durum göz önüne alınarak DCM içerisinde 1×10^{-3} M'lık Pi-3 kodlu bileşiğin stok çözeltisi ve 1×10^{-2} M'lık TFA'nın stok çözeltisi hazırlanmıştır. Absorpsiyon ve emisyon ölçümlerinde kullanılan yöntemle göre TFA ile titrasyon çalışmaları yapılmıştır. DCM kullanılmasının sebebi ise aprotik bir çözelti kullanılarak çözeltinin TFA tarafından protonlanmasını önleyebilmektir. Yapılan ölçümler sonucu TFA eklenmesi ile bileşiğin floresans şiddetinin hem çıplak gözle hem de UV lambası altında arttığı gözlenmiştir. Ayrıca absorpsiyon ölçümlerinde elde edilen spektrum ile bileşiğin absorpsiyon maksimumunda kırmızıya kayma gerçekleştiği açıkça

görülmektedir. Emisyon spektrumunda ise beklenildiği üzere floresans şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir.

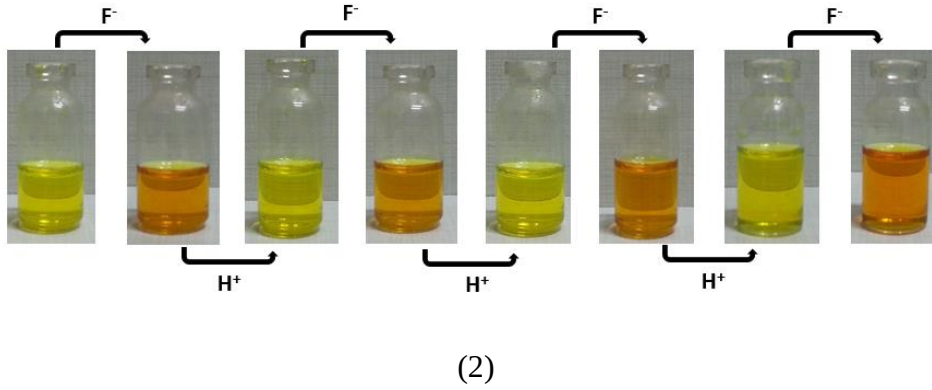


Şekil 5.19. Pi-3 için gerçekleştirilen TBAF-TFA dönüşümüne ait (1) UV-GB absorpsiyon (2) Emisyon spektrumu

Bileşiğin TBAF-TFA dönüşümü gerçekleştirilerek yeniden kullanılabilir olduğuna dair denemeler yapılmış ve gerekli dönüşümler elde edilmiştir. Bu durumda 2:1 oranında bileşik ortamına TBAF-TFA eklenerek yapılan denemeler de bileşiğin önce floresansının sönmüldüğü daha sonra floresans şiddetinin geri arttığı tespit edilmiştir. Buna paralel olarak kolorimetrik ölçümler için aynı benzer sonuçlar elde edilmiştir. Tekrarlanabilirlik denemesi için gerçekleştirilen çevrim en az 20 kere denenmiş olup sürekliliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu ölçümler ile bileşiğin *tersinir ve yeniden kullanılabilir* bir anyon algılayıcısı olduğu tespit edilmiştir.



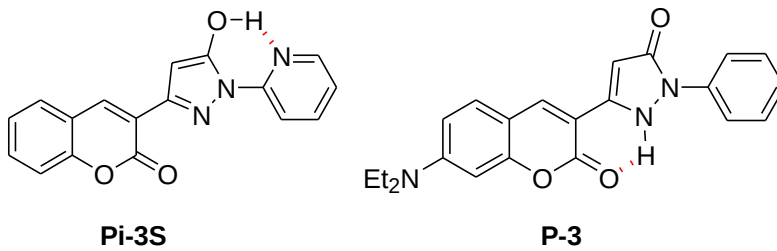
Şekil 5.20. F-TFA dönüşümüne ait (1) çevrim grafiği



Şekil 5.20. (devam) F-TFA dönüşümüne (2) kolorimetrik çevrim

Çalışılan bileşiğin TFA eklenerek protonlanması asidokromik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuç bileşiğin birçok alanda *pH sensörü* olarak kullanıma potansiyeline olanak sağlamaktadır. pH sensörü ile ilgili daha detaylı çalışmaların yapılmasına karar verilerek bu özelliğin başka bir çalışma da incelenmesine karar verilmiştir.

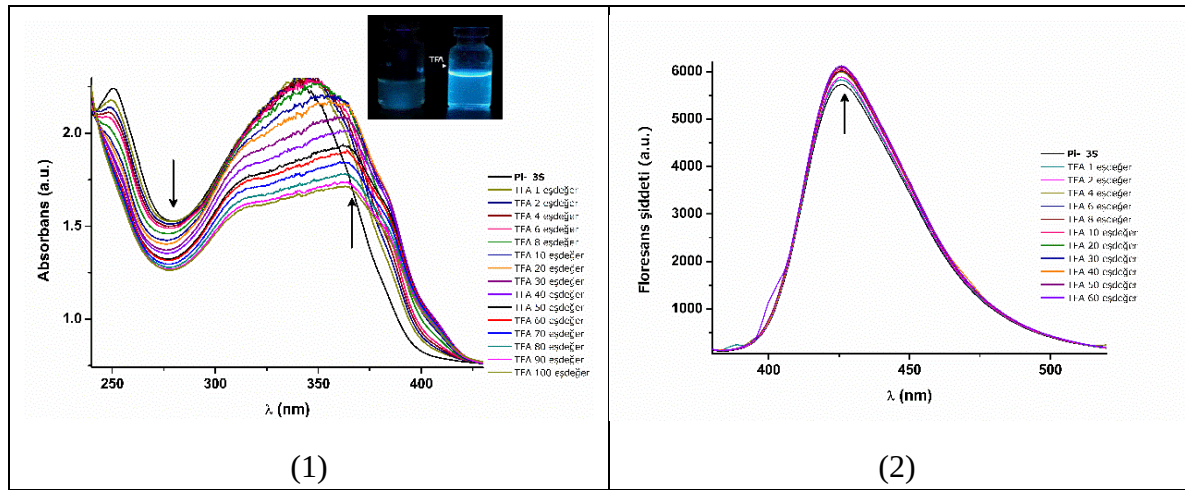
Pi-3 kodlu bileşiğin piridin üzerinden protonlandığının tespiti deneysel olarak saptanmıştır. Bunun için *Pi-3S* ve *111T106* kodlu TÜBİTAK projesinde sentezlenen *P-3* kodlu bileşikler kullanılarak benzer şekilde TFA eklenmesi ile elde edilen spektrofotometrik ölçümler alınmıştır.



Pi-3S kodlu bileşik literatürde daha önce çalışılmamış olup bu ölçümler için yeni sentezlenmiş bir bileşiktir. *Pi-3S* kodlu bileşiğin sentezlenmesinde amaç TFA eklenmesiyle bileşiğin piridin üzerinden protonlandığının ve böylece floresans şiddetinin arttığının ispatıdır. Çünkü *Pi-3* kodlu bileşik de piridin azotu dışında protonlanabilecek diğer kısım kumarin halkasının 7 konumunda bulunan *N,N*-dietil'dir.

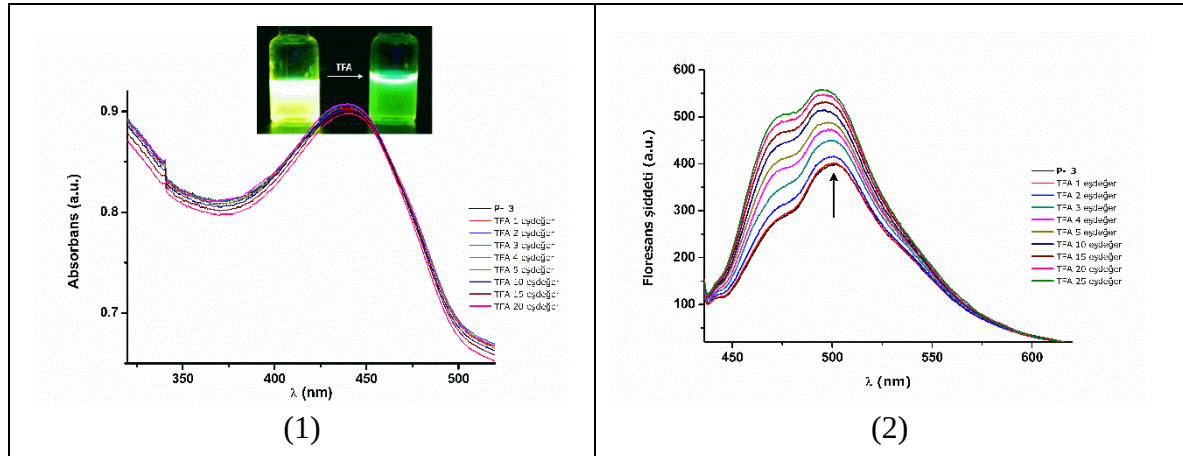
Bu nedenle 7 konumunda sübstituent olmayan kumarin türevi olan *Pi-3S* sentezlenerek absorpsiyon ve emisyon spektrum ölçümleri alınmıştır. Beklenildiği üzere floresans

şiddetinin TFA eklenmesi ile arttığı gözlenmiştir. Absorpsiyon spektrumunda absorbens değerinin hiperkromik etkiye sahip kırmızıya kayma gerçekleştirdiği açıkça gözlenmektedir. Floresans ölçümlerinde ise floresans şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Kumarin halkasının floresans özelliğinin yüksek olmasının sebebi 7 konumunda bulunan *N,N*-dietildir. Bu bileşik de 7 konumu boş olduğu için gözlenen floresans artışı gün ışığında oldukça düşük ancak UV lambası altında çok daha yoğun olarak gözlenmiştir.



Şekil 5.21. Pi-3S için DCM içerisinde gerçekleştirilen TFA titrasyonları (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu

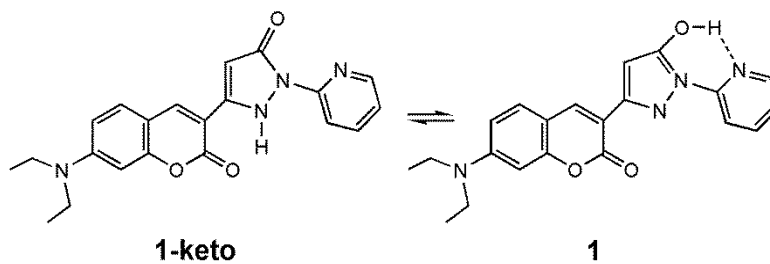
P-3 kodlu bileşik daha önce çalışma grubumuz tarafından *11T106* kodlu TÜBİTAK projesinde sentezlenmiştir. Bu bileşik de kumarin halkasında 7 konumunda *N,N*-dietil bulunurken piridin halkası yerine fenil halkası bulunmaktadır. Bu durumda beklenen sonuç kumarin halkası üzerinden herhangi bir protonlanmanın gerçekleşmeyeceği ve protonlanacak başka bir konum olmadığı için bileşiğin floresansının artmayacağı yönünde olmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre bileşiğin TFA ile yapılan titrasyon ölçümleri sonucunda floresans şiddetinde gözle görülür şekilde veya UV lambası altında herhangi bir artış gözlenmemiştir. *Pi-3* ve *Pi-3S* kodlu bileşikler için absorpsiyon spektrumlarında gözlenen hiperkromik etkiyle birlikte kırmızıya kayma *P-3* için gözlenememiştir. Emisyon ölçümlerinde floresans şiddetinde artış gözlenmiş olup bunun bileşiğin ortamda oluşturduğu agregasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.22. P-3 için DCM içerisinde gerçekleştirilen TFA titrasyonları (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu

Ayrıca gerçekleştirilen TD-DFT ölçümleri ile *Pi-3S* kodlu bileşik üzerinde gerçekleşen mekanizmanın *PET* olduğu ve *kumarin-pirazol/piridin* melez sisteminin daha önce çalışılmadığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışma kumarin-pirazol/pirazol temelli bileşikler üzerinden *PET* mekanizmasının gerçekleştiğini kanıtlama açısından alanında öncü olabilme potansiyeline sahiptir.

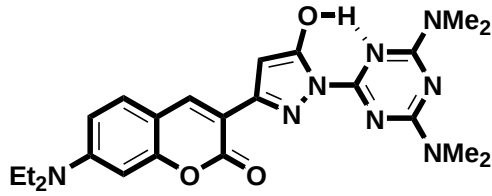
TD-DFT ölçümleri ile bileşiğin temel ve uyarılmış halleri çalışılarak hangi tautomerik form da kararlı olduğu ve anyon ile etkileşim mekanizması tespit edilmiştir.



Şekil 5.23. NDM-3'e ait DFT ölçümlerine göre bileşiğin enol (1) formunun keto-A (1-keto) formundan $6,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ daha kararlı olduğu tespit edilmiştir

Bileşiğe ait detaylı *PET* mekanizması ve açıklamaları hazırlanan makale de yer almaktadır. Bileşiklerin protonlanma mekanizmaları ile ilgili detaylar, bu amaçla çalışılan bileşikler (*Pi-3S* ve *P-3*) ve daha ileri çalışmaların birleştirilerek *NDM-3* kodlu triazin temelli bileşiğe ait bir makale hazırlanmasına ve burada kullanılmasına karar verilmiştir. *Pi-3* için gerçekleştirilen çalışmalar makaleye uyarlanarak incelenmek üzere gönderilmiştir.

5.4. NDM-3 Üzerinden Gerçekleştirilen Anyon Duyarlılık Çalışmaları



5.4.1. Absorpsiyon ve emisyon spektrumları eldesi

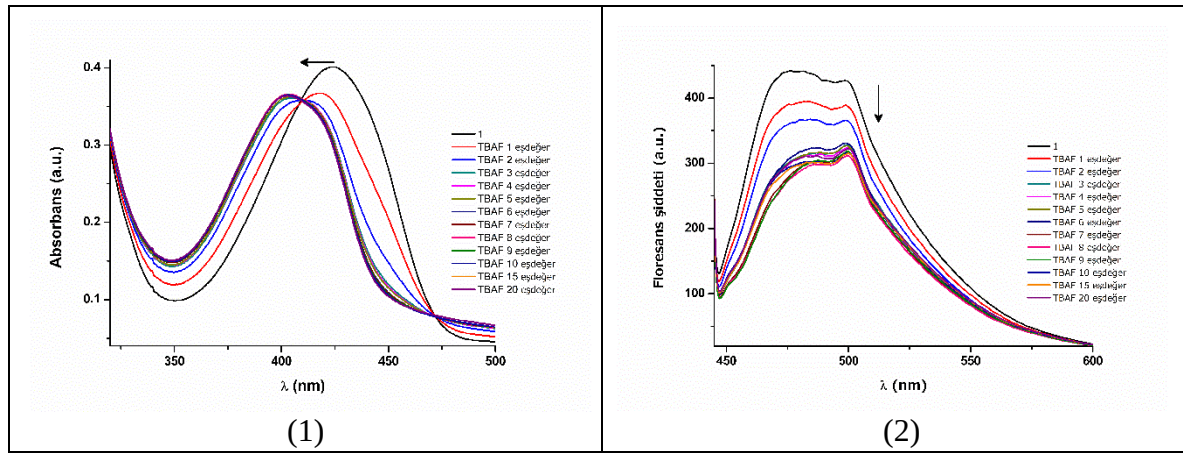
Pi-3 kodlu bileşik ile çalışılan anyon duyarlılık çalışmalarının benzeri *NDM-3* kodlu bileşik içinde gerçekleştirilmiştir. *NDM-3* kodlu bileşik incelendiğinde enol formunun baskın olması, DMSO-*d*₆ içerisinde çözünürlüğünün iyi olması nedeniyle uygun aday olarak görülmüştür. Triazin de piridin gibi molekül içi hidrojen bağı yaparak bileşiğin rijit olmasını dolayısıyla floresans özelliğinin artmasını sağlamaktadır. Ayrıca *NDM-3* ile yapılacak ileriki çalışmalar ile katyon sensörü ile ilgili mekanizmanın ispatına olanak sağlanabilecektir. Bir sonraki çalışma da hem anyon hem katyon sensörü olarak çalışılması planlanmıştır.

NDM-3 için yapılan ¹H-NMR çalışmaları incelendiğinde DMSO-*d*₆'da enol formunun baskın olduğu gözlenmektedir. DMSO içerisinde çözünürlüğünün iyi olması nedeniyle gerekli fotofiziksel çalışmalar gerçekleştirilebilmiştir.

Bu kapsamda bileşiğin öncelikli olarak farklı çözücülerde UV-GB absorpsiyon ve emisyon spektrumları elde edilmiştir. Bileşik için 1x10⁻⁵ M konsantrasyonun uygun olduğu saptanmıştır.

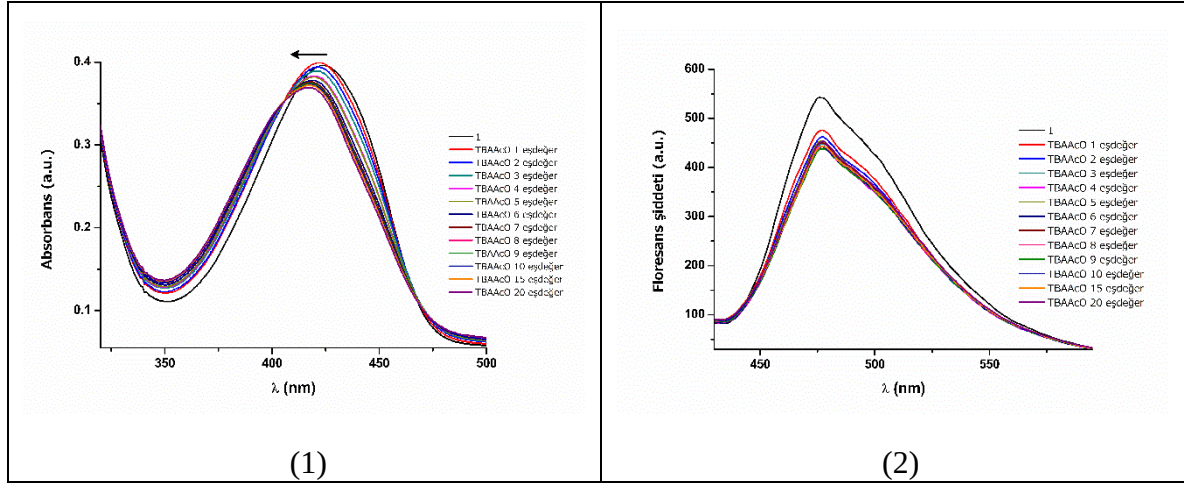
NDM-3 için ilk olarak TBAF üzerinden titrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. *Flor* titrasyon çalışmaları incelendiğinde 1 eşdeğer molar anyon ilavesinin absorpsiyon dalga boyunda maviye kaymaya neden olduğu 2 ve diğer artan eşdeğer molar anyon ilavesinde ise maviye kaymanın kararlı hale geldiği ancak absorbans şiddetinin artarak hiperkromik etkinin gözlemlendiği tespit edilmiştir. 1 eşdeğer molardan itibaren dalga boyunun değişmesi F⁻ anyonu ile bileşiğin etkileştiğini göstermektedir. Ayrıca bu değer bileşiğin literatürde yer alan anyon çalışmalarının birçoğundan çok daha düşük miktarlarda anyon tespitine olanak sağladığını ve hassasiyetinin çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Emisyon

spektrumunda ise ortama TBAF eklenmesi ile floresans şiddetinin azaldığı spektrumda açıkça görülmektedir. Bu da floresans özelliğe sahip olan bileşiğimizin anyon ile etkileşimi sonucu floresans özelliğini kaybettiğini yani sönümlendiğini göstermektedir. TBAF eklenmesi sonucu oluşan kolorimetrik değişimler 1 eşdeğer molar anyon ilavesi ile hem gün ışığında hem de UV lambası altında temin edilerek bileşiğin pratik uygulama açısından oldukça elverişli olduğunu göstermektedir.



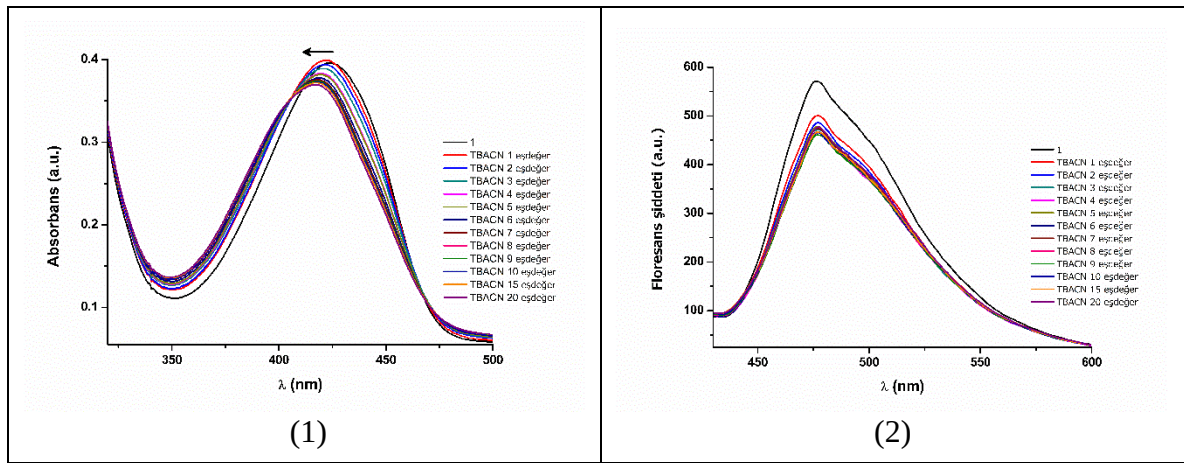
Şekil 5.24. NDM-3 için TBAF ile gerçekleştirilen titrasyon deneyleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu

Asetat anyonu için yapılan titrasyon çalışmaları incelendiğinde artan eşdeğer molar anyon ilavesinin absorbans dalga boyunda çok az bir maviye kaymaya neden olduğu absorbans şiddetinin artmadığı tespit edilmiştir. Sürekli artan eşdeğer molar AcO^- anyonu ile dalga boyunun değişmesi, NDM-3 kodlu bileşiğin deprotonasyon üzerinden etkileşmediğini ve ortamda kararlı bir türün oluşmadığını göstermektedir. Emisyon spektrumunda ise floresans şiddetinin çok az azaldığı ve belli bir şiddette sabit kaldığı gözlenmiştir. Azalma şiddeti TBAF da gözlenen şiddetten farklıdır. Spektroskopik sonuçlara ek olarak hem gün ışığında hem de UV lambası altında uğradığı kolorimetrik değişimlere bakıldığında artan eşdeğer molar anyon ilavesiyle çok az bir renk değişimi gözlenmiş olup ve floresansın sönümlenmediği tespit edilerek, hassasiyetinin asetata karşı olmadığı düşünülmektedir. Bu sonuçlar neticesinde daha detaylı çalışmaların yapılmasına karar verilmiştir.



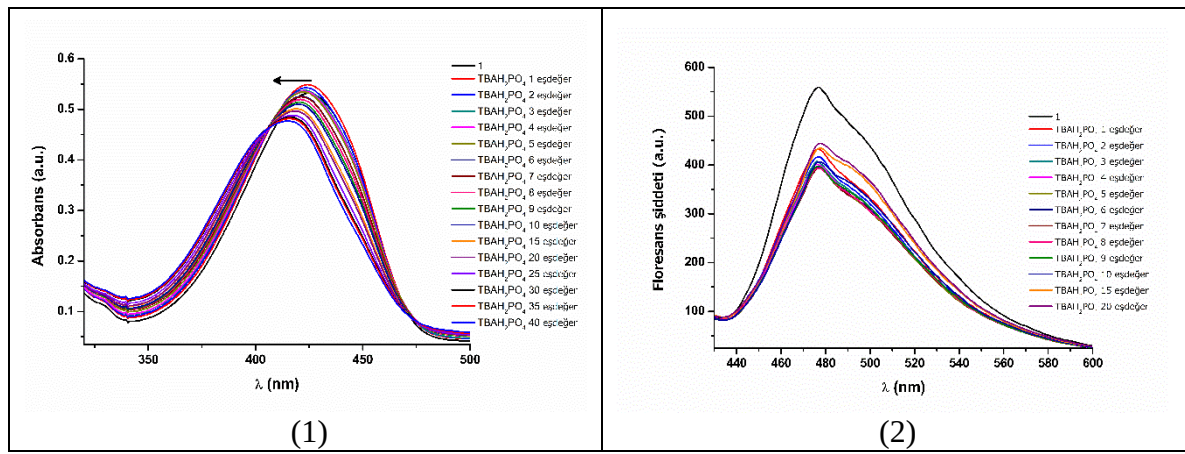
Şekil 5.25. NDM-3 için TBAAClO ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu

Siyanür anyonu için yapılan titrasyon çalışmaları incelendiğinde artan eşdeğer molarlarda anyon ilavesinin absorbans dalga boyunda çok az bir maviye kaymaya neden olduğu absorbans şiddetinin artmadığı tespit edilmiştir. Emisyon spektrumunda ise floresans şiddetinin çok az azaldığı ve belli bir şiddette sabit kaldığı gözlenmiştir. Spektroskopik sonuçlara ek olarak hem gün ışığında hem de UV lambası altında uğradığı kolorimetrik değişimlere bakıldığında artan eşdeğer molar anyon ilavesiyle çok az bir renk değişimi gözlenmiş olup ve floresansın sönümlenmediği tespit edilerek, hassasiyetinin siyanüre karşı olmadığı düşünülmektedir. Bu sonuçlar neticesinde daha detaylı çalışmaların yapılmasına karar verilmiştir.



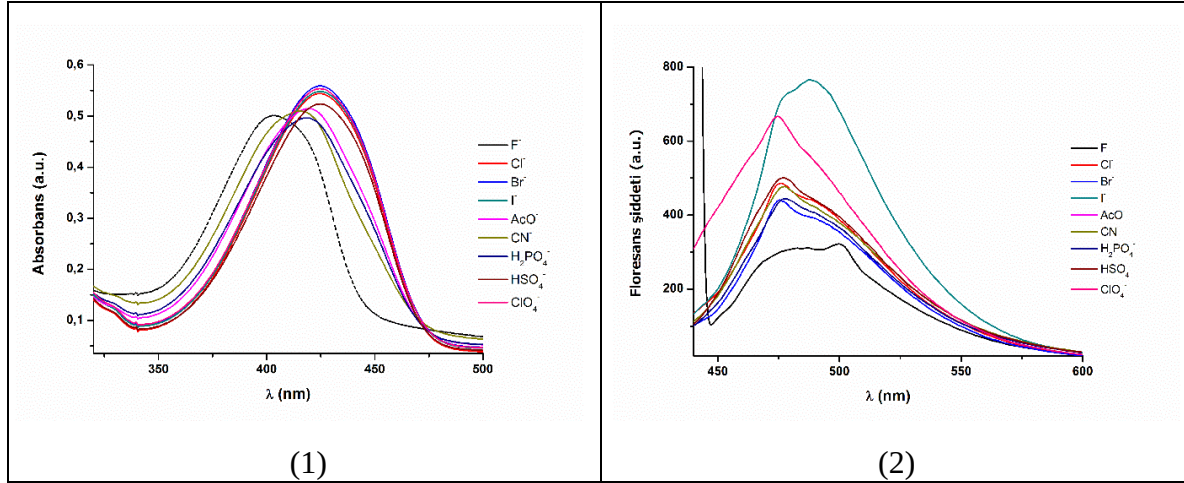
Şekil 5.26. NDM-3 için TBAClN ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu

Dihidrojenfosfat için yapılan titrasyon çalışmaları incelendiğinde anyon ilavesi ile absorbans dalga boyunda azalmaların yani maviye kaymanın gerçekleştiği, absorbans şiddetinin de ise azalmaya neden olduğu yani hipokromik etkiye sebep olduğu tespit edilmiştir. Ancak eklenen miktarlar boyunca hipokromik etkili maviye kaymanın devam etmesi anyon ilavesi ile bileşiğin kararlı bir almadığını ve farklı bir etkileşimin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca yüksek miktarlarda anyon ilavesi ile floresans şiddetinin sönümlenmemesi de OH protonu üzerinden bir deprotonasyonun gerçekleşmediğini göstermektedir. Sonuçlar $^1\text{H-NMR}$ çalışmaları ile de uyumludur.



Şekil 5.27. NDM-3 için TBAH_2PO_4 ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu

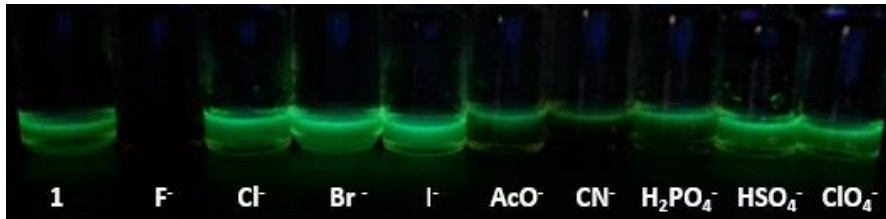
Diğer anyonlar için yapılan titrasyon çalışmasında herhangi bir değişim gözlenmemiş olup anyonların 20 eşdeğer molar eklenmesiyle oluşturulan absorpsiyon ve emisyon spektrumu şekilde verilmektedir.



Şekil 5.28. NDM-3 için F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , CN^- , $H_2PO_4^-$, HSO_4^- ve ClO_4^- anyonları ile gerçekleştirilen titrasyon denemeleri (1) UV-GB absorpsiyon spektrumu (2) Emisyon spektrumu

NDM-3 için 1H -NMR çalışmaları ve ^{19}F -NMR çalışmaları (Pi -3 referans alınarak) tamamlanarak yayımlanmak üzere uygun bir dergiye gönderilecektir.

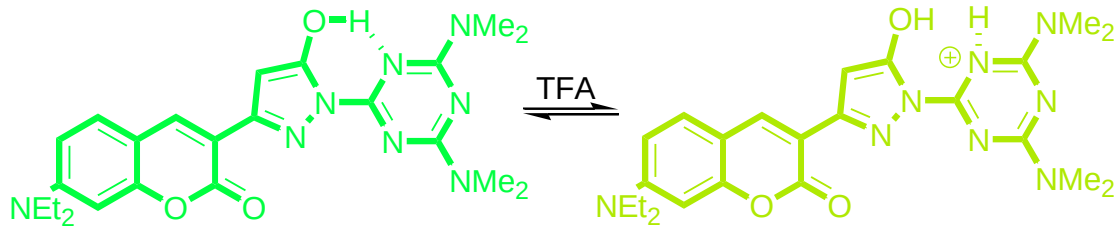
Bu ölçümlerin yanı sıra bileşiğin *kolorimetrik* özelliği de tespit edilmiştir. Bunun için 1×10^{-3} M'lik DMSO içerisindeki 1 (NDM-3) kodlu bileşiğin çözeltileri üzerine 1×10^{-2} M'lik DMSO içerisinde bulunan anyonların çözeltileri belirli oranlarda ilave edilerek renk değişimi gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 1 eşdeğer molarda florür anyonu için renk değişimi ve UV lambası altında sönümlenme tespit edilirken artan eş değer miktarda ise asetat ve siyanür anyonlarına karşı renk değişimi ve UV lambası sönümlenme tespit edilememiştir. Bu kolorimetrik denemeler ile de bileşiğin gün ışığında kullanılabilecek potansiyel bir anyon algılayıcısı olduğu ve bunun renk değişimi gibi oldukça basit bir yöntem ile tespitine olanak sağladığı gözlenmiştir.



Şekil 5.29. 1 eşdeğer molar anyon içeren NDM-3'e ait UV lambası altında DMSO içerisinde bulunan çözeltiler

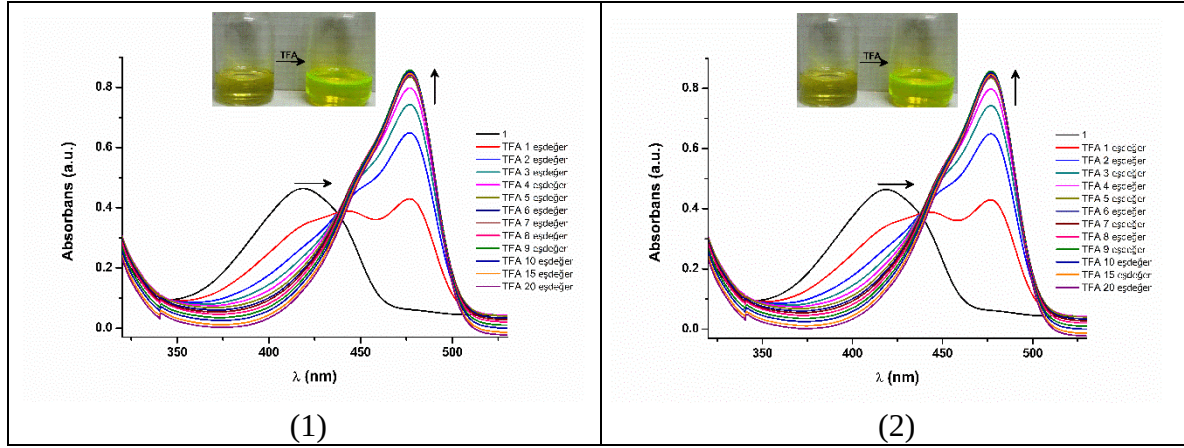
5.4.2. NDM-3 için anyon duyarlılık dışında gerçekleştirilen çalışmalar

Anyon çalışmalarından sonra bileşiğin yeniden kullanılabilir olup olmadığının araştırılması için ortama 1×10^{-3} M'lık DMSO içerisinde çözeltisi hazırlanan TFA eklenmiştir. Bunun için öncelikle TBAF ile titrasyon çalışması tekrarlanmıştır. Daha sonra ortama TFA eklenerek bileşiğin başlangıç dalga boyu maksimum değerine (426 nm) geri dönmesi beklenmiştir. Elde edilen sonuçlar beklenildiği gibi olmuştur. Bileşiğin TBAF eklenmesi ile kaybettiği floresansı TFA eklenmesi ile geri kazandığı hem kolorimetrik olarak *ortam ışığında* ve *UV lambası* altında hem de spektroskopik ölçümler kullanılarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde emisyon ölçümleri de gerçekleştirilmiş ve burada da bileşiğin TBAF eklenerek sönmelenen floresansının TFA eklenmesi ile yeniden yapılandığı gözlenmiştir. Emisyon ölçümlerinde TFA eklenmesi ile floresans şiddeti gittikçe artmaktadır. Protonlama ile floresans şiddetinin neden arttığı ileride gerçekleştirilecek olan teorik çalışmalar ile kanıtlanmaya çalışılacaktır.



Şekil 5.30. NDM-3'ün TFA ile etkileşimi

NDM-3 kodlu bileşiğe ait piridin üzerinde ortaklanmamış elektron çiftinin bulunması bileşiğin protonlanabileceğini göstermektedir. Bu durum göz önüne alınarak DCM içerisinde 1×10^{-3} M'lık NDM-3 kodlu bileşiğin stok çözeltisi ve 1×10^{-2} M'lık TFA'nın stok çözeltisi hazırlanmıştır. Absorpsiyon ve emisyon ölçümlerinde kullanılan yöntemle göre TFA ile titrasyon çalışmaları yapılmıştır. DCM kullanılmasının sebebi ise aprotik bir çözelti kullanılarak çözeltinin TFA tarafından protonlanmasını önleyebilmektir. Yapılan ölçümler sonucu TFA eklenmesi ile bileşiğin floresans şiddetinin hem gözle görülür olarak hem de UV lambası altında arttığı gözlenmiştir. Ayrıca absorpsiyon ölçümünde elde edilen spektrum ile de bileşiğin hiperkromik etkili kırmızıya kaymaya maruz kaldığı açıkça görülmektedir. Emisyon spektrumunda ise beklenildiği üzere floresans şiddetinin arttığı gözlenebilmiştir.

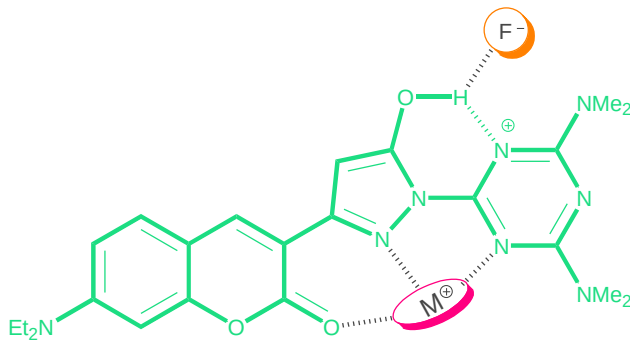


Şekil 5.31. NDM-3 için gerçekleştirilen TBAF-TFA dönüşümüne ait (1) UV-GB absorpsiyon (2) Emisyon spektrumu

Çalışılan bileşiğin TFA eklenerek protonlanmasıyla bileşiğin asidokromik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu da bileşiğin birçok alanda *pH sensörü* olarak kullanımına olanak sağlamaktadır. pH sensörü ile ilgili daha detaylı çalışmaların yapılmasına karar verilerek bu özelliğin başka bir makale de incelenmesine karar verilmiştir.

NDM-3 ve *Pi-3* bileşiklerinin karşılaştırılarak katyon sensörü olarak kullanılabilme potansiyelinin incelenerek ayrı bir makale de yayınlanmasına karar verilmiştir. Katyon sensörü olarak triazin üzerinde bulunan azotların katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Bu durumda anyon sensörü olarak tasarlanan bileşiklerin deprotonasyon ile pirazol üzerindeki $-OH$ ile etkileştiği deneysel olarak da ispatlanmış olacaktır. Bu çalışma hem katyon hem anyon sensörü olarak çalışılarak yayına hazırlanmasına karar verilmiştir. Bununla ilgili çalışmalar tamamlanarak en yakın zamanda makale yayına hazır hale getirilecektir.

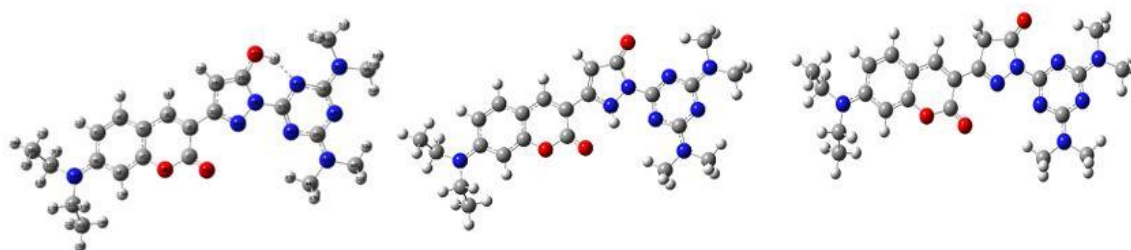
Örnek anyon-katyon sensör gösterimi;



Çizelge 5.1. Bütün bileşiklere ait DMSO içerisinde belirlenen kuantum verimleri

Bileşik	Kuantum verimi Φ_{FL}
<i>M-3</i>	0,25
<i>P-3</i>	0,46
<i>PYR-3</i>	0,12
<i>NDM-3</i>	0,07
<i>İ-3</i>	0,05
<i>A-3</i>	0,12
<i>PT-3</i>	0,17
<i>PA-3</i>	0,1
<i>DPY-3</i>	0,07

5.4.3. NDM-3 bileşiğine ilişkin DFT hesaplamaları



Şekil 5.32. Molekülün gaz fazında elde edilen taban durum konfigürasyonları a) enol
b) keto B c) keto A

Molekülün olası tautomerik formları taban durumunda DFT metodu ile B3LYP/6-31G(d) kullanılarak gaz fazında optimize edildi. Bu yapıların global minimum olduğunu anlamak için titreşim frekansları hesaplandı ve sanal frekanslarının sıfır olduğu belirlendi. Tüm hesaplamalarda Gaussian 09 paket programı kullanıldı.

Şekil 5.32’de bileşiğin olası tautomerik formlarının gaz fazında elde taban durum konfigürasyonları verilmektedir. enol, keto A ve keto B tautomerlerinin enerjileri karşılaştırıldığında, enol formunun daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. enol tautomerine göre keto A ve keto B formunun bağıl enerji değerleri sırasıyla, 3,21 ve 3,28 kcal/mol ve bağıl Gibbs enerji 3,09 ve 4,09 kcal/mol bulunmuştur. Bununla birlikte, enol formunda

molekül içi hidrojen bağının varlığı söz konusu tautomerik formun kararlılığını desteklemektedir.

Çizelge 5.2. Molekülün enol tautomerik formunda hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

D-H. . .A	D-H(Å)	H. . .A(Å)	D. . .A (Å)	∠D-H. . .A (°)
O36-H62-N41	0,99	1,73	2,62	145,6

6. TEZ KAPSAMINDA ÖNE SÜRÜLEN MEKANİZMA ÇALIŞMALARI

Tez kapsamında bileşiklerimiz de ESIPT mekanizmasının olduğu öne sürülmüştür. Yapılan literatür araştırmaları sonucu bileşiklerimizin ESIPT mekanizması gerçekleştirebilen bileşikler ile oldukça benzer olduğu ve literatüre göre bu mekanizmanın gerçekleşmesi gerektiği görülmektedir. Ancak bileşikler üzerinde yapılan ve ESIPT için gerekli olan deneysel çalışmalar incelendiğinde bu mekanizmanın gerçekleşmediği görülmektedir.

ESIPT; birbirine proton aktarabilecek kadar yakın olan (2 Å) veya komşu olan iki heteroatom üzerinde uyarılmış halde iken H transferi ile gerçekleşebilen tautomer değişimidir. Bu tautomer değişiminin sonucunda geniş bir stoke kayması oluşmaktadır. Özellikle bu durumun emisyon spektrumunda gözlenebilmesi gerekmektedir. Ancak bileşiklerimiz için alınan spektrumlar incelendiğinde geniş bir stoke kayması gözlenmemiştir.

ESIPT mekanizmalarında özellikle çözücü seçimi oldukça önemlidir. Çünkü çözücü polaritesinin artması daha geniş stoke kaymalarına ve protik olması veya kuru olmaması bileşikler üzerinde tautomerleşmenin gerçekleşebileceği elektron çiftine sahip atomların protonlanmasına ve böylece tautomerleşmenin gerçekleşmemesine neden olabilmektedir. Bu nedenle hem protik hem aprotik olarak çalışılan farklı çözücülerde de aynı sonuçların gözlenmesi ile çözücü hatasından gelebilecek yanlış sonuçların bertaraf edildiğini kanıtlamıştır [51-53].

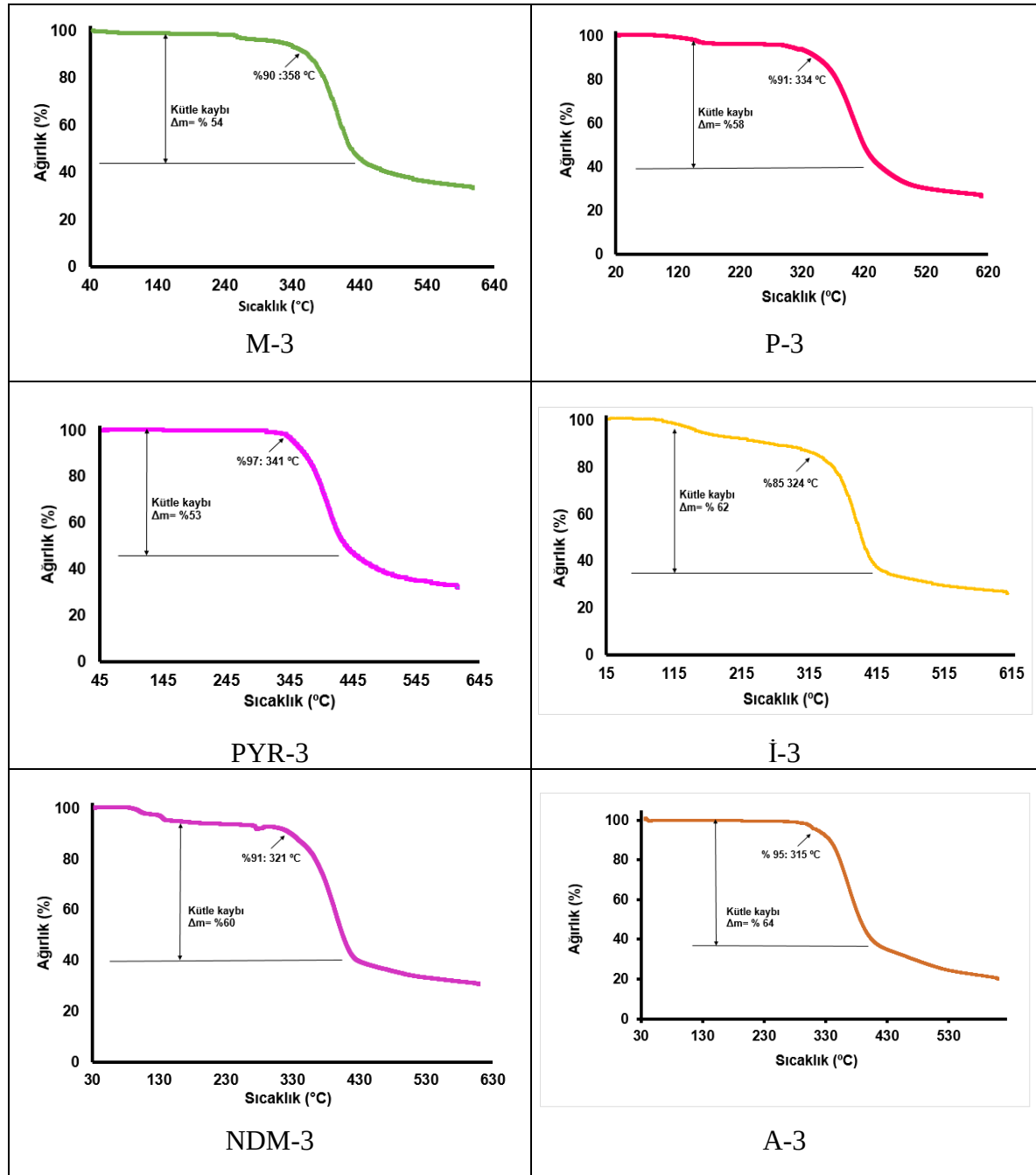
İncelenen diğer çalışmalar da çözücü ortama H^+/OH^- eklenerek bileşiklerin emisyon spektrumları alınarak ESIPT mekanizmasının gerçekleştiği öne sürülmektedir [42]. Ancak bu genel ESIPT tanımına uymamakta ve bileşiğin uyarılmış halde kararsız kaldığını ve tautomerleşme gerçekleşmeden eski formuna geri döndüğünü ispatlamaktadır. Yapılan bu çalışmalar bize göre gerçeği yansıtmadığı için çalışılmamıştır.

Ancak bileşiklerimizin oldukça uygun adaylar olarak gözlenmesi, yeni yapılan çalışmalarda pirazol halkasını kapsayan yeni örneklerin bulunması [54-57] ve beş halkalı yapılar için ESIPT mekanizmasının araştırılmaya başlanması üzerine bileşiklerimiz için

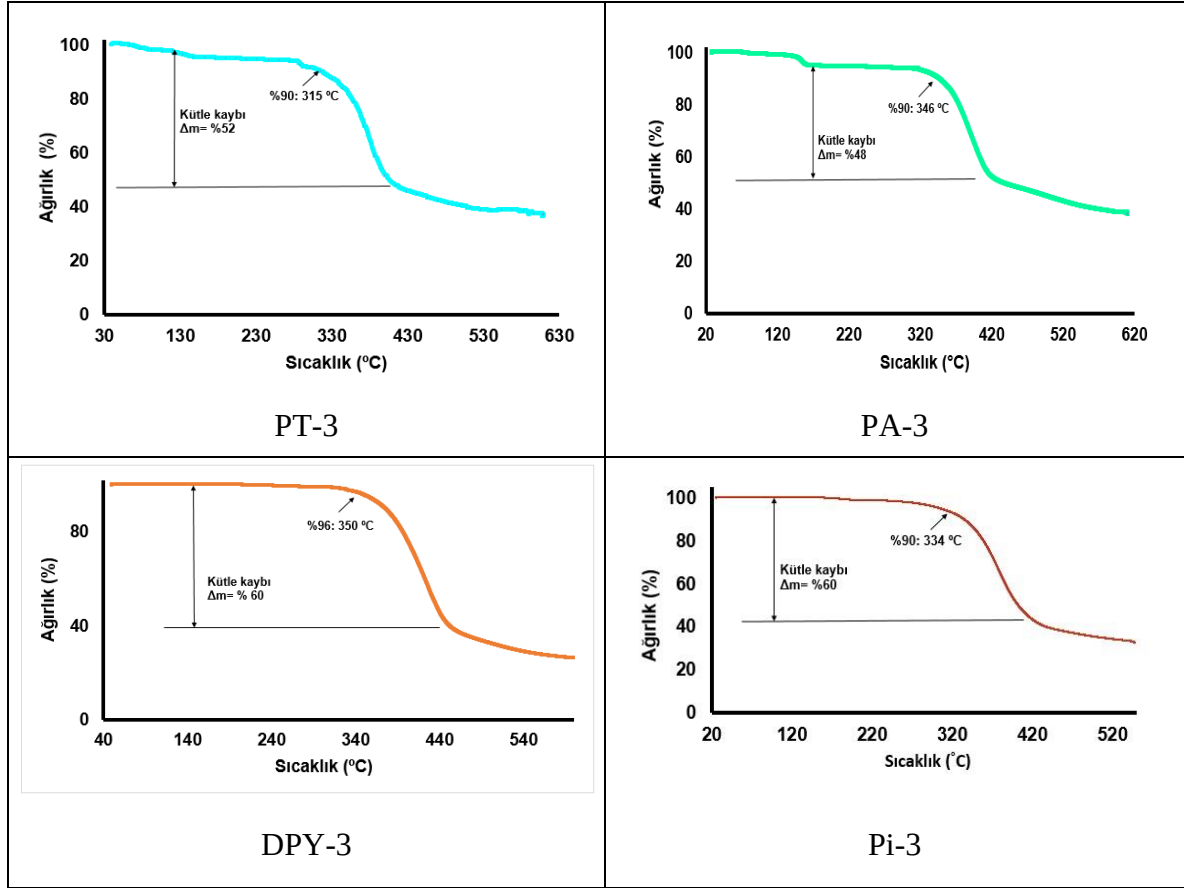
detaylı bir çalışmanın gerçekleştirilmesine ve elde edilen sonuçların ESIPT ispatlansa/ispatlanmasa bile eleştirel bir bakış açısıyla yazılmasına karar verilmiştir. Özellikle pirazol üzerinden gerçekleştirilmiş mevcut literatür çalışmalarının keto-B formuna benzer tautomerik form üzerinden yürümesi bileşiklerimiz üzerinden yapılacak çalışmanın orjinalitesini öne sürmektedir. Çünkü yapılan literatür araştırmaları sonucu enol formu üzerinden yürüten çalışmalarda sadece fenol/naftol halkaları kullanılmaktadır. *Pirazol gibi heterosiklik halkalar üzerinden enol formu ile gerçekleşen ESIPT örneği mevcut değildir.*

Ancak elde edilen sonuçlar neticesinde bileşiklerimizde PET mekanizmasının yürüdüğü teorik olarak ispatlanmaktadır. Bu çalışmalar sonucu uyarılmanın kumarin halkası ile pirazol arasında gerçekleştiği piridin/triazinin ise H bağı yaparak yapıyı rijit ve kararlı kıldığı ispatlanmıştır. PET mekanizması için detaylı açıklamalar giriş kısmında verilmiştir. Bileşiklerimiz için yapılan detaylı çalışmalara ise gönderilen ilk makale de yer verilmiştir. Özetle anyon ile etkileşim sonucu oluşan enolat formunun kumarin üzerinde gerçekleşen HOMO→LUMO geçişini etkilediği [54] ve kumarinin LUMO'sundan düşük bir yabancı sınır orbitali oluşturarak HOMO'ya elektron transferinin aktarıldığı bu nedenle floresansın kesildiği ispatlanmıştır. Enolat formu oluşmadıkça florofor grup üzerinde gerçekleşen aktarım sorunsuz olarak devam etmektedir. Ortama TFA eklenmesi ile de enolat formu bozularak eski enol formuna dönüştüğü ve bu nedenle kumarinin HOMO→LUMO geçişlerinin tekrar eski seviyelerine geldiği tespit edilmiştir.

7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TGA GRAFİKLERİ



Şekil 7.1. Bileşiklerin TGA grafikleri



Şekil 7.1. (devam) Bileşiklerin TGA grafikleri

Sentezlenen bütün bileşiklerin ısısal kararlılıkları saptanmış olup bozunma yüzdeleri belirlenmiştir. Bileşikler ortalama olarak %50 ile 60 aralığında bozunma oranlarına sahiptirler. Her bir bileşik için bozunma sıcaklıkları grafikler üzerinde mevcuttur. Bileşiklerin ortalama bozunma sıcaklığı (T_d) 334 °C olarak gözlenmiştir. Mevcut organik bileşikler için bu kadar yüksek sıcaklık değerlerine kadar bozunmadan kalabilmek elektro-optik cihazların kullanımı için oldukça yeterli bir değerdir. Bu yüksek T_d (bozunma sıcaklığı) değerlerine sahip olmak özellikle OLED (ışık yayan diyot), NLO (doğrusal olmayan optik) gibi malzemelerin kullanım alanı için oldukça önemli bir değerdir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında sentezlenen bütün giriş, ara ve son ürünler için gerekli literatür çalışmaları yapılmış, en uygun koşullar elde edilecek şekilde yöntemler uygulanarak en yüksek verimle saf ürünlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Geleneksel yöntemlerin yanı sıra bütün maddeler için giriş, ara ve son ürünlerin sentezi mikrodalga cihazı kullanılarak da gerçekleştirilmesi ile daha çevreci bir yöntem de kullanılmıştır. Bugüne kadar triazin temelli bileşikler mikrodalga yöntemi ile nadiren çalışılmıştır. Bu nedenle tez kapsamında çalışılan mikrodalga yöntemleri literatüre triazin temelli bileşikler için farklı bir sentez yönteminin kullanılabileceğini de kanıtlamıştır. Bu sonuçlar neticesinde tez esnasında gerçekleştirilen çalışmaların literatüre yöntem açısından katkı sağladığı düşünülmektedir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen bileşiklerden ikisi (*Pi-3*, *NDM-3*) seçilerek bunlar için potansiyel anyon duyarlılık çalışmaları gerçekleştirilmiş ve oldukça olumlu sonuçlar alınmıştır. Elde edilen sonuçlar kapsamında bileşiklerin sadece anyon algılayıcısı olarak değil farklı alanlarda da sensör olarak kullanılabilmek potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar üzerinden hazırlanan makaleler hazırlanmaktadır. Bitirilen çalışmalar üzerinden hazırlanan makale ise Chemistry Communication'a gönderilmiştir.

Anyon algılayıcısı olarak çalışılması düşünülen aday bileşiklerin dışında kalan diğer bileşiklerin bütün fotofiziksel özellikleri incelenerek, literatüre yeni multifonksiyonel boyar maddeler olarak sunulması tasarlanmıştır. Fotofiziksel özellikler kapsamında bileşiklerin ATR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve HRMS/LCMS sonuçları elde edilmiştir. Bütün bileşiklerin çözünürlüklerine göre çeşitli çözücülerde (DMSO, DCM, THF, MeOH, toluen) UV-GB absorpsiyon ve emisyon spektrumları elde edilmiş ve incelenmiştir. Bütün bileşiklerin TGA verileri elde edilerek sıcaklığa karşı bozunma yüzdeleri ve bu sayede ısısal kararlılıkları belirlenmiştir.

Tez kapsamında sentezlenebilen bileşiklerin çözündükleri çözücülere göre uygun konsantrasyonlar da çözeltileri hazırlanarak absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmıştır. Bütün maddeler için farklı çözücülerde hemen hemen aynı dalga boyunda

maksimum vermeleri ve tek band gözlenmesi; maddelerin tek bir tautomerik form da bulunduğunu göstermektedir.

Tez kapsamında çalışılan bileşiklerin enol formunda kararlı oldukları teorik çalışmalar ve literatür ile desteklenerek ispatlanmıştır. Bütün bileşikler için ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri incelenerek literatüre pirazolonlar ile ilgili tautomerleşme alanına katkı sağlandığı düşünülmektedir. Enol formun ispatı bileşiklerin hem anyon hem de katyon algılayıcısı alanında kullanılabilme potansiyelinin olduğunun ispatlanabilmesi açısından oldukça önemlidir.

Anyon duyarlılık açısından önemi incelendiğinde literatürde bulunan örneklerle bakıldığında, anyon algılayıcısı olarak önerilen birçok bileşik türünden bileşiklerimiz de bulunan mekanizma ile benzer olarak hidrojen bağı yapabilen türler incelendiğinde amit, pirol, kalikspirol, amin, sülfonamit, naftalimit, fenol, naftol gibi yapıların bulunduğu gözlenmektedir. Bu yapılar özellikle $-\text{NH}$ protonu üzerinden deprotonasyona uğrayarak işlev göstermektedir. Ancak $-\text{OH}$ protonu üzerinden deprotonasyon mekanizması ile yürüyen bileşikler incelendiğinde bu durumun sadece fenol halkaları üzerinden gerçekleştiği görülmüştür. Özellikle tautomerleşme üzerinden yürüyen ve 5-hidroksipirazol halkası içeren bileşik türleri üzerinden anyon algılama tasarımı literatürde mevcut değildir. Bu nedenle sentezlenen bileşiklerin anyon algılayıcısı olarak kullanımı açısından mevcut bileşiklerden tasarım olarak çok daha farklı ve özgün olduğu görülmektedir.

Tez kapsamında sentezlenen floresans bileşiklerimizde ESIPT mekanizması olduğu düşünülürken elde edilen sonuçlara göre bileşiklerimizin PET mekanizması üzerinden anyon duyarlılık çalışmalarının gerçekleştiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar ile hem PET mekanizması için yeni bir tür bileşik tasarımı öne sürülmüş olup hem de ESIPT mekanizması için öne sürülen '*özelliklerin*' her bileşiğe uygun olmadığı ispatlanmıştır. Bu nedenle bu bileşikler için neden ESIPT mekanizmasının yürümediğine dair daha detaylı bir çalışma ile literatürde bulunan ESIPT çalışmalarına eleştirel bir açıklama getirilmesine karar verilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Quirke, J. M. E. (1985). 1,3,5-Triazines, in Six-Membered Rings with Oxygen, Sulfur or Two or More Nitrogen Atoms. In A.R. Katritzsky and C.W. Rees (Eds.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry I*. Oxford: Pergamon Press, 457-530.
2. Mooibroek, T. J. and Gamez, P. (2006). The s-triazine ring, a remarkable unit to generate supramolecular interactions. *Inorganica Chimica Acta*, 381–404.
3. Barbera, J., Puig L., Romero, P., Serrano, J. L. and Sierra, T. (2005). Propeller-like Hydrogen-Bonded Banana-Melamine Complexes Inducing Helical Supramolecular Organizations. *Journal of American Chemical Society*, 128, 4487-4492.
4. Blotny, G. (2006). Recent applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and its derivatives in organic synthesis. *Tetrahedron*, 62, 9507–9522.
5. Garau, C., Quinonero, D., Frontera, A., Ballester, P., Costa, A. and Deya, P. M. (2003). Dual Binding Mode of s-Triazine to Anions and Cations. *Organic Letters*, 5(13), 2227-2229.
6. Garau, C., Frontera, A., Quinonero, D., Ballester, P., Costa, A., and Deya, P. M. (2004). Cation- π versus Anion- π Interactions: Energetic, Charge Transfer, and Aromatic Aspects. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(43), 9423-9427.
7. Mascal, M., Armstrong, A. and Bartberger, M. D. (2002). Anion-Aromatic Bonding: A Case for Anion Recognition by π -Acidic Rings. *Journal of American Chemical Society*, 124, 6274-6276.
8. Kong, D., Yaguchi, S. and Yamori, T. (2009). Effect of ZSTK474, a Novel Phosphatidylinositol 3-Kinase Inhibitor, on DNA-Dependent Protein Kinase. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 32(2), 297-300.
9. Kolesinska, B. (2012). Synthesis and cytotoxicity studies of bifunctional hybrids of nitrogen mustards with potential enzymes inhibitors based on melamine framework. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 27(5), 619–627.
10. Lim, F. P. L. (2014). 1,3,5-Triazine-based analogues of purine: From isosteres to privileged scaffolds in medicinal chemistry. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 85, 371-390.
11. Zhou, Y. (2005). Structure-Guided Discovery of Novel Aminoglycoside Mimetics as Antibacterial Translation Inhibitors. *Antimicrobial Agents And Chemotherapy*, 49(12), 4942–4949.
12. Kumar, D. (2014). Triazine–pyrimidine based molecular hybrids: synthesis, docking studies and evaluation of antimalarial activity. *New Journal of Chemistry*, 38, 5087.
13. Gavade, S. N. (2012). Synthesis and biological evaluation of novel 2,4,6-triazine derivatives as antimicrobial agents. *Bioorganic. and Medicinal Chemistry Letters*, 22, 5075–5077.

14. Chen, D., Su, S. and Cao, Y. (2014). Nitrogen heterocycle-containing materials for highly efficient phosphorescent OLEDs with low operating voltage. *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 9565-9578.
15. Tanaka, H., Shizu, K., Miyazaki, H. and Adachi, C. (2012). Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from aphenoxazine–triphenyltriazine (PXZ–TRZ) derivative. *Chemical Communication*, 48, 11392–11394.
16. Wagner, D., Hoffmann, S. T., Heinemeyer, U., Münster, I., Köhler, A. and Strohriegel, P. (2013). Triazine Based Bipolar Host Materials for Blue Phosphorescent OLEDs. *Chemistry of Materials*, 25, 3758–3765.
17. Wang, Y., Yin, S., Liu, J., Yao, L., Wang, G., Liu, D., Jing, B., Cheng, L., Zhong, H., Shi, X., Fang, Q. and Qian, S. (2014). Probing ultrafast excited state dynamics and nonlinear absorption properties of three star-shaped conjugated oligomers with 1,3,5-triazine core. *RSC Advances*, 4, 10960.
18. Yang, C., Elbjeirami, O., Gamage, C. S. P., Dias H. V. R. and Omary, M. A. (2011). Luminescence enhancement and tuning via multiple cooperative supramolecular interactions in an ion-paired multinuclear complex. *Chemical Communication*, 47, 7434–7436.
19. Wei, X., Qiu Y., Duan W. and Liu Z. (2015). Correction: Cathodic and anodic photocurrents generation from melem and its derivatives. *RSC Advances*, 5, 26675–26679.
20. Jacquement, A., Rihn, S., Ulrich G., Renard, P. Y., Romieu, A. and Ziessel, R. (2015). Rational Design of Latent Fluorophores from Water-Soluble Hydroxyphenyltriazine Dyes Suitable for Lipase Sensing. *European Journal of Organic Chemistry*, 1664–1669.
21. Moriyama, M., Kosuge, M., Tobita, S. and Shizuka, H. (2000). Excited-state intramolecular proton transfer followed by cis±trans isomerization of (1-hydroxy-2-naphthyl)-s-triazine derivatives. *Chemical Physics*, 253, 91-103.
22. Kuplich, D. M., Grasel, F. S., Campo, L. F., Rodembusch, F. S. and Stefani, V. (2012). Synthesis, characterization and photophysical properties of ESIPT reactive triazine derivatives. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(1), 25-31.
23. Schwarzer, A., Saplinova, T. and Kroke, E. (2013). Tri-s-triazines (s-heptazines) From a “mystery molecule” to industrially. *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 2032–2062.
24. Li, J. J. (2009). *Name Reactions* (Fourth edition). New York: Springer.
25. Han, B., Huang, W., Ren, W., He, G., Wang, J. and Peng, C. (2015). Asymmetric Synthesis of Cyclohexane-Fused Drug-Like Spirocyclic Scaffolds Containing Six Contiguous Stereogenic Centers via Organocatalytic Cascade Reactions. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 357, 561–568.

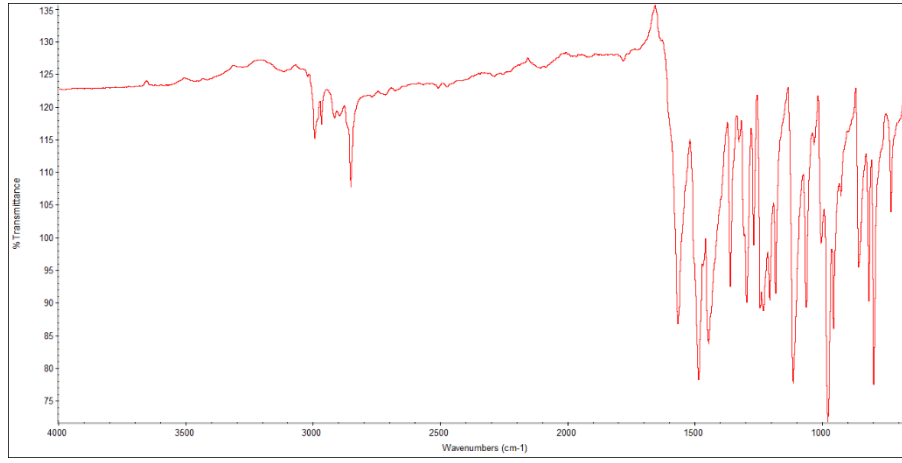
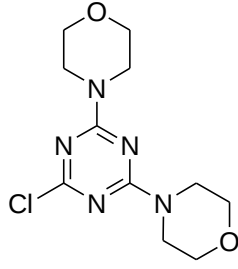
26. Li, H., Li, C. and Zhen, C. (2012). Coumarin-Derived Fluorescent Chemosensors. In W. Wang (Ed.), *Advances in Chemosensors*. INTECH Open Access Publisher. URL: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-chemical-sensors/coumarin-derived-fluorescent-chemosensors>
27. Jones, G. and Rahman, M. A. (1994). Fluorescence Properties of Coumarin Laser Dyes in Aqueous Polymer Media. Chromophore Isolation in Poly (methacrylic acid) Hypercoils. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13028-13037.
28. Duke, M. R., Veale, E. B., Pfeffer, F. M., Kruger P. E. and Gunnlaugsson, T. (2010). Colorimetric and fluorescent anion sensors: an overview of recent developments in the use of 1,8-naphthalimide-based chemosensors. *Chemical Society Reviews*, 39, 3936–3953.
29. Figueroa, E. L., Moragues, M. E., Climent, E., Agostini, A., Manez, R. M. and Sancenon, F. (2013). Chromogenic and fluorogenic chemosensors and reagents for anions. A comprehensive review of the years 2010–2011. *Chemical Society Reviews*, 42, 3489-3613.
30. Beer, P. D. and Gale, P. A. (2001). Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 486-516.
31. Davis, F. (2005). The Construction and Operation of Anion Sensor: Current Status and Future Perspectives. In Ivan S. (Ed.). *Anion Sensing*. Berlin: Springer, 97-124
32. Gotor, R., Costero, M. A., Gil, S., Parra, M., Manez, R. M., Sancenon, F. and Gavina, P. (2013). Selective and sensitive chromogenic detection of cyanide and HCN in solution and in gas phase. *Chemical Communication*, 49, 5669.
33. Guha, S. and Saha, S. (2010). Fluoride Ion Sensing by an Anion- π Interaction. *Journal of American Chemical Society*, 132, 17674–17677.
34. Kumar, V. (2013). Chemosensors for ions. *Synthesis and Characterization of Multidentate Schiff base Podands and their use as Chemosensors and Catalyst*, 1-48.
35. Cametti, M. and Rissanen, K. (2009). Recognition and sensing of fluoride anion. *Chemical Communication*, 2809–2829.
36. Gale, P. and Caltagirone, C. (2014). Anion sensing by small molecules and molecular ensembles. *Chemical Society Reviews*.
37. Cametti, M. and Rissanen, K. (2012). Highlights on contemporary recognition and sensing of fluoride anion in solution and in the solid state. *Chemical Society Reviews*, 42, 2016-2038.
38. Khanmohammadi, H. and Rezaeian, K. (2014). A catalyst-free approach to a novel imidazo [4,5-f] [1,10] phenanthroline ligand and its corresponding ruthenium (II) complex: insights into their applications in colorimetric anion sensing. *New Journal of Chemistry*, 38, 5536.

39. Zheng, X., Zhu, W., Liu, D., Ai, H., Huang, Y. and Lu, Z. (2014). Highly Selective Colorimetric/Fluorometric Dual-Channel Fluoride Ion Probe, and Its Capability of Differentiating Cancer Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6, 7996–8000.
40. Zhao, J., Ji, S., Chen, Y., Guo, H. and Yang, P. (2011). Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 8803-8817.
41. Ziessel, R., Rihn, S., Retailleau, P., Nicola, A. and Ulrich, G. (2012). Synthetic Routes to Fluorescent Dyes Exhibiting Large Stokes Shifts. *The Journal of Organic Chemistry*, 77, 8851-8863.
42. Barman, S., Mukhopadhyay, S. K., Gangopadhyay, M., Biswas, S., Dey, S. and Singh, N. D. P. (2015). Coumarin–benzothiazole–chlorambucil (Cou–Benz–Cbl) conjugate: an ESIPT based pH sensitive photoresponsive drug delivery system. *Journal of Materials Chemistry B*, 3, 3490-3497.
43. Manez, M. and Sancenon, F. R. (2003). Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chemical Reviews*, 103, 4419-4476.
44. Lee, H. D., Lee, K. H. and Hong, J. (2001). An Azophenol-Based Chromogenic Anion Sensor. *Organic Letters*, 3(1), 5-8.
45. Amarasekara, A. S., Owereh, O. S., Lyssenko, K. A. and Timofeeva, T. V. (2009). Structural Tautomerism of 4-Acylpyrazolone Schiff Bases and Crystal Structure of 5-Methyl-2-Phenyl-4-{1-[(Pyridin-2-ylmethyl)-Amino]-Ethylidene}-2,4-Dihydro-Pyrazol-3-One. *Journal of Structural Chemistry*, 50(6), 1159-1165.
46. Holzer, W., Hahn, K., Brehmer, T., Claramunt, R. M. and Torralba, M. P. (2003). The Structure of 4-Benzoyl-5-methyl-2-phenylpyrazol-3-one Oxime and Its Methyl Derivatives. *European Journal of Organic Chemistry*, 7, 1209-1219.
47. Kleinpeter, E. and Koch, A. (2001). Tautomerism in 4-substituted 1-phenyl-3-methylpyrazolin-5-ones a theoretical ab initio and ^{13}C NMR study. *The Journal of Physical Organic Chemistry*, 14, 566–576.
48. Zhu, W., Liu Y., Zhao, Y., Wang, H., Tan, L., Fan, W. and Gong, P. (2012). Synthesis and Biological Evaluation of Novel 6-Hydrazinyl-2,4-bismorpholino pyrimidine and 1,3,5-Triazine Derivatives as Potential Antitumor Agents. *Archiv der Pharmazie*, 345, 812–821.
49. Crosby, G. A. and Demas, J. N. (1971). Measurement of photoluminescence quantum yields. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(8), 991-1024.
50. Bernard, V. and Berberan, M. (2012). Molecular fluorescence: principles and applications. *John Wiley & Sons*.
51. Abraham, Y., Salman, H., Suwinska K. and Eichen, Y. (2011). Cyclo[2]benzimidazole: luminescence turn-on sensing of anions. *Chemical Communications*, 47, 6987-6089.

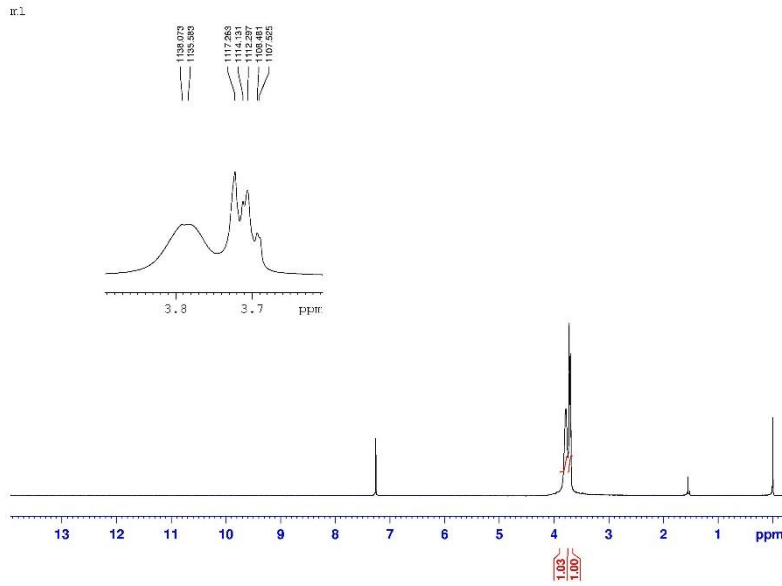
52. Ma, J., Zhang, X., Basaric, N., Wan, P. and Phillips, D. L. (2015). Observation of excited state proton transfer reactions in 2-phenylphenol and 2-phenyl-1-naphthol and formation of quinone methide species. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 9205.
53. Manna, A. and Goswami, S. (2015). Ratiometric detection of hypochlorite applying the restriction to 2-way-ESIPT: Simple design for “naked-eye” tap water analysis. *New Journal of Chemistry*.
54. Chou, P., Hsu, Y. H. and Chen, Y. (2014). Locked ortho- and para-Core Chromophores of Green Fluorescent Protein; Dramatic Emission Enhancement via Structural Constraint. *Journal of American Chemical Society*, 136, 11805-11812.
55. Chou, P., Liao, J., Tang, K. C., Hsieh, C. C., Lin, T. Y., Liu, C., Lee, G. H. and Chi, Y. (2012). Structural tuning intra- versus inter-molecular proton transfer reaction in the excited state. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 9006-9015.
56. Joo, T., Chou, P., Shih, C., Chuang, W., Chung, M. and Lee, J. (2011). Comprehensive Studies on an Overall Proton Transfer Cycle of the ortho-Green Fluorescent Protein Chromophore. *Journal of American Chemical Society*, 133, 2932-2943.
57. Chou, P. T., Lin, T., Tang, K., Yang, S., Shen, J., Cheng, Y., Pan, H. and Chi, Y. (2012). The Empirical Correlation between Hydrogen Bonding Strength and Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-Pyridyl Pyrazoles. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116, 4438-4444.
58. Holzer, W., Kautsch, C., Laggner, C., Claramunt, R. M., Torralba, M. P., Alkorta, I., Elguero, J. (2004). On the tautomerism of pyrazolones: the geminal 2J [pyrazole C-4,H-3(5)] spin coupling constant as a diagnostic tool. *Tetrahedron*, 60, 6791-6805.
59. Ehmke, V., Heindl, C., Rottmann, M., Freymond, C., Schweizer, W. B., Reto Brun, R., Stich, A., Schirmeister T. and Diederich, F. (2011). Potent and Selective Inhibition of Cysteine Proteases from *Plasmodium falciparum* and *Trypanosoma brucei*. *ChemMedChem*, 6, 273-278.

EKLER

EK-1. M1 bileşiğine ait sonuçlar;

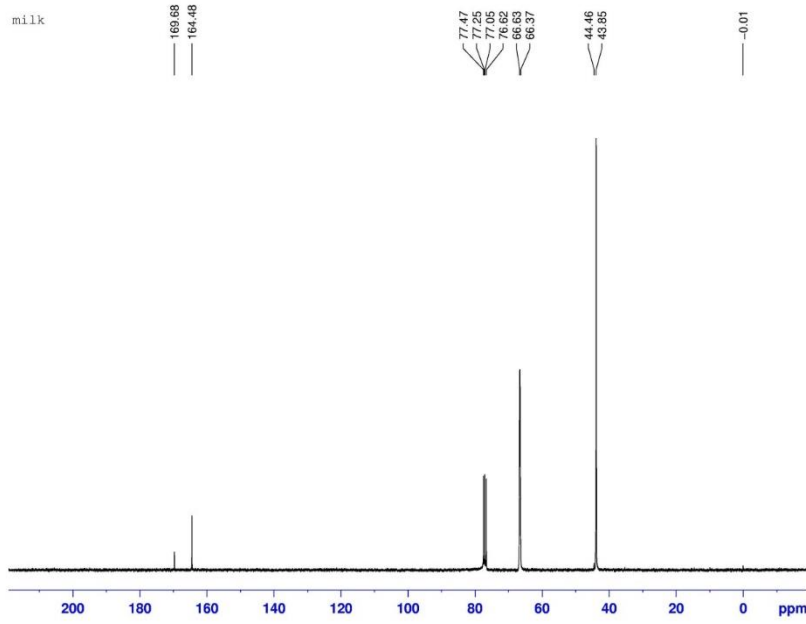


Şekil 1.1. M1 bileşiğine ait ATR spektrumu

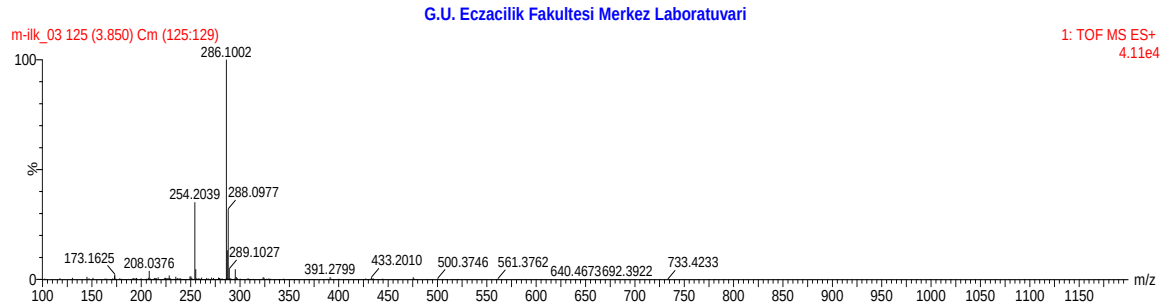


Şekil 1.2. M1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

EK-1. (devam) M1 bileşğine ait sonuçlar

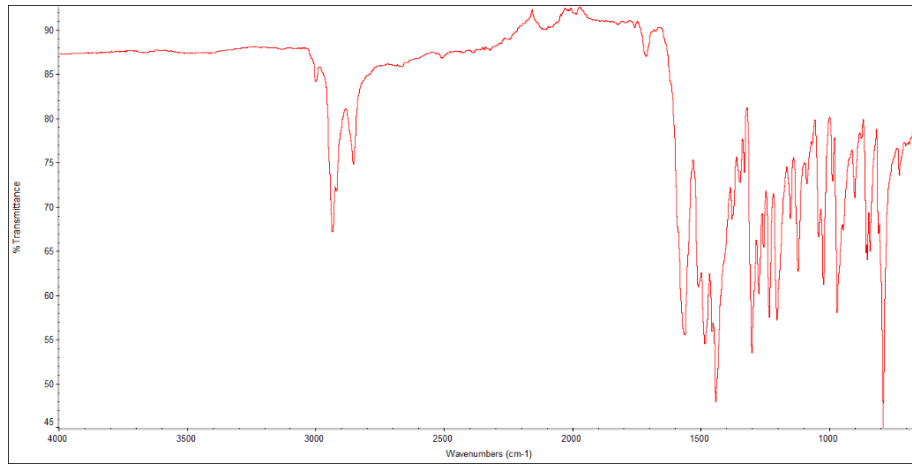
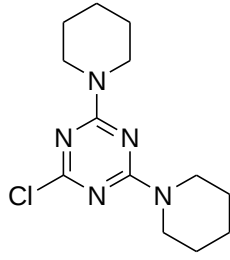


Şekil 1.3. M1 bileşğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

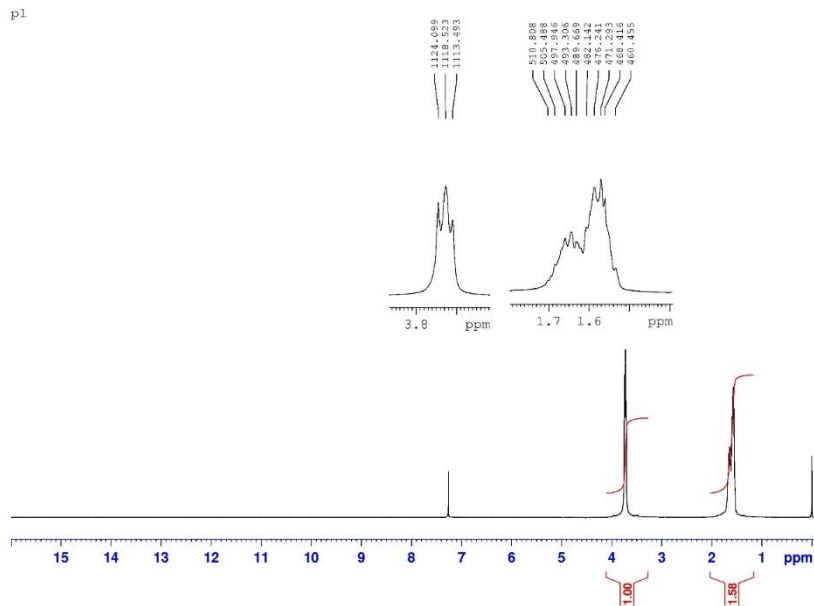


Şekil 1.4. M1 bileşğine ait HRMS spektrumu

EK-2. P1 bileşiğine ait sonuçlar;

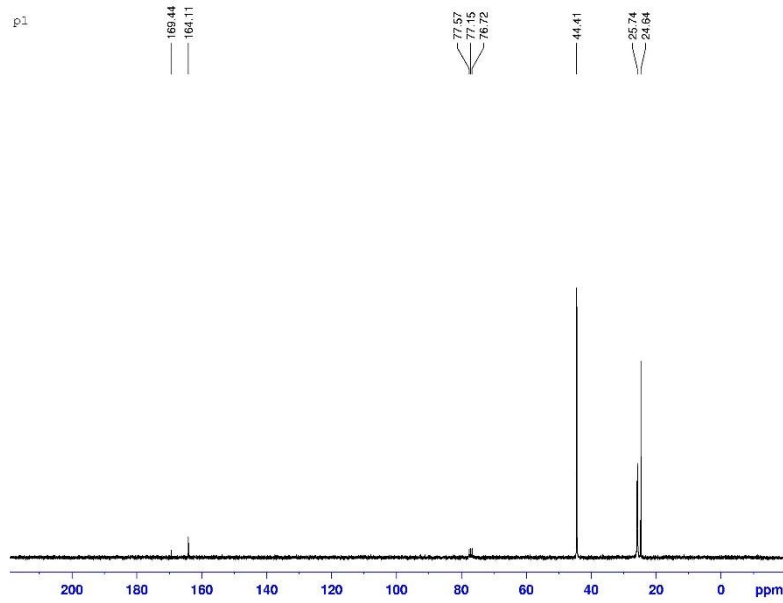


Şekil 2.1. P1 bileşiğine ait ATR spektrumu

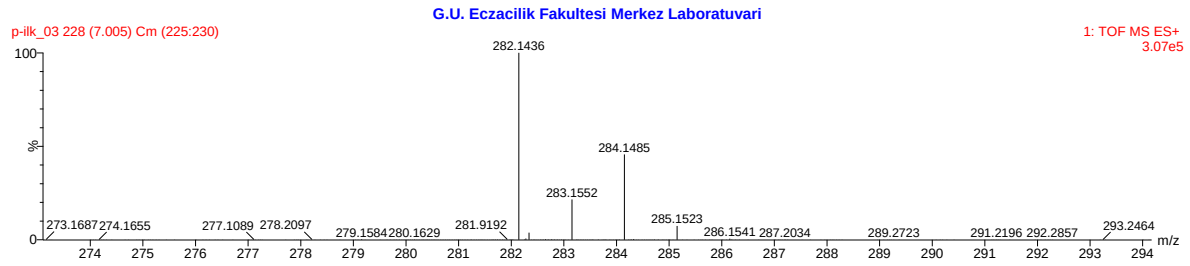


Şekil 2.2. P1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

EK-2. (devam) P1 bileşğine ait sonuçlar;

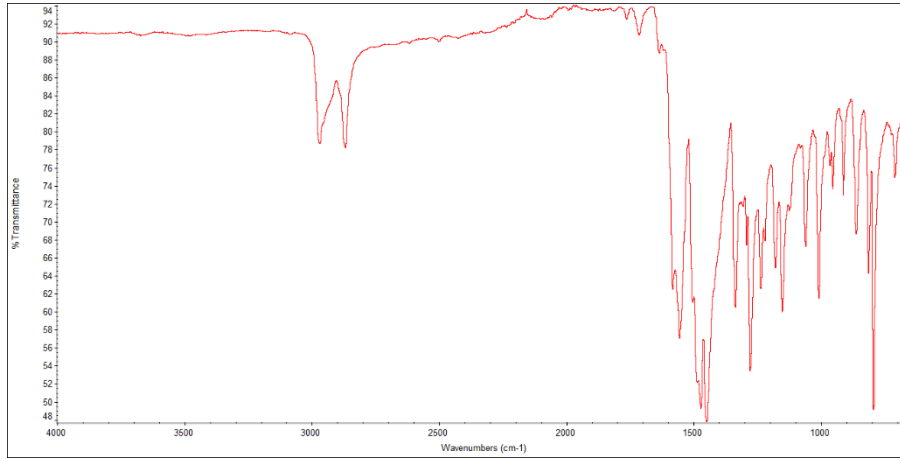
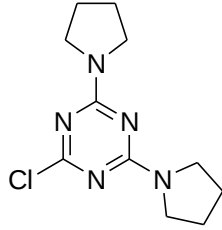


Şekil 2.3. P1 bileşğine ait ^{13}C -NMRspektrumu (CDCl_3)

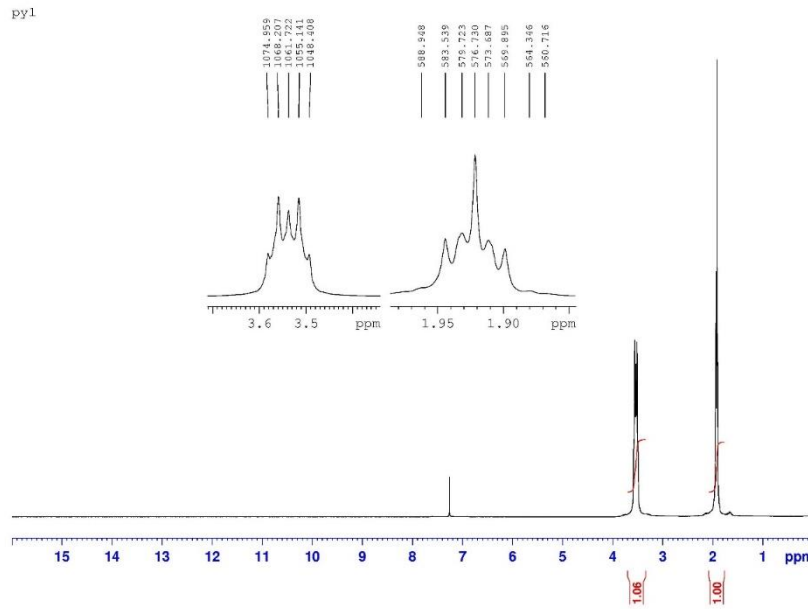


Şekil 2.4. P1 bileşğine ait HRMS spektrumu

EK-3. PYR1 bileşiğine ait sonuçlar;

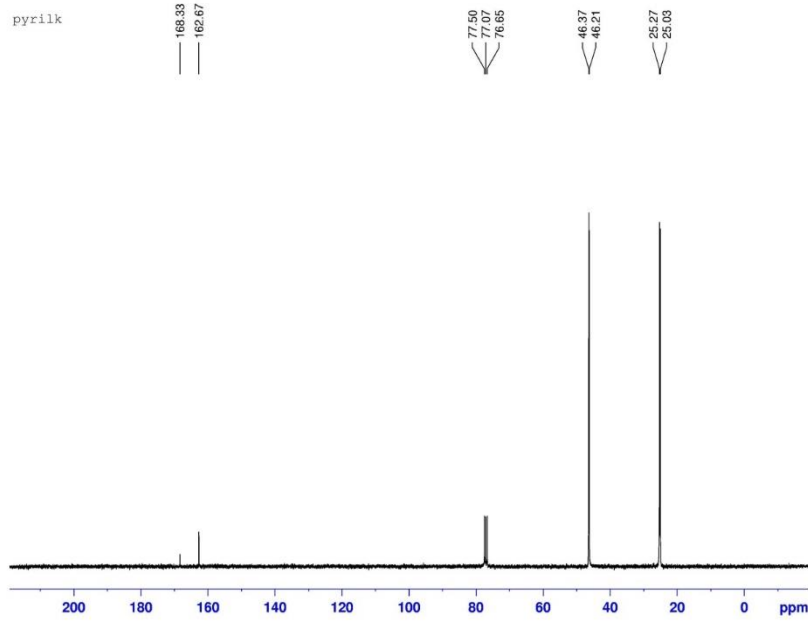


Şekil 3.1. PYR1 bileşiğine ait ATR spektrumu

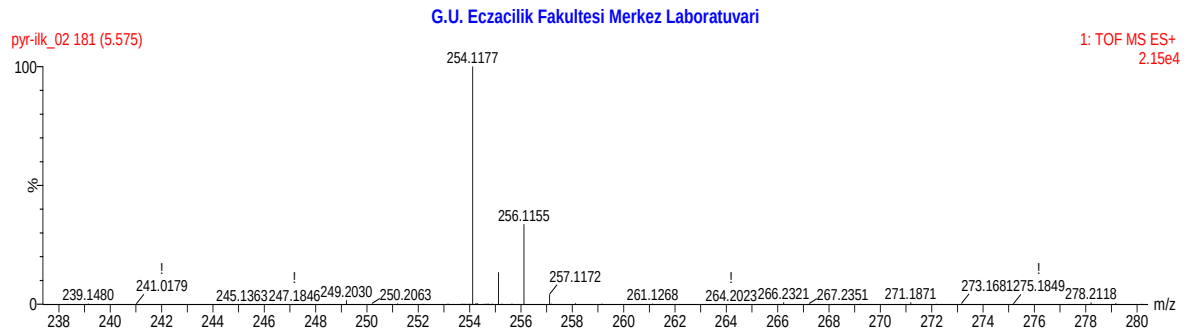


Şekil 3.2. PYR1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

EK-3. (devam) PYR1 bileşğine ait sonuçlar;

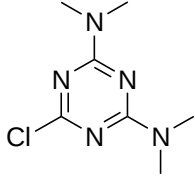


Şekil 3.3. PYR1 bileşğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

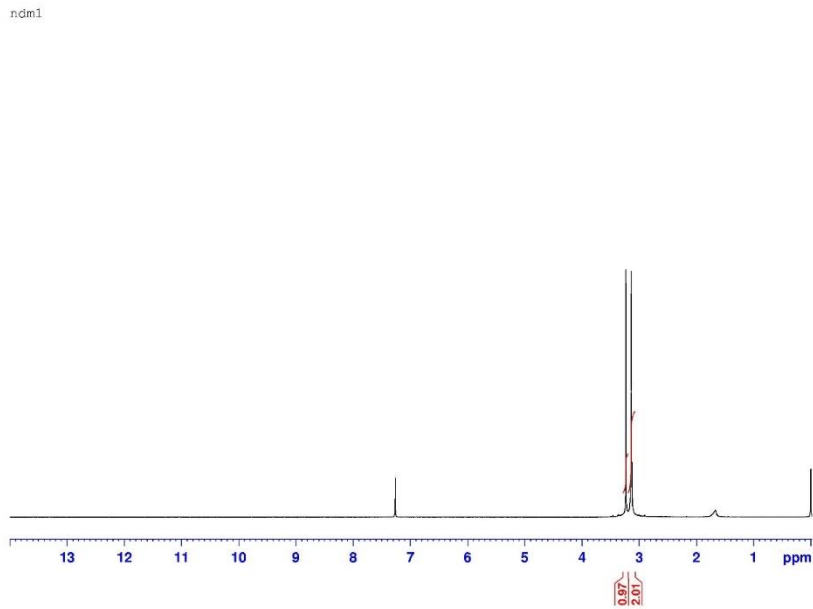


Şekil 3.4. PYR1 bileşğine ait HRMS spektrumu

EK-4. NDM1 bileşğine ait sonuçlar;

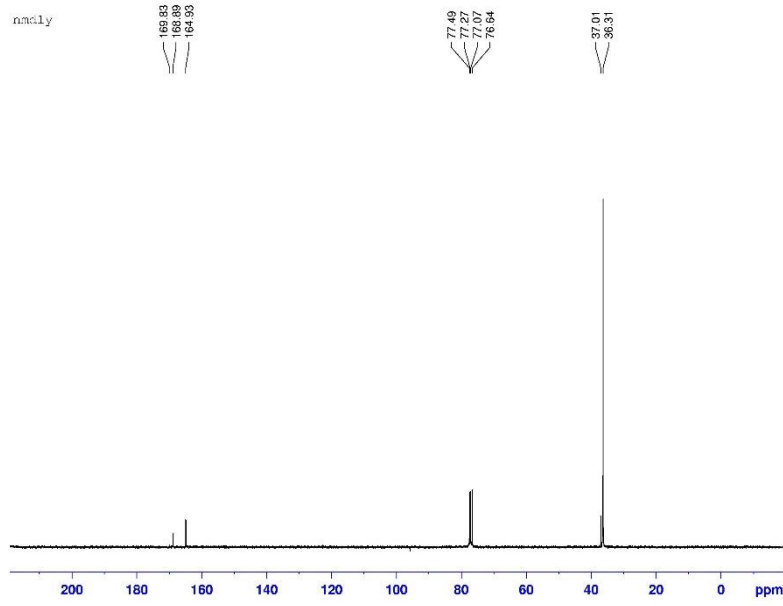


Şekil 4.1. NDM-1 bileşğine ait ATR spektrumu

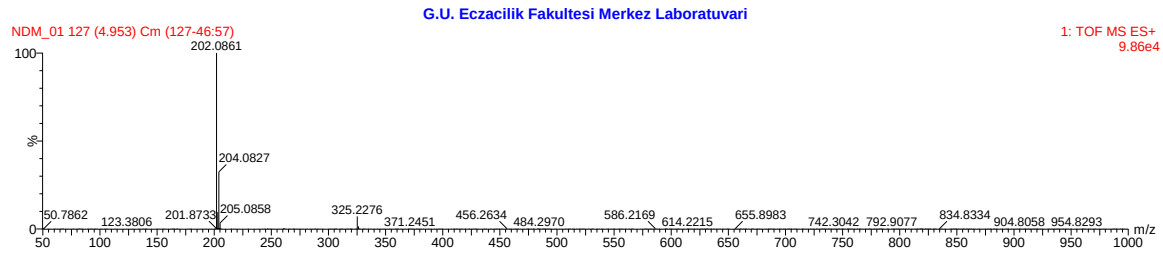


Şekil 4.2. NDM-1 bileşğine ait ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

EK-4. (devam) NDM1 bileşğine ait sonuçlar;

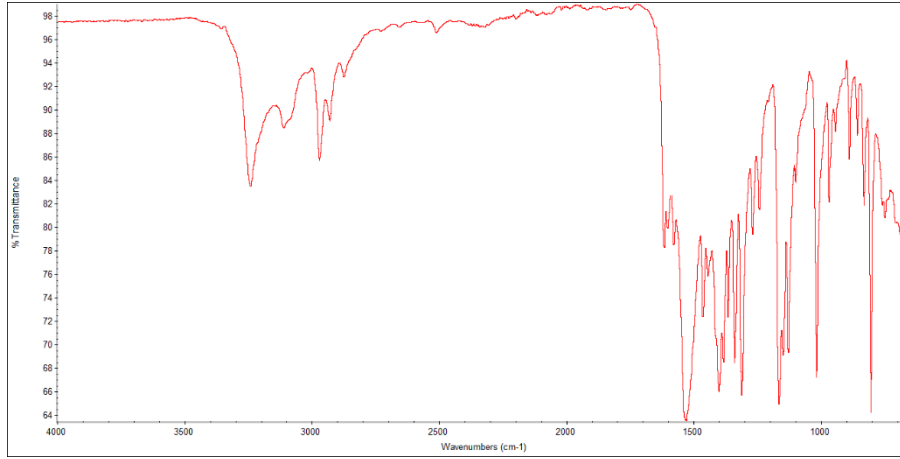
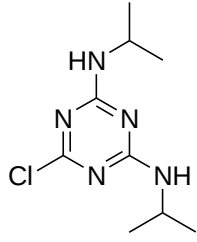


Şekil 4.3. NDM-1 bileşğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

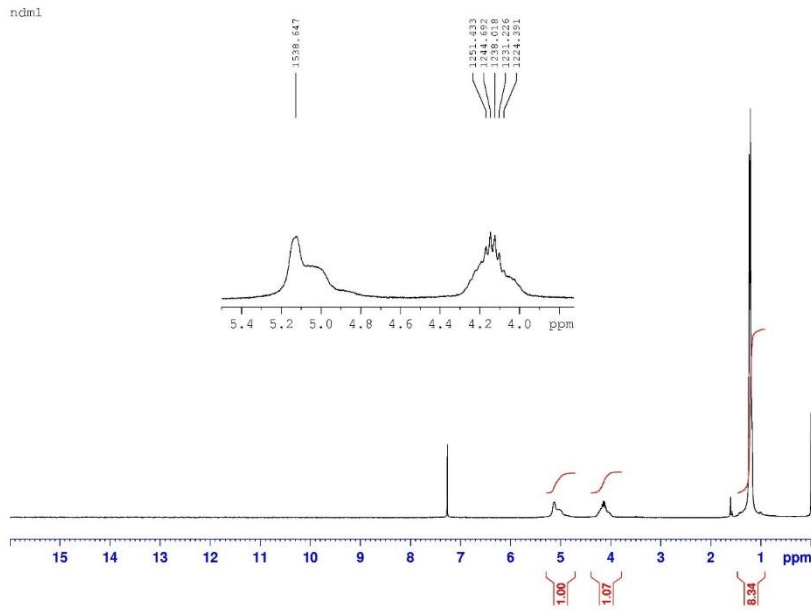


Şekil 4.4. NDM-1 bileşğine ait HRMS spektrumu

EK-5. İI bileşiğine ait sonuçlar;

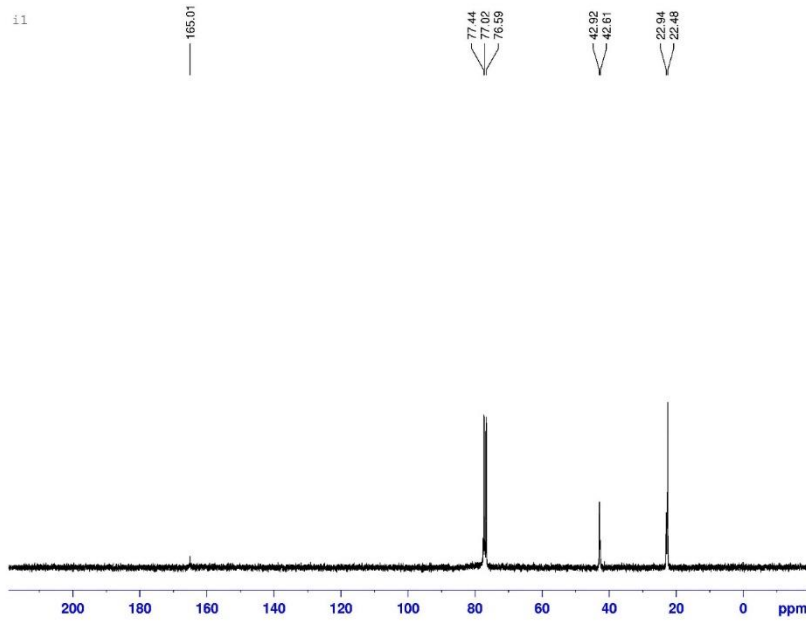


Şekil 5.1. İI bileşiğine ait ATR spektrumu

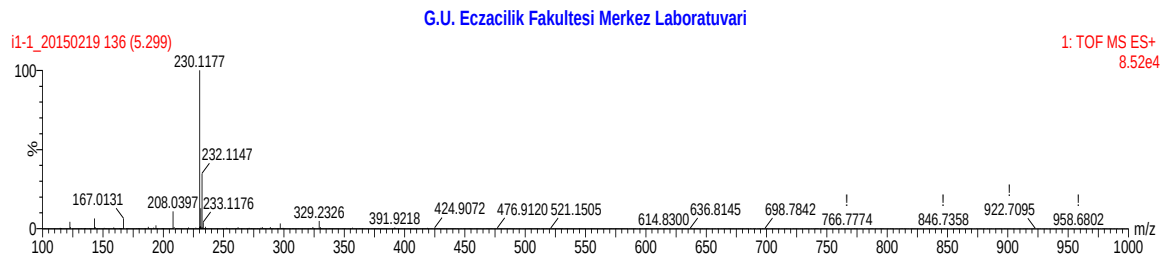


Şekil 5.2. İI bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

EK-5. (devam) İI bileşiğine ait sonuçlar;

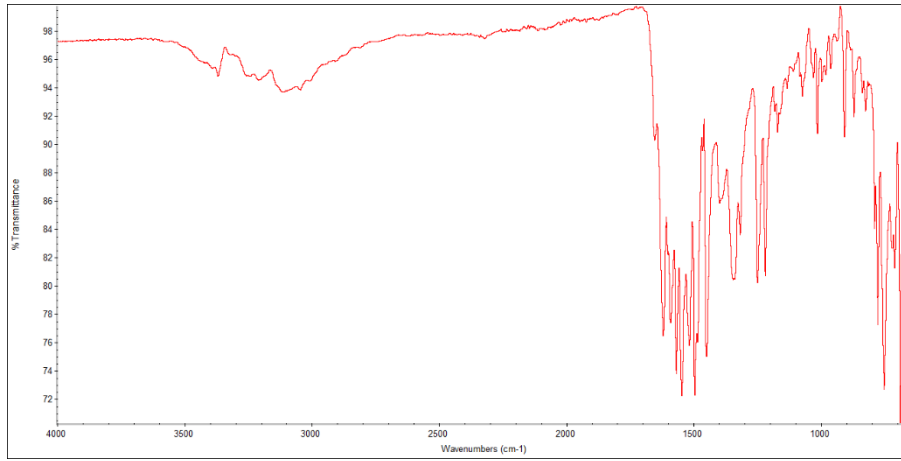
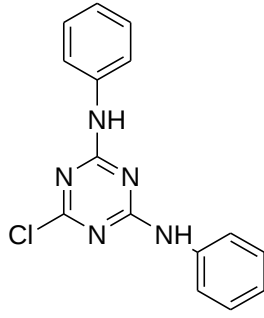


Şekil 5.3. İI bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

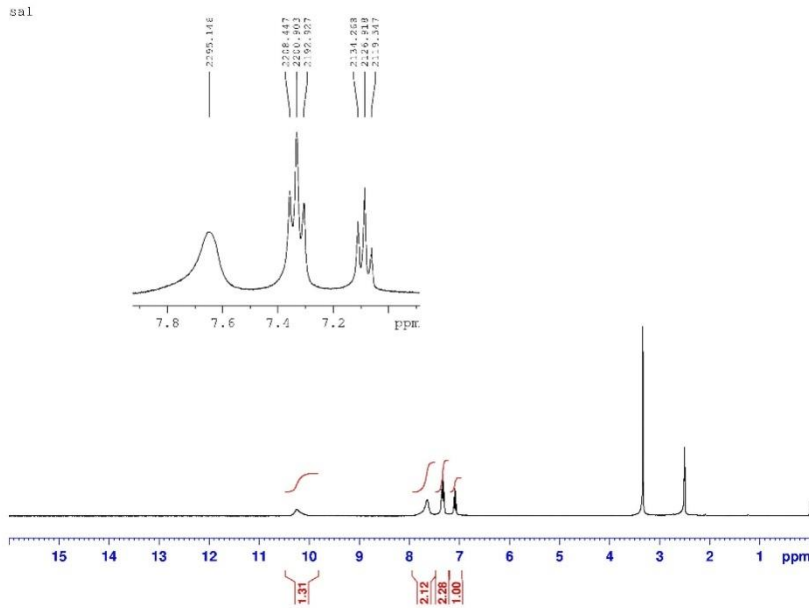


Şekil 5.4. İI bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-6. A1 bileşiğine ait sonuçlar;

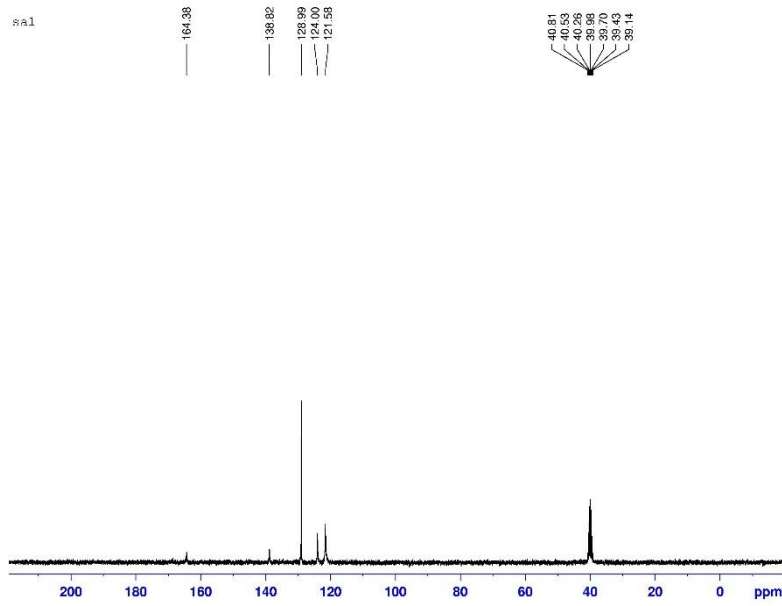


Şekil 6.1. A1 bileşiğine ait ATR spektrumu

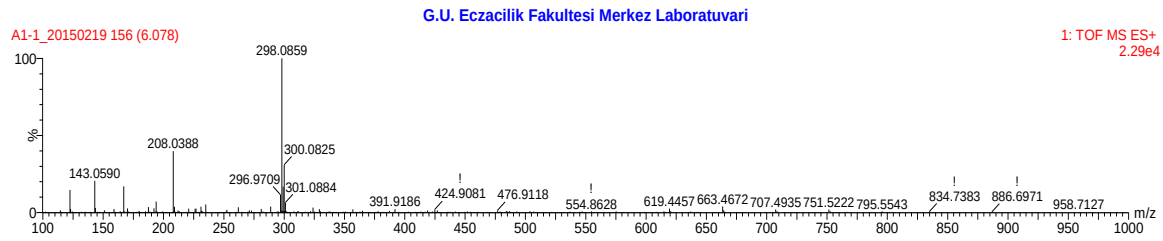


Şekil 6.2. A1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

EK-6. (devam) A1 bileşiğine ait sonuçlar;

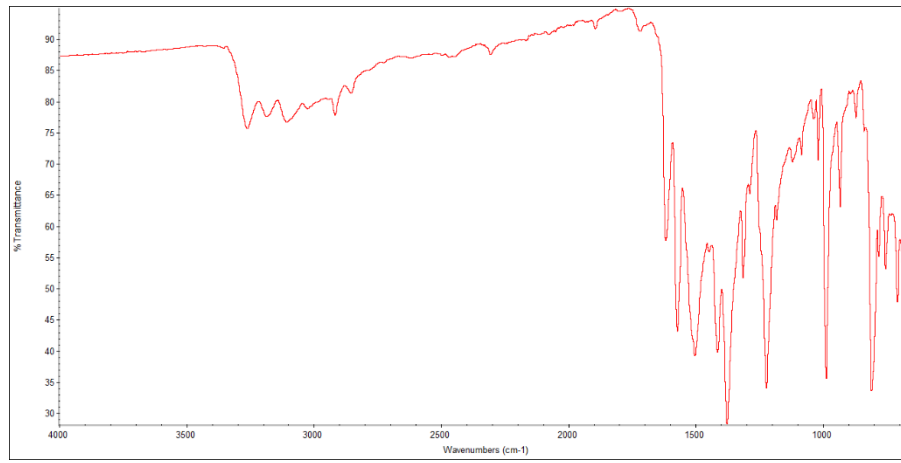
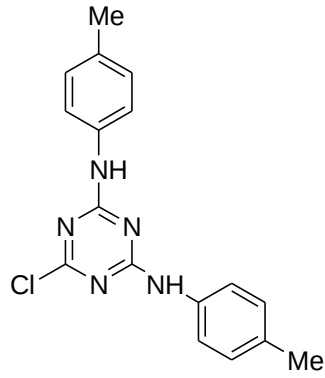


Şekil 6.3. A1 bileşiğine ait ^{13}C -NMRspektrumu ($\text{DMSO}-d_6$)

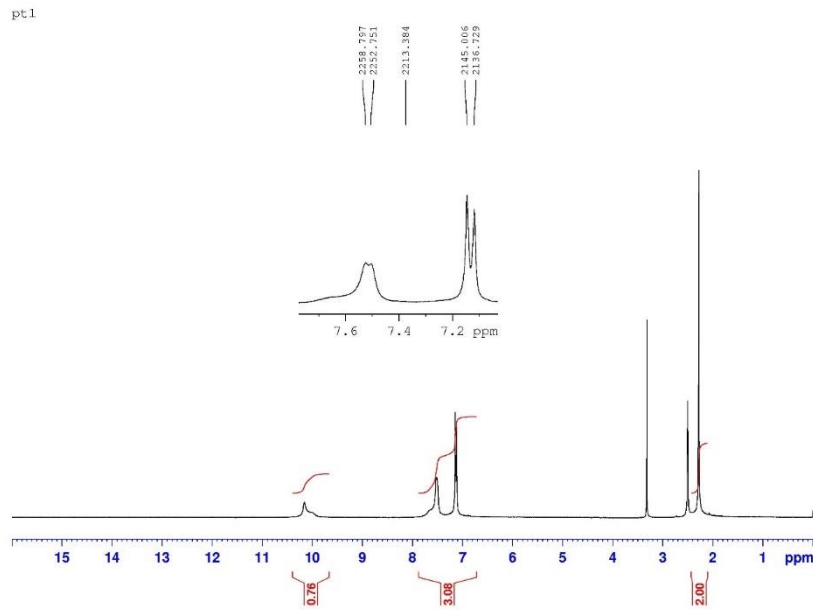


Şekil 6.4. A1 bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-7. PT1 bileşiğine ait sonuçlar;

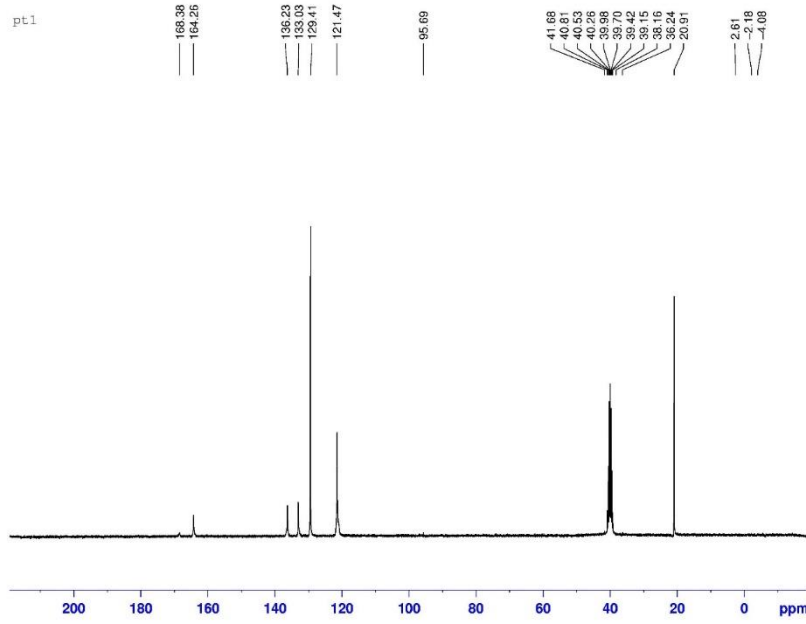


Şekil 7.1. PT1 bileşiğine ait ATR spektrumu

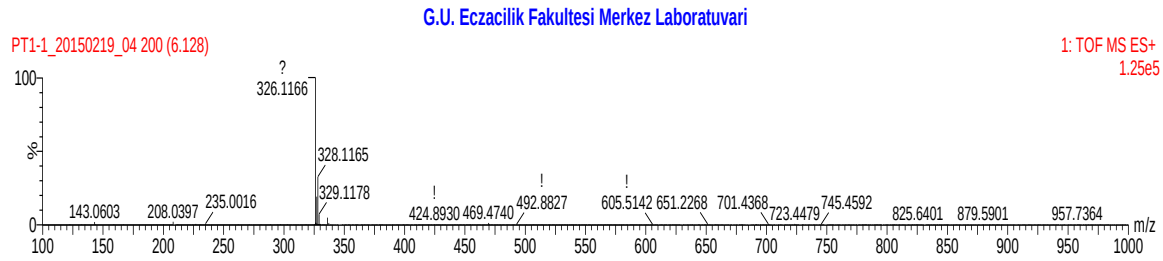


Şekil 7.2. PT1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{DMSO-}d_6$)

EK-7. (devam) PT1 bileşiğine ait sonuçlar;

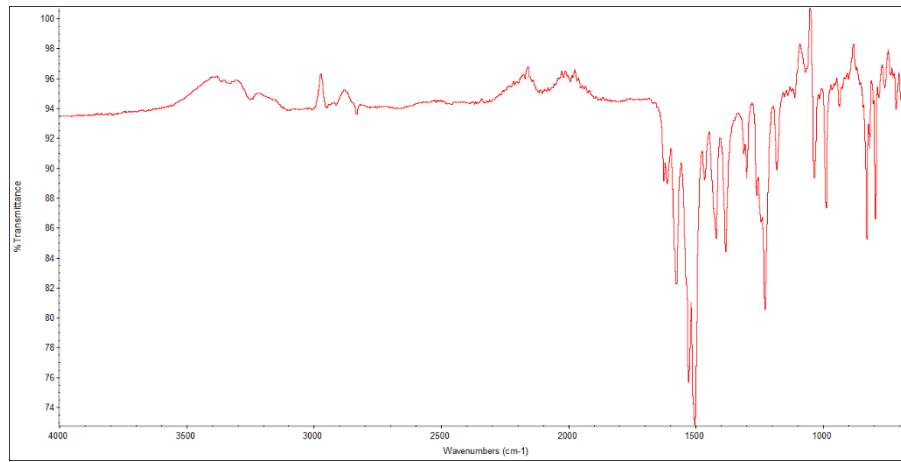
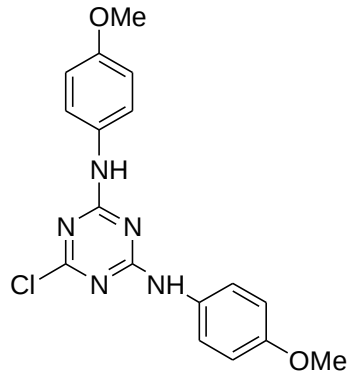


Şekil 7.3. PT1 bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

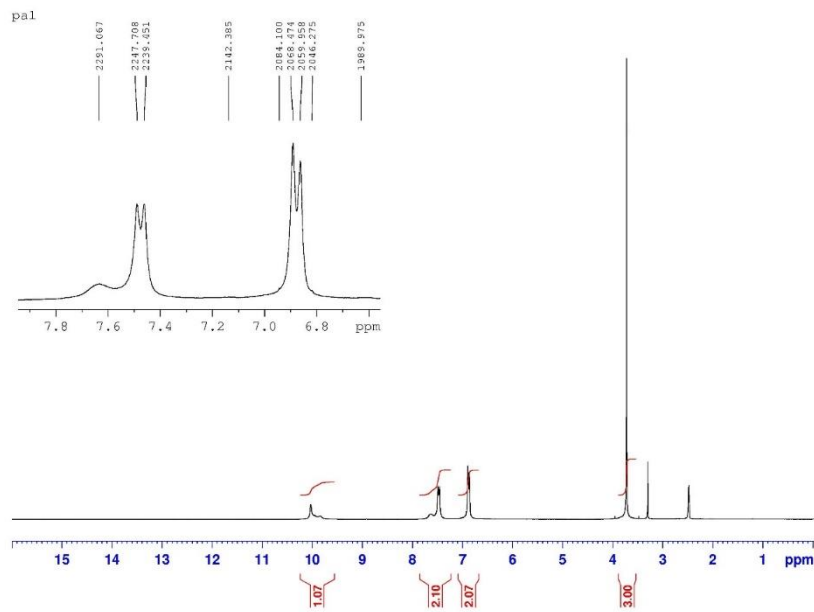


Şekil 7.4. PT1 bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-8. PA1 bileşiğine ait sonuçlar;

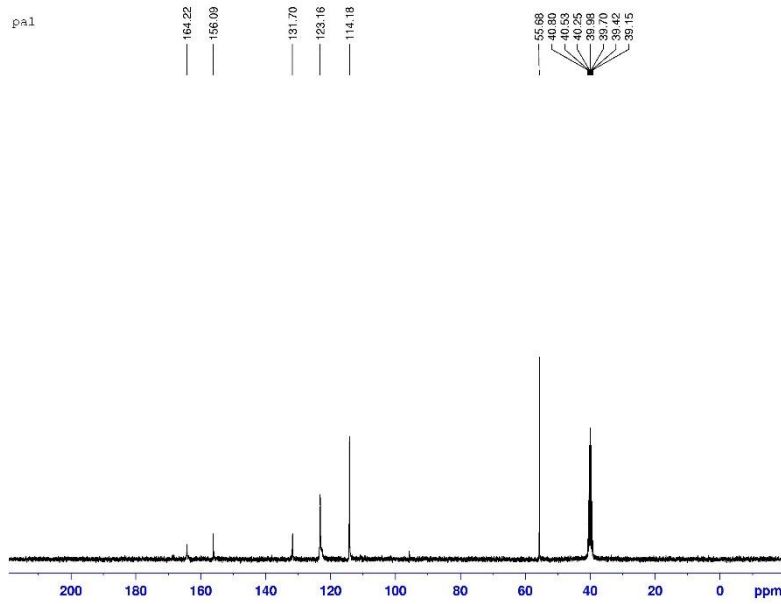


Şekil 8.1. PA1 bileşiğine ait ATR spektrumu

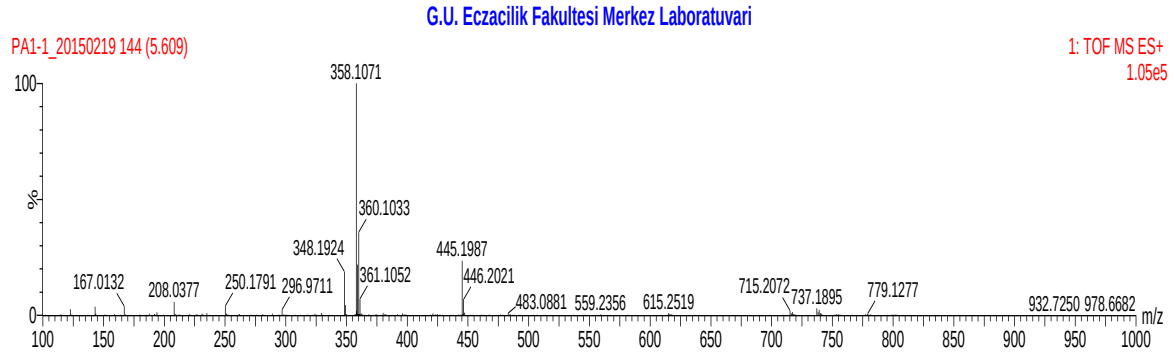


Şekil 8.2. PA1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

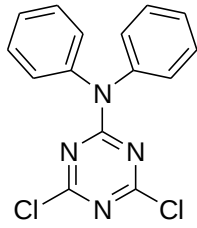
EK-8. (devam) PA1 bileşğine ait sonuçlar;



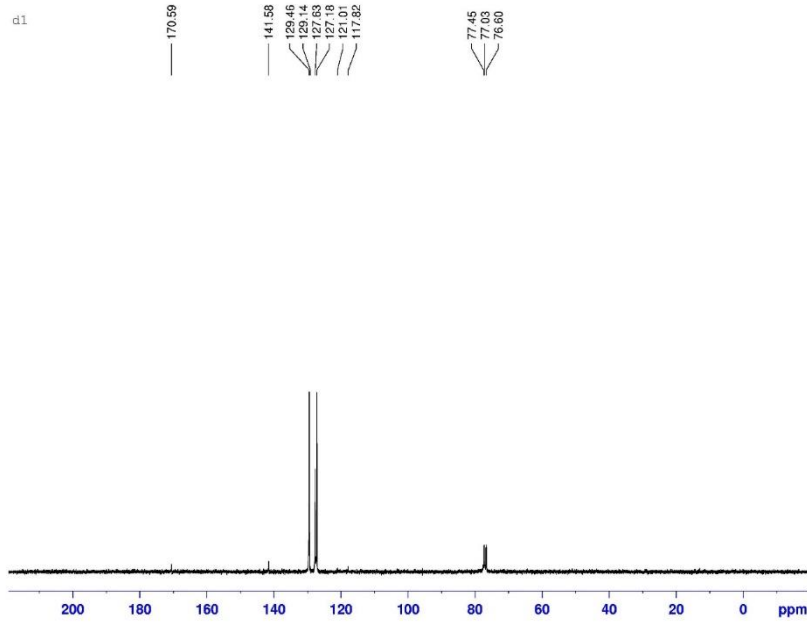
Şekil 8.3. PA1 bileşğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)



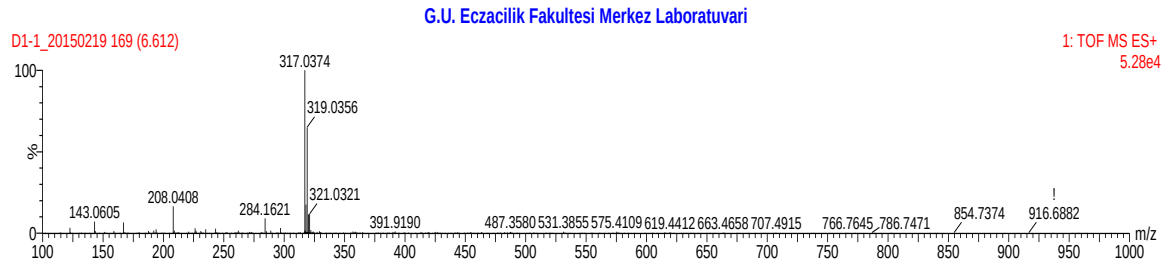
Şekil 8.4. PA1 bileşğine ait HRMS spektrumu



EK-9. (devam) D1 bileşiğine ait sonuçlar;

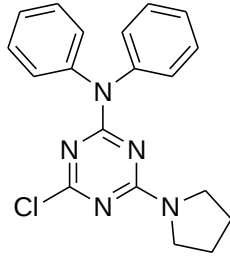


Şekil 9.3. D1 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

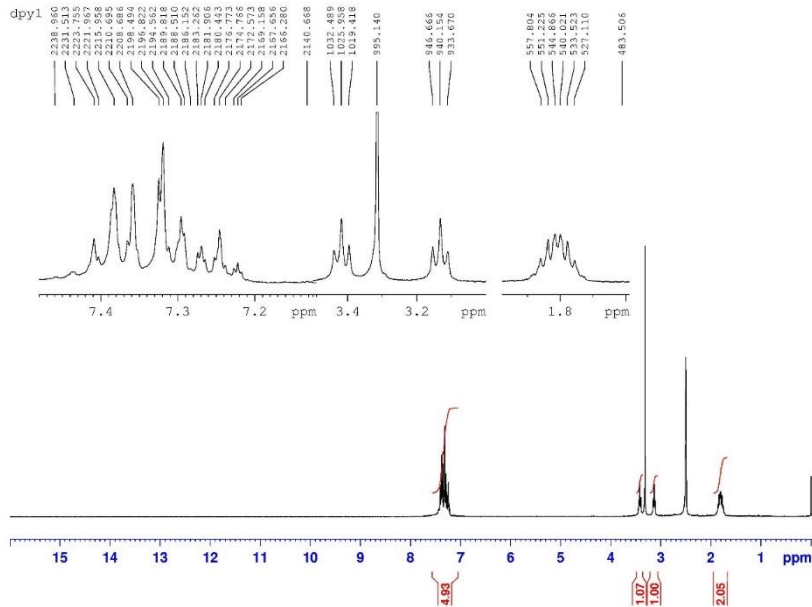


Şekil 9.4. D1 bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-10. DPY1 bileşiğine ait sonuçlar;

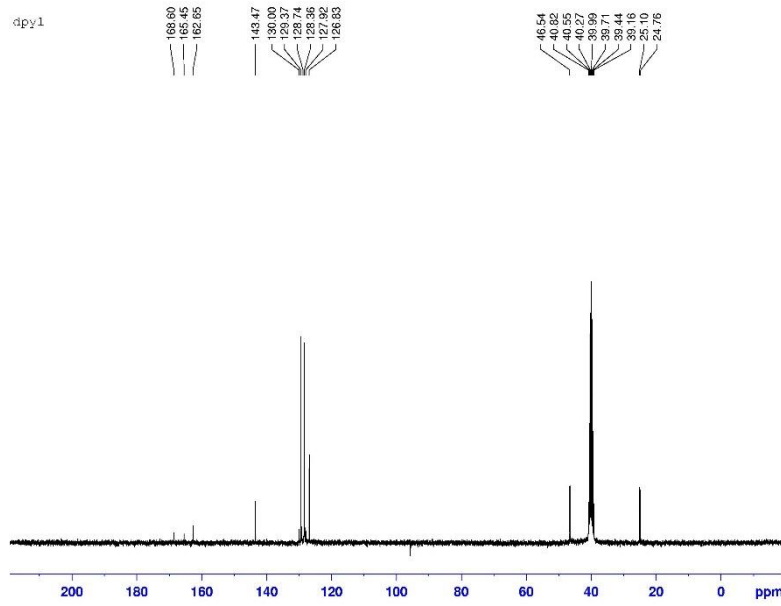


Şekil 10.1. DPY1 bileşiğine ait ATR spektrumu

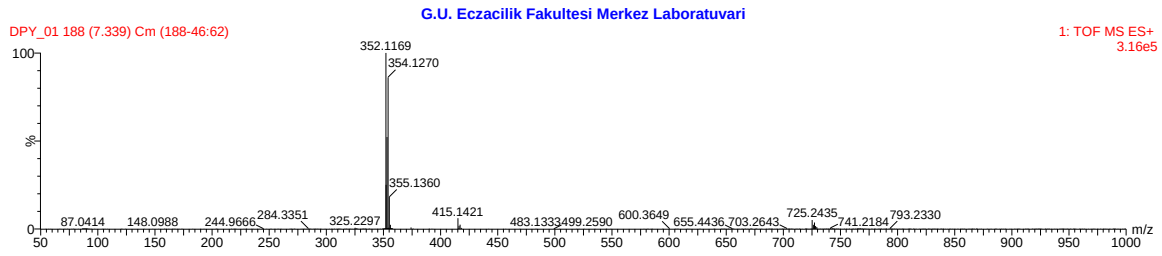


Şekil 10.2. DPY1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{DMSO}-d_6$)

EK-10. (devam) DPY1 bileşiğine ait sonuçlar;

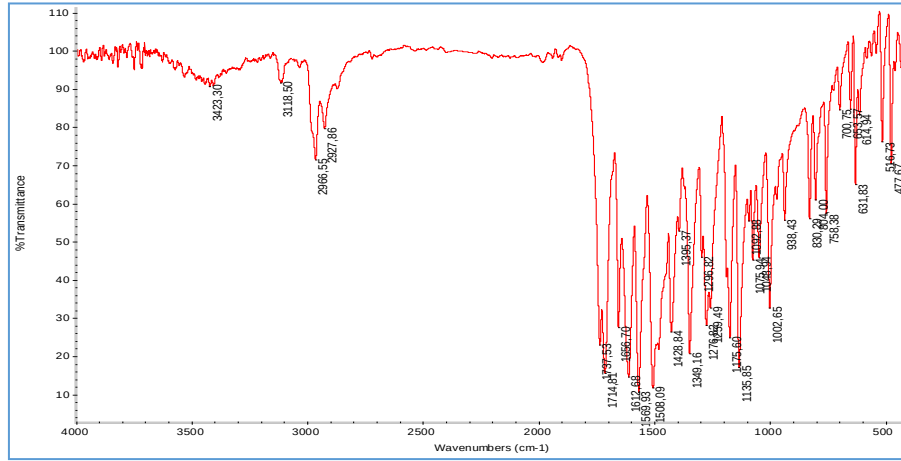
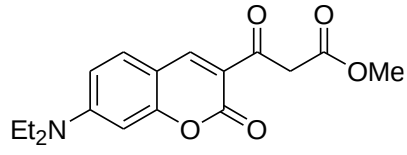


Şekil 10.3. DPY1 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

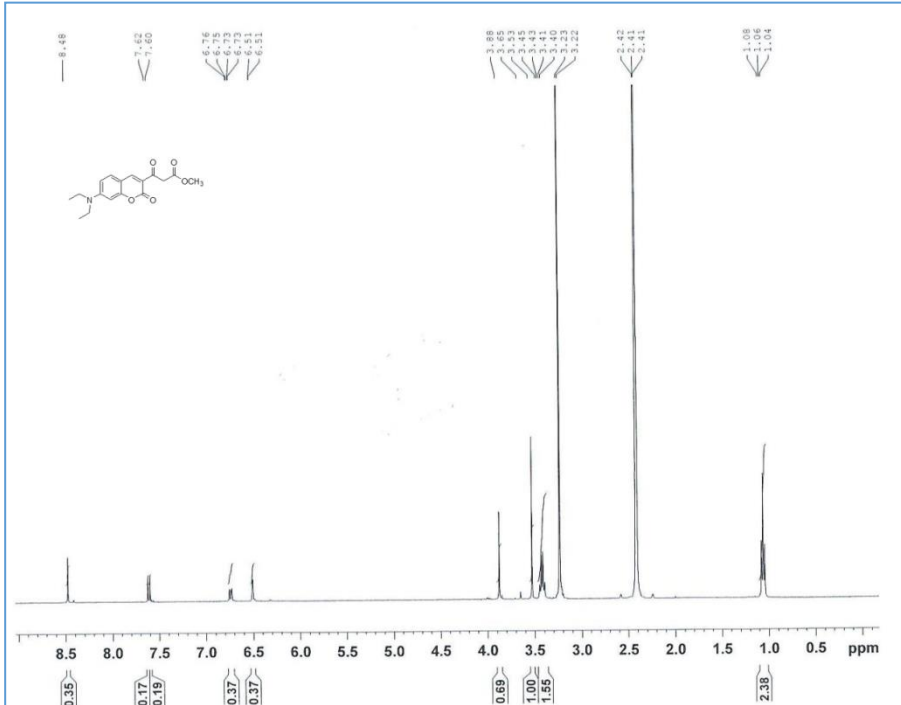


Şekil 10.4. DPY1 bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-11. KM1 bileşiğine ait sonuçlar;

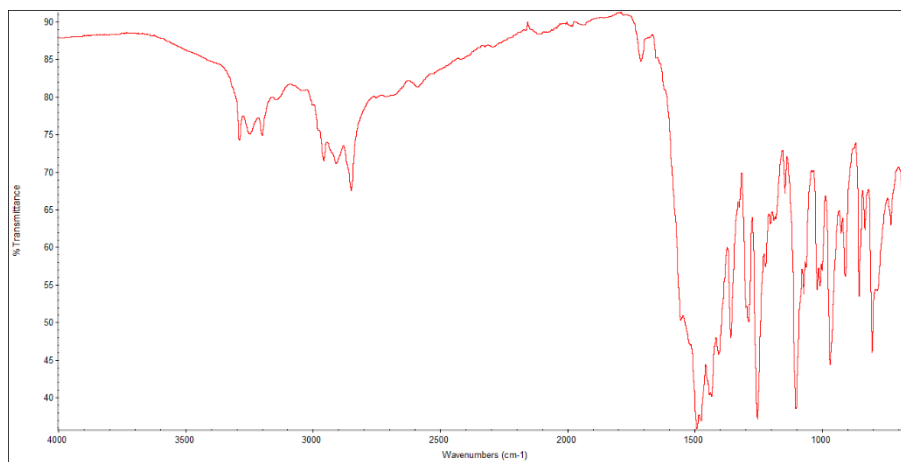
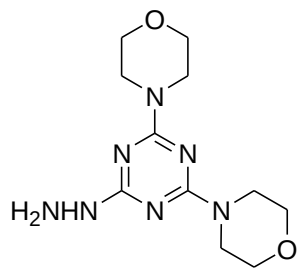


Şekil 11.1. KM1 bileşiğine ait ATR spektrumu

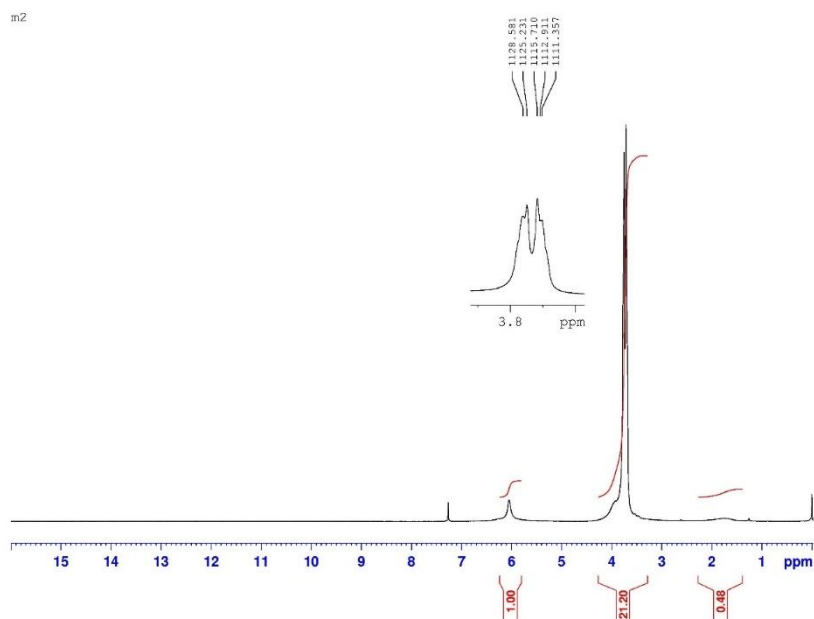


Şekil 11.2. KM1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

EK-12. M2 bileşiğine ait sonuçlar;

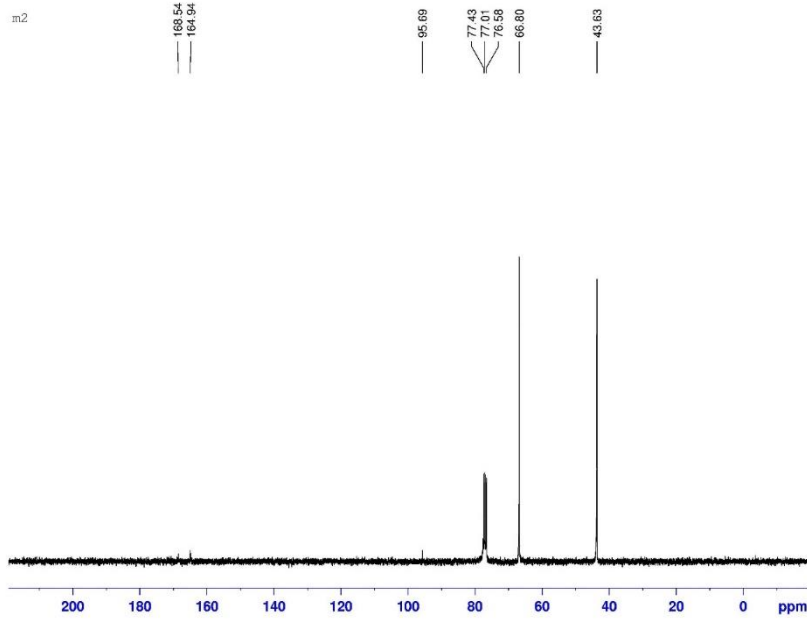


Şekil 12.1. M2 bileşiğine ait ATR spektrumu

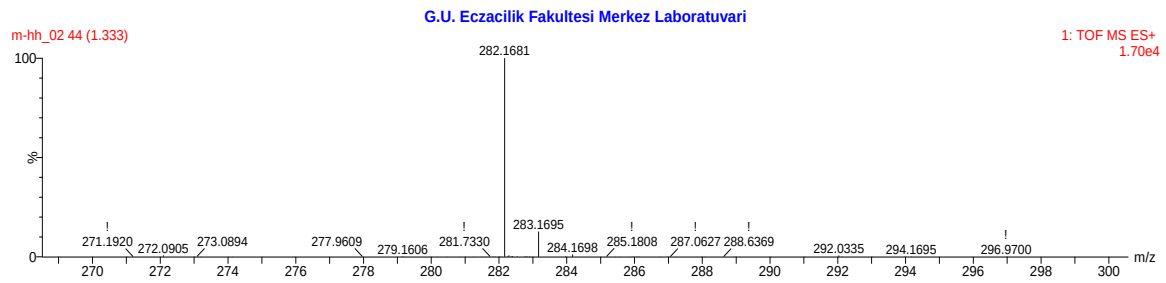


Şekil 12.2. M2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

EK-12. (devam) M2 bileşiğine ait sonuçlar;

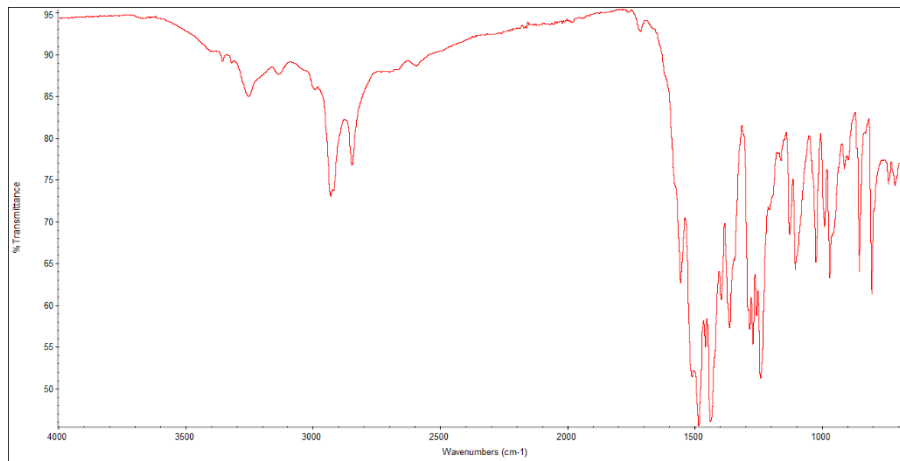
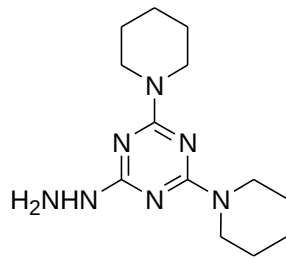


Şekil 12.3. M2 bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

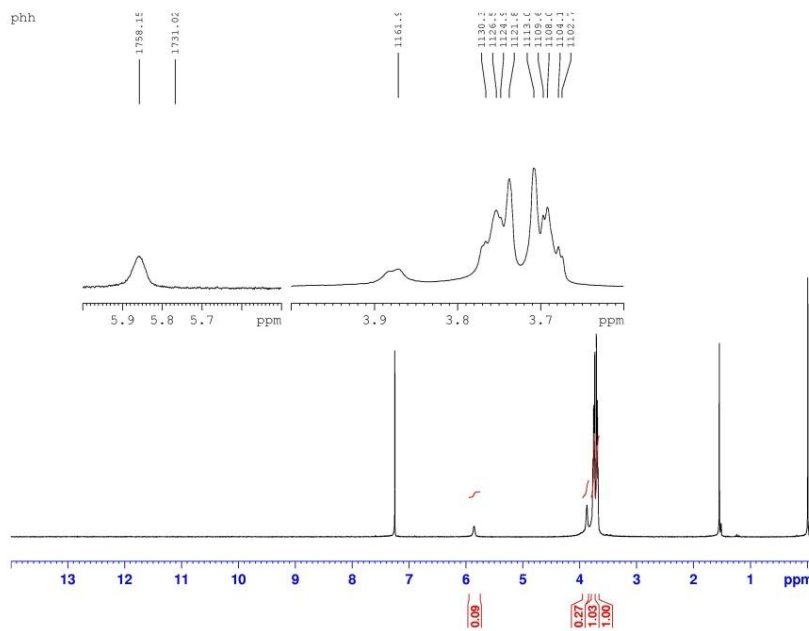


Şekil 12.4. M2 bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-13. P2 bileşiğine ait sonuçlar;

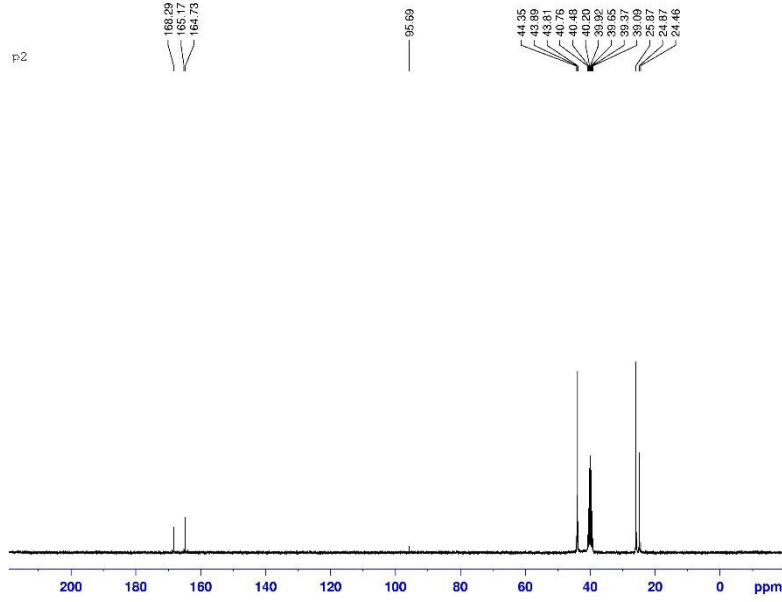


Şekil 13.1. P2 bileşiğine ait ATR spektrumu

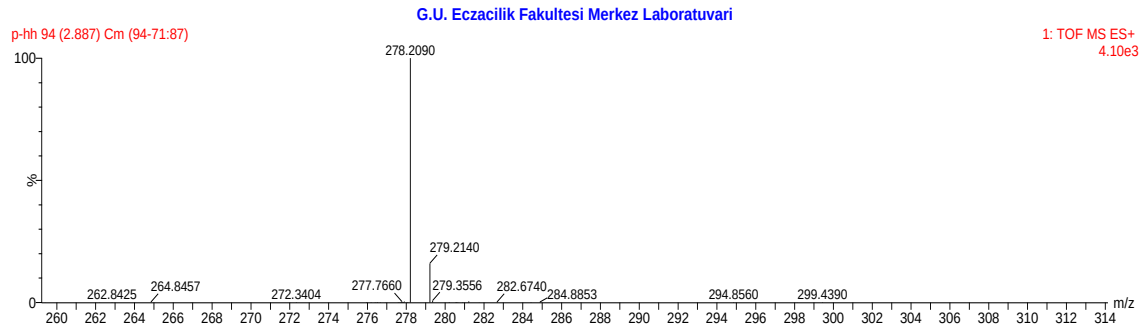


Şekil 13.2. P2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

EK-13. (devam) P2 bileşiğine ait sonuçlar;

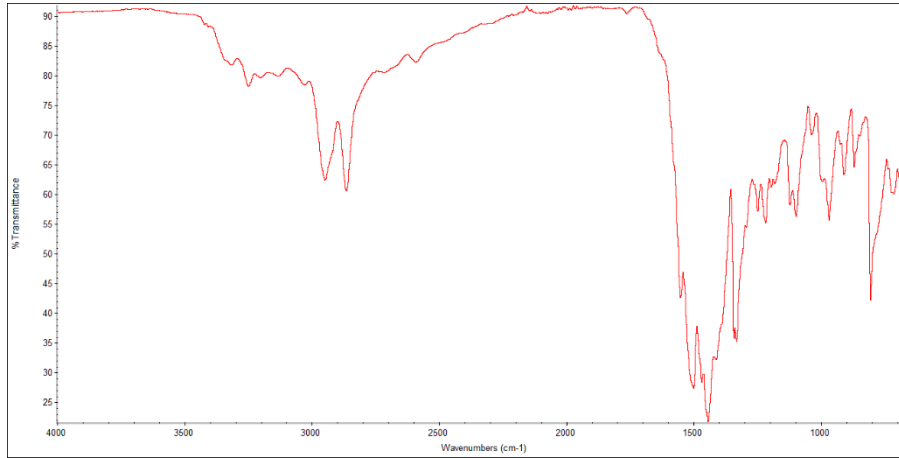
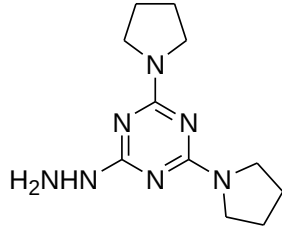


Şekil 13.3. P2 bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

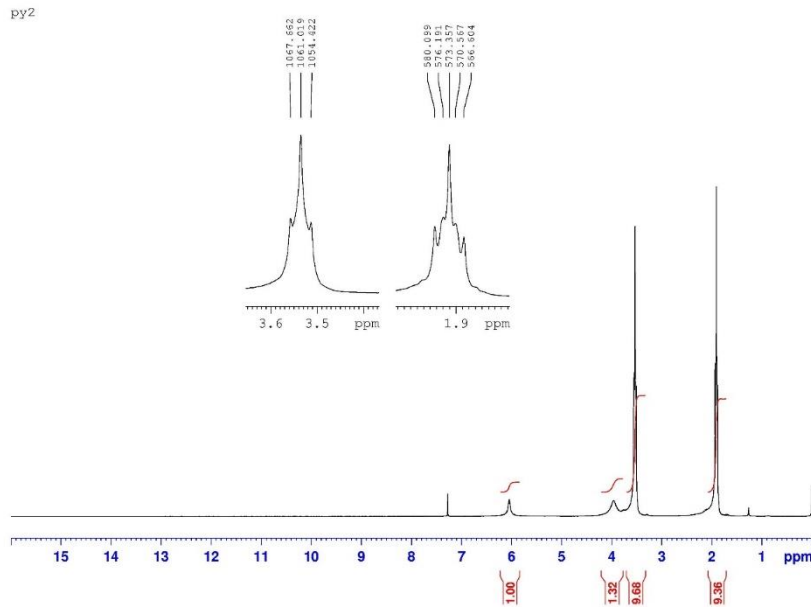


Şekil 13.4. P2 bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-14. PYR2 bileşiğine ait sonuçlar;

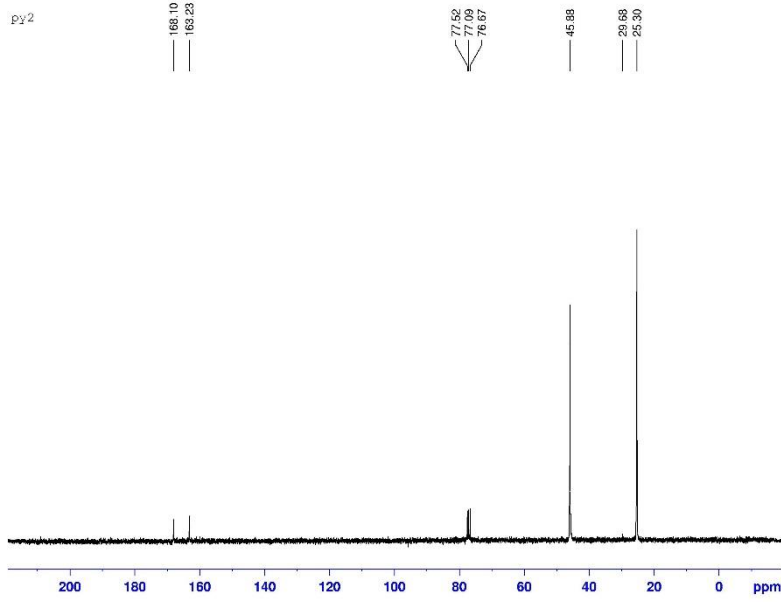


Şekil 14.1. PYR2 bileşiğine ait ATR spektrumu

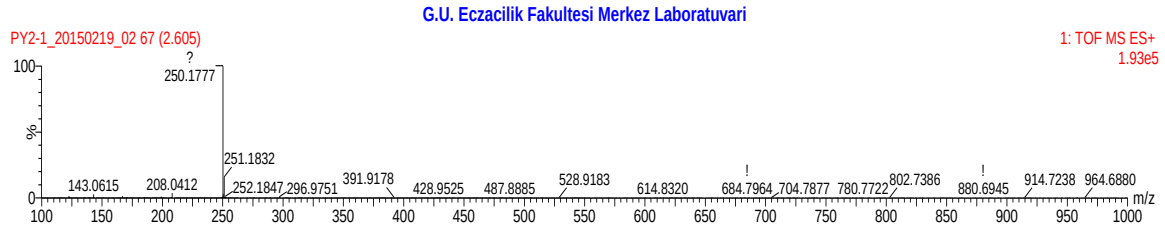


Şekil 14.2. PYR2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

EK-14. (devam) PYR2 bileşğine ait sonuçlar;

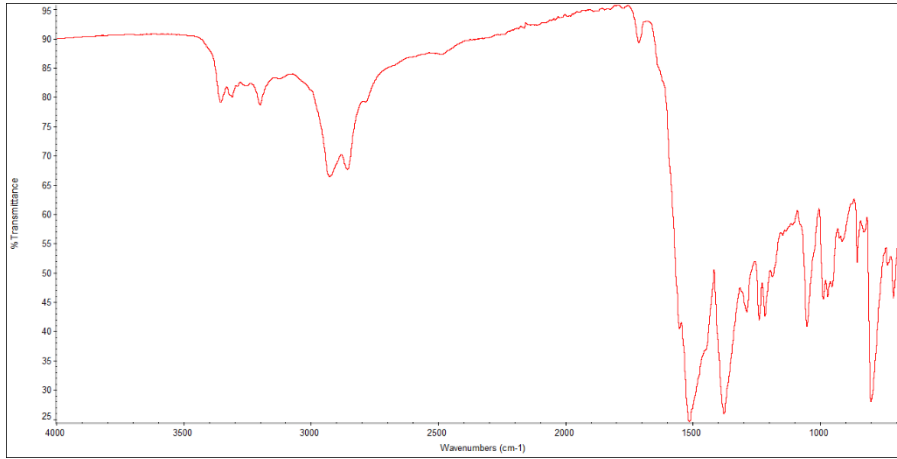
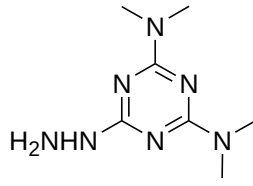


Şekil 14.3. PYR2 bileşğine ait ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

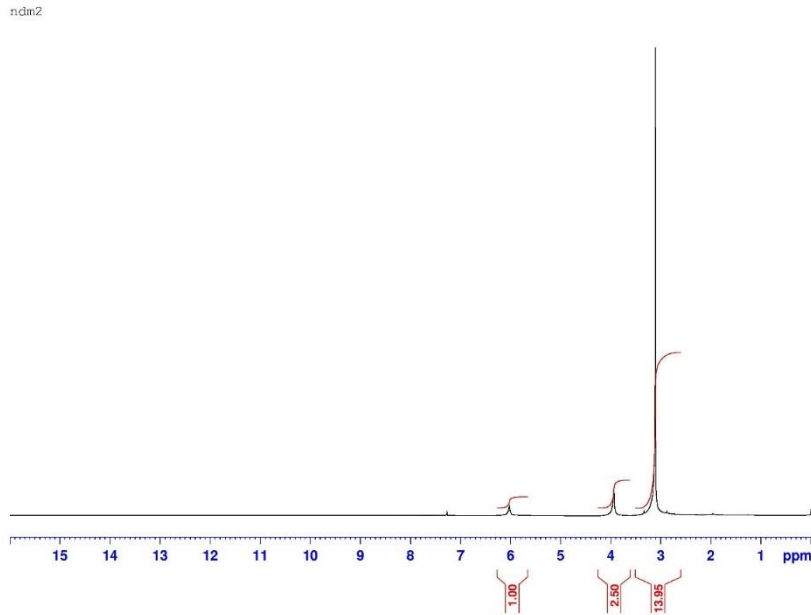


Şekil 14.4. PYR2 bileşğine ait HRMS spektrumu

EK-15. NDM2 bileşiğine ait sonuçlar;

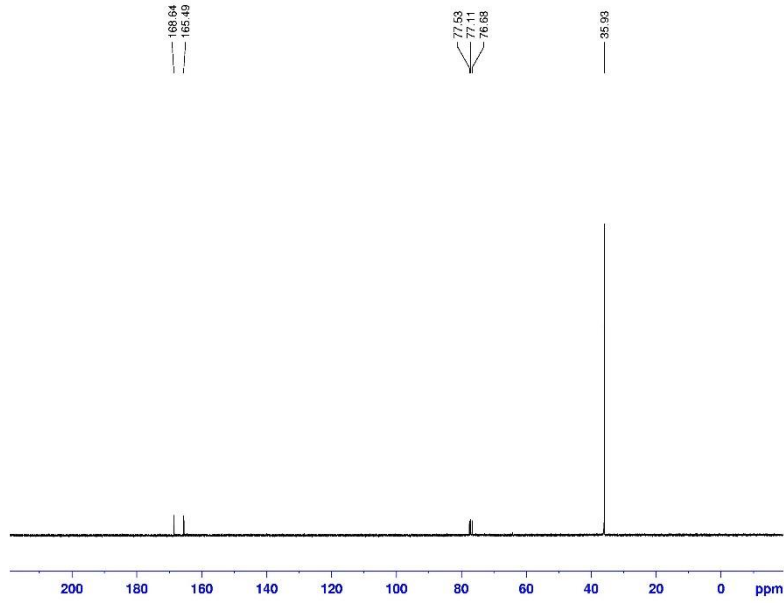


Şekil 15.1. NDM2 bileşiğine ait ATR spektrumu

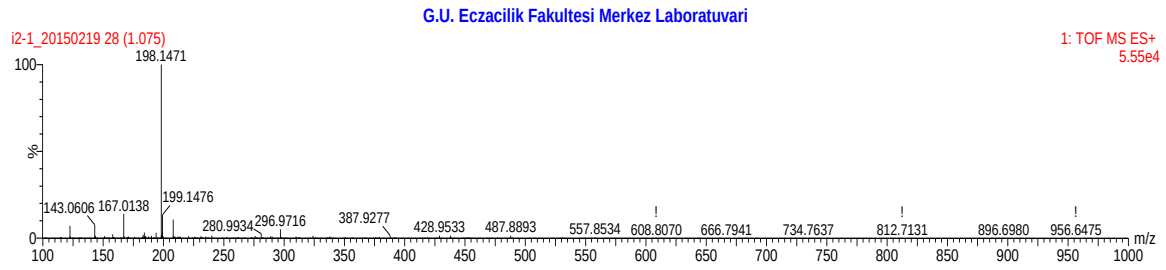


Şekil 15.2. NDM2 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

EK-15. (devam) NDM2 bileşiğine ait sonuçlar;

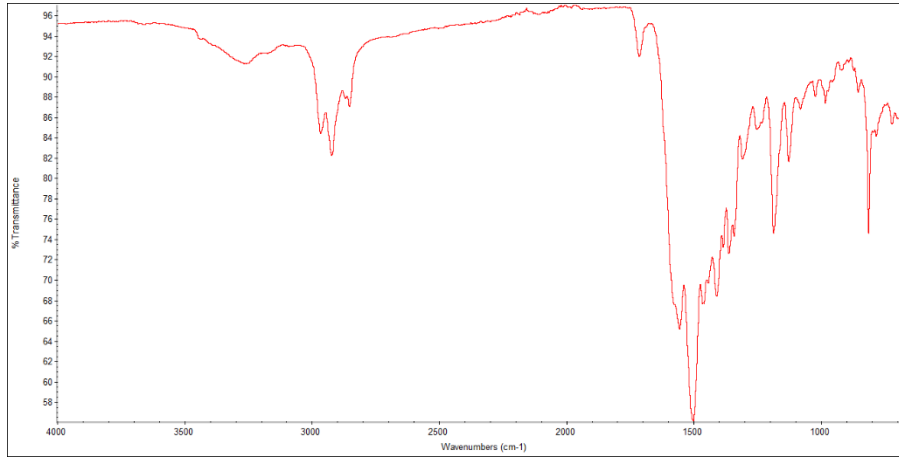
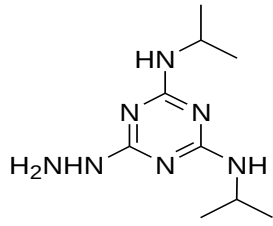


Şekil 15.3. NDM2 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

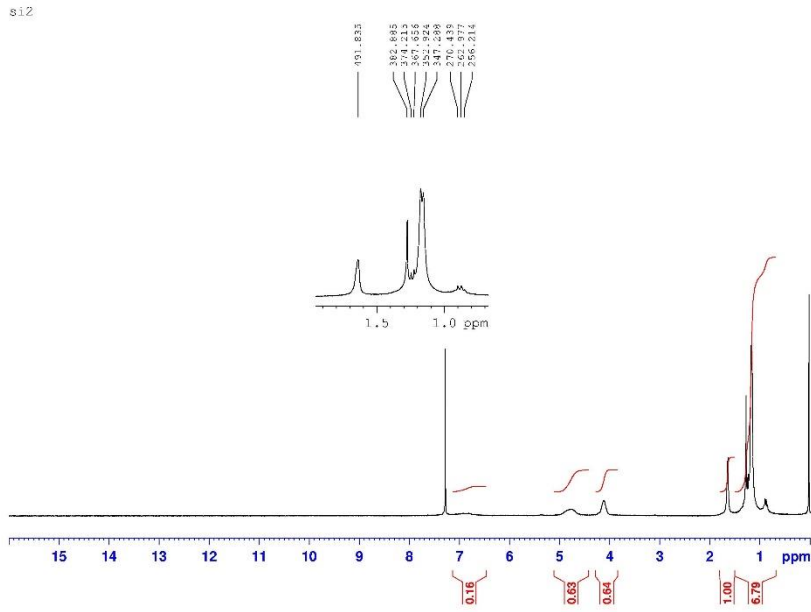


Şekil 15.4. NDM2 bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-16. İ2 bileşiğine ait sonuçlar;

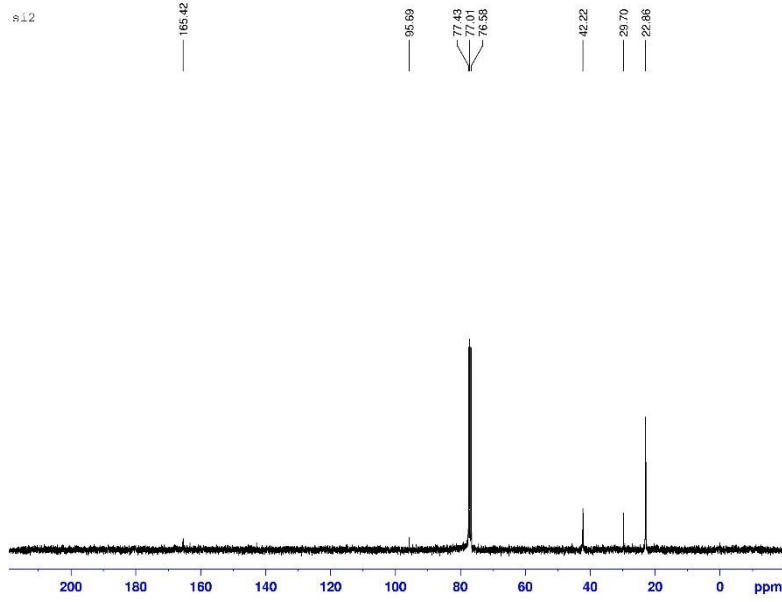


Şekil 16.1. İ2 bileşiğine ait ATR spektrumu

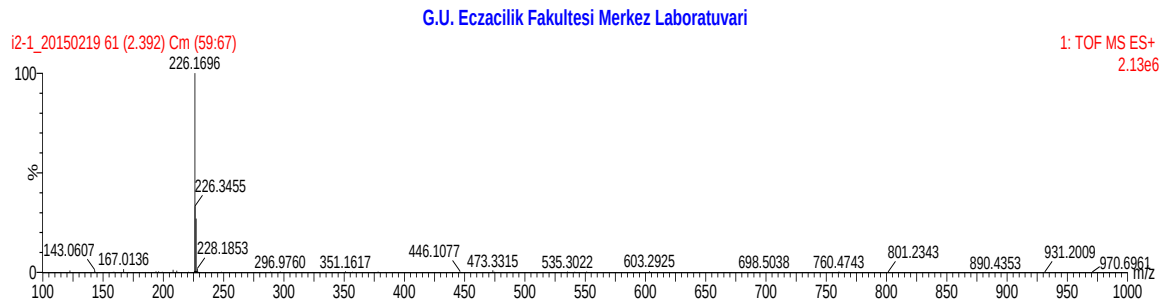


Şekil 16.2. İ2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

EK-16. (devam) İ2 bileşiğine ait sonuçlar;

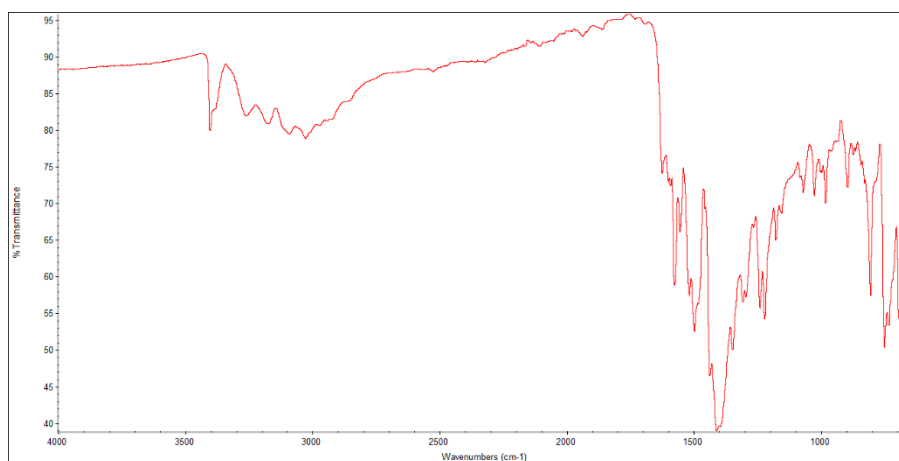
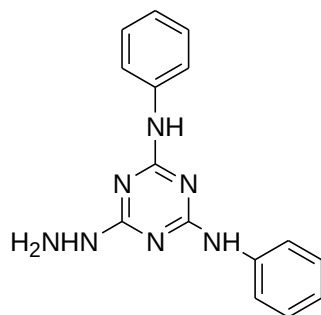


Şekil 16.3. İ2 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

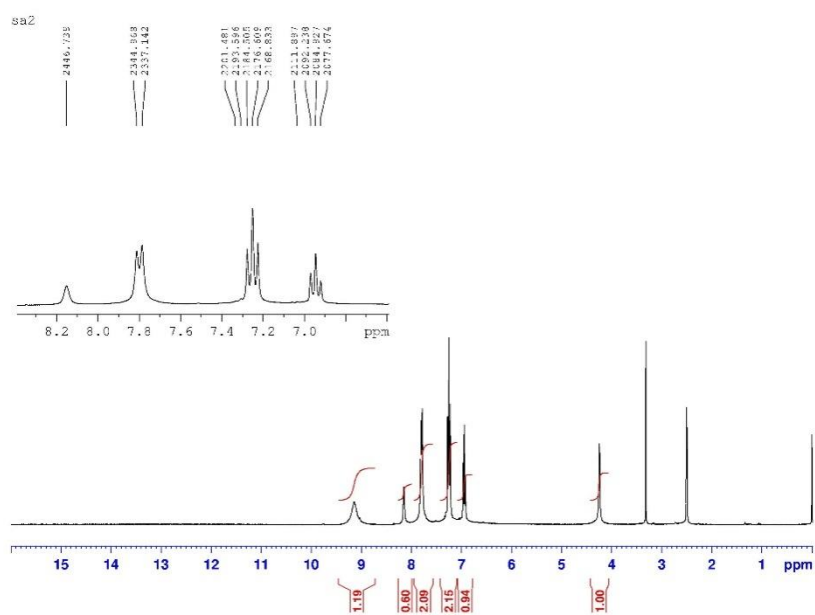


Şekil 16.4. İ2 bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-17. A2 bileşiğine ait sonuçlar;

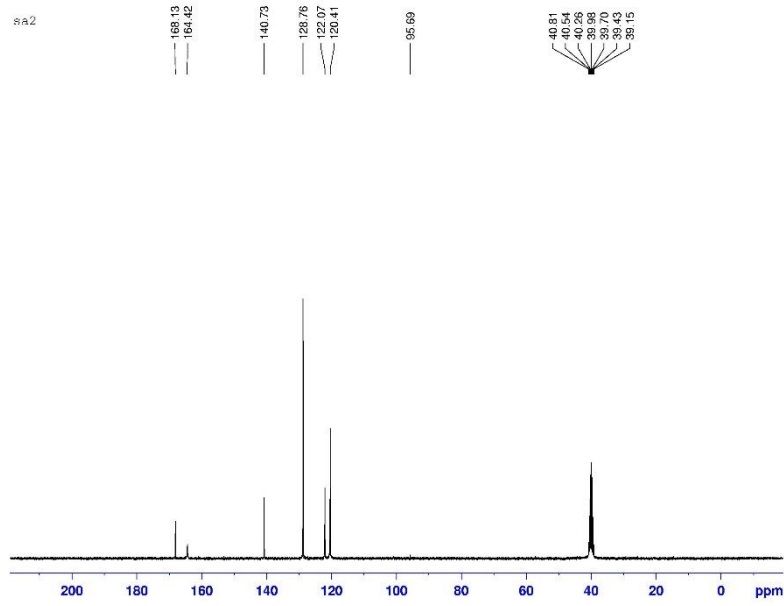


Şekil 17.1. A2 bileşiğine ait ATR spektrumu

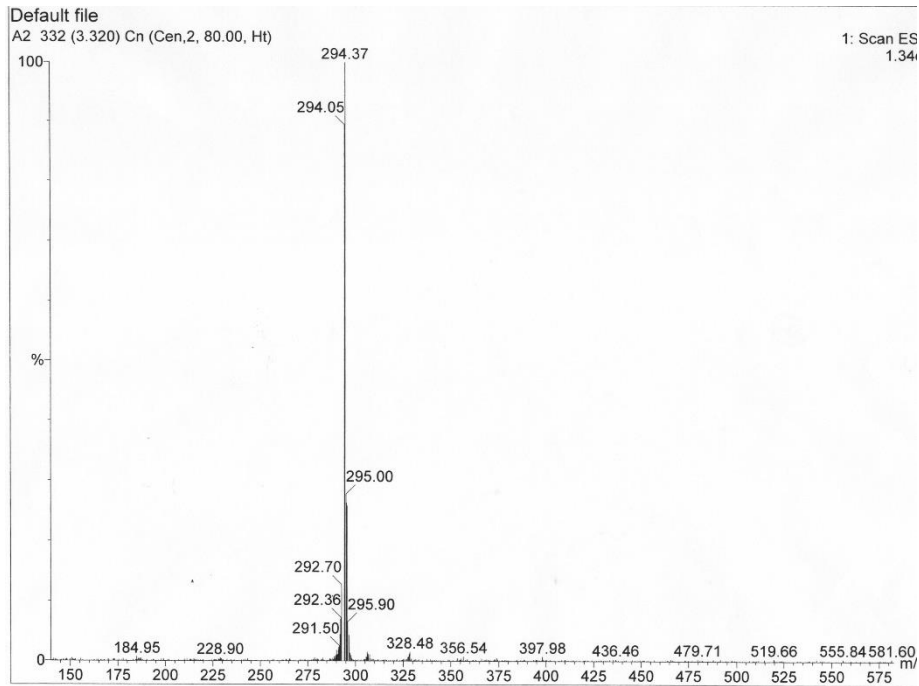


Şekil 17.2. A2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{DMSO}-d_6$)

EK-17. (devam) A2 bileşiğine ait sonuçlar;

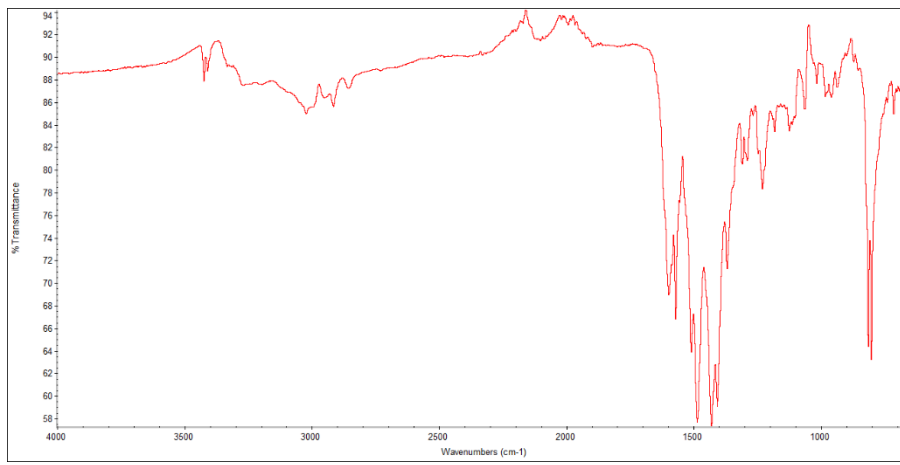
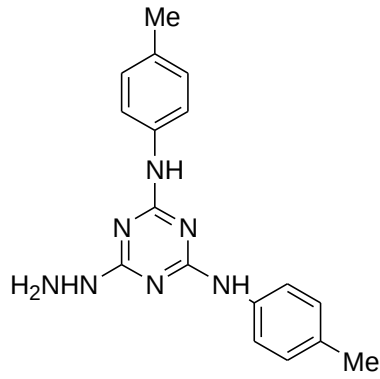


Şekil 17.3. A2 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu ($\text{DMSO}-d_6$)

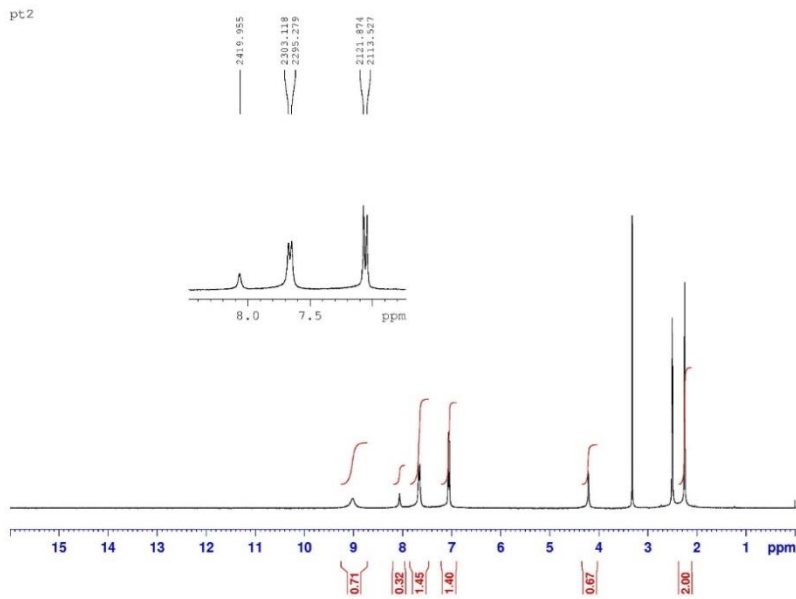


Şekil 17.4. A2 bileşiğine ait LCMS spektrumu

EK-18. PT2 bileşiğine ait sonuçlar;

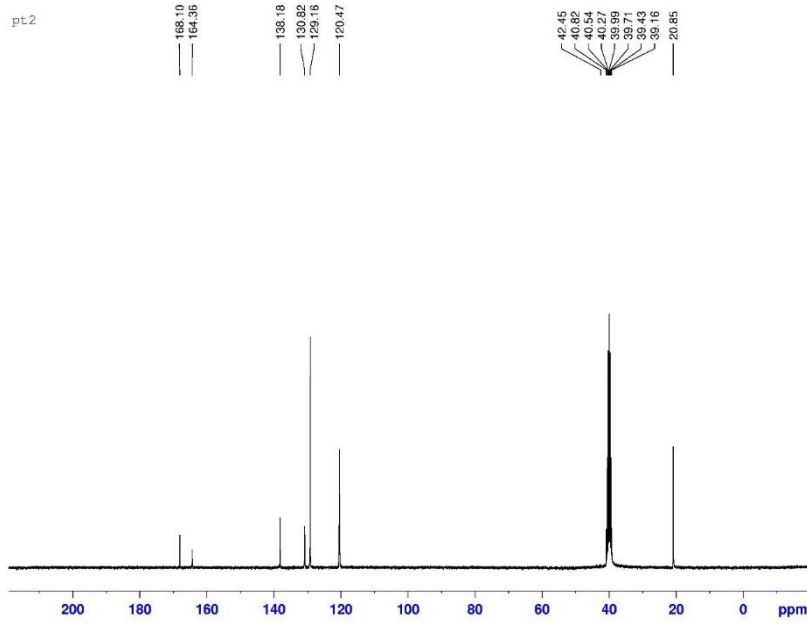


Şekil 18.1. PT2 bileşiğine ait ATR spektrumu

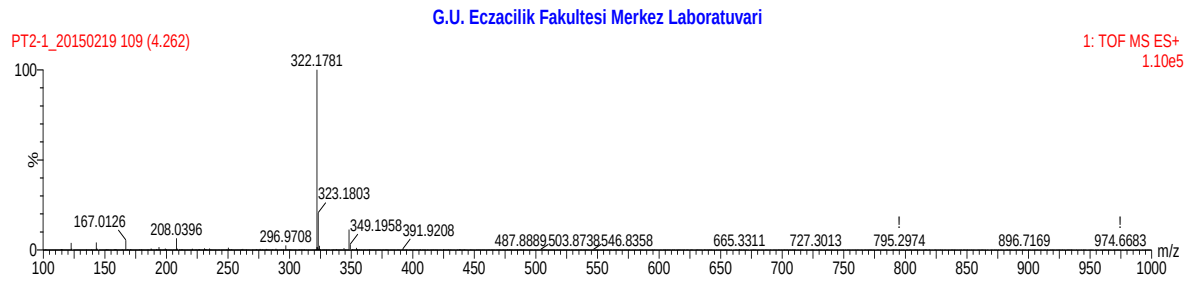


Şekil 18.2. PT2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{DMSO-}d_6$)

EK-18. (devam) PT2 bileşiğine ait sonuçlar;

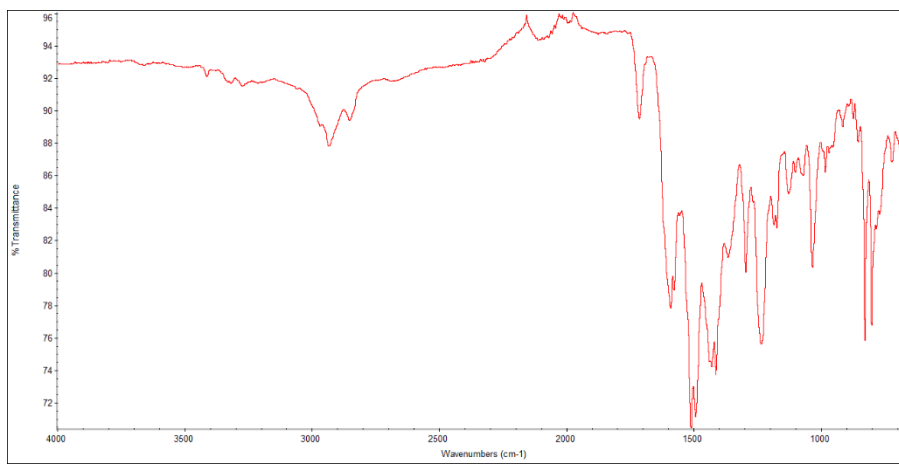
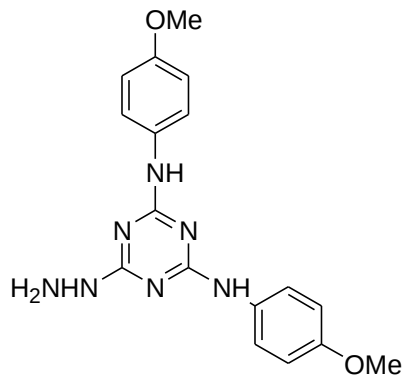


Şekil 18.3. PT2 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu ($\text{DMSO}-d_6$)

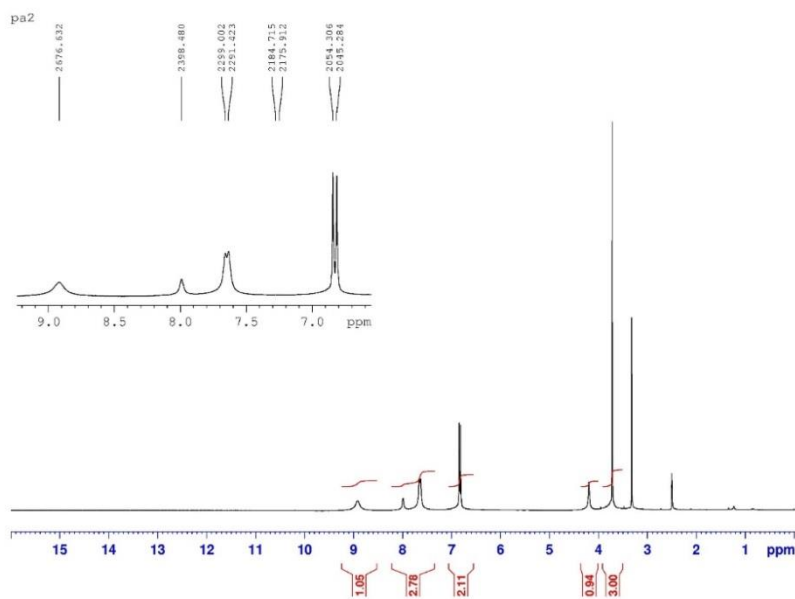


Şekil 18.4. PT2 bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-19. PA2 bileşiğine ait sonuçlar;

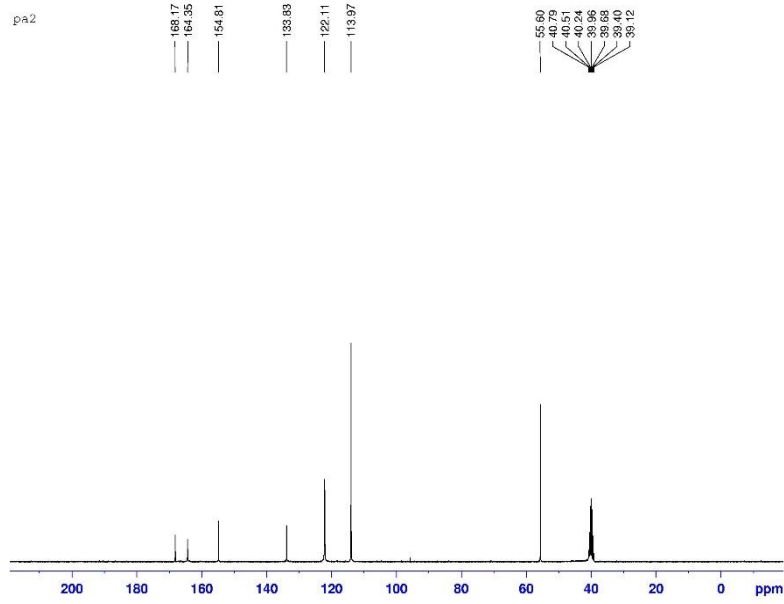


Şekil 19.1. PA2 bileşiğine ait ATR spektrumu

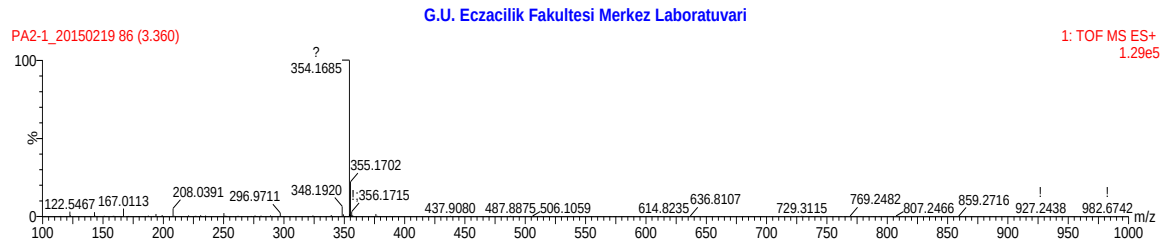


Şekil 19.2. PA2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{DMSO-}d_6$)

EK-19. (devam) PA2 bileşiğine ait sonuçlar;

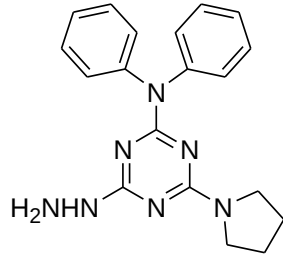


Şekil 19.3. PA2 bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

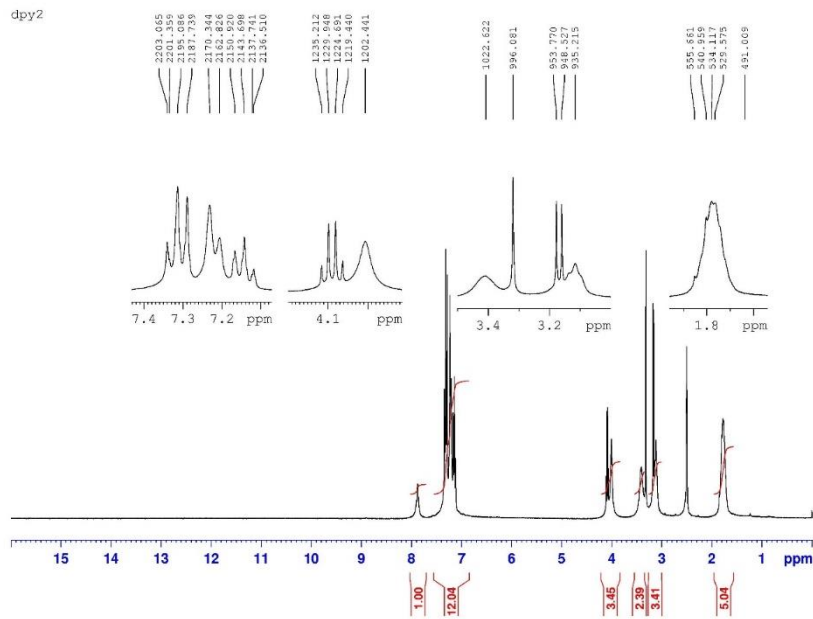


Şekil 19.4. PA2 bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-20. DPY2 bileşiğine ait sonuçlar;

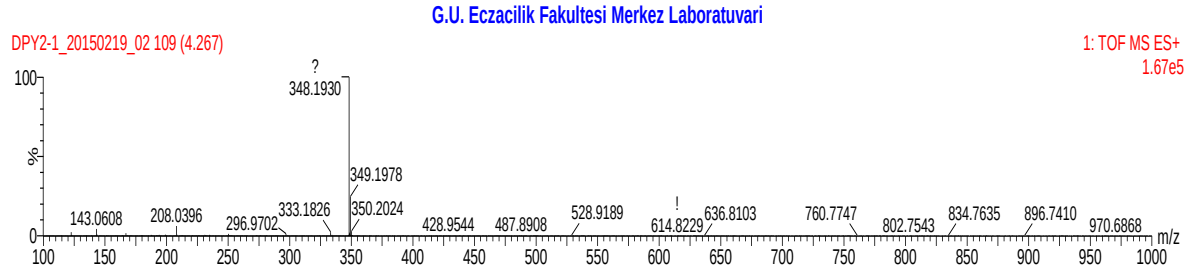


Şekil 20.1. DPY2 bileşiğine ait ATR spektrumu



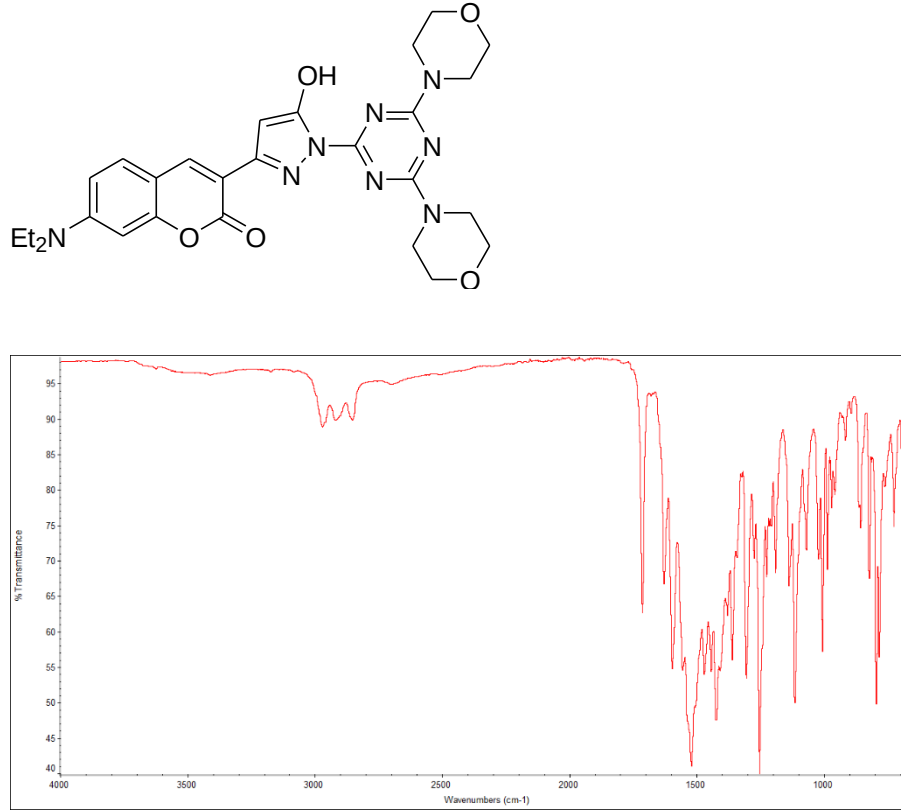
Şekil 20.2. DPY2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{DMSO}-d_6$)

EK-20. (devam) DPY2 bileşiğine ait sonuçlar;

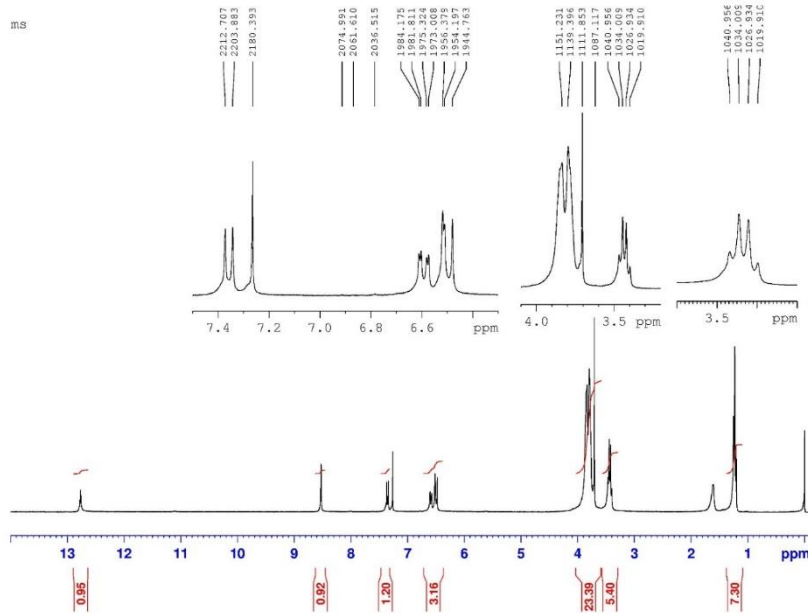


Şekil 20.3. DPY2 bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-21.M3 bileşiğine ilişkin sonuçlar;

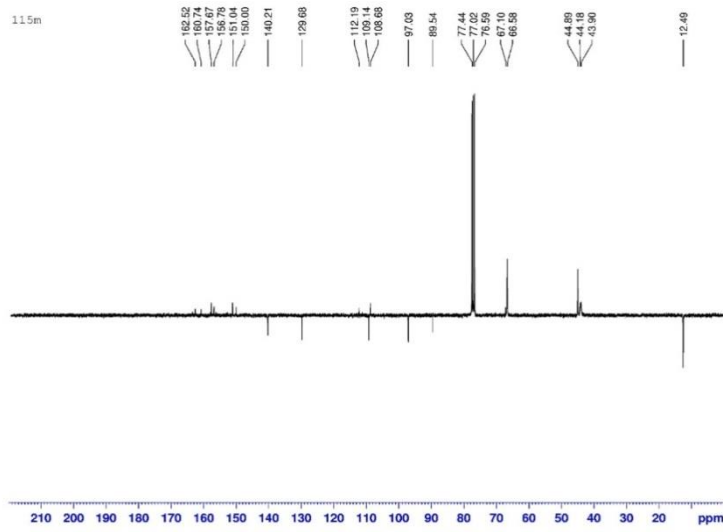
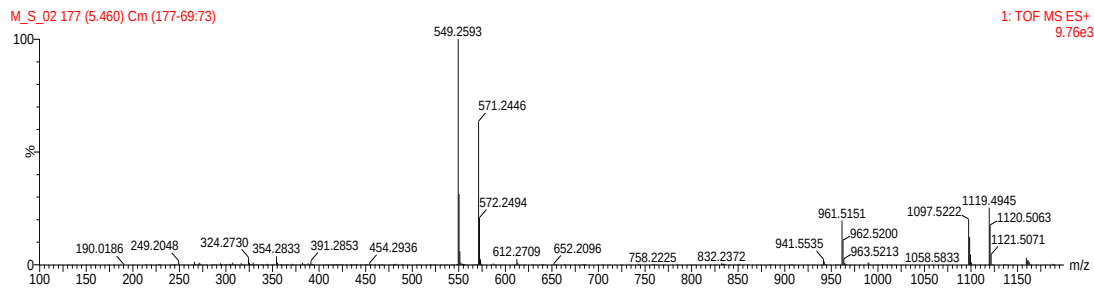


Şekil 21.1. M3 bileşiğine ait ATR spektrumu



Şekil 21.2. M3 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

EK-21. (devam) M3 bileşiğine ait sonuçlar;

Şekil 21.3. M3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

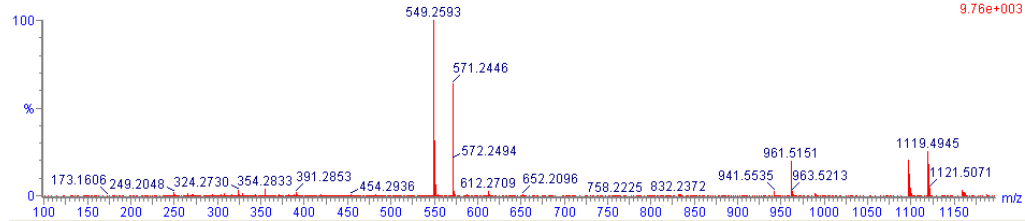
192 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O
549.2593	549.2574	1.9	3.5	15.5	C ₂₇ H ₃₃ N ₈ O ₅	16.4	0.0	27	33	8	5

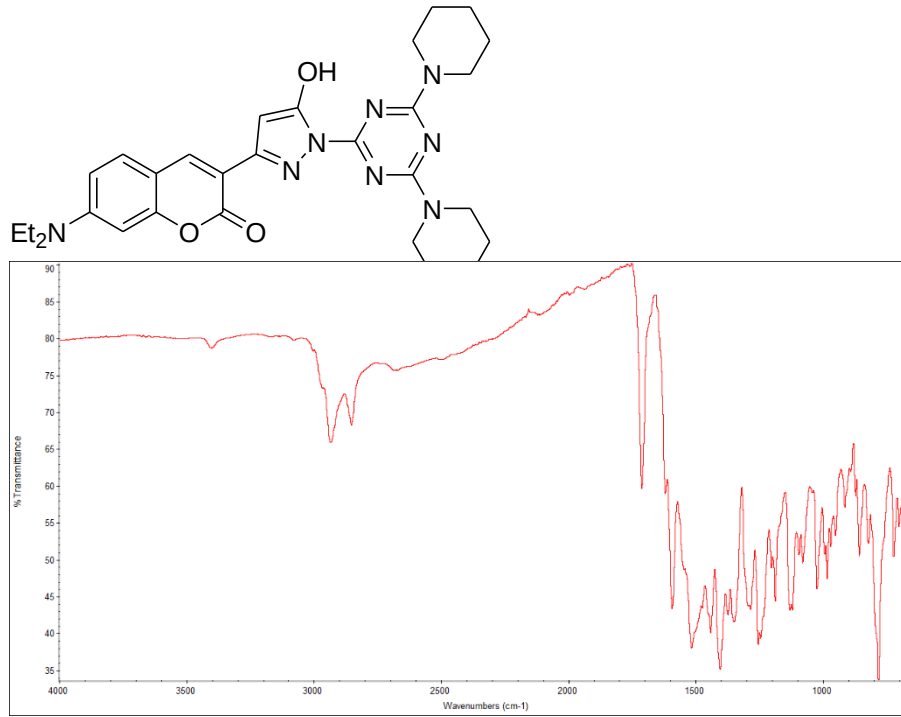
M_S_02 177 (5.460) Cm (177-69.73)

1: TOF MS ES+

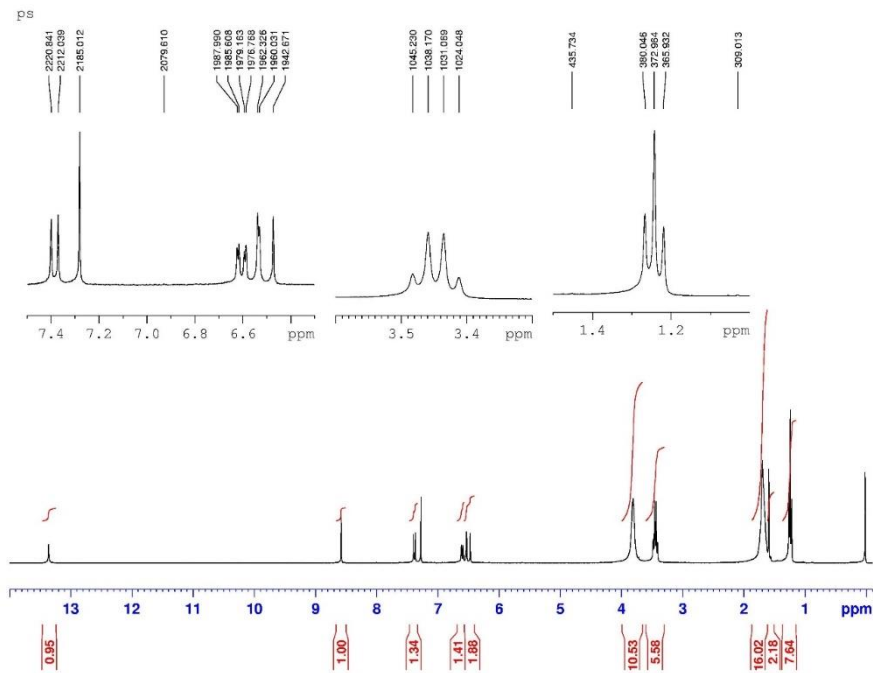


Şekil 21.4. M3 bileşiğine ait HRMS spektrumu

EK-22. P3 bileşiğine ilişkin sonuçlar;

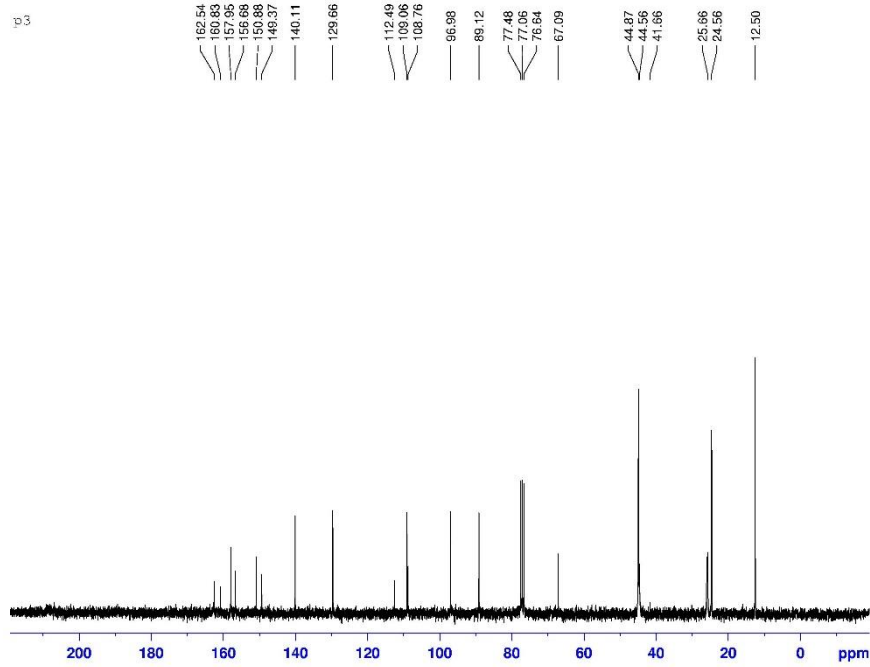


Şekil 22.1. P3 bileşiğine ait ATR spektrumu

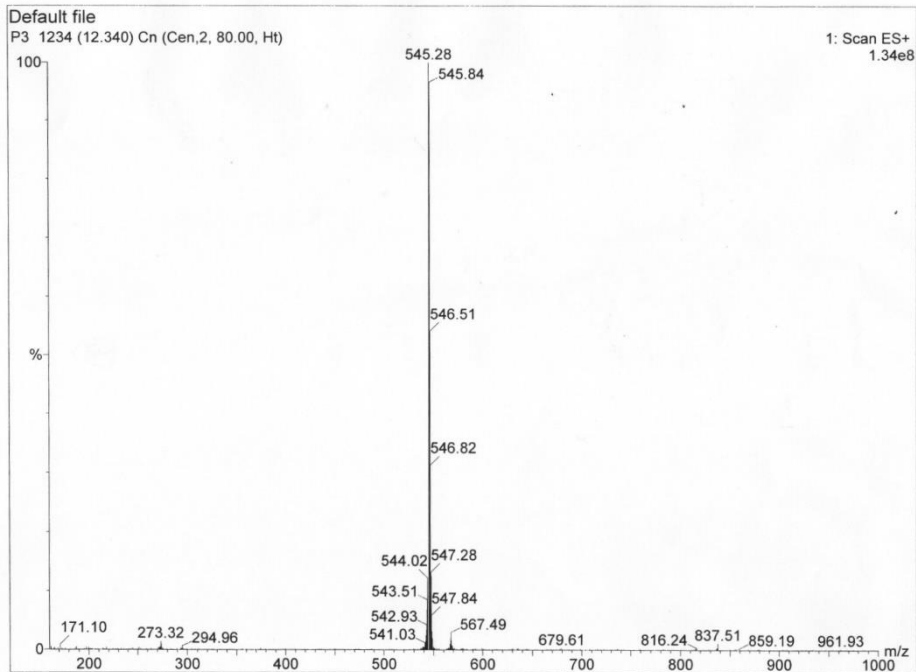


Şekil 22.2. P3 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

EK-22. (devam) P3 bileşiğine ait sonuçlar;

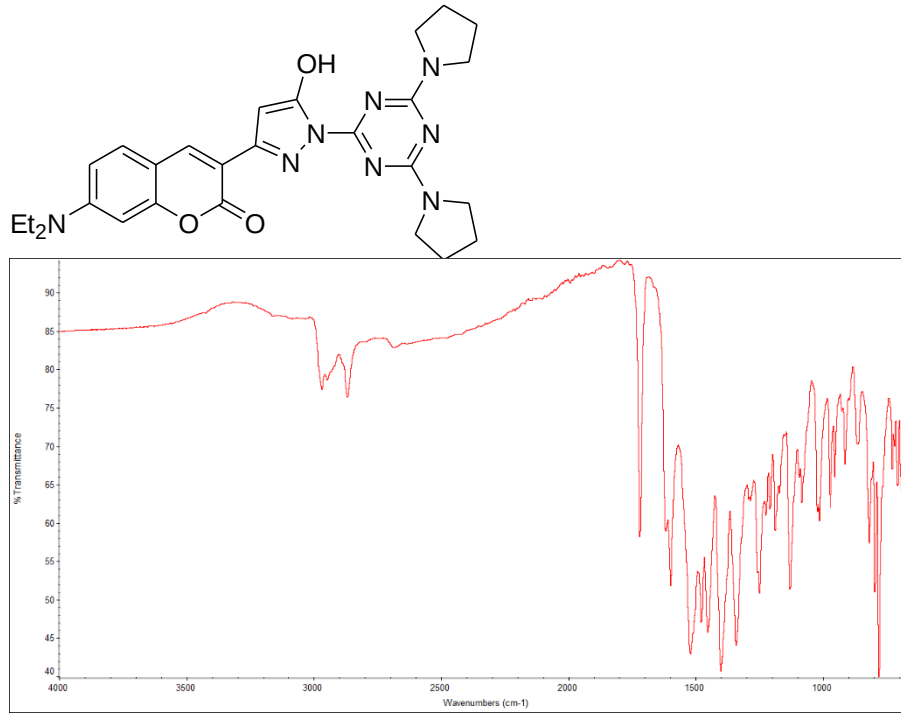


Şekil 22.3. P3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

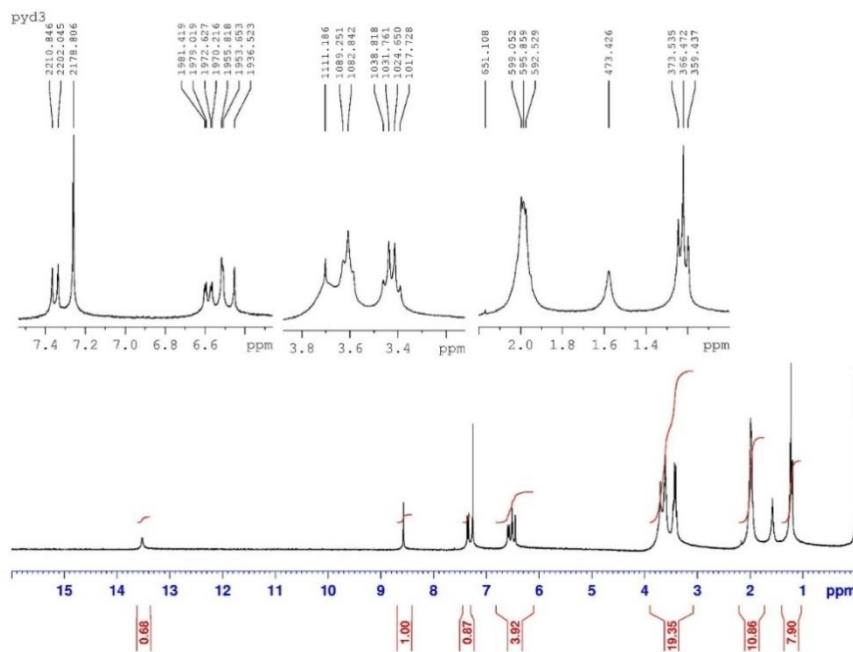


Şekil 22.4. P3 bileşiğine ait LCMS spektrumu

EK-23. PYR3 bileşiğine ait sonuçlar;

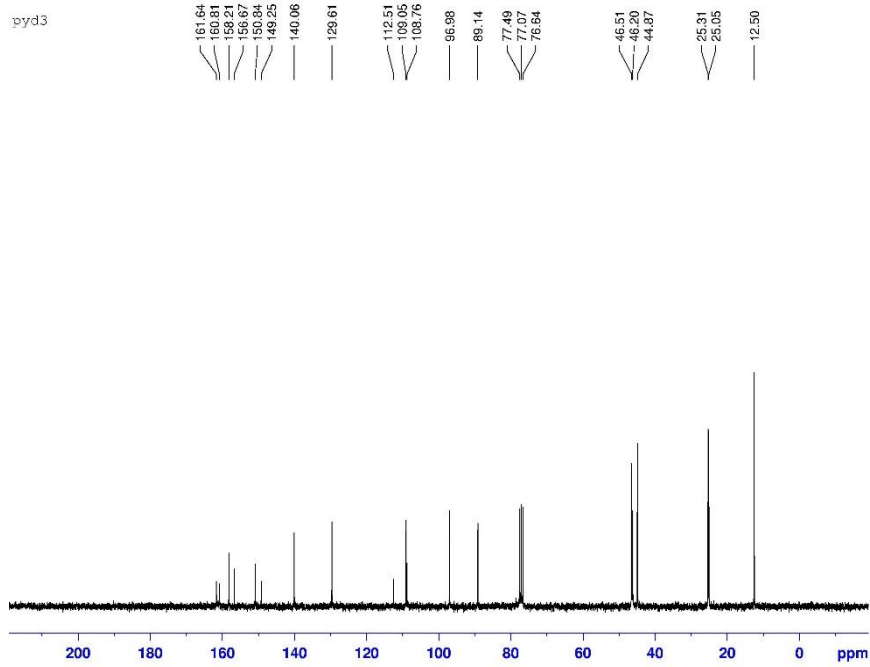


Şekil 23.1. PYR3 bileşiğine ait ATR spektrumu

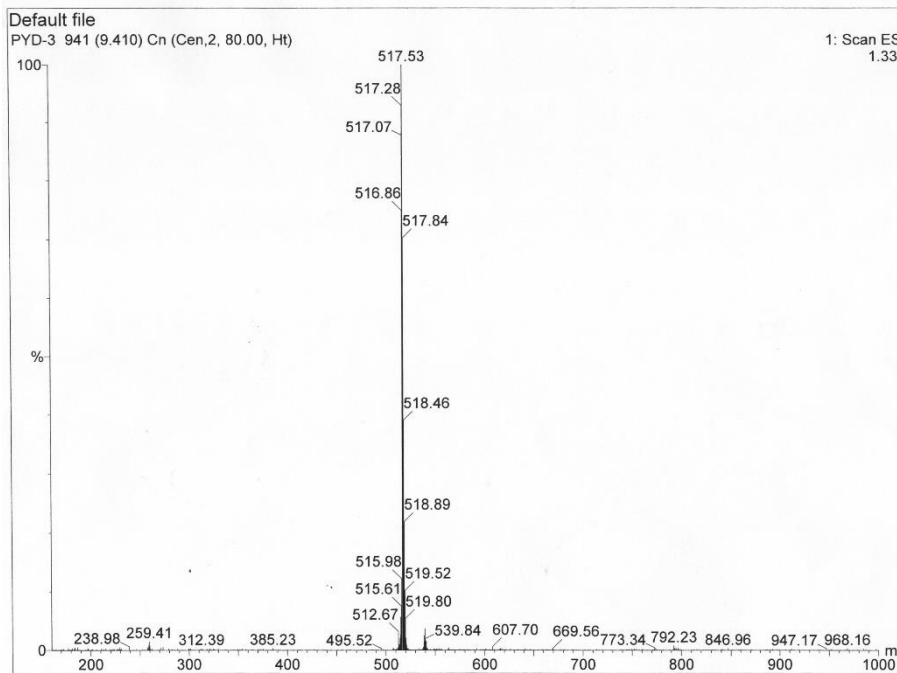


Şekil 23.2. PYR3 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

EK-23. (devam) PYR3 bileşiğine ait sonuçlar;

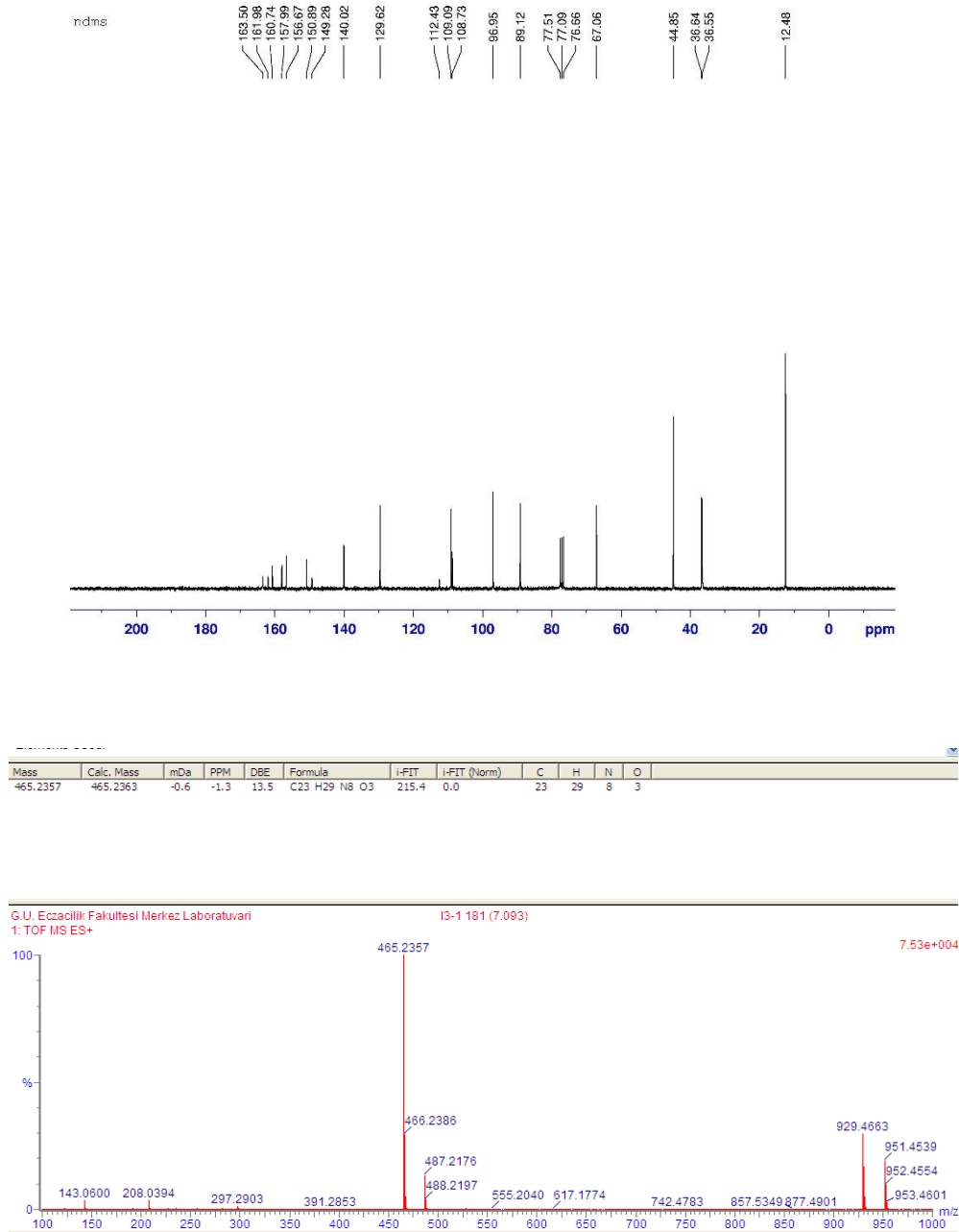


Şekil 23.3. PYR3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



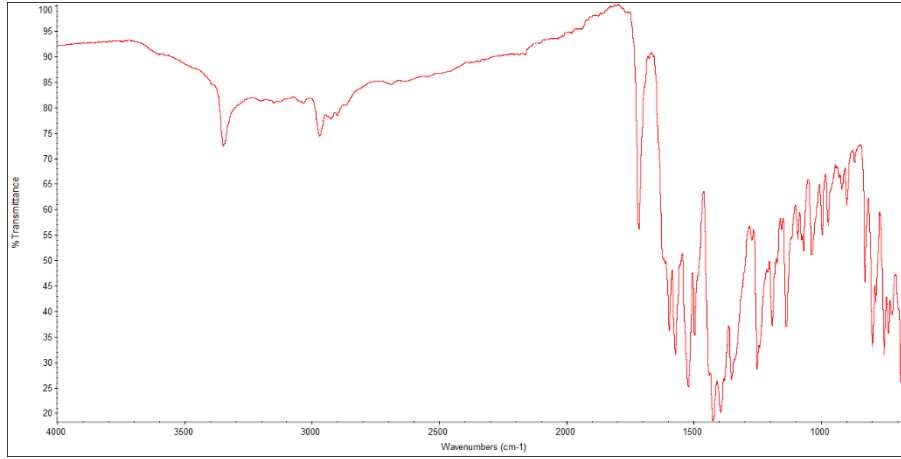
Şekil 23.4. PYR3 bileşiğine ait LCMS spektrumu

EK-24. (devam) NDM3 bileşğine ait sonuçlar;



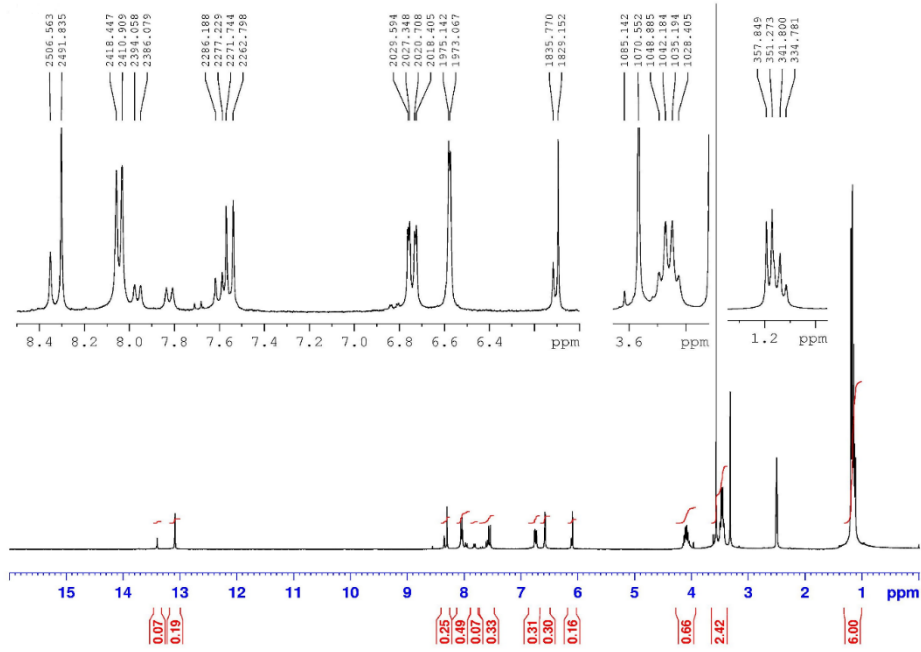
Şekil 24.3.
NDM3
bileşğine
ait ^{13}C -
NMR
spektrumu
(CDCl_3)

Şekil 24.4. NDM3 bileşiğine ait HRMS spektrumu



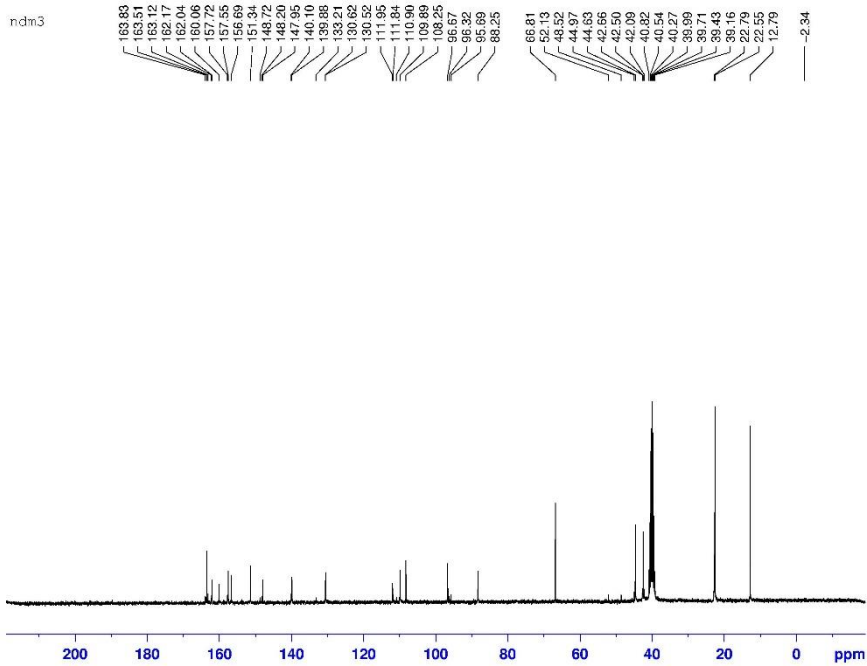
EK-25. İ3
bileşiğine ait
sonuçlar;

Şekil 25.1. İ3 bileşiğine ait ATR spektrumu

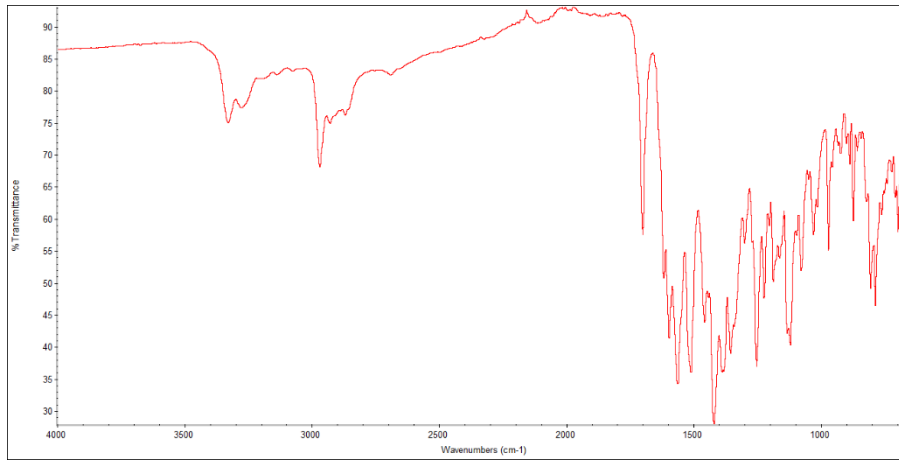


Şekil 25.2. İ3 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (DMSO-*d*₆)

EK-25. (devam) İ3 bileşiğine ait sonuçlar;



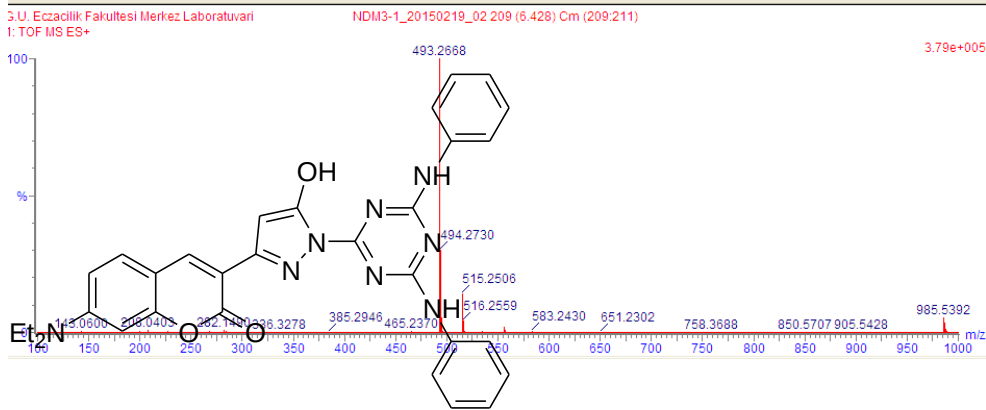
Şekil 25.3. İ3 bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-*d*₆)



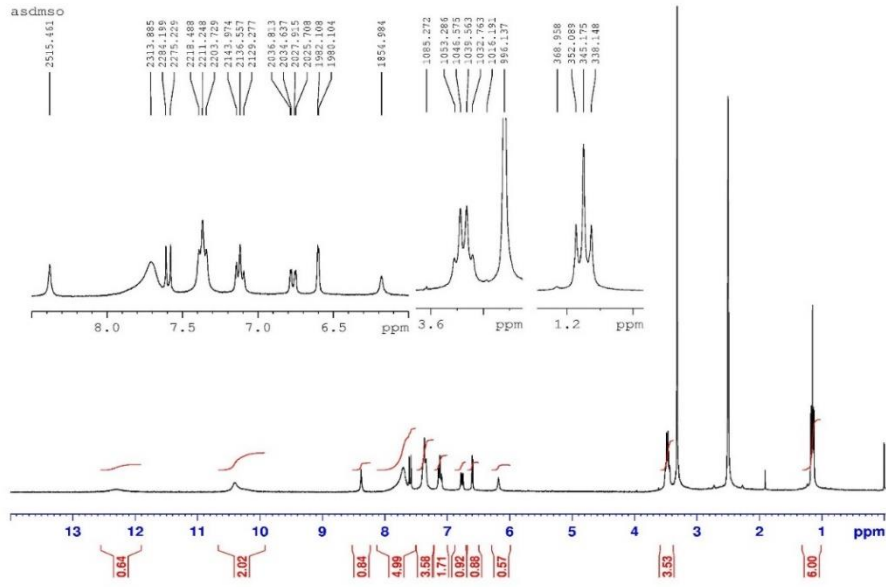
Şekil 25.4. 13
bileşiğine ait
HRMS spektrumu

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	I-FIT	I-FIT (Norm)	C	H	B	N	O
493.2668	493.2676	-0.8	-1.6	13.5	C ₂₅ H ₃₃ N ₈ O ₃	481.6	0.0	25	33		8	3

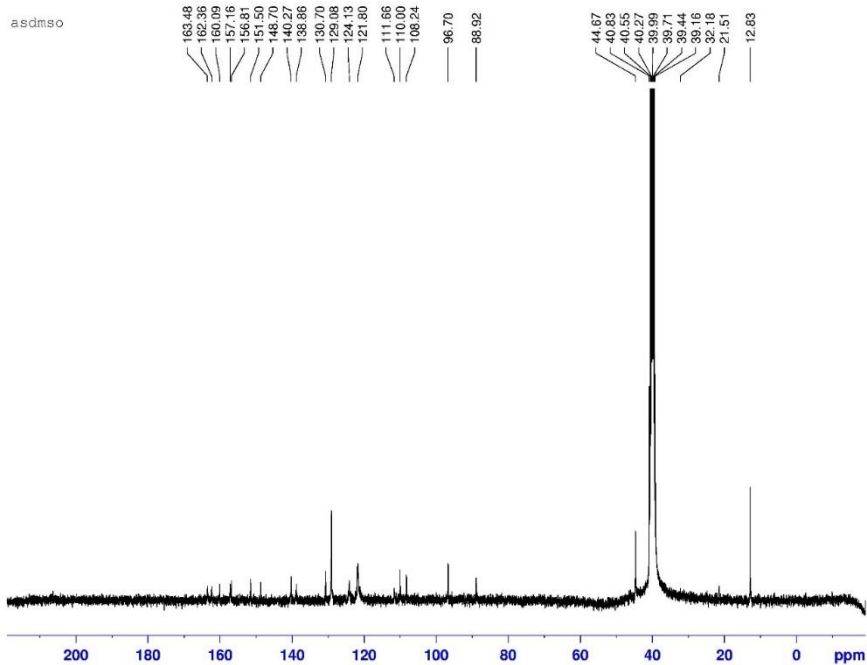
EK-26. A3
bileşiğine ait
sonuçlar;



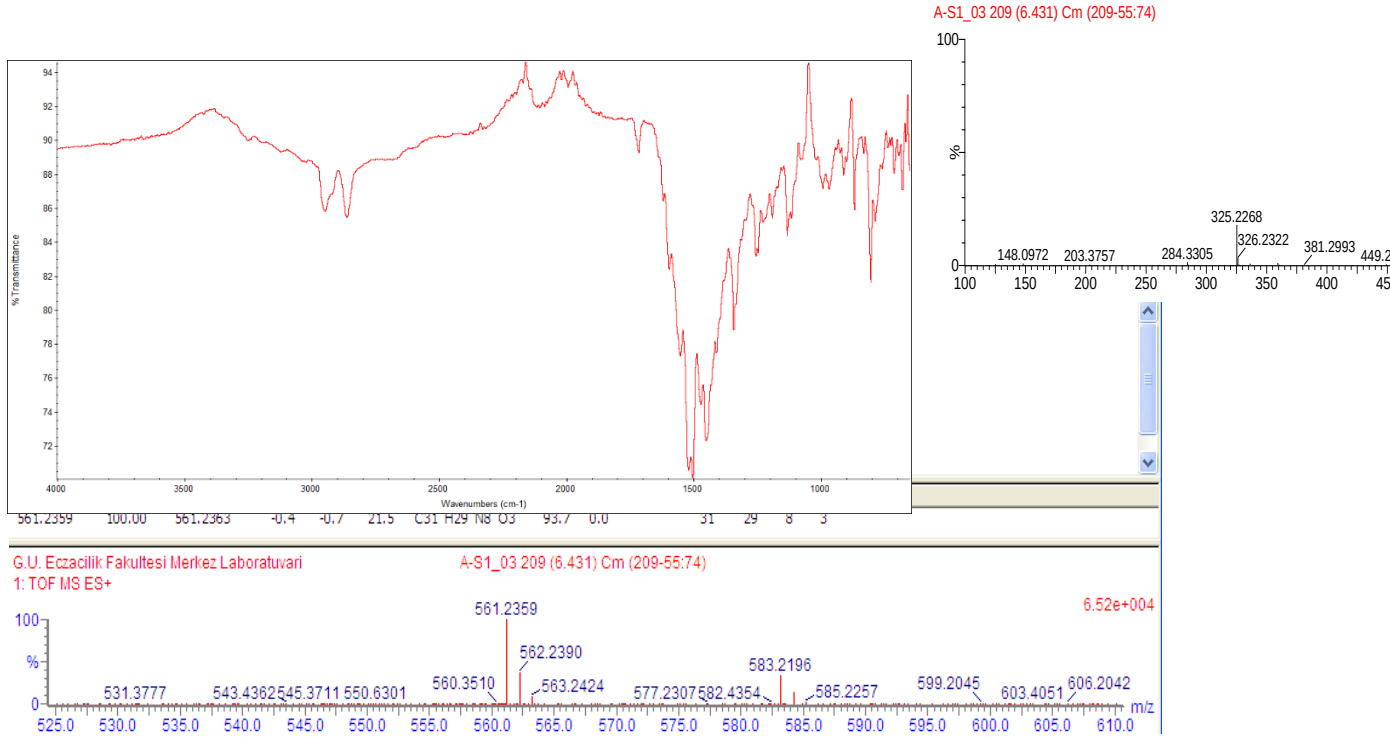
Şekil 26.1. A3 bileşiğine ait ATR spektrumu

Şekil 26.2. A3 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{DMSO}-d_6$)

EK-26. (devam) A3 bileşiğine ait sonuçlar;

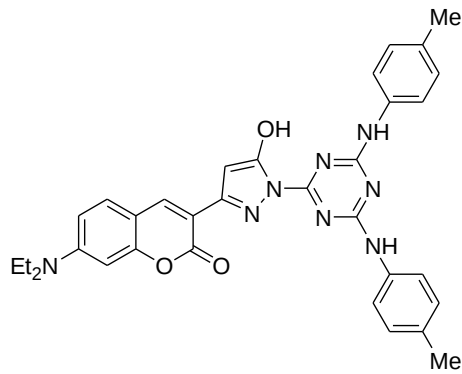


Şekil 26.3. A3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

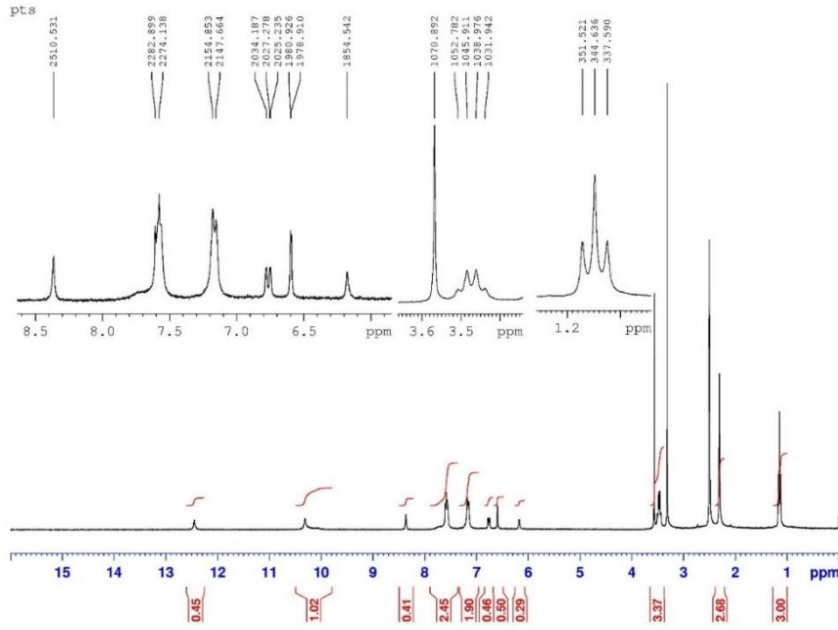


Şekil 26.4. A3 bileşiğine ait HRMS spektrumu

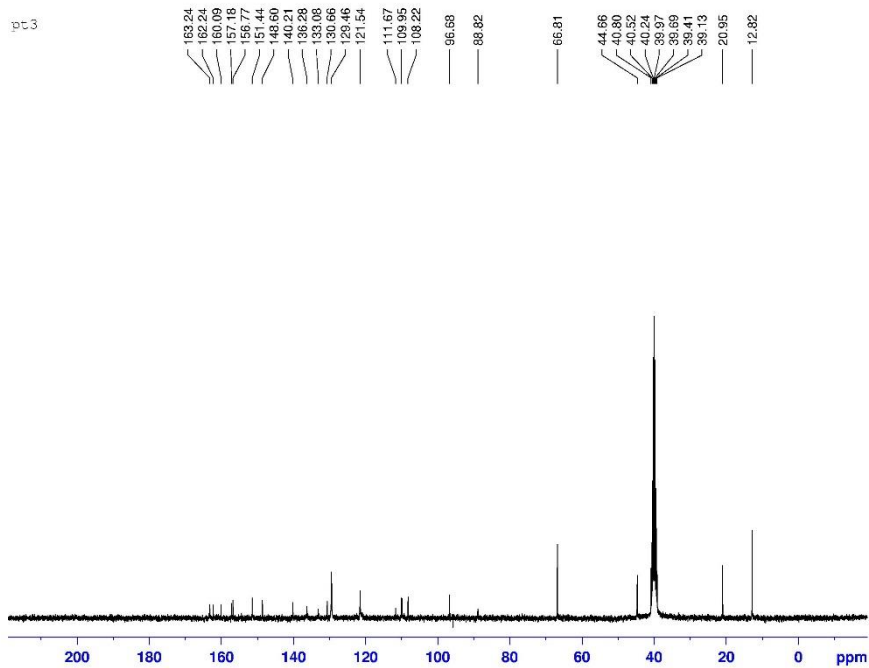
EK-27. PT3 bileşiğine ait sonuçlar;



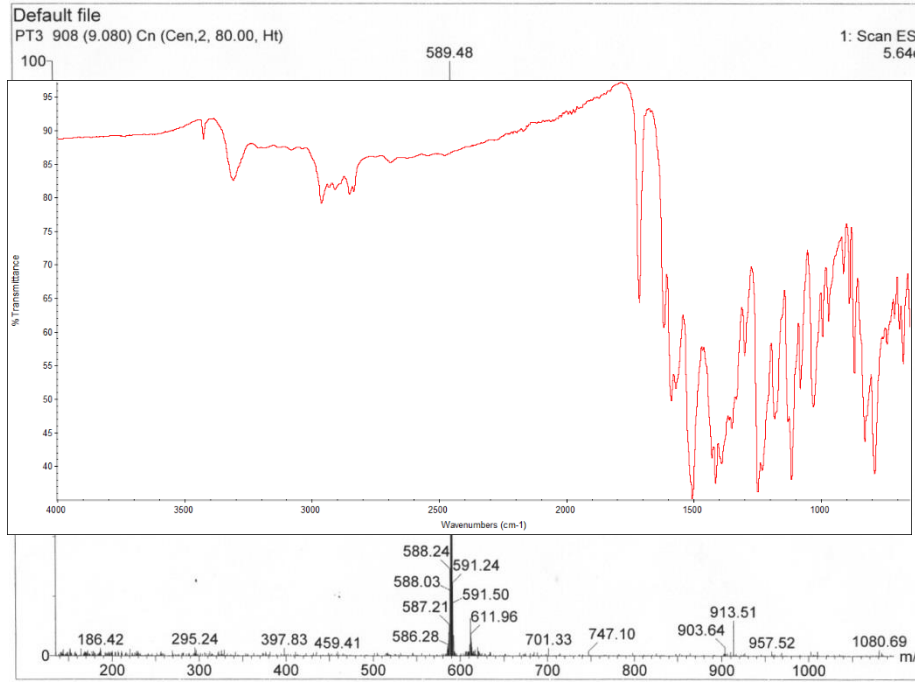
Şekil 27.1. PT3 bileşiğine ait ATR spektrumu

Şekil 27.2. PT3 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu ($\text{DMSO}-d_6$)

EK-27. (devam) PT3 bileşiğine ait sonuçlar;

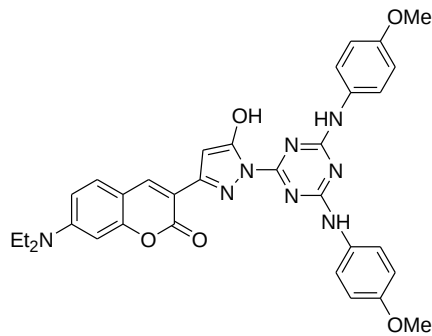


Şekil 27.3. PT3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

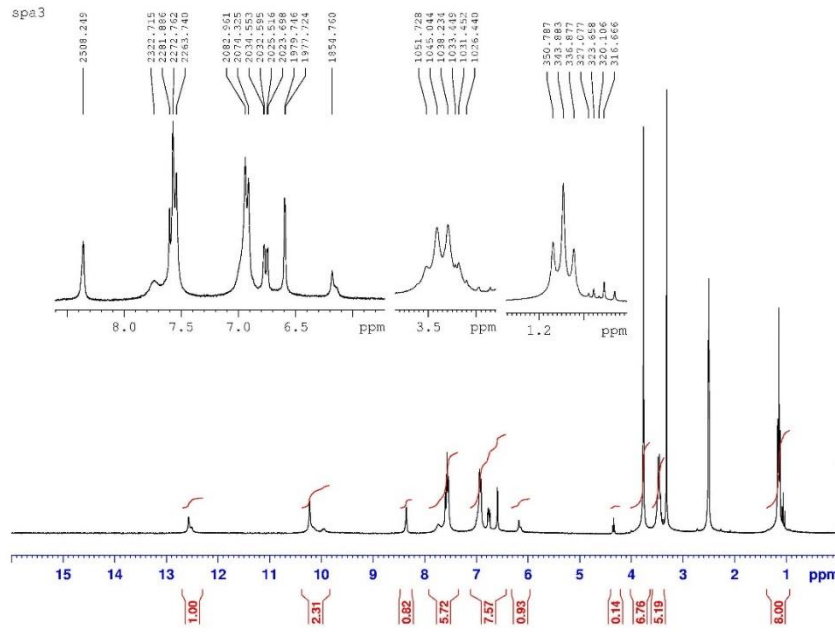


Şekil 27.4. PT3 bileşiğine ait LCMS spektrumu

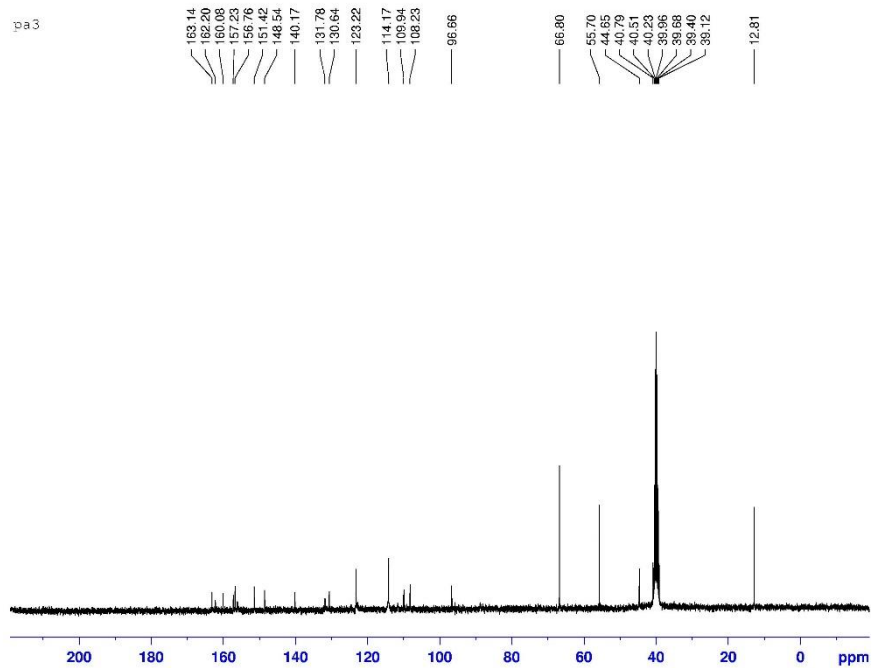
EK-28. PA3 bileşiğine ait sonuçlar;



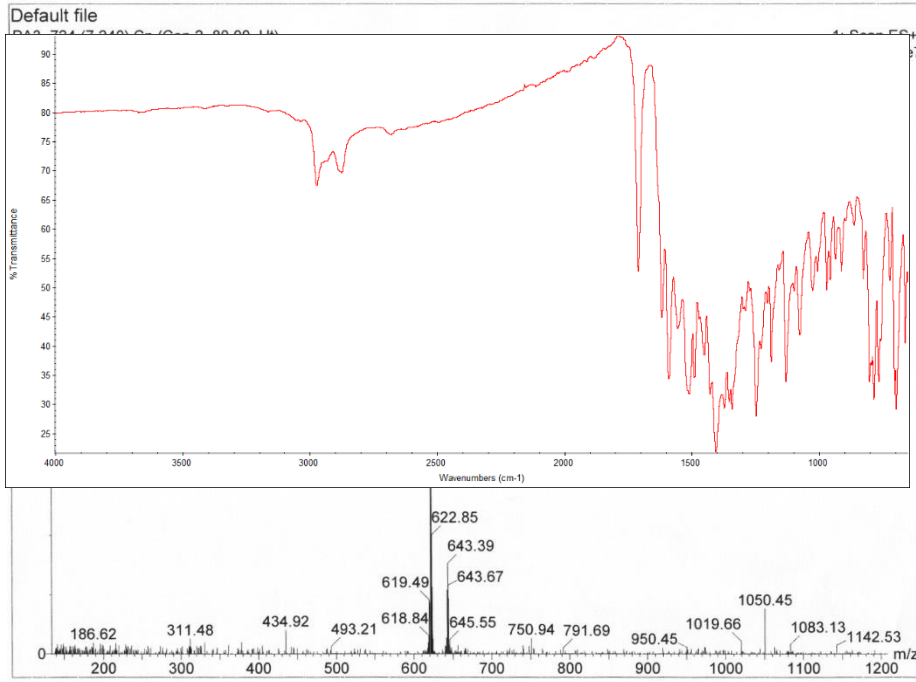
Şekil 28.1. PA3 bileşiğine ait ATR spektrumu

Şekil 28.2. PA3 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

EK-28. (devam) PA3 bileşiğine ait sonuçlar;

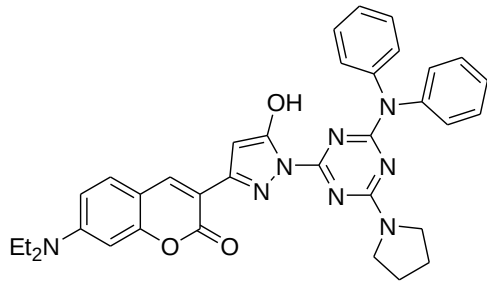


Şekil 28.3. PA3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

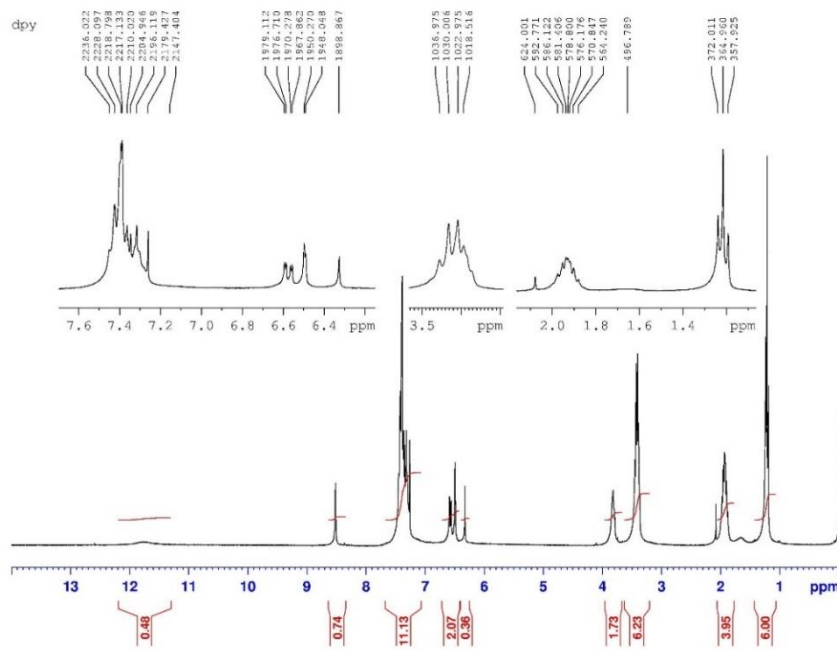


Şekil 28.4. PA3 bileşiğine ait LCMS spektrumu

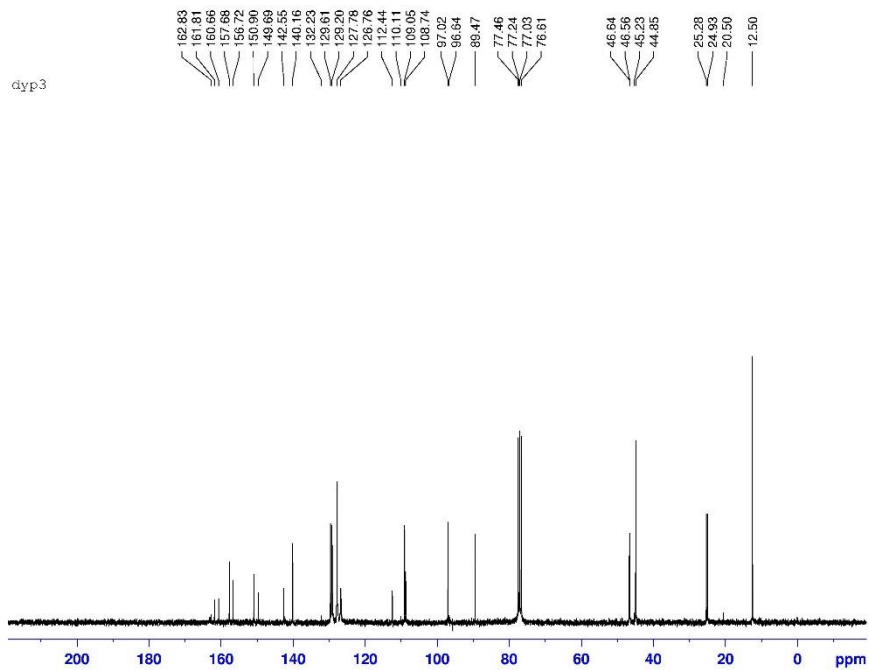
EK-29. DPY3 bileşiğine ait sonuçlar;



Şekil 29.1. DPY3 bileşiğine ait ATR spektrumu

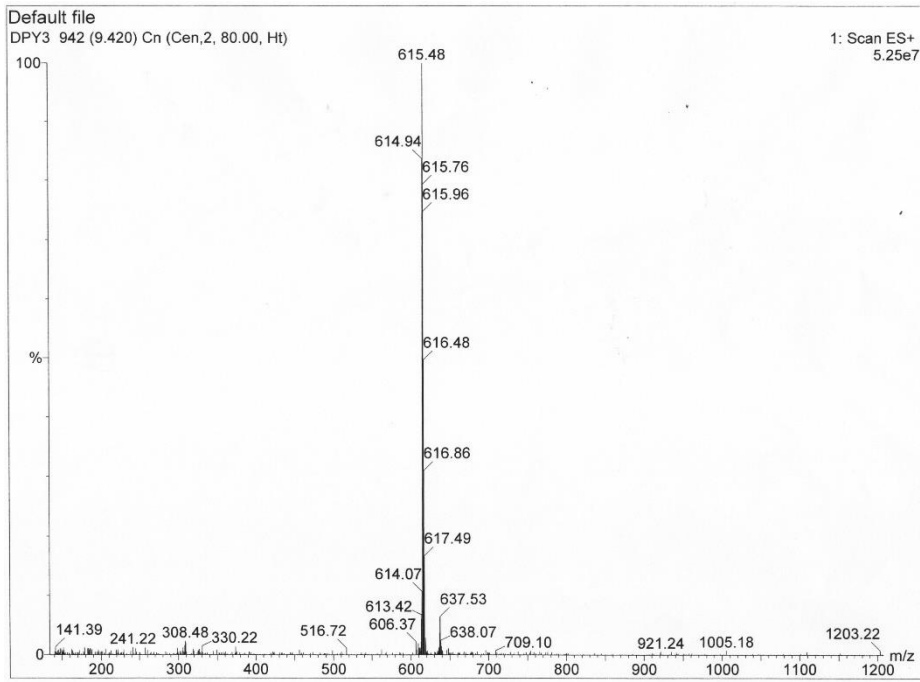


Şekil 29.2. DPY3 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



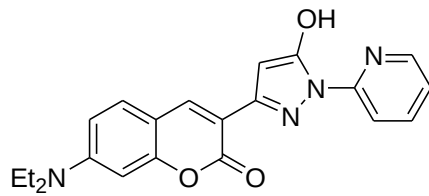
EK-29.
(devam)
DPY3
bileşigine ait
sonuçlar;

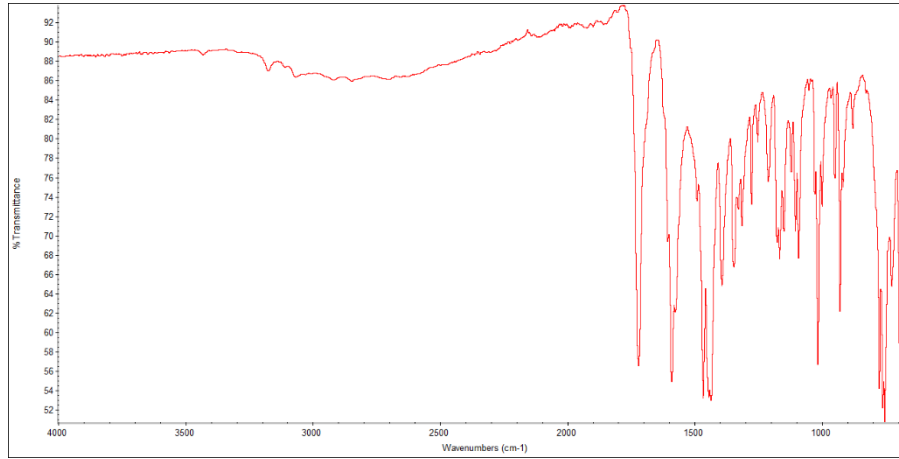
Şekil 29.3. DPY3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



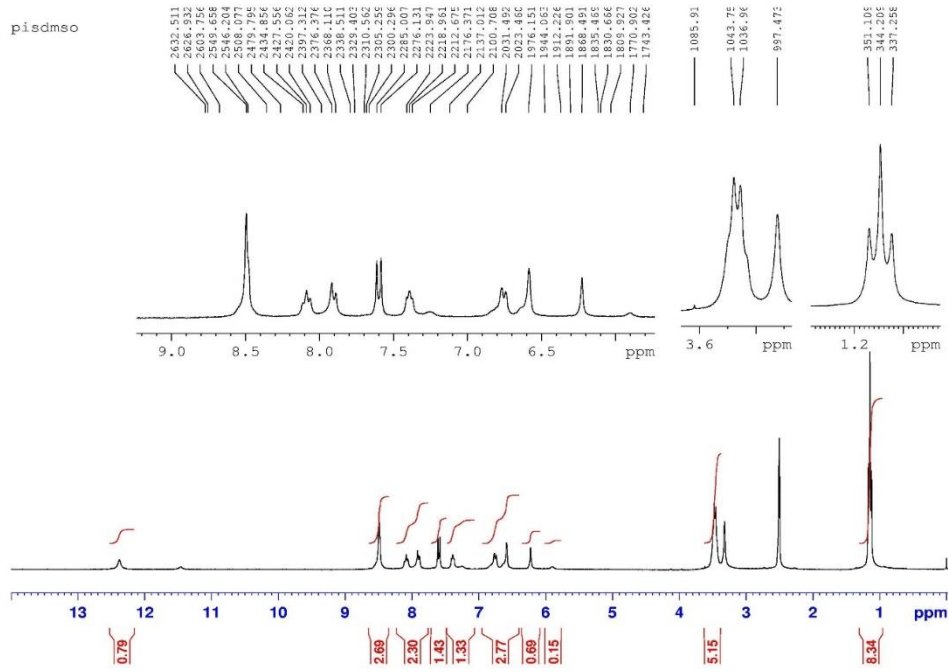
Şekil 29.4. DPY3 bileşiğine ait LCMS spektrumu

EK-30. Pi3 bileşiğine ait sonuçlar;





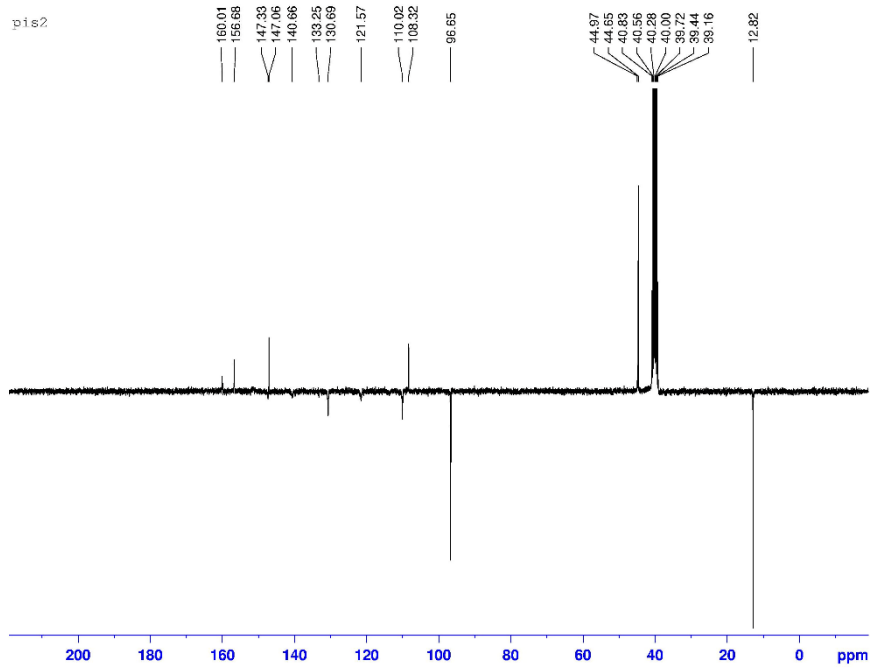
Şekil 30.1. Pi3
bileşiğine ait ATR
spektrumu



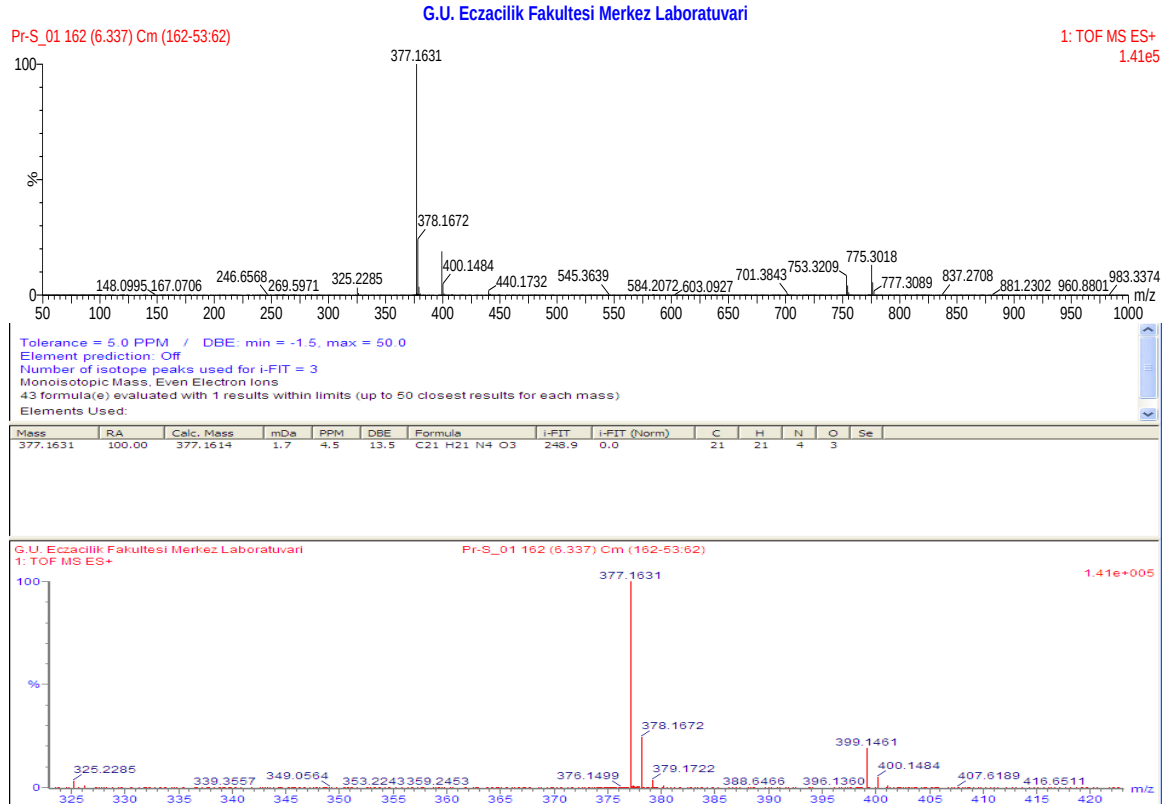
Şekil
30.2.

Pi3 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (DMSO-*d*₆)

EK-30. (devam) Pi3 bileşiğine ait sonuçlar;



Şekil 30.3. Pi3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)



Şekil 30.4. Pi3 bileşiğine ait HRMS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ALKIŞ, Meltem
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 08.05.1988, Kahramanmaraş
Medeni hali : Bekâr
Telefon : 0 (506) 7646959
E-posta : meltemalkis@gazi.edu.tr

**Eğitim**

Derece	Okul/Program	Mezuniyet yılı
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2011
Lise	Kocatepe Mimar Kemal Y.D.A.L	2006

İş Deneyimi

Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
-----	---------------	-------

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

-

Hobiler

Spor, Kitap, Dans



GAZİ GELECEKTİR..