



**ORGANİK KROMOFORLARIN ÇEŞİTLİ ANYONLARLA ETKİLEŞİM
MEKANİZMALARININ DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE
BELİRLENMESİ**

Zeynep Gizem TAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİSAN 2022

ETİK BEYAN

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

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

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

Zeynep Gizem TAŞ

29/04/2022

ORGANİK KROMOFORLARIN ÇEŞİTLİ ANYONLARLA ETKİLEŞİM
MEKANİZMALARININ DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE BELİRLENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Zeynep Gizem TAŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2022

ÖZET

Hidrazon türevleri, fotofiziksel özellikleri iyi olan ve kemosensör yapılarında kullanılan kromofor gruplarıdır. Hidrazon iskeletinde bulunan azot ve hidrojen atomları ile karbon azot ikili bağı hidrazonların elektrofilik, nükleofilik ve hidrojen bağı etkileşimleri yapabilmesini sağlar. Bu yetenekleri sayesinde, hidrazon kromoforları içeren kemosensörler, hedef analitler ile etkileşerek absorpsiyon ve/veya floresan optik sinyallerinde değişime yola açarlar. Bu değişimler spektrofotometrik olarak ölçülebileceği gibi çıplak gözle de belirlenebilir ve kemosensörlerin özelliklerini iyileştirirler. Tez kapsamında hidrazon kromoforuna sahip bir yeni seri boyar madde sentezlenmiştir. Sentezlenen boyar maddelerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve HR-MS spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Boyar maddelerin anyonlara karşı kemosensör özellikleri UV-GB absorpsiyon ve floresans spektrofotometrisi yöntemleri ile belirlenmiştir. Kemosensör-anyon etkileşim mekanizmaları ise teorik yöntemler kullanılarak açıklanmıştır.

BilimKodu : 20114

Anahtar Kelimeler : Kromofor, yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT), hesaplamalı kimya, hidrazon, anyon

Sayfa Adedi : 121

Danışman : Prof. Dr. Ebru AKTAN

DETERMINATION OF INTERACTION MECHANISMS OF ORGANIC
CHROMOPHORES WITH VARIOUS ANIONS BY EXPERIMENTAL AND
THEORETICAL METHODS

(M. Sc. Thesis)

Zeynep Gizem TAŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2022

ABSTRACT

Hydrazone derivatives are chromophore groups with good photophysical properties and used in chemosensors structures. The nitrogen, hydrogen atoms and carbon-nitrogen double bond in the hydrazone skeleton enable hydrazones to make electrophilic, nucleophilic and hydrogen bond interactions. Thanks to these capabilities, chemosensors containing hydrazone chromophores interact with target analytes, causing changes in absorption and/or fluorescent optical signals. These changes improve the properties of chemosensors and can be measured spectrophotometrically or detected with the naked eye. Within the scope of the thesis, a new series of dyes with hydrazone chromophore was synthesized. Characterizations of the synthesized dyestuffs were elucidated using FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and HR-MS spectroscopic methods. The chemosensor properties of dyes against anions were determined using UV-Vis absorption and fluorescence spectrophotometry methods. Chemosensor-anion interaction mechanisms were explained using theoretical methods.

Science Code : 20114

Key Words : Chromophore, density functional theory (DFT), computational chemistry, hydrazone, anion

Page Number : 121

Supervisor : Prof. Dr. Ebru AKTAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde bana desteğini esirgemeyen, yol gösteren ve ümidini kaybetmeyen danışmanım Prof. Dr. Ebru AKTAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yardımlarından dolayı Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU'na, Prof. Dr. Nurgül SEFEROĞLU'na ve Doç. Dr. Burcu AYDINER'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar arkadaşlarım Deniz ÇAKMAZ, Rumeysa METİN ve Ebubekir KANDEMİR'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan ve beni yalnız bırakmayan aldığım tüm kararlarda arkamda duran başta annem Kıymet ALP ve abim Cihangir TAŞ olmak üzere tüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Boyar Maddeler.....	3
2.2. Kromoforlar.....	4
2.3. Kemosensörler.....	5
2.4. Hidrazon Temelli Kemosensörler	8
2.5. Anyonlar.....	12
2.6. Kemosensör-Anyon/Analit Etkileşimleri.....	13
2.7. Teorik Yöntemler	15
3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	17
4. DENEYSEL KISIM	19
4.1. Materyal ve Araçlar.....	19
4.2. Kullanılan Cihazlar	19
4.3. Yöntem.....	19
4.3.1. Deneysel yöntem.....	19
4.3.2. Hesaplamalı yöntem.....	20

5. HİDRAZON KROMOFORUNA SAHİP BİLEŞİKLERİN SENTEZİ	23
5.1. Giriş Bileşiklerinin Sentezi	23
5.1.1. 7-(dietilamino)-2 <i>H</i> -kromen-2-on (CM-1)'un sentezi	23
5.1.2. 7-(dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-karbaldehit (CM-2)'nin sentezi	24
5.1.3. 6-kloro-1,3,5-triazin-2,4-diamin (DACT)'nin sentezi	24
5.1.4. 6-hidrazinil-1,3,5-triazin-2,4-diamin (HTZ)'nin sentezi	25
5.1.5. 3-hidrazonoindolin-2-on (IHZ)'nin sentezi	25
5.1.6. 1-metilindolin-2,3-dion (IMZ-1)'nin sentezi	26
5.1.7. 3-hidrazono-1-metilindolin-2-on (IMZ)'nin sentezi.....	27
5.2. Hidrazon Kromoforu İçeren Hedef Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemi	27
5.2.1. 3-((2-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)hidrazono)metil)-7-(dietilamino)-2 <i>H</i> -kromen-2-on (TQZ)'in sentezi.....	28
5.2.2. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)metilen)hidrazono)indolin-2-on (IQZ)'in sentezi.....	28
5.2.3. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-il)metilen)hidrazono)-1-metilindolin-2-on (MQZ)'in sentezi.....	29
5.2.4. 6-(2-(piridin-2-ilmetilen)hidrazinil)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (TPZ)'in sentezi.....	30
5.2.5. 3-((-piridin-2-ilmetilen)hidrazono)indolin-2-on (IPZ)'in sentezi	30
5.2.6. 1-metil-3-((-piridin-2-ilmetilen)hidrazono)indolin-2-on (MPZ)'in sentezi.....	31
6. TEZ KAPSAMINDA HEDEFLENEN BİLEŞİKLERİN SENTEZLERİ ÜZERİNE ELDE EDİLEN SONUÇLAR	33
7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE ANYON ETKİLEŞİM ÇALIŞMALARI	35
7.1. Fotofiziksel Özelliklerin Spektrofotometrik Yöntemler ile Belirlenmesi.....	35
7.2. Anyon Duyarlılık Çalışmaları	55
7.3. Tersinirlik Çalışmaları	67

	Sayfa
7.3. Geometri Optimizasyonu	76
7.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası	78
7.5. Bileşiklerin HOMO ve LUMO Orbitalleri.....	80
7.6. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları.....	82
8. SONUÇLAR.....	91
KAYNAKLAR	93
EKLER.....	98
ÖZGEÇMİŞ	118

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 7.1. TQZ bileşiğinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş fotofiziksel özellikleri.....	37
Çizelge 7.2. IQZ bileşiğinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş fotofiziksel özellikleri.....	40
Çizelge 7.3. MQZ bileşiğinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş fotofiziksel özellikleri.....	44
Çizelge 7.4. TPZ bileşiğinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş fotofiziksel özellikleri.....	47
Çizelge 7.5. IPZ bileşiğinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş fotofiziksel özellikleri.....	51
Çizelge 7.6. MPZ bileşiğinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş fotofiziksel özellikleri.....	55
Çizelge 7.7. Bileşiklerin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilen maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{maks}), osilatör kuvvetleri (f), ilgili geçişler ve katkı değerleri (w).	83
Çizelge 7.8. Bileşiklerin etkileştikleri anyonlar, anyonlarla etkileşim türleri, bu türlerin maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{maks}), osilatör kuvvetleri (f), ilgili geçişler ve katkı değerleri (w)	x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Muaveine A bileşiğine ait sentez şeması.	3
Şekil 2.2. İndigo bileşiğine ait sentez şeması.	3
Şekil 2.3. Yu ve arkadaşlarının sentezlediği 1 numaralı kemosensörün yapısı, siyanür anyonu ile yapılan titrasyonun UV-GB absorpsiyon grafiği (a), floresans grafiği (b) ve zebra balığı uygulaması (c).	6
Şekil 2.4. Pranabendu ve arkadaşlarının sentezlediği 2 numaralı kemosensörün yapısı (sol) ve çeşitli katyonlar ile etkileşiminin UV ışığı altında ki fotoğrafı (sağ).	6
Şekil 2.5. Peng ve arkadaşlarının sentezledikleri 3 numaralı kemosensör (a), 2,4,6-trinitrofenol bileşiği ile yapılan floresans titrasyonu (b) ve çeşitli derişimlerde DMF içerisinde gün ışığı altında ki görüntüsü (c).	6
Şekil 2.6. Li ve arkadaşlarının sentezlediği 4 numaralı kemosensörün yapısı (sol) ve sistein ile yapılan folorimetrik titrasyonun spektrumu (sağ).	7
Şekil 2.7. Ye ve arkadaşlarının sentezlediği pH duyarlı 5 numaralı kemosensörün yapısı (sol) ve farklı pH değerlerinde ki UV-GB absorpsiyon spektrumu (sağ).	7
Şekil 2.8. Çakmaz ve arkadaşlarının sentezlediği 6 numaralı kemosensörün yapısı (sol) ve farklı pH değerlerinde UV-GB absorpsiyon grafiği ile ortam ışığı altında ki fotoğrafı (sağ).	8
Şekil 2.9. 7 numaralı bileşiğin hidrazon kromoforuna siyanür anyonunun nükleofilik atağı.	9
Şekil 2.10. 8 numaralı bileşiğin hidrazon grubundaki azot atomunun elektrofilik reaksiyon sonucunda metil grubunun bağlanması.	9
Şekil 2.11. 9 numaralı kemosensörün yapısı, çeşitli anyonlar ile etkileşiminin UV-GB absorpsiyon spektrumu ile ortam ışığı altında ki fotoğrafı (a) ve floresans spektrumu ile UV ışığı altındaki fotoğrafı (b).	10
Şekil 2.12. 10 numaralı kemosensörün yapısı, çeşitli anyonlar ile etkileşiminin UV-GB absorpsiyon spektrumu ile ortam ışığı altında ki fotoğrafı (a) ve floresans spektrumu ile UV ışığı altındaki fotoğrafı (b).	10
Şekil 2.13. 11 numaralı bileşiğin yapısı (sol), anyonlar ile yapılan etkileşim çalışmasının absorpsiyon grafiği (orta) ve gün ışığı altında anyonlar ile etkileşiminin ortam ışığı altında ki fotoprafı (sağ, A = 11, B = AcO ⁻ , C = H ₂ PO ₄ ⁻ , D = F ⁻ , E = Cl ⁻ , F = Br ⁻ ve G = I ⁻).	11

Şekil	Sayfa
Şekil 2.14. 12 numaralı bileşiğin yapısı ve anyonlar ile etkileşim sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumu (a) ve gün ışığı altında ki fotoğrafı (b).....	11
Şekil 2.15. 13 numaralı bileşiğin yapısı (sol), florür anyonu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonun absorpsiyon grafiği (orta) ve gün ışığı altında ki fotoğrafı (sağ).....	12
Şekil 2.16. 14 numaralı bileşiğin yapısı (sol), florür anyonu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonun absorpsiyon grafiği (orta) ve gün ışığı altında ki fotoğrafı (sağ).....	12
Şekil 2.17. 15 numaralı bileşiğin yapısı ve geçiş metalleri ile yaptığı etkileşimin gösterimi.....	14
Şekil 2.18. 16 numaralı bileşiğin yapısı ve sistein ile etkileşiminin gösterimi.....	14
Şekil 2.19. 17 numaralı bileşiğin yapısı ve siyanür anyonu ile etkileşiminin gösterimi.....	15
Şekil 4.1. Tez kapsamında hedef bileşiklerin sentezinde kullanılan ve literatürde bilinen bileşiklerin yapıları.....	20
Şekil 4.2. Hedef bileşiklerin genel sentez şeması.....	20
Şekil 5.1. CM-1 bileşiğinin sentez şeması.....	23
Şekil 5.2. CM-2 bileşiğinin sentez şeması.....	24
Şekil 5.3. DACT bileşiğinin sentez şeması.....	24
Şekil 5.4. HTZ bileşiğinin sentez şeması.....	25
Şekil 5.5. HTZ bileşiğinin sentez şeması.....	25
Şekil 5.6. IMZ-1 bileşiğinin sentez şeması.....	26
Şekil 5.7. IMZ bileşiğinin sentez şeması.....	27
Şekil 5.8. TQZ bileşiğinin sentez şeması.....	28
Şekil 5.9. IQZ bileşiğinin sentez şeması.....	28
Şekil 5.10. MQZ bileşiğinin sentez şeması.....	29
Şekil 5.11. TPZ bileşiğinin sentez şeması.....	30
Şekil 5.12. IPZ bileşiğinin sentez şeması.....	30
Şekil 5.13. MPZ bileşiğinin sentez şeması.....	31

Şekil	Sayfa
Şekil 6.1. Kumarin (sol), piridin (orta) ve isatin (sağ) bileşiklerinin yapıları ve numaralandırılması.....	33
Şekil 7.1. TQZ bileşiğinin DMSO içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.	35
Şekil 7.2. TQZ bileşiğinin DMSO içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) normalize edilmiş UV-GB absorpsiyon (—) ve emisyon (---) spektrumları. Fotoğraf: TQZ bileşiğinin DMSO ($c = 100,0 \mu\text{M}$) içerisinde ortam ışığı (a) ve UV ışığı (b) altındaki fotoğrafları.	36
Şekil 7.3. TQZ bileşiğinin DMSO içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 446 \text{ nm}$) değerleri.....	36
Şekil 7.4. IQZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.	37
Şekil 7.5. IQZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) normalize edilmiş UV-GB absorpsiyon (—) ve emisyon (---) spektrumları. Fotoğraf: IQZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler ($c = 100,0 \mu\text{M}$) içerisinde ortam ışığı (a) ve UV ışığı (b) altındaki fotoğrafları.....	38
Şekil 7.6. IQZ bileşiğinin THF içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 486 \text{ nm}$) değerleri.....	39
Şekil 7.7. IQZ bileşiğinin CHCl_3 içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 496 \text{ nm}$) değerleri.....	39
Şekil 7.8. IQZ bileşiğinin DMSO içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 510 \text{ nm}$) değerleri.....	40
Şekil 7.9. MQZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.	41
Şekil 7.10. MQZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) normalize edilmiş UV-GB absorpsiyon (—) ve emisyon (---) spektrumları. Fotoğraf: MQZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 100,0 \mu\text{M}$) içerisinde ortam ışığı (a) ve UV ışığı (b) altındaki fotoğrafları.....	41
Şekil 7.11. MQZ bileşiğinin THF içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 490 \text{ nm}$) değerleri.	42
Şekil 7.12. MQZ bileşiğinin CHCl_3 içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 448 \text{ nm}$) değerleri.	42
Şekil 7.13. MQZ bileşiğinin DMSO içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 510 \text{ nm}$) değerleri.....	43

Şekil	Sayfa
Şekil 7.14. MQZ bileşiğinin ACN içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 496 \text{ nm}$) değerleri.	43
Şekil 7.15. MQZ bileşiğinin MeOH içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 498 \text{ nm}$) değerleri.	44
Şekil 7.16. TPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) UV-GB absorpsiyon spektrumu.	45
Şekil 7.17. TPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) normalize edilmiş UV-GB absorpsiyon spektrumu. Fotoğraf: TPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 100,0 \mu\text{M}$) içerisinde ortam ışığı altındaki fotoğrafı.	45
Şekil 7.18. TPZ bileşiğinin DMSO içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 318 \text{ nm}$) değerleri.	46
Şekil 7.19. TPZ bileşiğinin MeOH içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 310 \text{ nm}$) değerleri.	46
Şekil 7.20. IPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 100,0 \mu\text{M}$) UV-GB absorpsiyon spektrumu.	47
Şekil 7.21. IPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde içerisinde ($c = 100 \mu\text{M}$) normalize edilmiş UV-GB absorpsiyon spektrumu. Fotoğraf: IPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde ortam ışığı altındaki fotoğrafı.	48
Şekil 7.22. IPZ bileşiğinin THF içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 320 \text{ nm}$) değerleri.	48
Şekil 7.23. IPZ bileşiğinin CHCl_3 içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 330 \text{ nm}$) değerleri.	49
Şekil 7.24. IPZ bileşiğinin DMSO içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 322 \text{ nm}$) değerleri.	49
Şekil 7.25. IPZ bileşiğinin ACN içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 320 \text{ nm}$) değerleri.	50
Şekil 7.26. IPZ bileşiğinin MeOH içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 332 \text{ nm}$) değerleri.	50
Şekil 7.27. MPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 30,0 \mu\text{M}$) UV-GB absorpsiyon spektrumu.	51
Şekil 7.28. MPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde içerisinde ($c = 30 \mu\text{M}$) normalize edilmiş UV-GB absorpsiyon spektrumu. Fotoğraf: MPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde ortam ışığı altındaki fotoğrafı.	52

Şekil	Sayfa
Şekil 7.29. MPZ bileşiğinin THF içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 320$ nm) değerleri.	52
Şekil 7.30. MPZ bileşiğinin $CHCl_3$ içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 330$ nm) değerleri.	53
Şekil 7.31. MPZ bileşiğinin DMSO içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 324$ nm) değerleri.....	53
Şekil 7.32. MPZ bileşiğinin ACN içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 320$ nm) değerleri.	54
Şekil 7.33. MPZ bileşiğinin MeOH içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 330$ nm) değerleri.	54
Şekil 7.34. TQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15$ μ M) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi ile elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100$ μ M) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi sonucu ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.	56
Şekil 7.35. TQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15$ μ M) içerisinde TBAF tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.....	56
Şekil 7.36. IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15$ μ M) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi ile elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100$ μ M) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi sonucu ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.	57
Şekil 7.37. IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15$ μ M) içerisinde TBAF tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.....	57
Şekil 7.38. IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15$ μ M) içerisinde TBACN tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.....	57
Şekil 7.39. MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15$ μ M) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi ile elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100$ μ M) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi sonucu ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	58
Şekil 7.40. MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15$ μ M) içerisinde TBAF tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.....	59

Şekil	Sayfa
Şekil 7.41. MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBACN tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.....	59
Şekil 7.42. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi ile elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi sonucu ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.	60
Şekil 7.43. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBAF tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.....	61
Şekil 7.44. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBAAcO tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.....	61
Şekil 7.45. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBACN tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.....	62
Şekil 7.46. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBAH_2PO_4 tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.....	62
Şekil 7.47. IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi ile elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi sonucu ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.	63
Şekil 7.48. IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde TBAF tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.....	64
Şekil 7.49. IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde TBACN tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.....	64
Şekil 7.50. MPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 30 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi ile elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: MPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi sonucu ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.	65
Şekil 7.51. MPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 30 \mu\text{M}$) içerisinde TBACN tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.....	66

Şekil

Sayfa

Şekil 7.52. TQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	67
Şekil 7.53. IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	68
Şekil 7.54. IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	68
Şekil 7.55. MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	69
Şekil 7.56. MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	69
Şekil 7.57. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	70

Şekil

Sayfa

Şekil 7.58. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAAcO tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAAcO tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	71
Şekil 7.59. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	72
Şekil 7.60. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAH ₂ PO ₄ tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAH ₂ PO ₄ tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	73
Şekil 7.61. IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	74
Şekil 7.62. IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	75
Şekil 7.63. MPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 30 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: MPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.....	76
Şekil 7.64. Bileşiklerin taban durum geometrileri (YFT/ B3LYP/ 6-31+G(d,p)).	77

Şekil	Sayfa
Şekil 7.65. MQZ bileşiği, deprotonlanmış yapısı ve $\text{IQZ}+\text{CN}^-$ kompleksinin DMSO içerisinde B3LYP/6-31G+(d,p) taban durum geometrileri.	86
Şekil 7.66. TPZ bileşiği ve deprotonlanmış yapının DMSO içerisinde B3LYP/6-31G+(d,p) taban durum geometrileri.	87
Şekil 7.67. IPZ bileşiği, deprotonlanmış yapısı ve $\text{IPZ}+\text{CN}^-$ kompleksinin DMSO içerisinde B3LYP/6-31G+(d,p) taban durum geometrileri.	87
Şekil 7.68. MPZ bileşiği, deprotonlanmış yapısı ve $\text{MPZ}+\text{CN}^-$ kompleksinin DMSO içerisinde B3LYP/6-31G+(d,p) taban durum geometrileri.	88

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

cm	Santimetre
Hz	Hertz
J	Eşleşme sabiti
ml	Mililitre
mmol	Milimol
nm	Nanometre

Kısaltmalar

Açıklamalar

ACN	Asetonitril
Arg	Arginin
CHCl₃	Kloroform
ç	Çoklu
dk	Dakika
DMSO	Dimetilsülfoksit
e.n.	Erime noktası
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GB	Görünür Bölge
HRMS	Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi
i	İkili
ii	İkilinin ikilisi
MeOH	Metanol
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
Sa	Saat
t	tekli
THF	Tetrahidrofuran

Kısaltmalar**Açıklamalar****UV**

Ultraviyole

ü

Üçlü

1. GİRİŞ

Anyonlar her ne kadar canlı hayatı için metabolizmada aldığı görevler ile önemli olsalar da belirli bir miktarın üstünde veya altında canlı hayatı için toksik etkilere neden olabilmektedirler [1]. Anyonların biyolojik sistemlerde, toprakta, doğal kaynak sularında, endüstriyel atıklarda ve özellikle endüstriyel atık sularda belirlenmesi, izlenmesi ve takibi oldukça önem kazanmıştır [2].

Anyonların takibi için pek çok yöntem olsa da kullanılan yöntemlerin çoğu enstrümantal yöntemlere dayanmaktadır [3]. Bu yöntemler iş gücü, hız ve maliyet bakımından dezavantajlıdır. Anyonların takibinin daha düşük iş gücü ile daha hızlı ve daha az maliyetli yapılabilmesi için yeni yöntemlere ihtiyaç vardır.

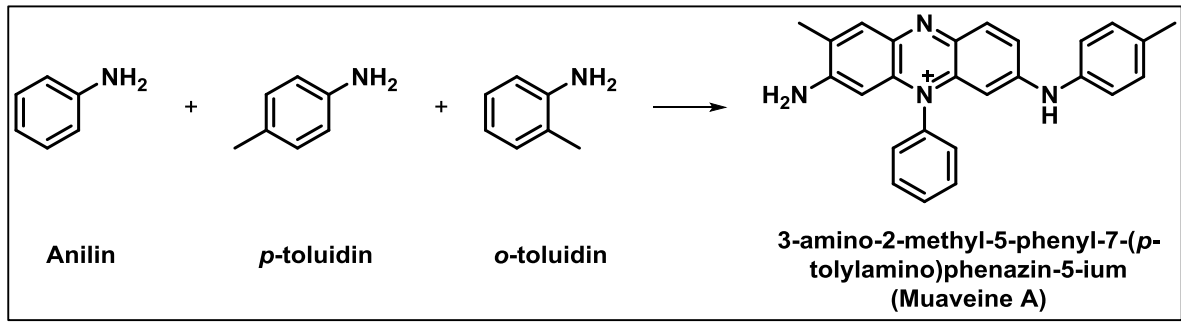
Kemosensörlerin belirli analitlerin varlığının ve/veya yokluğunun belirlenebilmesinde kullanılması özellikle optik sinyal üreten kemosenörlerin anyonların takibinde kullanılabilmesine olanak sağlamıştır. Optik kemosenörlerin ürettikleri sinyal sadece spektrofotometrik cihazlar ile değil ortam ışığı ve/veya UV lambası altında çıplak göz ile belirlenebilecek düzeydedir ve bu nedenle anyonlar daha ucuz, daha hızlı ve daha az iş gücü ile takip edilebilmektedir.

Tez kapsamında hidrazon kromoforuna sahip yeni bir seri kemosenör sentezlenmiştir. Hidrazon kromoforu iyi fotofiziksel özelliklere [4] ve analitlere karşı çoklu etkileşim modellerine sahiptir [5]. Sentezlenen kemosenörlerin yapıları FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve HR-MS spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılarak karakterize edilmiştir. Kemosenörlerin fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde absorpsiyon ve floresans spektrumları elde edilmiş, Stokes kayma değerleri ve molar absorpsiyon katsayıları hesaplanmıştır. Anyonlara karşı duyarlılık çalışmaları DMSO içerisinde spektrofotometrik yöntemler ile belirlenmiştir. Kemosenörlerin fotofiziksel özellikleri ve anyonlar ile etkileşimleri teorik yöntemler ile desteklenmiştir.

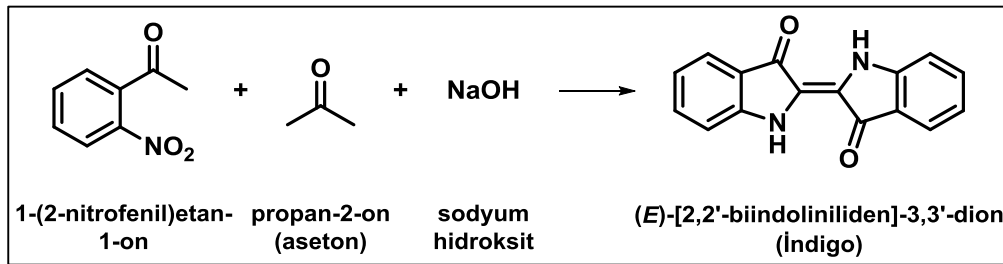
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boyar Maddeler

Boyar maddeler genellikle belirli renklere sahip ve tekstil, ahşap vb materyalleri boyama işlemlerinde kullanılan maddelerdir [6]. Doğal olarak elde edilen boyar maddelerin yerini günümüzde sentetik olanları almıştır. Sentetik olarak elde edilen ilk boyar madde 1856 yılında William Henry Perkin'nin sıtma ilacı çalışmalarında elde edilen Muaveine bileşiğidir [7]. Doğal olarak kullanılmaya başlanan boyar maddelerden olan indigonun ise kullanımı 1500 yıl öncesine kadar gitmektedir. İndigo, eski çağlarda indigofra bitkisinden elde edilerek kullanılsa da 1882 yılında Viggo Drewsen ve Adolf Baeyer tarafından sentezi yapılarak ilk sentetik indigo elde edilmiştir [8].



Şekil 2.1. Muaveine A bileşiğine ait sentez şeması.



Şekil 2.2. İndigo bileşiğine ait sentez şeması.

Renkli olan her madde boyama işleminde kullanılamamakta ve boyar madde olarak sınıflandırılmamaktadır. Maddenin boyar madde olarak kabul edilmesi için sabit bir renge sahip olması, kimyasal yapısının kolayca değişmemesi ve uygulandığı materyal veya yüzeyde sabit olarak kalabilmesi gerekmektedir [9].

2.2. Kromoforlar

Boyar maddeler yapılarında bulunan ve kromofor olarak adlandırılan yapılar sayesinde renklenirler [10]. Boyar maddeler üzerlerine gelen ışığın bir kısmını absorplarlar, ışığın absorplanmayan kısmı ise geri yansır ve renklenme olur [11]. Kromoforlar görünür ışık bölgesinde yaptıkları absorpsiyon bölgelerine göre çeşitli renkler oluştururlar. Örneğin, sarı rengin oluşması için kromofor 435 – 480 nm'deki ışığı, yani mavi renkli ışığı absorplar veya pembe rengi oluşması için kromofor 500 – 560 nm'deki ışığı, yani yeşil renkli ışığı absorplar [12].

Kromoforların üzerlerine düşen ışığı absorplamaları elektronik yapıları ve bulundurdıkları π bağları sayesinde gerçekleşir. Kromoforların üzerine ışık düştüğü zaman içerdikleri π bağlarındaki bir elektron ışığın enerjisini absorplar ve uyarılarak en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalinden (HOMO) en düşük enerjili dolu olmayan moleküler orbitaline (LUMO) geçer. Bu geçiş sırasında üzerine gelen ışığın belli bir dalga boyu absorplanır. Uyarılmış elektron ise tekrar HOMO orbitaline geri dönerek temel haline ulaşır. Uyarılmış elektronun LUMO orbitalinden HOMO orbitaline dönmesi sırasında absorpladığı enerjisini geri vererek bir ışık yayılmasına neden olursa bu olay da floresans olarak adlandırılır [13]. Boyar maddelerin yapılarında bulunan kromofor grupların yaptıkları absorpsiyon sonucunda her zaman floresans olayı gerçekleşmez. Floresans olayını gerçekleştiren yapılar ise florofor grup olarak adlandırılır [14]. Floroforlar ile kromoforlar arasındaki fark floroforların floresans olayını meydana getirebilmeleridir. Floresans olayının gerçekleşebilmesi için organik yapıların kromofor grupları içermesinin yanı sıra aromatik yapıda olmaları, konjuge π bağları içermeleri, düzlemsel ve halkalı yapıda olmaları gerekmektedir [15].

Kromofor ve/veya florofor yapıları içeren boyar maddeler kemosensörlerin uygulama alanlarını genişletmiştir. Boyar madde belirli bir analit ile etkileştiğinde absorpladığı ve yaydığı ışıktaki değişiklikler meydana gelmektedir. Bu değişiklikler absorpsiyonun değişmesi ile absorpsiyon dalga boyunun değişimi yani renk değişimi ve/veya rengin koyulaşması, açılması olabilirken yayılan ışığın değişmesi ile floresans şiddeti (emisyon şiddeti) artıp, azalması ve/veya başka dalga boyuna kayması yani renk değişimi olabilir [16-18]. Bu olayların her biri ayrı ayrı olabileceği gibi aynı anda da olabilmektedir. Bu değişimler sayesinde boyar maddeler kemosensörler olarak kullanılabilmekte ve iyonlar, nötr türler ve

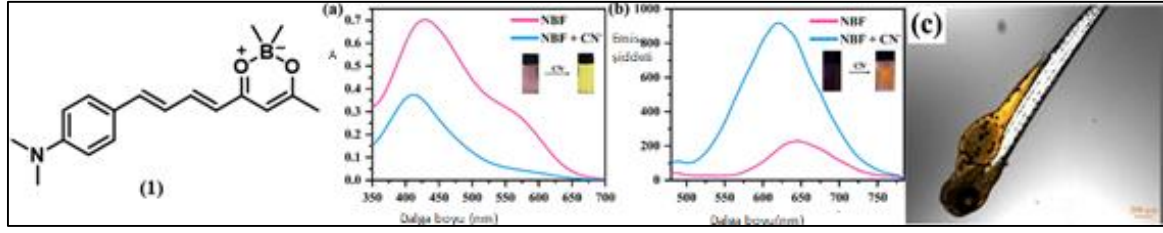
çeşitli yapılar belirlenebilmektedir. Bu sayede kemosensörler kimya, biyoloji, farmakoloji ve tıp gibi alanlarda kullanılabilmektedir [19-21].

2.3. Kemosensörler

Sensör belirli koşullar ve şartlarda sinyal üretebilen yapılar olarak tanımlanabilir. Kemosensörler ise ortamdaki belirli analitlerin varlığında ve/veya yokluğunda kullanılabilen optik veya elektrokimyasal sinyaller üretebilen moleküllerdir [22, 23]. Kolorimetrik kemosensörlerin analit karşısında absorpsiyon dalga boyu ve şiddetinde değişiklik meydana gelmesi ile renklerinde değişim meydana gelir [24]. Florojenik kemosensörlerin ise emisyon dalga boyu ve şiddetinde değişim gerçekleşir [25]. Kemosensörler maliyet ve kullanım kolaylığı gibi avantajlara sahiptirler. Analit karşısında optik sinyal üreten kolorimetrik kemosensörlerin kullanılması avantajlıdır. Kolorimetrik kemosensörlerin ürettiği sinyal çıplak göz ile gözlemlenebilir ve böylece başka bir cihaza gerek kalmadan analitin varlığına ilişkin tayin yapılabilir [16].

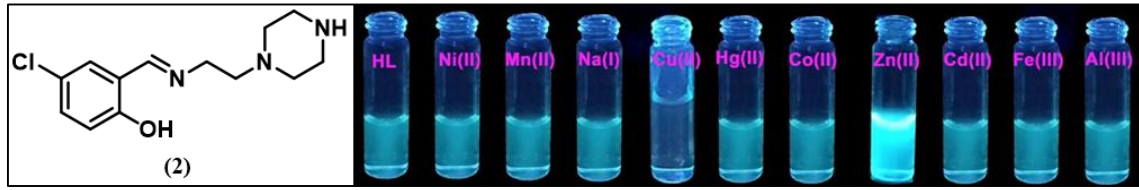
İlk sentetik kemosensör Friedrich Goppelsroder tarafından elde edilmiş ve alüminyum iyonunun tespitinde kullanılmıştır [26]. Günümüzde ise kemosensörler gelişerek anyon [4], katyon [27], nötr türler [28], küçük moleküller [29], biyomoleküller [23], pH [30] ve fiziksel şartlara [31] kadar pek çok yapının veya durumun belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Yu ve arkadaşları sentezledikleri 1 numaralı kemosensör ile spektrofotometrik ve kolorimetrik olarak siyanür anyonunu tayin edebilmişlerdir. 1 numaralı kemosensör siyanür anyonu ile etkileştiğinde absorpsiyonunda sönümlenme ve düşük dalga boyuna kayma, floresansında ise artış ve düşük dalga boyuna kayma görülmüştür. 1 numaralı kemosensörün etkileşim sonunda pembe renkten sarı renge döndüğü çıplak gözle görülmüştür. UV ışığı altında ise turuncu renkli floresans ışıma yapmıştır. 1 numaralı kemosensör aynı zamanda zebra balığının vücudunda bulunan siyanür anyonunu da belirleyebildiği gözlemlenmiştir (Bkz. Şekil 2.3) [32].



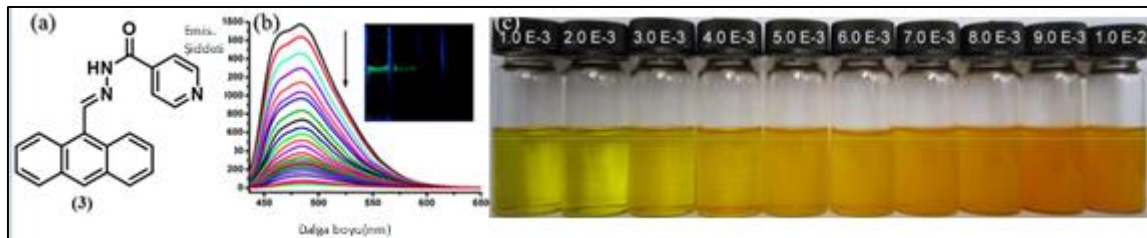
Şekil 2.3. Yu ve arkadaşlarının sentezlediği 1 numaralı kemosensörün yapısı, siyanür anyonu ile yapılan titrasyonun UV-GB absorpsiyon grafiği (a), floresans grafiği (b) ve zebra balığı uygulaması (c).

Pranabendu ve arkadaşları sentezledikleri 2 numaralı kemosensör ile Cu²⁺ ile Zn²⁺ katyonlarını florimetrik olarak belirlemişlerdir. 2 numaralı kemosensör Cu²⁺ katyonu ile etkileştiğinde floresansta bir azalma, Zn²⁺ katyonu ile etkileştiği zaman floresansta bir artış görülmüştür. Floresandaki bu artış ve azalış gözle de gözlemlenmiştir (Bkz. Şekil 2.4) [33].



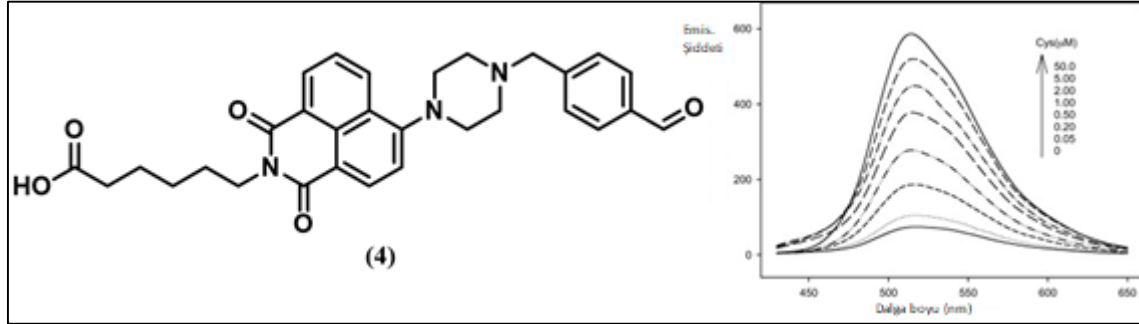
Şekil 2.4. Pranabendu ve arkadaşlarının sentezlediği 2 numaralı kemosensörün yapısı (sol) ve çeşitli katyonlar ile etkileşiminin UV ışığı altında ki fotoğrafı (sağ).

Peng ve arkadaşlarının sentezledikleri 3 numaralı bileşik ile bir patlayıcı olan 2,4,6-trinitrofenol bileşiğini tespit etmişlerdir. 3 numaralı kemosensör 2,4,6-trinitrofenol ile etkileştiğinde floresansı sönümlenmekte, gün ışığı altında ise artan analit derişimi ile çözeltinin renginin sarıdan turuncuya renk değişimi göstermiştir (Bkz. Şekil 2.5) [34].



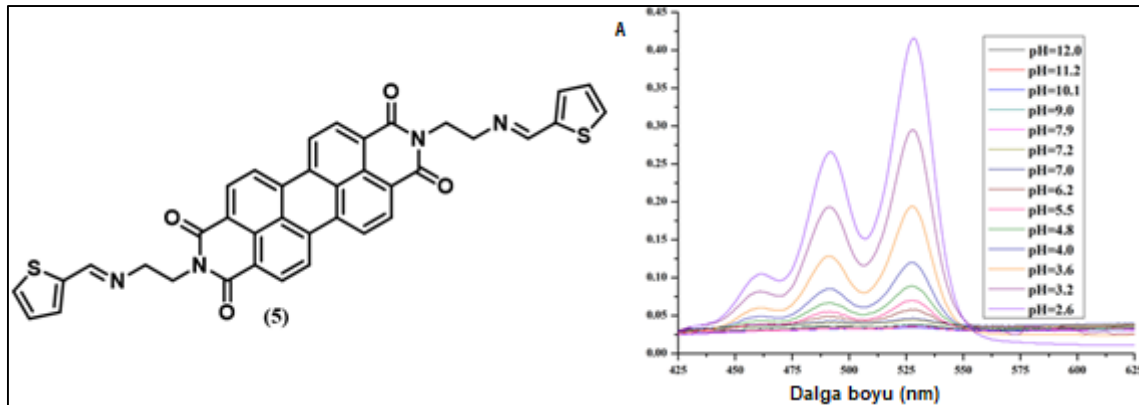
Şekil 2.5. Peng ve arkadaşlarının sentezledikleri 3 numaralı kemosensör (a), 2,4,6-trinitrofenol bileşiği ile yapılan floresans titrasyonu (b) ve çeşitli derişimlerde DMF içerisinde gün ışığı altında ki görüntüsü (c).

Li ve arkadaşlarının sentezledikleri 4 numaralı kemosensör ile önemli amino asitlerden biri olan sisteini tayin etmişlerdir. 4 numaralı kemosensörün sistein ile etkileştiğinde floresansının arttığını spektrofotometrik yöntemlerle göstermişlerdir (Bkz. Şekil 2.6) [34].



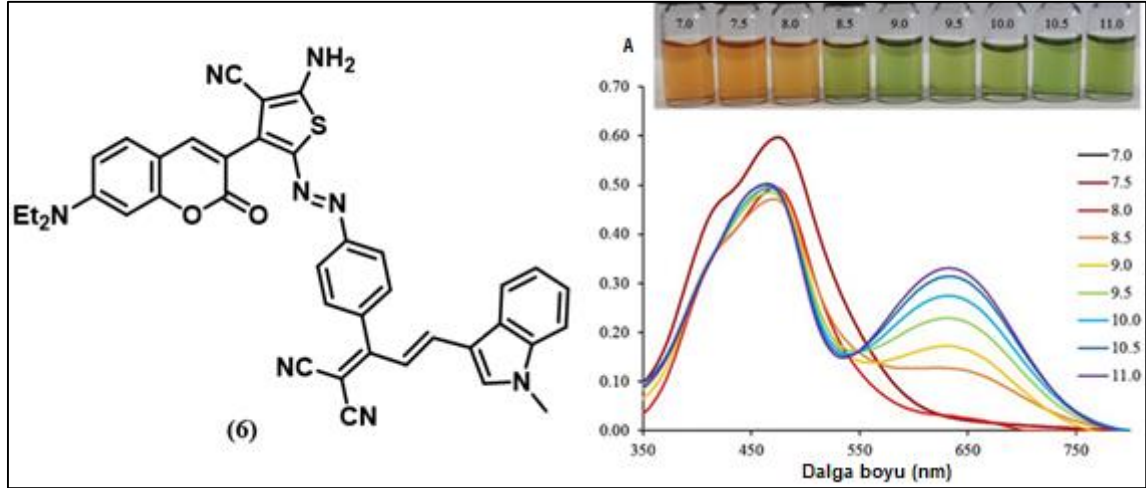
Şekil 2.6. Li ve arkadaşlarının sentezlediği 4 numaralı kemosensörün yapısı (sol) ve sistein ile yapılan folorimetrik titrasyonun spektrumu (sağ).

Ye ve arkadaşlarının sentezledikleri 5 numaralı kemosensörün, ortam pH değeri arttıkça yaptığı absorpsiyonun attığını, yani ortam pH değerinin belirlenebilmesi için uygun bir kemosensör olduğunu belirtmişlerdir (Bkz. Şekil 2.7) [35].



Şekil 2.7. Ye ve arkadaşlarının sentezlediği pH duyarlı 5 numaralı kemosensörün yapısı (sol) ve farklı pH değerlerinde ki UV-GB absorpsiyon spektrumu (sağ).

Çakmaz ve arkadaşlarının sentezlediği 6 numaralı kemosensör pH = 8 değerinden sonra yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapmaktadır. Böylece pH seviyesi belirlenebilmektedir. Bu değişiklik spektrofotometrik olarak gözlemlendiği gibi DMSO: Tampon (7:3, v:v) ortamında da çıplak gözle gün ışığı altında görülebilmektedir (Bkz. Şekil 2.8) [16].



Şekil 2.8. Çakmaz ve arkadaşlarının sentezlediği 6 numaralı kemosensörün yapısı (sol) ve farklı pH değerlerinde UV-GB absorpsiyon grafiği ile ortam ışığı altında ki fotoğrafı (sağ).

Kemosensörler genel olarak sinyal üreten yapı, köprü ve analite duyarlı bir bölgeden oluşmaktadır. Sinyal üreten yapılar genellikle düzlemsel, π bağları içeren ve aromatik moleküllerdir. Sinyal üreten yapılara bağlı olan köprü yapısı genelde kromoforlardan oluşur. Bu köprüler genellikle azo ($-N=N-$) [16], imin ($-CH=N-$) [37], vinil ($-C=C-$) [37], hidrazon ($-NH-N=CH-$) [4] gibi yapılardır. Kemosensörlerin analite duyarlı yapısı ise belirlenmek istenen analit ile kimyasal ya da fiziksel etkileşime girebilecek şekilde tasarlanır.

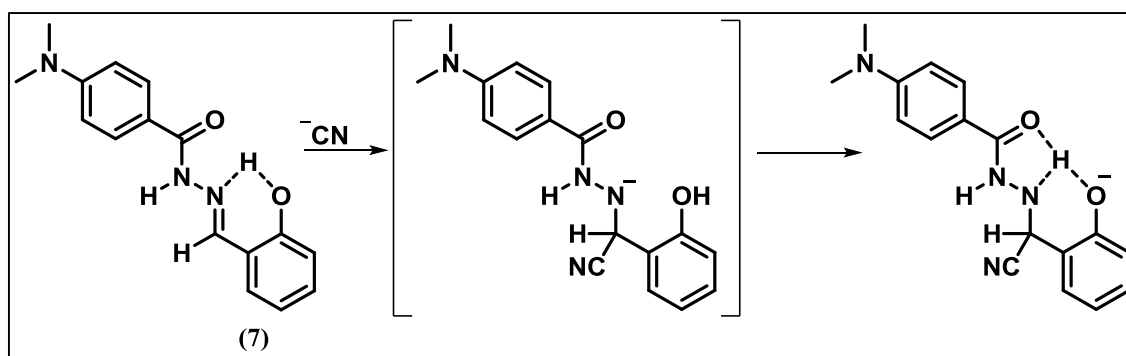
2.4. Hidrazon Temelli Kemosensörler

Karbon – azot ikili bağına sahip kromoforları içeren yapılar genel olarak birkaç grup altında toplanmaktadır. Bu gruplardan biri olan imin kromoforu bir amin ve bir aldehitin reaksiyonu ile elde edilen $R-N=CH-R'$ yapısıdır. Reaksiyonda amin yerine hidrazit kullanılırsa $R-NH-N=CH-R'$ veya $RR'N-N=CH-R''$ yapısına sahip olan hidrazon, açıl hidrazit kullanılırsa $R-(C=O)-NH-N=CH-R'$ yapısına sahip açıl hidrazon kromoforları elde edilir [38].

Hidrazon kromoforları hem elektrofilik hem de nükleofilik reaksiyonlar verebilmektedir. Yapısında bulunan $R-NH-$ grubundaki hidrojen atomu sayesinde hidrojen bağ donörü olarak davranabileceği gibi azot atomları sayesinde de hidrojen bağ akseptörü olarak davranabilmektedir. Ayrıca $R-NH-$ grubundaki hidrojen asidik bir hidrojen olduğu için bazik karakterdeki anyonlar ile etkileşebilmektedir. Hidrazon yapısının $R-NH-N=CH-R'$

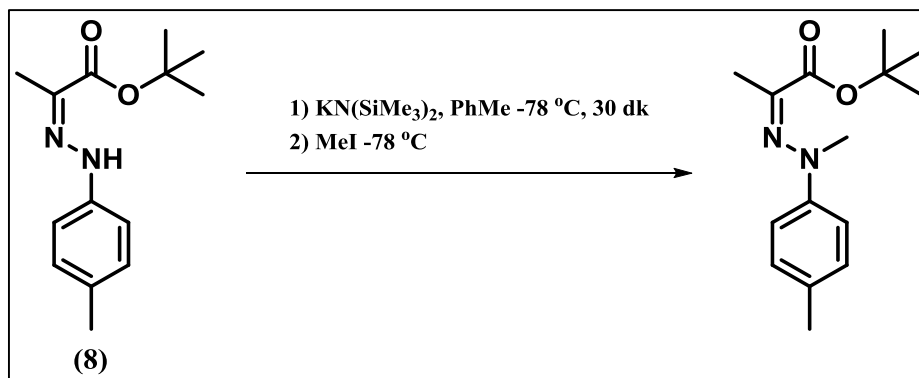
şeklinde olması ile R–NH– grubundaki azot atomunun içerdiği eşleşmemiş elektronlar sayesinde ve –N=CH– grubundaki ikili bağ sayesinde elektrofilik reaksiyonlar verebilmektedir. Hidrazonun RR'N–N=CH–R'' yapısında olması durumunda ise azot atomları yine hidrojen bağ akseptörü olarak davranabilir ve –N=CH– grubundaki ikili bağ elektrofilik reaksiyon verme yeteneğine sahiptir. Anyonik yapılar –N=CH– grubuna karbon atomu üzerinden nükleofilik atak yapabilmektedirler [39].

Sun ve arkadaşlarının sentezlediği 7 numaralı bileşikte siyanür anyonu hidrazon yapısındaki –N=CH– grubuna karbon atomu üzerinden nükleofilik atak yaparak yapıya katılmıştır (Bkz. Şekil 2.9) [40].



Şekil 2.9. 7 numaralı bileşiğin hidrazon kromoforuna siyanür anyonunun nükleofilik atağı.

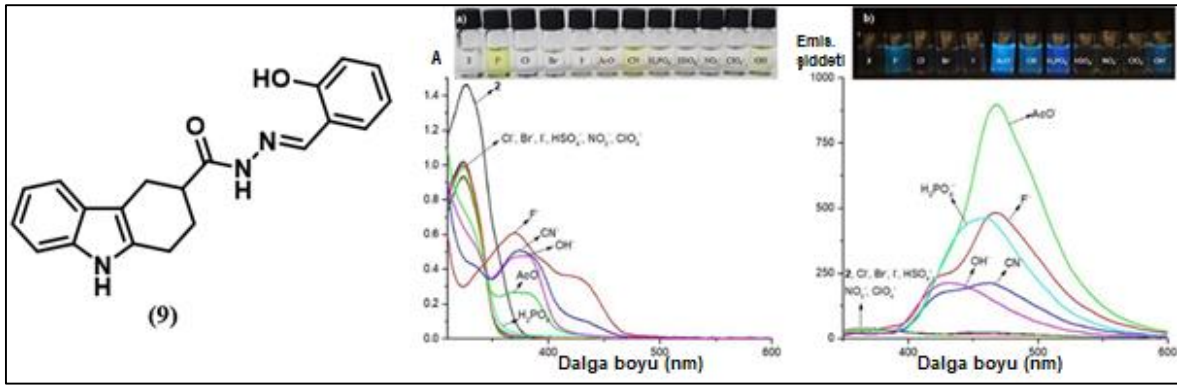
Dell'Erba ve arkadaşlarının sentezlediği 8 numaralı bileşikte bulunan hidrazon kromoforunda bulunan R–NH– grubunda bulunan azot atomu üzerinden elektrofilik bir reaksiyon gerçekleşerek azot atomunun metillenmesi sağlanmıştır (Bkz. Şekil 2.10) [41].



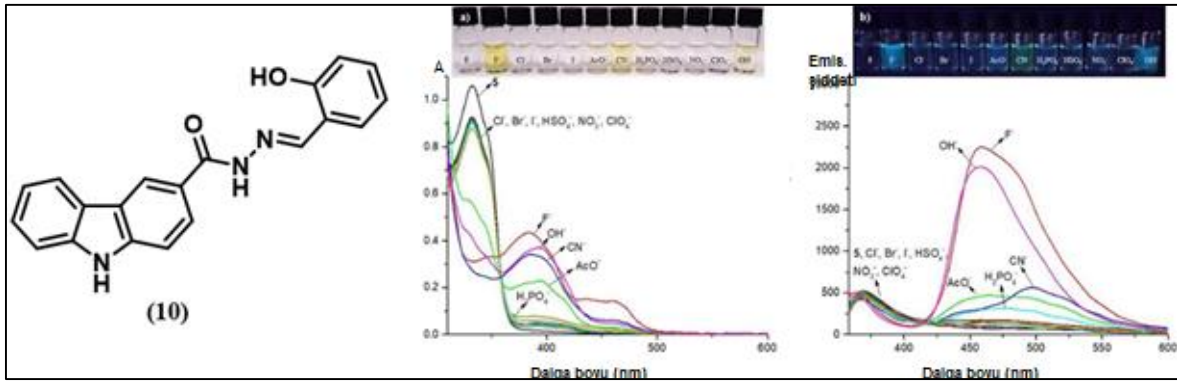
Şekil 2.10. 8 numaralı bileşiğin hidrazon grubundaki azot atomunun elektrofilik reaksiyon sonucunda metil grubunun bağlanması.

Hidrazon kromoforları, sahip oldukları bu çoklu reaksiyon modelleri sayesinde anyonların belirlenmesinde kullanım potansiyellerine sahiptirler.

Baran ve arkadaşları, sentezledikleri hidrazon kromoforuna sahip 9 ve 10 numaralı bileşiklerle florür, asetat, siyanür, hidrojenfosfat ve hidroksi anyonlarını belirleyebilmişlerdir. Bileşiklerin anyonlar ile etkileşimi sonucunda floresansında artış ve çözelti renginde renksizden sarıya geçiş görülmüştür (Bkz. Şekil 2.11-12) [4].



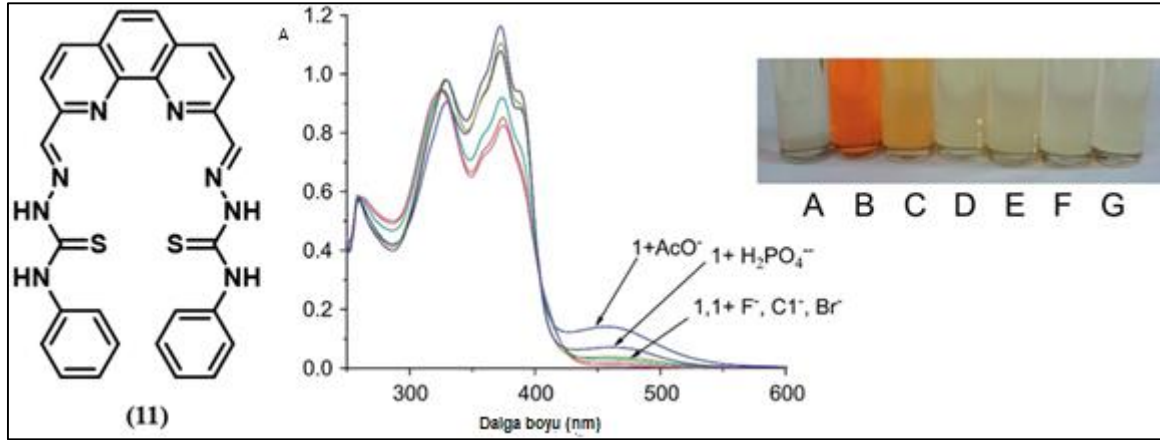
Şekil 2.11. 9 numaralı kemosensörün yapısı, çeşitli anyonlar ile etkileşiminin UV-GB absorpsiyon spektrumu ile ortam ışığı altında ki fotoğrafı (a) ve floresans spektrumu ile UV ışığı altındaki fotoğrafı (b).



Şekil 2.12. 10 numaralı kemosensörün yapısı, çeşitli anyonlar ile etkileşiminin UV-GB absorpsiyon spektrumu ile ortam ışığı altında ki fotoğrafı (a) ve floresans spektrumu ile UV ışığı altındaki fotoğrafı (b).

Huang ve arkadaşlarının sentezlediği 11 numaralı bileşik hidrazon kromoforuna sahiptir ve anyonlar ile yapılan etkileşim çalışmalarında asetat anyonunun belirlenmesinde kullanılabileceği belirtilmiştir. Kemosensör ile asetat anyonunun etkileşimi sonrasında

absorpsiyonda artış olduğu ve kemosensörün renginin açık sarıdan turuncuya değiştiği görülmüştür (Bkz. Şekil 2.13) [42].



Şekil 2.13. 11 numaralı bileşiğin yapısı (sol), anyonlar ile yapılan etkileşim çalışmasının absorpsiyon grafiği (orta) ve gün ışığı altında anyonlar ile etkileşiminin ortam ışığı altında ki fotoprafı (sağ, A = 11, B = AcO⁻, C = H₂PO₄⁻, D = F⁻, E = Cl⁻, F = Br⁻ ve G = I⁻)

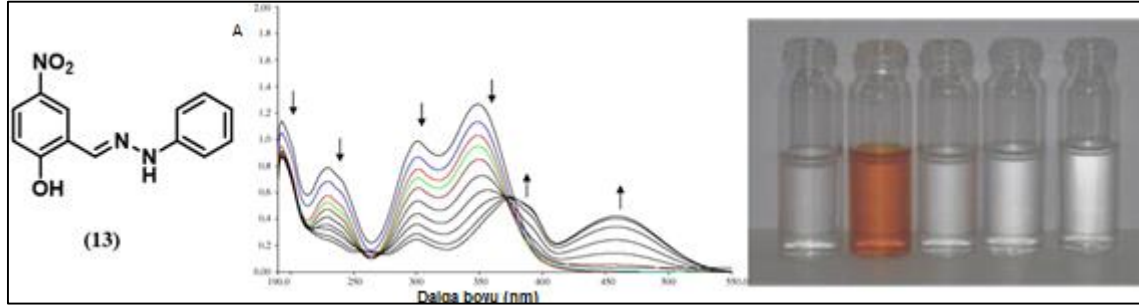
Wang ve arkadaşları sentezledikleri 12 numaralı bileşiğin ile çeşitli anyonlara karşı kemosensör özelliğini incelenmiş ve siyanür anyonuna karşı seçici olduğunu belirlemişlerdir. Kemosensörle siyanür anyonunun etkileşimi sonucunda absorpsiyon spektrumunda yeni bir band oluştuğu ve gün ışığı altında çözelti renginin mordan maviye değiştiği görülmüştür (Bkz. Şekil 2.14) [43].



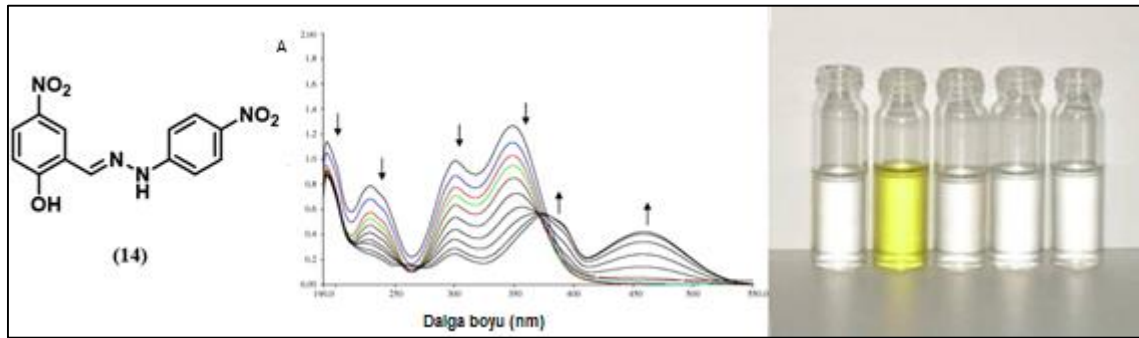
Şekil 2.14. 12 numaralı bileşiğin yapısı ve anyonlar ile etkileşim sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumu (a) ve gün ışığı altında ki fotoğrafı (b).

Saravanakumar ve arkadaşları 13 ve 14 numaralı hidrozon kromoforu içeren bileşikleri sentezleyerek çeşitli anyonlar ile etkileştirdiklerinde, absorpsiyon spektrumundaki mevcut bantların sönümlendiğini ve daha yüksek dalga boyunda yeni bir bandın oluştuğunu

belirlemişlerdir. Etkileşim sonucunda 13 numaralı bileşiğin çözelti rengi renksizden turuncuya, 14 numaralı bileşiğin çözelti rengi ise renksizden sarıya dönmüştür (Bkz. Şekil 2.15. ve Şekil 3.16.) [44].



Şekil 2.15. 13 numaralı bileşiğin yapısı (sol), florür anyonu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonun absorpsiyon grafiği (orta) ve gün ışığı altında ki fotoğrafı (sağ).



Şekil 2.16. 14 numaralı bileşiğin yapısı (sol), florür anyonu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonun absorpsiyon grafiği (orta) ve gün ışığı altında ki fotoğrafı (sağ).

2.5. Anyonlar

Anyonlar doğal olarak çevremizde birçok yerde karşımıza çıkmaktadır. Biyolojik sistemlerde, özellikle enzimlerin çalışmasında oldukça önemli oldukları gibi doğal su kaynaklarında ve toprakta bol miktarda bulunmaktadır [1, 45, 46]. Bu nedenle insan yaşamı için önemli bir konumdadırlar. Anyonlara her ne kadar enzimlerin çalışması [1], osmotik basıncın ayarlanması [47] ve sinir hücrelerinde sinyal iletiminin sağlanması [48] gibi süreçlerde ihtiyaç duyulsa da, anyonların belirli düzeylerin üzerinde veya altında bulunması istenmeyen etkilere neden olmaktadır [2]. Örneğin florür anyonu diş sağlığı için önemli olmasının yanı sıra fazlalığında böbrek yetmezliğine neden olmaktadır [49]. Dünya Sağlık Örgütü içme suyunda florür derişimini 1,5 ppm üzerinde sakıncalı olarak belirlemiştir

[50]. Benzer şekilde doğal olarak besinlerde [51] bulunabileceği gibi endüstriyel uygulamalarda [52] özellikle madencilik alanında bir atık olarak ortaya çıkan siyanür anyonu canlılar için oldukça toksiktir [53] ve 50 – 200 mg miktarlarında yetişkin insanlar için ölümcüldür [54]. Dünya Sağlık Örgütü içebilir su içerisinde sınır siyanür derişimini 1,9 ppb olarak belirlemiştir [55].

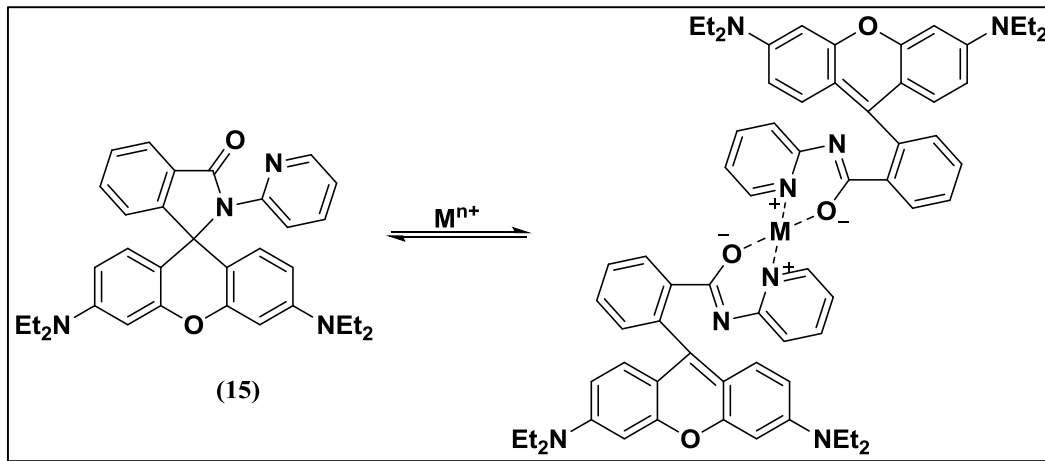
Anyonların biyolojik, çevresel kirlilik ve kimyasal önemlerinden dolayı çeşitli ortamlarda varlıklarının ve/veya düzeylerinin tespiti ve belirlenmesi dikkat çeken alanlardandır. Anyonların belirlenmesinde elektrometrik [3], kromatografik [56], titrametrik [57], voltometrik [58] gibi yöntemler kullanılsa da kolorimetrik ve florometrik yöntemler uygulama kolaylığı ve maliyeti açısından avantajlı olmaları nedeniyle diğer yöntemlerden ayrılmaktadır. Bu nedenle anyonların tespitinde kemosensörler sıklıkla kullanılmaktadır.

2.6. Kemosensör-Anyon/Analit Etkileşimleri

Kemosensörler ile analitlerin belirlenmesi için iki yapının arasında bir etkileşim gerçekleşmesi gerekmektedir. İki yapı arasında gerçekleşen etkileşim sonucunda kemosensör bir sinyal üretmektedir. Optik kemosensörlerin analitler ile etkileşmesi genel olarak üç ana başlık altında incelenebilir [59]. Bunlar bağlanma bölgesi – sinyal üretimi, yer değiştirme ve kemodosimetre yaklaşımıdır. Bağlanma bölgesi – sinyal üretimi yaklaşımında analit kemosensörün algılayıcı bölgesi ile etkileşime girer. Bu etkileşim hidrojen bağı, elektrostatik etkileşim ve özellikle metal katyonları için koordinasyon olabilir [60]. Etkileşim sonucunda algılayıcı uç kemosensörün kromofor/florofor yapısını renk ve/veya floresansında değişimlerin meydana gelmesini sağlar. Bu değişim sonucunda optik bir sinyal elde edilmiş olur. Yer değiştirme yaklaşımında ise analit algılayıcı bölgeye bağlı bulunan kromofor/florofor yerine bağlanmaya daha çok yatkındır. Analit algılayıcı bölgeye bağlanırken bu bölgede bulunan kromofor/florofor yapısını serbest bırakır ve böylece renk ve/veya floresansta bir değişim meydana gelerek optik bir sinyal üretilmesini sağlar [61]. Kemodosimetre yaklaşımında nükleofilik reaksiyonlar meydana gelir. Bu nükleofilik reaksiyonlar özellikle florür [62], siyanür [63], hidroksi [64] ve tiyol grubu içeren amino asitler [65] gibi güçlü nükleofillerin varlığında gerçekleşirler [66]. Nükleofilik reaksiyon sonucunda kromofor/florofor yapısına bağlı bulunan algılayıcı bölge analit ile yeni bir bağ oluşturur ve kromofor/florofor yapısından ayrılır. Böylece oluşan yeni kromofor/florofor

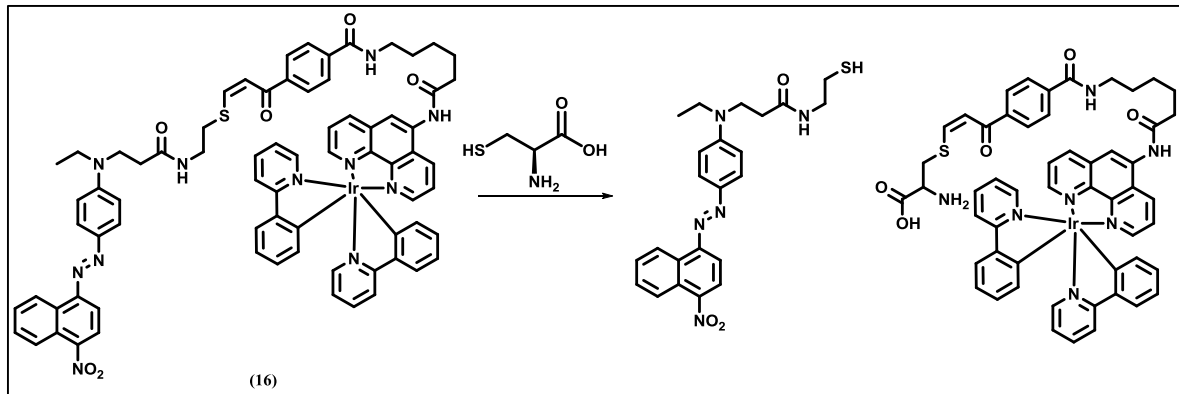
yapıları ile renk ve/veya floresansta değişimler meydana gelerek optik bir sinyal elde edilmiş olur.

Zahng ve arkadaşlarının sentezledikleri 15 numaralı bileşik geçiş metalleri için kemosensör özellik göstermiştir. Bu bileşiğin geçiş metalleri ile etkileşimi bağlanma bölgesi – sinyal üretimi yaklaşımıdır ve etkileşim sonrasında bileşik üzerinde bulunan karbonil grubu oksijen atomu ile piridin grubunda bulunan azot atomu ile etkileşmiştir (Bkz. Şekil 2.17) [67].



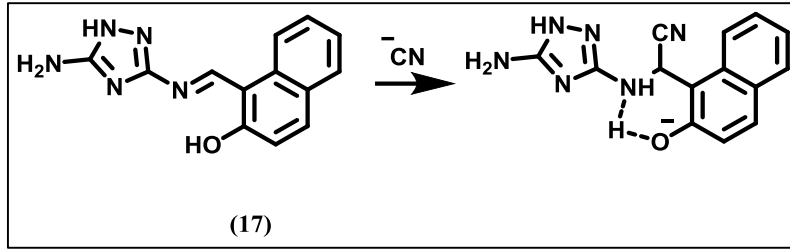
Şekil 2.17. 15 numaralı bileşiğin yapısı ve geçiş metalleri ile yaptığı etkileşimin gösterimi.

Goh ve arkadaşlarının sentezlediği 16 numaralı bileşik sistein ve/veya homosisteine karşı kemosensör özelliği göstermiştir. Bu kemosensör sistein ve/veya homosistein bileşiğin yapısında bulunan vinilik bağa katılmış ve vinilik bağa bağlı yapıyı bileşiğin yapısından uzaklaştırmıştır. Bu nedenle, bu kemosensör yerdeğiştirme yaklaşımı kapsamında incelenen bir kemosensördür (Bkz. Şekil 2.18) [68].



Şekil 2.18. 16 numaralı bileşiğin yapısı ve sistein ile etkileşiminin gösterimi.

Lee ve arkadaşlarının sentezlediği 17 numaralı bileşik siyanür anyonuna karşı kemosensör özelliği göstermektedir. Kemosensörün yapısında bulunan imin kromoforuna siyanür anyonu nükleofilik atak yaparak imin yapısındaki karbon ile yeni bir bağ oluşturularak kemosensör yapısına bağlanmış ve floresansın artmasını sağlamıştır. Bu kemosensör kemodosimetre yaklaşımı ile siyanürün belirlenmesinde kullanılmıştır (Bkz. Şekil 2.19) [69].



Şekil 2.19. 17 numaralı bileşiğin yapısı ve siyanür anyonu ile etkileşiminin gösterimi.

2.7. Teorik Yöntemler

Kimya alanında kullanılan teorik yöntemler Schrödinger denkleminin kullanılmasıyla molekül ve atomların özellikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlayan yöntemlerdir. Schrödinger denkleminin çözümü ile özellikle bir bileşiğin yapısındaki atomların birbirileri ile yaptıkları bağlar, bu bağların uzunlukları ve açıları, bileşiğin serbest enerjisinin hesaplanması, moleküler orbitallerinin enerjilerinin hesaplanması gibi bilgileri elde ederken kızılötesi, nükleer manyetik rezonans, UV – GB spektrumlarının öngörülmesi de mümkün olabilmektedir [16, 37, 70]. Bunların yanı sıra teorik yöntemlerin önemli bir başka kullanım alanı, iki molekül arasındaki etkileşimin ve reaksiyonun açıklanması, reaksiyonların gerçekleşip gerçekleşmeyeceğinin öngörülebilmesidir. Böylece gerçekleşen tepkime ve etkileşimlerin mekanizmaları hakkında bilgi sahibi olunabilmekte ve öngörülen mekanizmalar desteklenebilmektedir [4, 27].

Teorik yöntemler ile yapılan bu hesaplamalar kullanılan metotlar ile detaylandırıldıkça deneysel sonuçlardan elde edilen veriler ile uyumu artmaktadır. Metotlar, Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan fonksiyon serileridir. Bu fonksiyon serileri belirli yaklaşımlar yaparak Schrödinger denkleminin çözülmesini sağlamaktadır. Kullanılan metot ne kadar büyük olursa o kadar fazla işlem gücü ve zaman gerektirmekte ancak elde edilen teorik veriler, deneysel veriler ile o kadar fazla uyumaktadır [71, 72].

Moleküler modellemede kullanılan fiziksel metotlar moleküler mekanik metotlar ve elektronik yapı metotları olarak sınıflandırılır. Ab initio moleküler orbital yöntemleri ve yarı deneysel metotlar elektronik yapı metotlarını oluşturur. Moleküler mekanik metotlar, klasik fizik yasalarına dayalıdır. Moleküldeki atomlar birer kütle, kimyasal bağlar ise bu kütleleri bağlayan yaylar gibi düşünülür. Atomlar arası elektronik etkileşimlerde Coulomb yasası geçerlidir.

Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan metotlar genel olarak ab-initio, yarı-denel ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) olarak ana başlıklar altında ele alınabilir. Elektronik yapı metotlarından olan yarı deneysel metotlarda kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak hesaplamalar yapılır. Elektronik yapı hesabına dayanan moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve kullanılan parametreler deneysel değerlerden alınır. Ab-initio ve YFT metotları reaksiyon ve etkileşim mekanizmalarının öngörülmesi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir [73]. Ab initio metotlarda diğer yöntemlerden farklı olarak temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz. Bir ab-initio metot olan Hartree – Fock (HF)’da, her elektronun hareketi, diğer elektronların hareketlerinden bağımsız olarak tanımlanır, yani elektron korelasyonu ihmal edilir. YFT’de ise çok parçacıklı elektronik dalga fonksiyonu yerine elektronik yoğunluk niceliğini dikkate alınır ve YFT elektronik yapı hesaplamalarının en popülerleri olmuştur [74].

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Tez kapsamında hidrazon türevlerini sentezlemek için karbonil veya aldehit grubuna sahip kumarin, isatin ve triazin türevleri hidrazin ile reaksiyona sokulmuş ve hidrazit türevleri elde edilmiştir. Bu türevlerin eldeleri literatürde yer alan sentez yöntemlerine göre yapılmıştır.

Hidrazon kromoforuna sahip hedef bileşiklerin sentezi için 7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbaldehit ve pikolinaldehit 4-hidrazinil-1,3,5-triazin-2-amin, 3-hidrazonoindolin-2-on ve 3-hidrazono-1-metilindolin-2-on ile reaksiyona sokulmuştur.

Anyonların belirlenmesi için kullanılan çok sayıda kemosensör kullanılabilmekte ancak seçiciliği ve duyarlılığı çok daha yüksek yeni kemosensörlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle çoklu reaksiyon modellerine sahip hidrazon kromoforu içeren kemosensörler sentezlenmiş ve anyonlara karşı duyarlılık çalışmaları yapılarak kemosensör anyon etkileşimlerinin Gaussian 09 programı [75] kullanılarak teorik yöntemlerle açıklanması hedeflenmiştir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Materyal ve Araçlar

Hedef bileşiklerin sentezi için gerekli olan reaktifler ve çözücüler saflaştırma işlemlerine gerek kalmadan yüksek saflık ile ticari firmalardan elde edilmiştir.

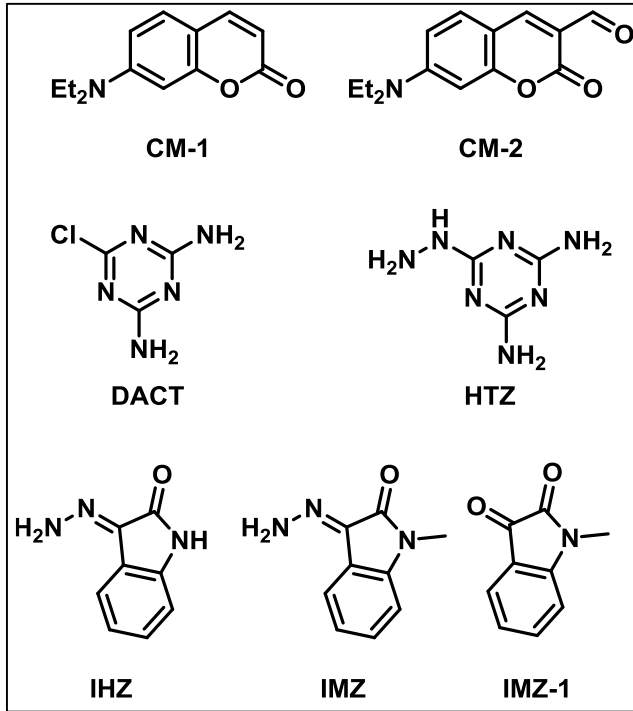
4.2. Kullanılan Cihazlar

Bileşiklerin sentezi geleneksel yöntem ile geri soğutucu altında ısıtılarak yapılmıştır. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker Ultrashield Nükleer Manyetik Rezonans spektrofotometresi kullanılarak kayıt edilmiştir. Erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Kütle spektrumları Waters 2695 Alliance Micromass ZQ LC-MS zı kayıt edilmiştir. UV-GB absorpsiyon ve emisyon spektrumları HORİBA Duetta spektrofotometresi ile elde edilmiştir. FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet iS5 ATR cihazı ile kayıt edilmiştir.

4.3. Yöntem

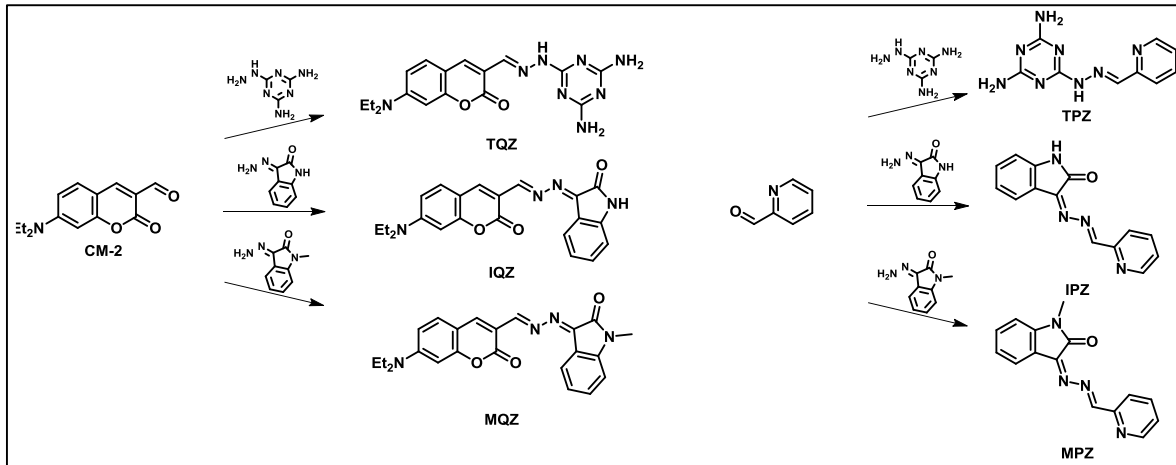
4.3.1. Deneysel yöntem

Şekil 4.1’de literatürde bilinen giriş bileşikleri gösteriştir. Bu bileşiklerin sentezi literatürde belirtilen yöntemlerle yapılmıştır.



Şekil 4.1. Tez kapsamında hedef bileşiklerin sentezinde kullanılan ve literatürde bilinen bileşiklerin yapıları.

Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan hedef bileşiklerin yapıları ve sentez şemaları Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Hedef bileşiklerin genel sentez şeması.

4.3.2. Hesaplamalı yöntem

Tez kapsamında sentezlenen hedef bileşiklerin taban durum geometrileri ve potansiyel elektrostatik haritaları gaz fazında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kapsamında B3LYP metodu ve 6-31G+(d,p) temel seti kullanılarak belirlendi. Sınır orbitallerinin

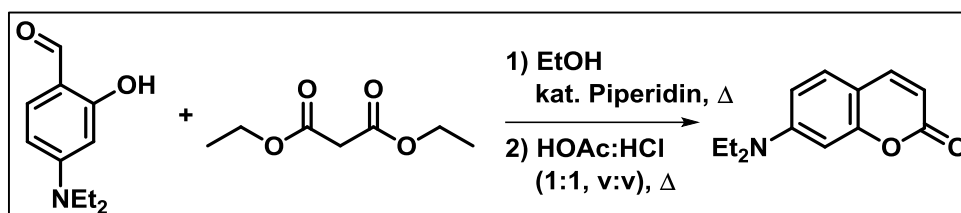
şekilleri ve enerjileri aynı hesaplama seviyesinde DMSO içerisinde, absorpsiyon spektrumları ise farklı çözücüler içerisinde IEFPCM yöntemi ile elde edildi. Elde edilen geometrilerin potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlara karşılık geldiği analitik frekans hesaplamaları ile doğrulanmıştır. Gaussian 09 paket programı kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

5. HİDRAZON KROMOFORUNA SAHİP BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

5.1. Giriş Bileşiklerinin Sentezi

Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan hedef bileşiklerin sentezinde kullanılan giriş bileşikleri (CM-1, CM-2, DACT, HTZ, IHZ, IMZ ve IMZ-1) literatürde bilinen bileşiklerdir ve literatürde bulunan sentez yöntemleri ile elde edilmişlerdir [76-79].

5.1.1. 7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (CM-1)'un sentezi



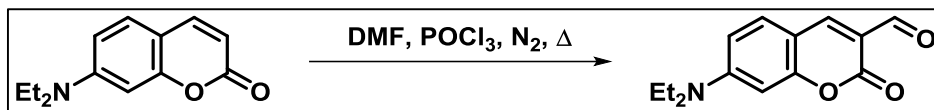
Şekil 5.1. CM-1 bileşiğinin sentez şeması.

CM-1 bileşiğinin sentezi için 20,0 mmol 4-*N,N*-dietilamino-2-hidroksibenzaldehit, 40,0 mmol dietilmalonat ve 60,0 mL etanol içerisinde katalitik miktarda piperidin varlığında geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırdı. Reaksiyonun takibi İTK ile yapılarak 3,5 saat sonra sonlandırıldı. Reaksiyon ortamındaki etanol döner buharlaştırıcıda uzaklaştırdı. Elde edilen yağimsı katı üzerine 40,0 mL buzlu asetik asit ve 40,0 mL derişik hidroklorik asit eklendi ve 12,0 saat geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. 12 saat sonunda sıcaklık kapatılarak deney ortamı oda sıcaklığına soğutuldu. Deney ortamındaki çözelti 200,0 mL buzlu suyun üzerine yavaş yavaş eklendi ve ortam pH = 5 olana kadar doygun sodyumhidroksit çözeltisi damla damla eklendi. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülerek kurutuldu ve etanol kullanarak kristallendirildi. Elde edilen bileşiğin verimi: % 75, e.n.: 91 – 92 °C, lit. e.n: 90 – 92 °C [76].

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3453, 3069, 2980, 2890, 1699, 1599, 1518.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,53 (i, J = 9,3 Hz, 1H), 7,24 (i, J = 8,8 Hz, 1H), 6,56 (ii, J = 8,8, 2,4 Hz, 1H), 6,49 (i, J = 2,3 Hz, 1H), 6,03 (i, J = 9,3 Hz, 1H), 3,41 (d, J = 7,1 Hz, 4H), 1,21 (ü, J = 7,1 Hz, 6H).

5.1.2. 7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbaldehit (CM-2)'nin sentezi



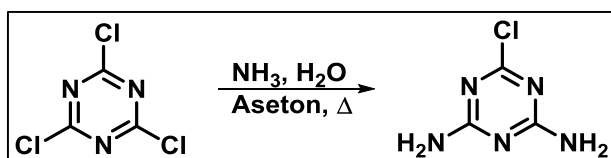
Şekil 5.2. CM-2 bileşiğinin sentez şeması.

CM-2 bileşiğinin sentezi için gerçekleştirilecek olan Vilsmeier Haack reaksiyonu için azot atmosferi altında 2,1 mL dimetilformamit üzerine 12,9 mL fosforoksiklorür damla damla eklendi ve geri soğutucu altında 50,0°C'de karıştırılarak 30,0 dakika ısıtıldı. Elde edilen Vilsmeier Haack reaktifi üzerine dimetilformamit içerisinde çözünmüş 7,8 mL CM-1 bileşiği damla damla eklendir ve 70,0 °C'de geri soğutucu altında karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon İTK ile takip edildi ve 12 saat sonra sıcaklık kapatıldı. Deney ortamındaki çözelti 100 mL buzlu su üzerine yavaş yavaş eklendi ve ortam pH = 7 olana kadar doymuş sodyum hidroksit damla damla eklendi. Oluşan kırmızı renkli çökelek süzülerek ayrıldı ve su ile yıkanarak kurutuldu ve etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen bileşiğin verimi: % 78, e.n.: 163 – 164 °C, lit. e.n: 164 °C [76].

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 2968, 2929, 2835, 1714, 1674, 1610, 1569, 1505.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10,13 (t, 1H), 8,26 (t, 1H), 7,41 (i, $J = 9,0$ Hz, 1H), 6,64 (ii, $J = 9,0$, 2,5 Hz, 1H), 6,49 (i, $J = 2,4$ Hz, 1H), 3,48 (d, $J = 7,1$ Hz, 4H), 1,26 (ü, $J = 7,1$ Hz, 6H).

5.1.3. 6-kloro-1,3,5-triazin-2,4-diamin (DACT)'nin sentezi



Şekil 5.3. DACT bileşiğinin sentez şeması.

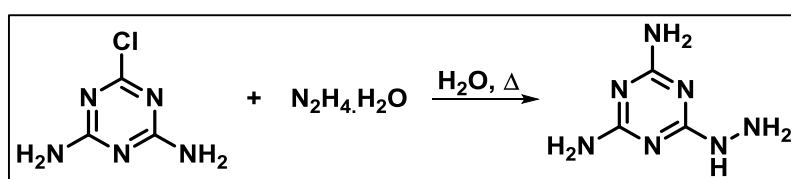
DACT bileşiğinin sentezi için 27,0 mmol 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (siyanürik klorit), 9,7 mL su ve 8,4 mL amonyak aseton içerisinde geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon İTK ile takip edildi ve 4 saat sonra sıcaklık kapatıldı. Çöken beyaz renkli katı

süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı ve 500,0 mL su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen bileşiğin verimi: % 59, e.n.: > 400 °C, lit. e.n: > 400 °C [77].

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3427 (N-H₂ gerilmesi), 3324 (N-H₂ gerilmesi), 3130 (aromatik C-H gerilmesi), 2973, 2749, 1770, 1716, 1683, 1639, 1549, 1521.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 11,12 (t, 1H), 7,15 (i, $J = 23,5$ Hz, 3H).

5.1.4. 6-hidrazinil-1,3,5-triazin-2,4-diamin (HTZ)'nin sentezi



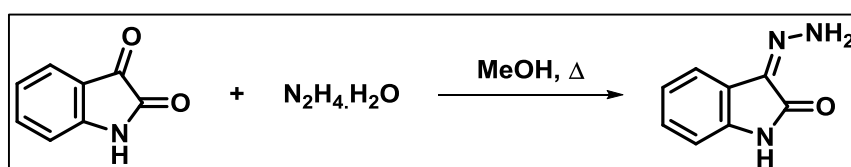
Şekil 5.4. HTZ bileşiğinin sentez şeması.

HTZ bileşiğinin sentezi için 34,0 mmol 6-kloro-1,3,5-triazin-2,4-diamin ve 12,8 mL hidrazin hidrat ile 20,0 mL su içerisinde geri soğutucu altında 85 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon İTK ile takip edildi ve 12 saat sonra sıcaklık kapatıldı. Oda sıcaklığına soğuyan deney ortamında çöken katı süzülerek toplandı. 300,0 mL su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen bileşiğin verimi: % 62, e.n.: 272 – 273 °C, lit. e.n: 271 – 272 °C [77].

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3457, 3334, 3181, 2859, 1645, 1537.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7,69 (t, 1H), 6,17 (t, 1H).

5.1.5. 3-hidrazonoindolin-2-on (IHZ)'nin sentezi



Şekil 5.5. HTZ bileşiğinin sentez şeması.

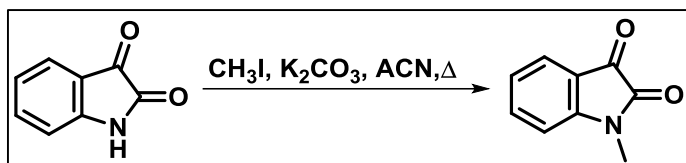
IHZ bileşiğinin sentezi için 6,8 mmol indolin-2,3-dion (isatin) ve 2,6 mL hidrazin hidrat, 25,0 mL metanol içerisinde geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon İTK ile

takip edildi ve 2 saat sonra sıcaklık kapatıldı. Oda sıcaklığına soğuyan deney ortamında çöken sarı renkli katı süzülerek ayrıldı ve soğuk metanol ile yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen bileşiğin verimi: % 82, e.n.: 225 – 226 °C, lit. e.n: 226 °C [78].

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3352 (N-H₂ gerilmesi), 3201 (N-H gerilmesi), 3159 (aromatik C-H gerilmesi), 1684 (C=O gerilmesi), 1658, 1604, 1590 (aromatik C=C gerilmesi).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 10,68 (t, 1H), 10,53 (i, $J = 14,6$ Hz, 1H), 9,54 (i, $J = 13,7$ Hz, 1H), 7,35 (i, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,15 (ü, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,97 (ü, $J = 7,5$ Hz, 1H), 6,85 (i, $J = 7,7$ Hz, 1H).

5.1.6. 1-metilindolin-2,3-dion (IMZ-1)'nin sentezi



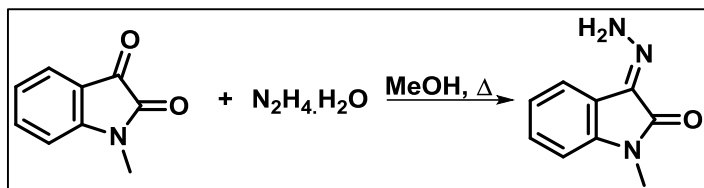
Şekil 5.6. IMZ-1 bileşiğinin sentez şeması.

IMZ-1 bileşiğinin sentezi için 25,0 mmol indolin-2,3-dion (isatin), 50,0 mmol potasyum karbonat ve 9,4 mL iyodometan 20,0 mL asetonitril içerisinde geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon İTK ile takip edildi ve 24 saat sonra sıcaklık kapatıldı. Asetonitril döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı etil asetat ile çözüldü ve organik faz su ile yıkandı. Yıkanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzülerek sodyum sülfat ayrıldı. Temizlenip kurutulan çözeltiden döner buharlaştırıcı yardımıyla etil asetat uzaklaştırıldı ve kırmızı renkli IMZ-1 bileşiği elde edildi. Elde edilen bileşiğin verimi: % 89, e.n.: 132 – 134 °C, lit. e.n: 129 – 130 °C [79,80].

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3060 (aromatik C-H gerilmesi), 2949 (alifatik C-H gerilmesi), 1742 (C=O gerilmesi), 1717 (C=O gerilmesi), 1603 (aromatik C=C gerilmesi).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 7,67 (ü, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,53 (i, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,12 (ü, $J = 6,9$ Hz, 2H), 3,14 (t, 3H).

5.1.7. 3-hidrazono-1-metilindolin-2-on (IMZ)'nin sentezi



Şekil 5.7. IMZ bileşiğinin sentez şeması.

IMZ bileşiğinin sentezi için 6,2 mmol 1-metilindolin-2,3-dion ve 2,3 mL hidrazin hidrat, 20 mL metanol içerisinde geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon İTK ile takip edildi ve 24 saat sonra sıcaklık kapatıldı.

Oda sıcaklığına soğuyan deney ortamında çöken katı süzülerek ayrıldı ve soğuk metanol ile yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen bileşiğin verimi: % 34, e.n.: 105 – 107 °C, lit. e.n: 104 – 106 °C [79].

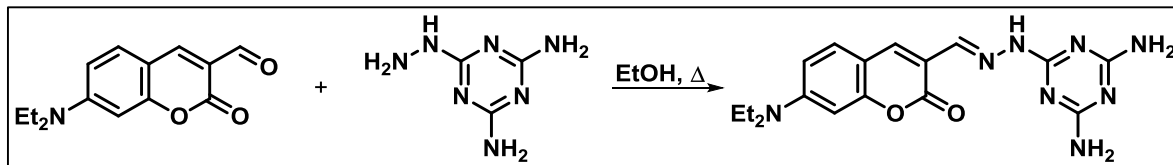
FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3349, 3225, 3159, 2926, 1674, 1583, 1557, 1490.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10,54 (t, 2H), 7,50 (i, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,32 – 7,22 (ç, 1H), 7,08 (ü, $J = 7,4$ Hz, 1H), 6,85 (i, $J = 7,7$ Hz, 1H), 3,27 (t, 3H).

5.2. Hidrazon Kromoforu İçeren Hedef Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemi

Tez kapsamında sentezlenmesi hedeflenen hidrazon kromofor grubuna sahip bileşiklerin sentezi 1,0 mmol aldehit grubu içeren türev ile 1,0 mmol hidrazin grubu içeren türevin etanol içerisinde buzlu asetik asit katalizörlüğünde geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılması ile gerçekleştirildi. Reaksiyon İTK ile takip edildi ve 12 – 24 saat sonra sıcaklık kapatılarak deney sonlandırıldı. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına ulaştığında çöken katı süzülerek ayrıldı ve soğuk etanol ile yıkanarak saflaştırıldı [4].

5.2.1. 3-((2-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)hidrazono)metil)-7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (TQZ)'in sentezi



Şekil 5.8. TQZ bileşiğinin sentez şeması.

Elde edilen sarı renkli bileşiğin verimi: % 69, e.n.: 148 – 150 °C.

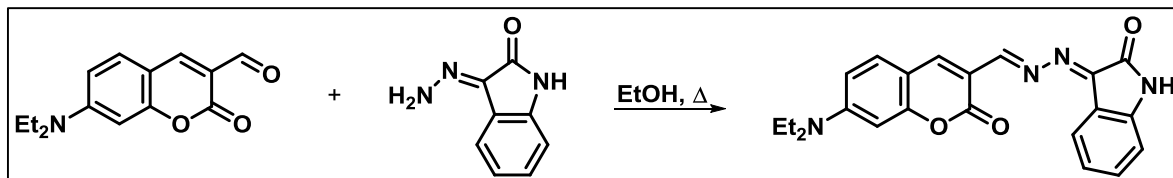
FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3479, 3400, 3082, 2965, 1720, 1669, 1610, 1584, 1529, 1504, 1440, 1267.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 10,66 (t, 1H), 8,11 (t, 1H), 8,09 (t, 1H), 7,53 (i, $J = 8,9$ Hz, 1H), 6,73 (ii, $J = 8,9, 1,1$ Hz, 1H), 6,55 (t, 1H), 6,34 (t, 4H), 3,45 (d, $J = 6,6$ Hz, 4H), 1,13 (ü, $J = 6,8$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 167,3, 164,6, 160,8, 156,0, 150,7, 137,0, 136,2, 130,2, 113,8, 109,6, 108,1, 96,4, 44,2, 12,4.

HRMS (m/z), ($M-H$) $^{+}$: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_2$, hesaplanan: 369,1782; bulunan: 369,1789.

5.2.2. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)hidrazono)indolin-2-on (IQZ)'in sentezi



Şekil 5.9. IQZ bileşiğinin sentez şeması.

Elde edilen kırmızı renkli bileşiğin verimi: % 46, e.n.: 251 – 252 °C.

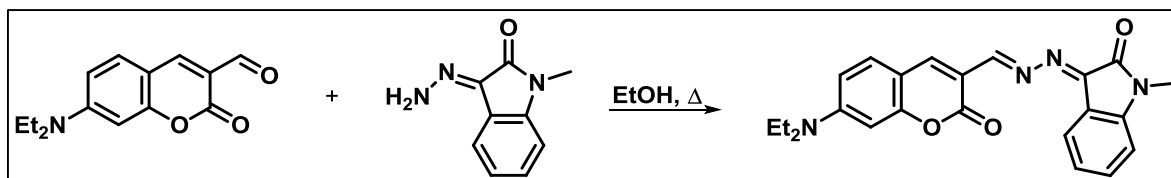
FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3137, 3083, 2967, 2899, 1733, 1720, 1609, 1588, 1501, 1464, 1253.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,86 (t, 1H), 8,43 (t, 1H), 8,25 (i, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,68 (t, 1H), 7,46 (i, $J = 8,9$ Hz, 1H), 7,37 (ü, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,09 (ü, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,88 (i, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,65 (ii, $J = 8,9, 2,4$ Hz, 1H), 6,53 (i, $J = 2,2$ Hz, 1H), 3,49 (d, $J = 7,2$ Hz, 4H), 1,28 – 1,23 (ç, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 164,9, 160,0, 158,9, 157,6, 152,7, 150,9, 144,8, 143,9, 133,5, 132,0, 129,4, 122,4, 116,7, 110,9, 110,6, 110,2, 108,4, 96,5, 44,5, 12,4.

HRMS (m/z), (M-H) $^{+}$: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$, hesaplanan: 389,1608; bulunan: 389,1588.

5.2.3. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)hidrazono)-1-metilindolin-2-on (MQZ)'in sentezi



Şekil 5.10. MQZ bileşiğinin sentez şeması.

Elde edilen kırmızı renkli bileşiğin verimi: % 42, e.n.: 190 – 192 °C.

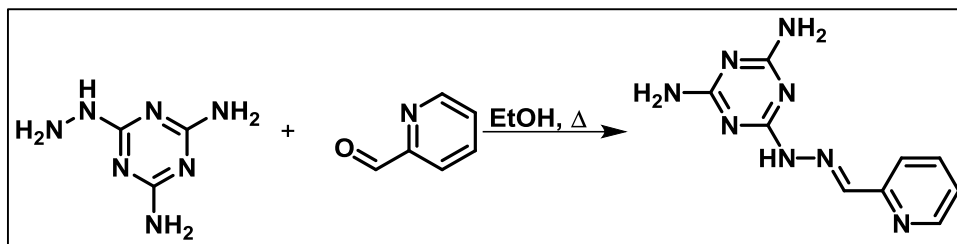
FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3100, 2972, 2901, 1917, 1706, 1615, 1576, 1498, 1464.

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8,69 (t, 1H), 8,61 (t, 1H), 8,31 (i, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,75 (i, $J = 8,7$ Hz, 1H), 7,49 (ü, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,11 (ii, $J = 15,0, 7,7$ Hz, 2H), 6,84 (i, $J = 9,0$ Hz, 1H), 6,63 (t, 1H), 3,52 (d, $J = 6,8$ Hz, 4H), 3,19 (t, 3H), 1,16 (ü, $J = 6,6$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 163,5, 159,9, 159,5, 157,6, 152,7, 150,2, 145,8, 144,1, 133,4, 132,1, 129,1, 122,9, 116,0, 110,8, 110,2, 109,3, 108,4, 96,5, 44,5, 26,0, 12,4.

HRMS (m/z), (M-H) $^{+}$: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$, hesaplanan: 403,1765; bulunan: 403,1785.

5.2.4. 6-(2-(piridin-2-ilmetilen)hidrazinil)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (TPZ)'in sentezi



Şekil 5.11. TPZ bileşiğinin sentez şeması.

Elde edilen beyaz renkli bileşiğin verimi: % 42, e.n.: 299 – 301 °C.

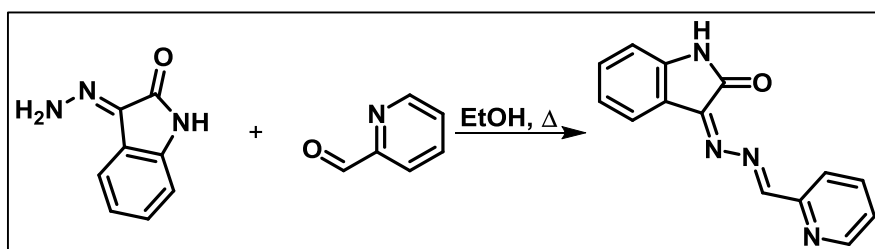
FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3338, 3103, 1635, 1566, 1534, 1453.

^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 10,84 (t, 1H), 8,56 (i, $J = 5,1$ Hz, 1H), 8,12 (t, 1H), 7,82 (i, $J = 3,7$ Hz, 1H), 7,48 – 7,14 (ç, 2H), 6,55 (t, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 159,5, 159,0, 158,5, 148,4, 144,4, 144,33, 140,5, 117,7, 113,83.

HRMS (m/z), $(\text{M}-\text{H})^{+}$: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_8$, hesaplanan: 231,1101; bulunan: 231,1106.

5.2.5. 3-((-piridin-2-ilmetilen)hidrazono)indolin-2-on (IPZ)'in sentezi



Şekil 5.12. IPZ bileşiğinin sentez şeması.

Elde edilen sarı renkli bileşiğin verimi: % 59, e.n.: 158 – 160 °C.

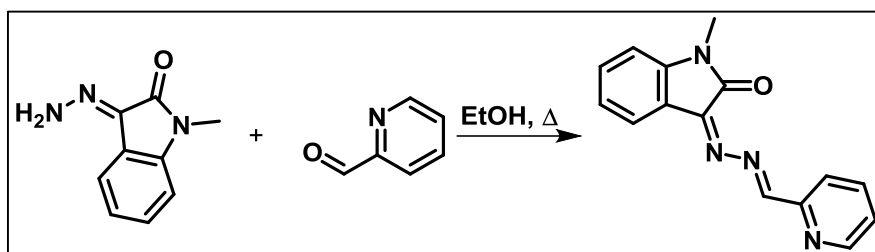
FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3201, 3064, 1724, 1635, 1613, 1590, 1562, 1481, 1458.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 10,92 (t, 1H), 8,75 (ii, $J = 4,7, 0,7$ Hz, 1H), 8,40 (t, 1H), 8,21 (i, $J = 7,7$ Hz, 1H), 8,07 – 7,97 (ç, 1H), 7,76 (i, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,57 (ii, $J = 7,4, 4,9$ Hz, 1H), 7,41 (ü, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,02 (ü, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,92 (i, $J = 7,8$ Hz, 1H) [81].

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 164,2, 157,3, 151,8, 150,1, 149,4, 145,2, 137,4, 134,0, 128,7, 125,9, 122,4, 122,2, 116,1, 111,0.

HRMS (m/z), (M-H) $^{+}$: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$, hesaplanan: 251,0927; bulunan: 251,0931.

5.2.6. 1-metil-3-((-piridin-2-ilmetilen)hidrazono)indolin-2-on (MPZ)'in sentezi



Şekil 5.13. MPZ bileşiğinin sentez şeması.

Elde edilen turuncu renkli bileşiğin verimi: % 41, e.n.: 213 – 215 °C.

FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3050, 2980, 1710, 1674, 1635, 1605, 1557, 1490.

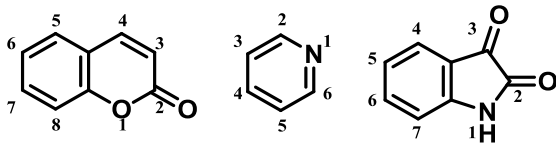
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 8,75 (iii, $J = 4,8, 1,6, 0,9$ Hz, 1H), 8,53 (t, 1H), 8,22 (i, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,91 (ii, $J = 7,4, 0,9$ Hz, 1H), 7,86 (ii, $J = 7,8, 1,4$ Hz, 1H), 7,47 – 7,37 (ç, 2H), 7,05 (üi, $J = 7,7, 0,8$ Hz, 1H), 6,86 (i, $J = 7,8$ Hz, 1H), 3,30 (t, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 162,8, 157,6, 151,8, 150,2, 146,3, 137,4, 133,9, 128,4, 125,9, 122,9, 122,2, 117,9, 115,4, 109,6, 26,1.

HRMS (m/z), (M-H) $^{+}$: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$, hesaplanan: 265,1084; bulunan: 265,1081.

6. TEZ KAPSAMINDA HEDEFLENEN BİLEŞİKLERİN SENTEZLERİ ÜZERİNE ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Tez kapsamında sentezlenen TQZ, IQZ ve MQZ bileşiklerinin yapılarında kumarin halkası bulunmaktadır. Bu bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde $-\text{CH}_3$ 'e ait pik 1,13 – 1,26 ppm, $-\text{CH}_2$ 'ye ait pik 3,45 – 3,52 ppm arasında çıkmıştır. Kumarin halkasındaki piran halkasında bulunan hidrojene ait pik ise 8,09 – 8,61 ppm arasında görülmüştür. Kumarin halkasında bulunan diğer hidrojenlere ait beklenen piklere bakıldığında ise; 8 konumunda bulunan hidrojen 6,53 – 6,63 ppm arasında, 6 konumunda bulunan hidrojen 6,65 – 6,84 ppm arasında ve 5 konumundaki hidrojen 7,46 – 7,75 ppm arasında görülmüştür. Yapılarda bulunana imin grubuna ait hidrojen piki ise, 8,11 – 8,86 ppm arasında görülmüştür. TQZ bileşiğinde bulunan $-\text{NH}_2$ gruplarındaki hidrojen pikleri 6,34 ppm'de tekli olarak ve hidrazon grubundaki $-\text{NH}$ hidrojen piki 10,66 ppm'de tekli pik olarak görülmüştür. IQZ ve MQZ yapılarında bulunan isatin yapısında 4 konumunda bulunan hidrojen 8,25 ve 8,31 ppm'de ikili pik olarak, 5 konumunda bulunan hidrojen 7,09 ve 7,49 ppm'de üçlü pik olarak. 6 ve 7 konumunda bulunan hidrojenler 7,37 ve 7,11 ppm'de karışık çıkmıştır. IQZ bileşiğinin indolinon yapısında bulunan $-\text{NH}$ grubuna ait hidrojen 10,66 ppm'de tekli pik olarak görülmüş ve MQZ bileşiğinin indolinon yapısında bulunan $-\text{N}-\text{CH}_3$ grubuna ait metil hidrojenleri 3,19 ppm'de tekli pik olarak görülmüştür.



Şekil 6.1. Kumarin (sol), piridin (orta) ve isatin (sağ) bileşiklerinin yapıları ve numaralandırılması.

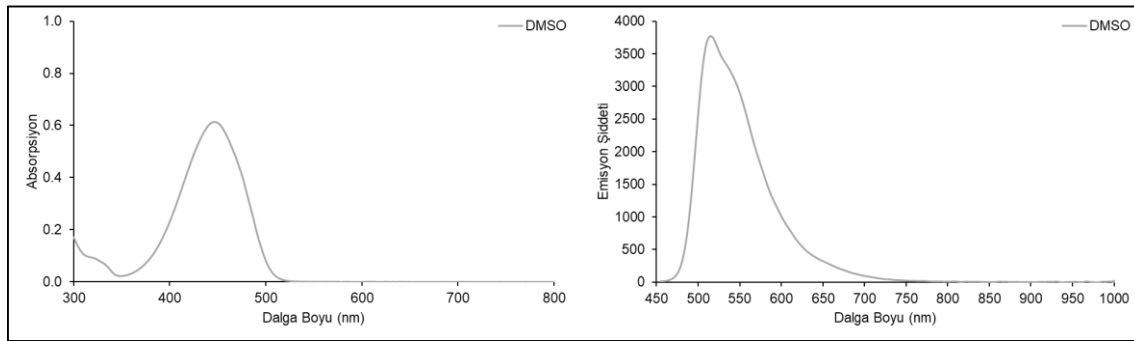
Tez kapsamında sentezlenen TPZ, IPZ ve MPZ bileşiklerinin yapılarında piridin halkası bulunmaktadır. Piridin halkasında 3 konumuna ait hidrojen pikleri 7,82 – 8,22 ppm aralığında, 4 konumuna ait hidrojen pikleri 7,14 – 7,91 ppm aralığında, 5 konumuna ait hidrojen pikleri 7,34 – 8,07 ppm aralığında, 6 konumuna ait hidrojen pikleri 8,56 – 8,75 ppm aralığında görülmüştür. TPZ bileşiğinin yapısında bulunan $-\text{NH}_2$ grubuna ait hidrojen pikleri 6,55 ppm'de tekli ve hidrazon grubundaki $-\text{NH}$ hidrojen piki 10,92 ppm'de tekli pik olarak görülmüştür. IPZ ve MPZ bileşiklerinin yapısında bulunan isatin yapısında 4 konumunda bulunan hidrojen 8,21 ve 8,22 ppm'de ikili pik olarak, 5 konumunda bulunan

hidrojen 7,41 ve 7,86 ppm’de üçlü ve çoklu pik olarak, 6 konumunda bulunan hidrojen 7,09 ve 7,05 ppm olarak sırasıyla üçlü ve üçlünün ikilisi olarak, 7 konumunda bulunan hidrojen 6,92 ve 6,86 ppm’de sırasıyla ikili ve ikilinin ikilisi olarak görülmüştür.

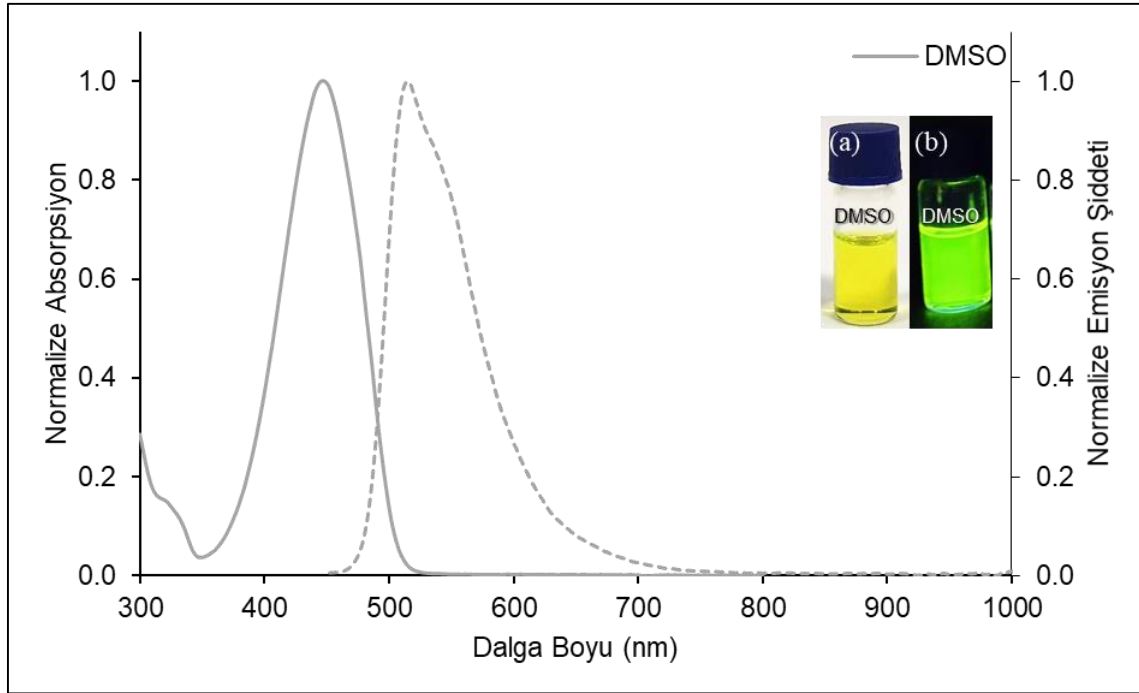
7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE ANYON ETKİLEŞİM ÇALIŞMALARI

7.1. Fotofiziksel Özelliklerin Spektrofotometrik Yöntemler ile Belirlenmesi

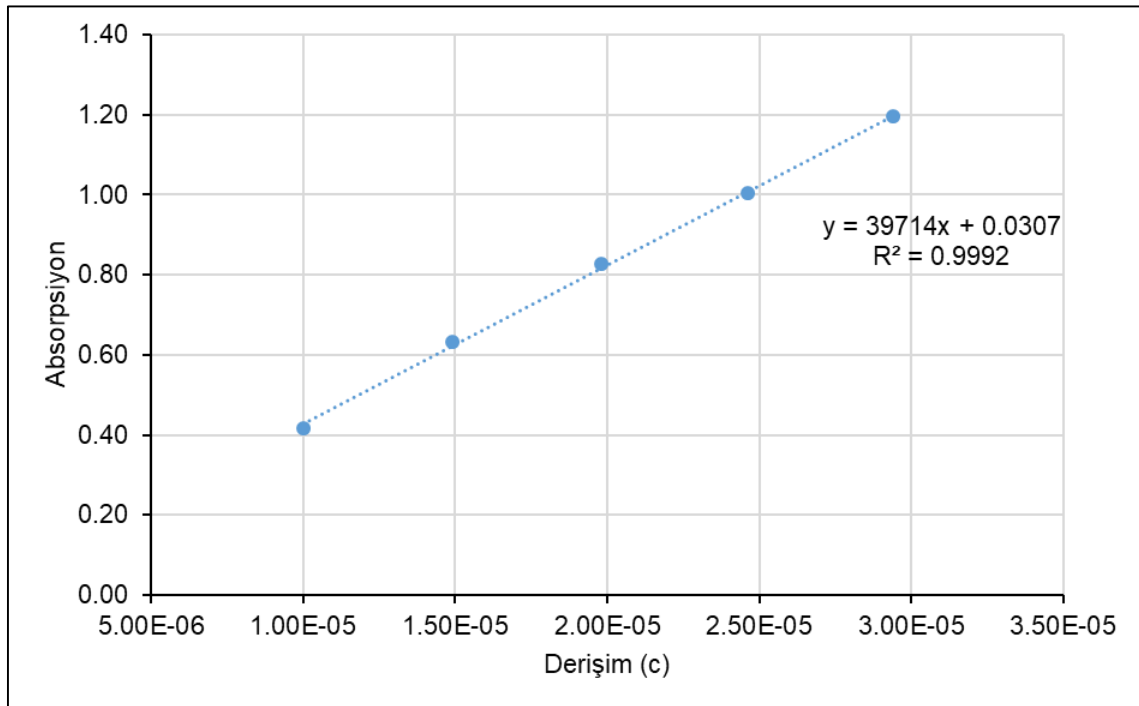
Sentezlenen hedef bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini belirlemek için farklı polarite değerindeki 5 farklı çözücü içerisinde 1,0 mM derişime sahip stok çözeltileri hazırlanmıştır. Stok çözeltiler kullanılarak uygun seyreltmeler yapılarak, UV-GB ve floresans spektrofotometreleri ile maksimum absorpsiyon (λ_{abs}) ve emisyon dalga (λ_{fl}) boyları belirlendikten sonra Stokes kayma değeleri ve UV-GB spektrofotometresi ile molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) hesaplanmıştır.



Şekil 7.1. TQZ bileşiğinin DMSO içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.



Şekil 7.2. TQZ bileşiğinin DMSO içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) normalize edilmiş UV-GB absorpsiyon (—) ve emisyon (---) spektrumları. Fotoğraf: TQZ bileşiğinin DMSO ($c = 100,0 \mu\text{M}$) içerisinde ortam ışığı (a) ve UV ışığı (b) altındaki fotoğrafları.

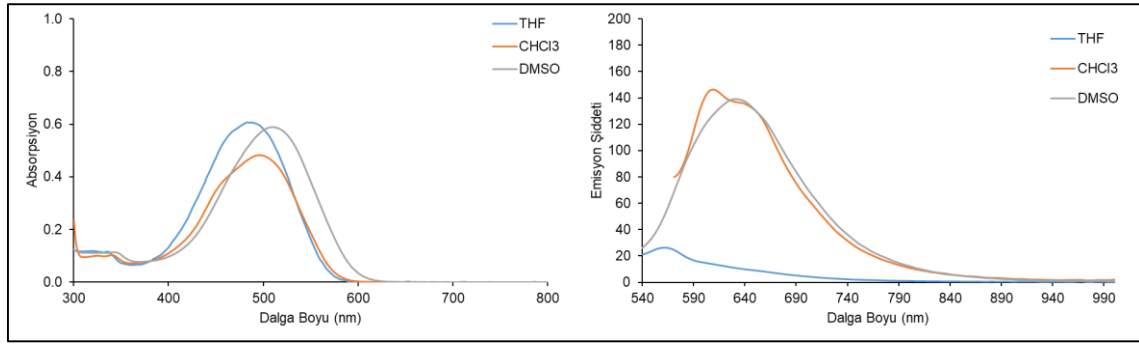


Şekil 7.3. TQZ bileşiğinin DMSO içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 446 \text{ nm}$) değerleri.

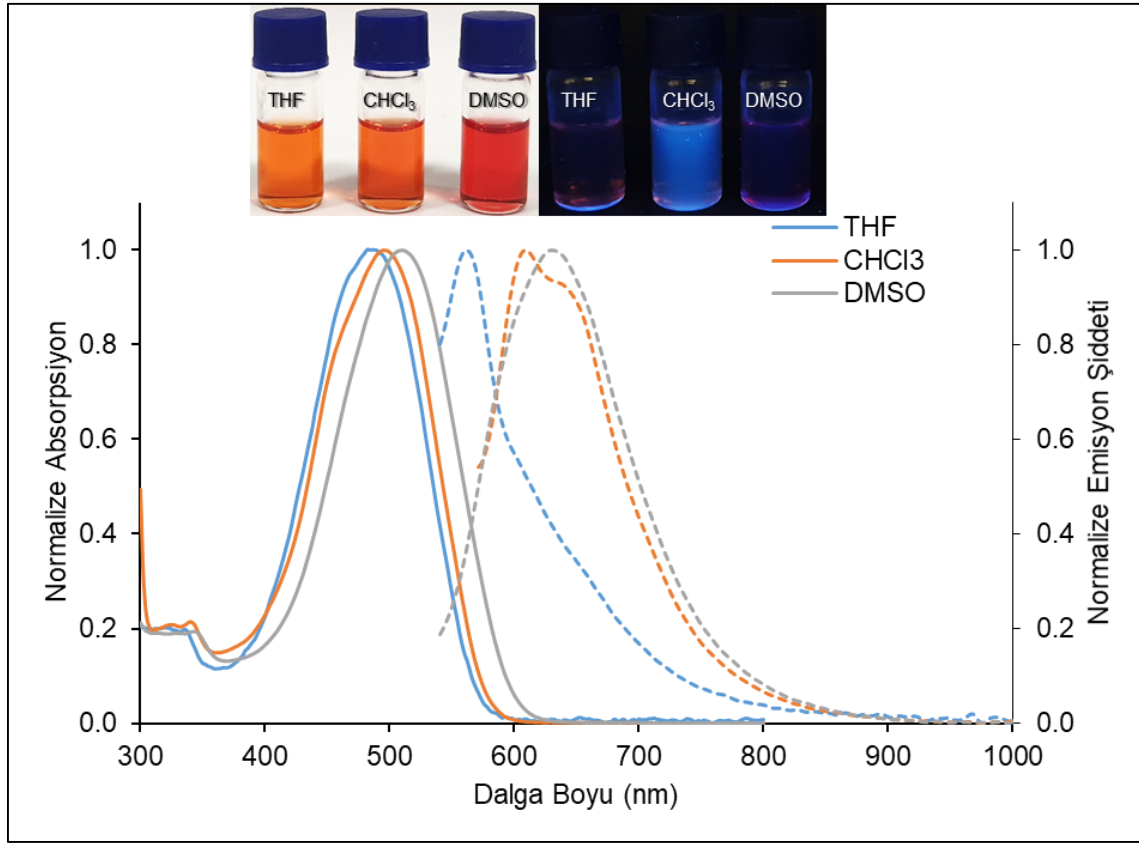
Çizelge 7.1. TQZ bileşiğinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş fotofiziksel özellikleri.

Bileşik	Çözücü	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	Stokes Kayması (cm^{-1})	ϵ ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
TQZ	DMSO	446	515	3004	39714

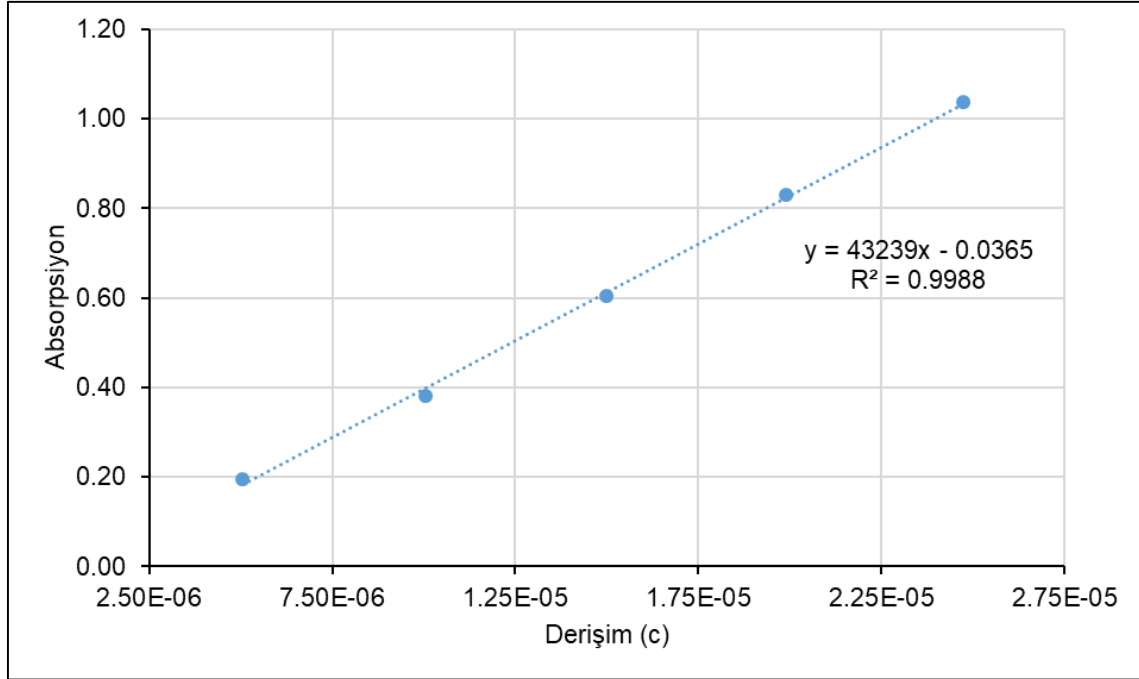
TQZ bileşiğinin stok çözeltisi sadece DMSO çözücüsü içerisinde hazırlanabilmiştir. TQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ortam ışığı altında sarı, UV ışığı altında ise yeşil floresans renklidir (Bkz. Şekil 7.2.). DMSO içerisinde farklı derişimler de $\lambda_{abs} = 446$ nm dalga boyunda beş farklı noktada absorpsiyon değerleri ölçülerek molar absorpsiyon kat sayısı $39714 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bileşiğe ait DMSO içerisinde Stokes kayma değeri ise 3004 cm^{-1} olarak bulunmuştur (Bkz. Çizelge 7.1.).



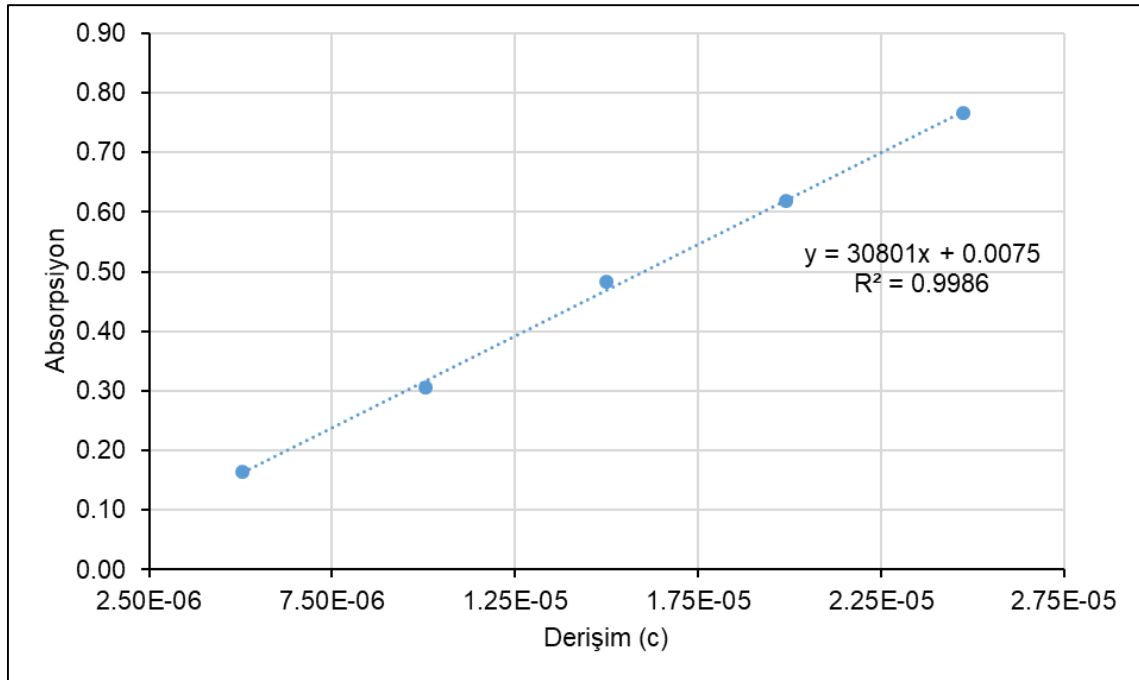
Şekil 7.4. TQZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.



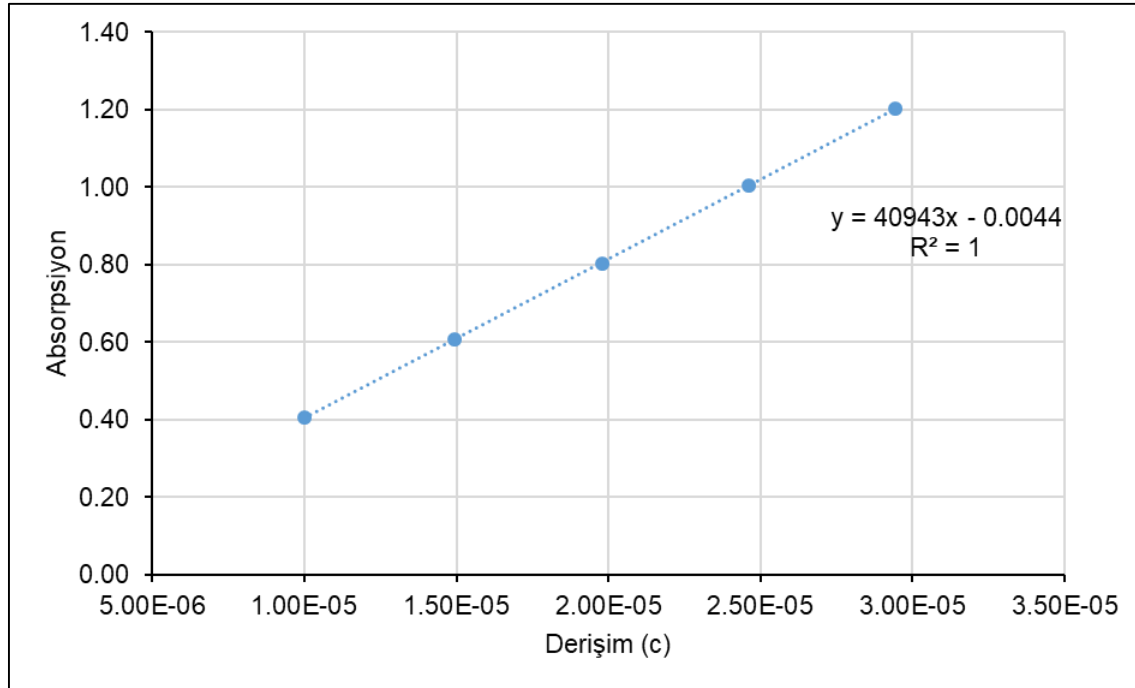
Şekil 7.5. IQZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) normalize edilmiş UV-GB absorpsiyon (—) ve emisyon (---) spektrumları. Fotoğraf: IQZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler ($c = 100,0 \mu\text{M}$) içerisinde ortam ışığı (a) ve UV ışığı (b) altındaki fotoğrafları.



Şekil 7.6. IQZ bileşığının THF içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 486 \text{ nm}$) değerleri.



Şekil 7.7. IQZ bileşığının CHCl_3 içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 496 \text{ nm}$) değerleri.

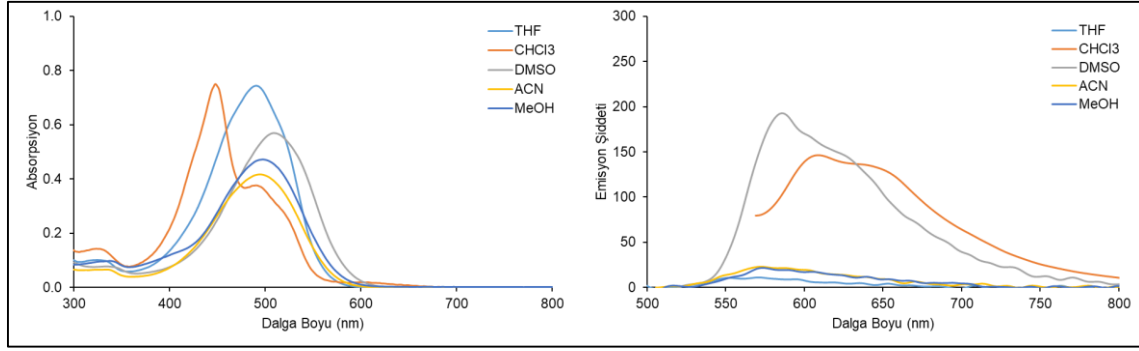


Şekil 7.8. IQZ bileşğinin DMSO içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 510 \text{ nm}$) değerleri.

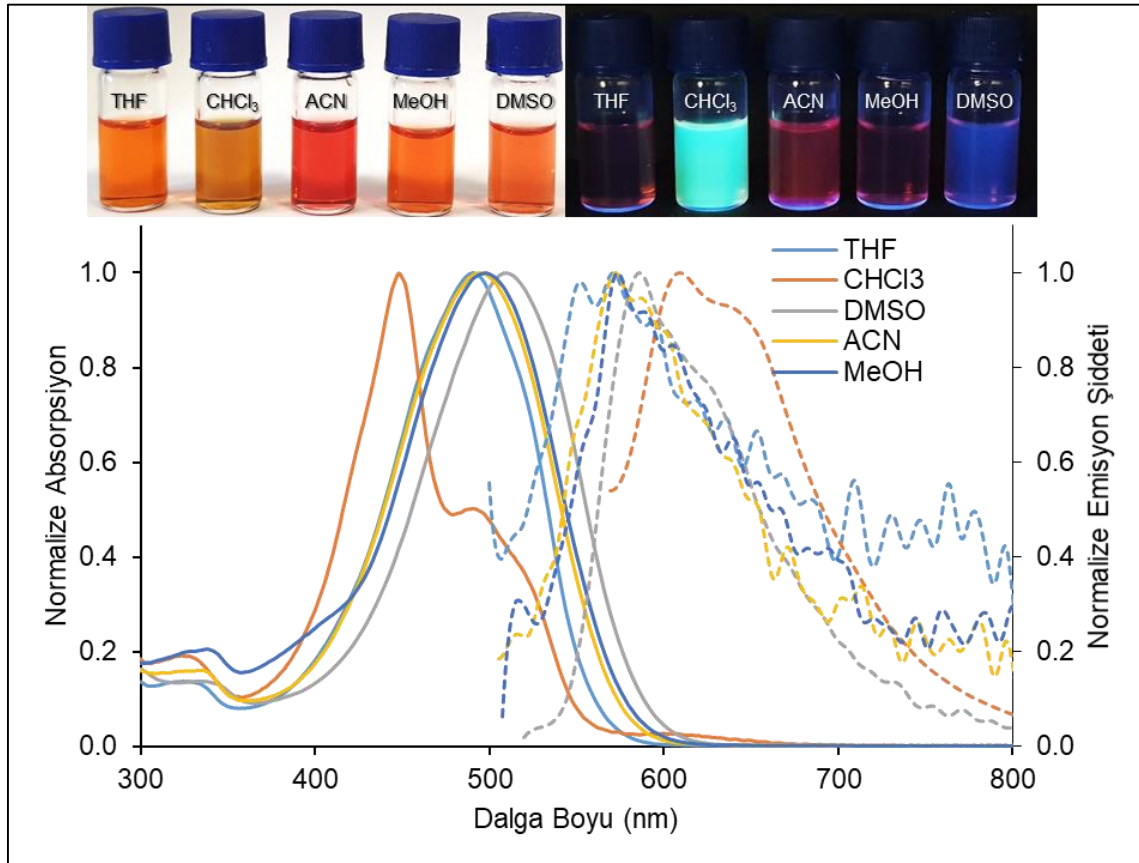
Çizelge 7.2. IQZ bileşğinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş fotofiziksel özellikleri.

Bileşik	Çözücü	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	Stokes Kayması (cm^{-1})	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
IQZ	THF	486	561	2751	43239
	CHCl_3	496	609	3741	30801
	DMSO	510	663	4525	40943

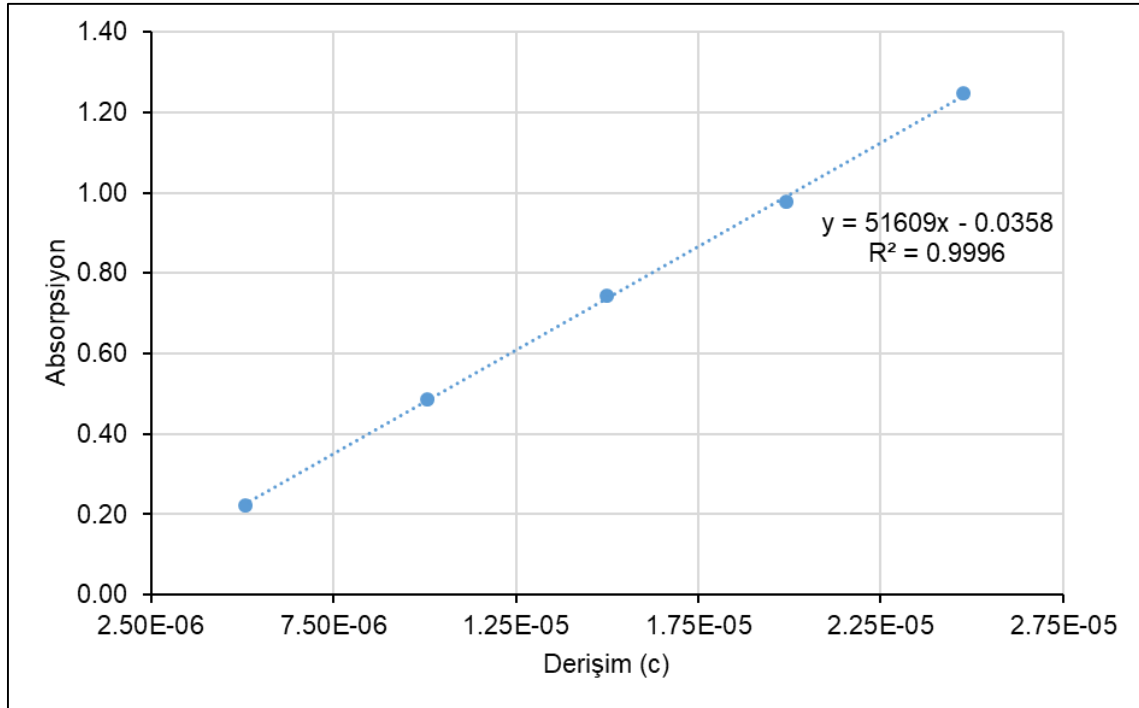
IQZ bileşğinin stok çözeltisi THF, CHCl_3 ve DMSO çözücülerinde hazırlanabilmiştir. IQZ bileşğinin 486 – 510 nm arasında artan çözücü polaritesi ile uyumlu bir şekilde solvatokromik etki göstermiştir (Bkz. Şekil 7.5.). THF, CHCl_3 ve DMSO içerisinde farklı derişimler de sırasıyla $\lambda_{\text{abs}} = 486, 496$ ve 510 nm dalga boyularında beş farklı noktada absorpsiyon değerleri ölçülerek molar absorpsiyon kat sayısı sırasıyla 43239, 30801 ve 40943 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bileşiğe ait Stokes kayma değerleri ise THF, CHCl_3 ve DMSO çözeltilerinde sırasıyla 2751, 3741 ve 4525 cm^{-1} olarak bulunmuştur (Bkz. Çizelge 7.2.).



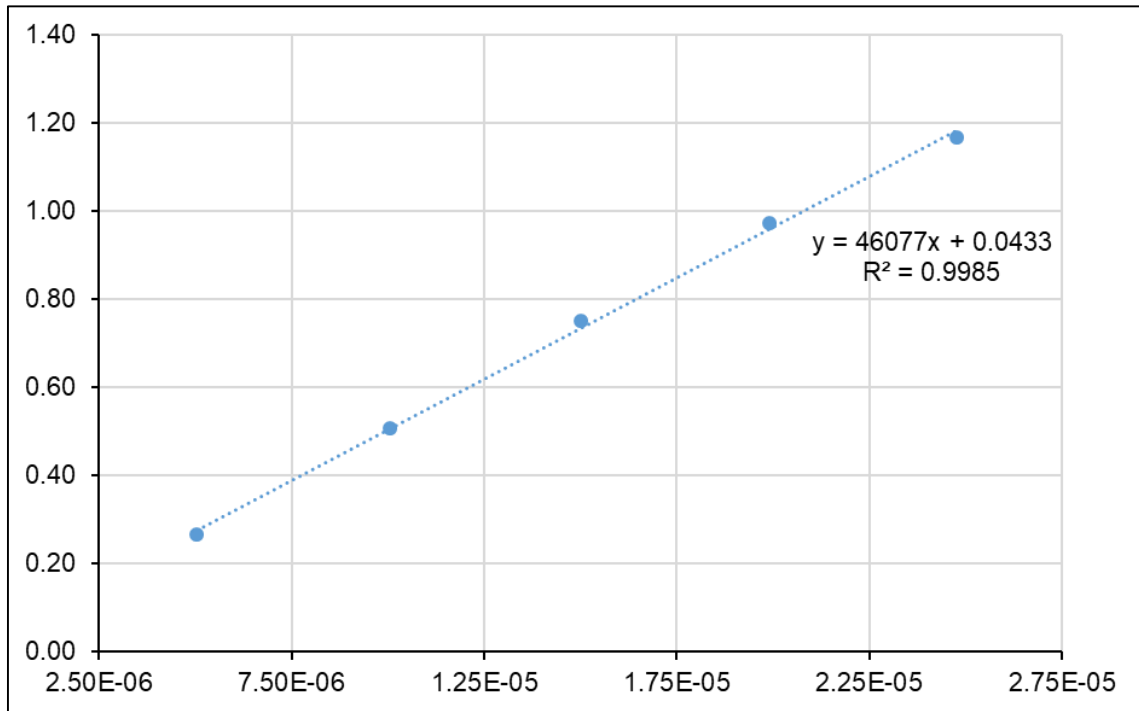
Şekil 7.9. MQZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.



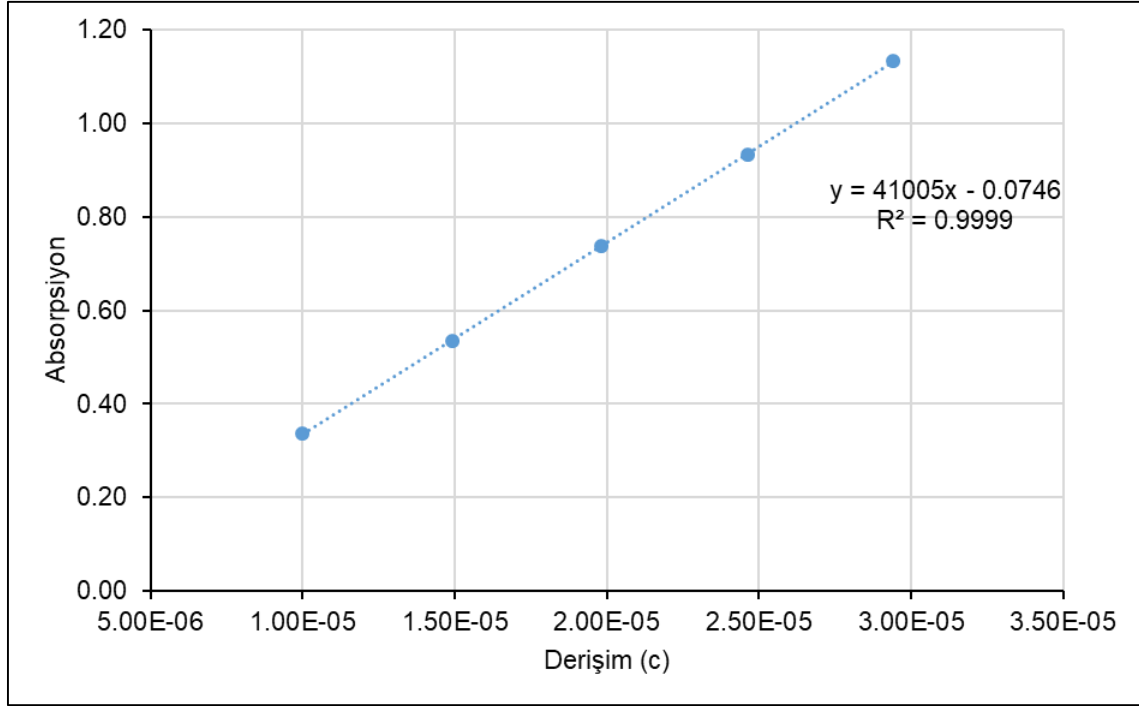
Şekil 7.10. MQZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) normalize edilmiş UV-GB absorpsiyon (—) ve emisyon (- - -) spektrumları. Fotoğraf: MQZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 100,0 \mu\text{M}$) içerisinde ortam ışığı (a) ve UV ışığı (b) altındaki fotoğrafları.



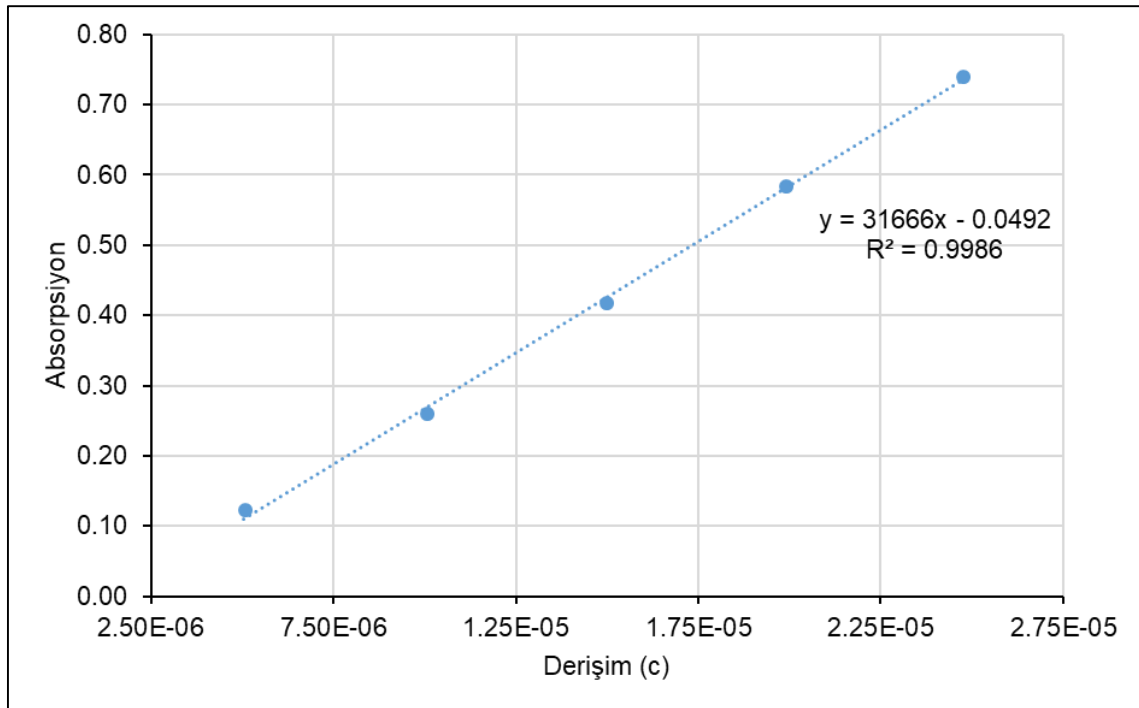
Şekil 7.11. MQZ bileşğinin THF içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 490 \text{ nm}$) değerleri.



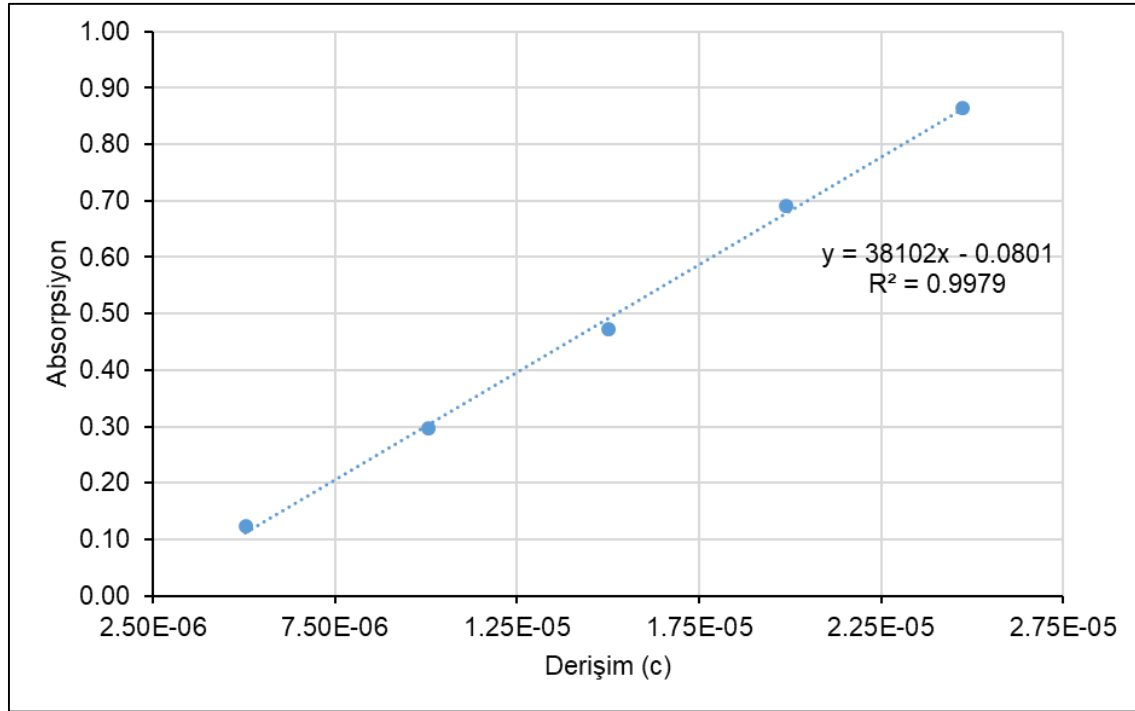
Şekil 7.12. MQZ bileşğinin CHCl₃ içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 448 \text{ nm}$) değerleri.



Şekil 7.13. MQZ bileşiğinin DMSO içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 510 \text{ nm}$) değerleri.



Şekil 7.14. MQZ bileşiğinin ACN içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 496 \text{ nm}$) değerleri.

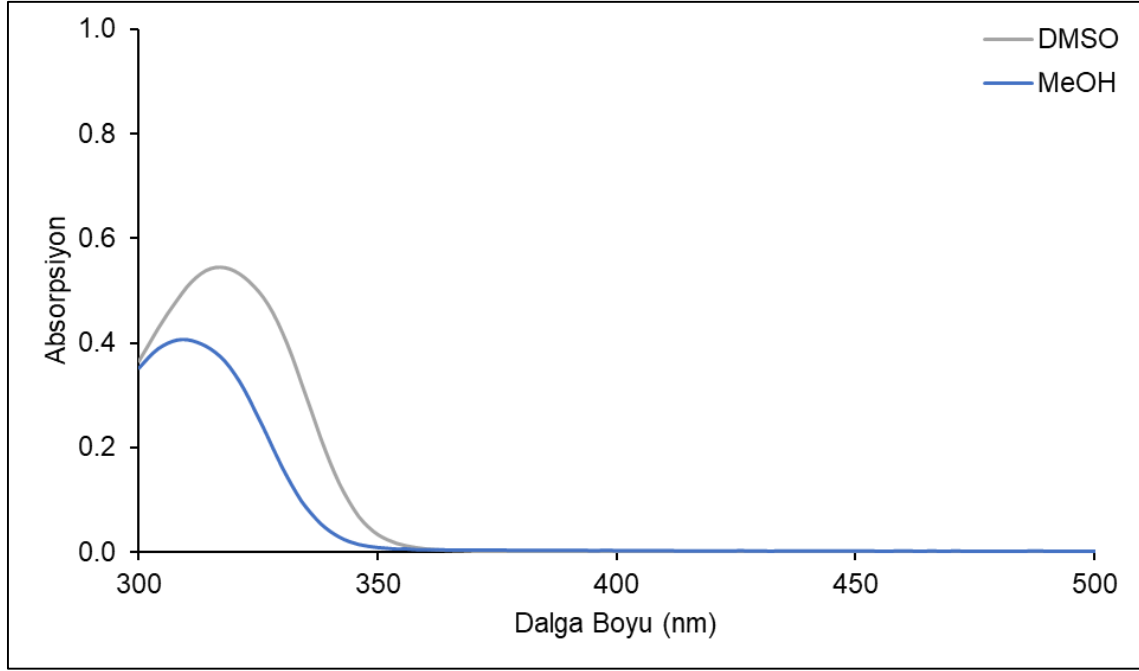


Şekil 7.15. MQZ bileşiğinin MeOH içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 498 \text{ nm}$) değerleri.

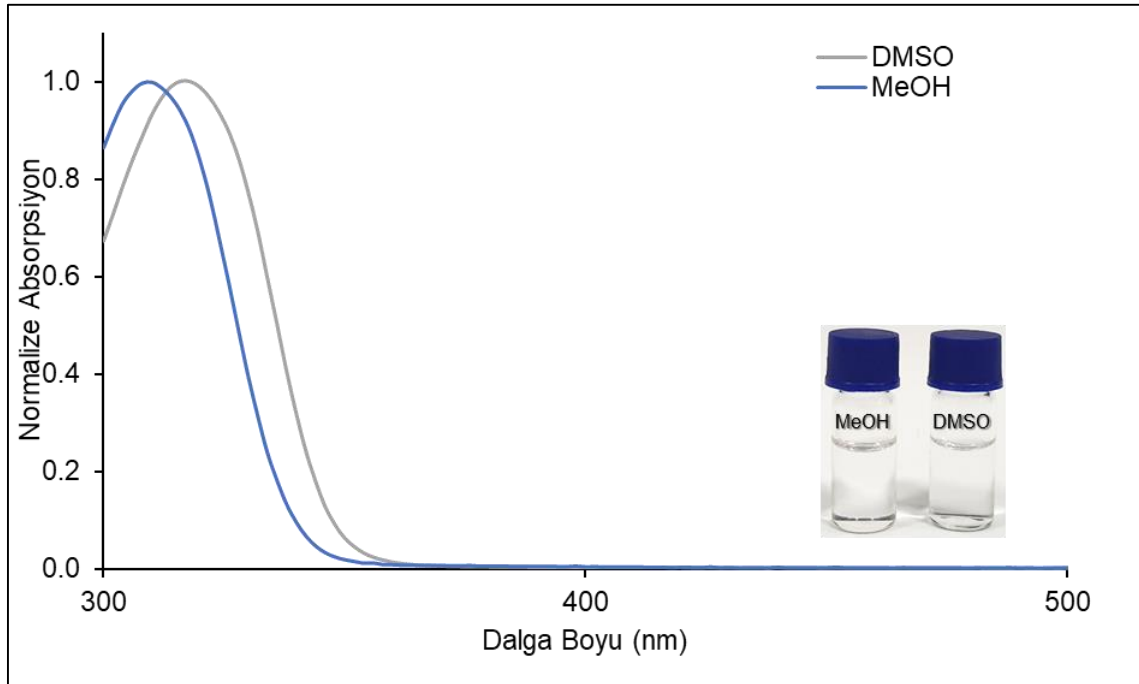
Çizelge 7.3. MQZ bileşiğinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş fotofiziksel özellikleri.

Bileşik	Çözücü	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	Stokes Kayması (cm^{-1})	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
MQZ	THF	490	571	2895	51609
	CHCl_3	448	609	5901	46077
	DMSO	510	589	2630	41005
	ACN	496	572	2679	31666
	MeOH	498	573	2628	38102

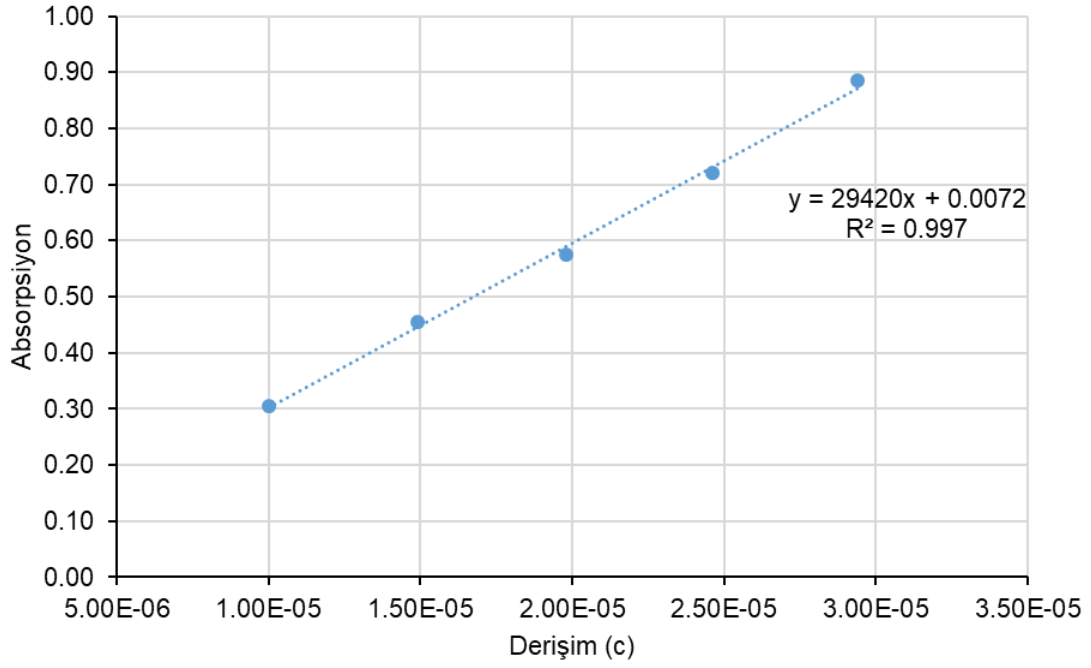
MQZ bileşiğinin stok çözeltisi THF, CHCl_3 , DMSO, ACN ve MeOH çözücüleri içerisinde hazırlanabilmiştir. MQZ bileşiğinin 448 – 510 nm arasında solvatokromik etki göstermiştir (Bkz. Şekil 7.10.). Bu solvatakromik etki artan çözücü polaritesi ile uyumlu değildir. THF, CHCl_3 , DMSO, ACN ve MeOH içerisinde farklı derişimler de sırasıyla $\lambda_{\text{abs}} = 490, 448, 510, 496$ ve 498 nm dalga boyularında beş farklı noktada absorpsiyon değerleri ölçülerek molar absorpsiyon kat sayısı sırasıyla 51609, 46077, 41005, 31666 ve 38102 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bileşiğe ait Stokes kayma değerleri ise THF, CHCl_3 , DMSO, ACN ve MeOH çözeltilerinde sırasıyla 2895, 5901, 2630, 2679 ve 2628 cm^{-1} olarak bulunmuştur (Bkz. Çizelge 7.3.).



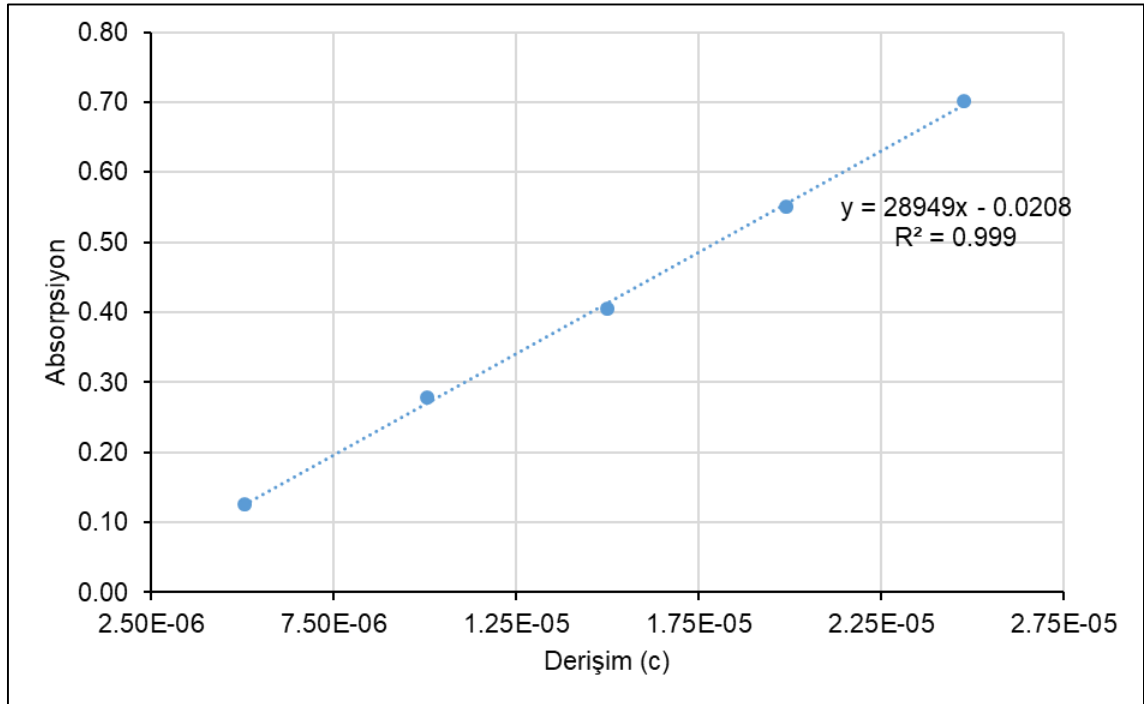
Şekil 7.16. TPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) UV-GB absorpsiyon spektrumu.



Şekil 7.17. TPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 15,0 \mu\text{M}$) normalize edilmiş UV-GB absorpsiyon spektrumu. Fotoğraf: TPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 100,0 \mu\text{M}$) içerisinde ortam ışığı altındaki fotoğrafı.



Şekil 7.18. TPZ bileşğinin DMSO içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 318$ nm) değeri.

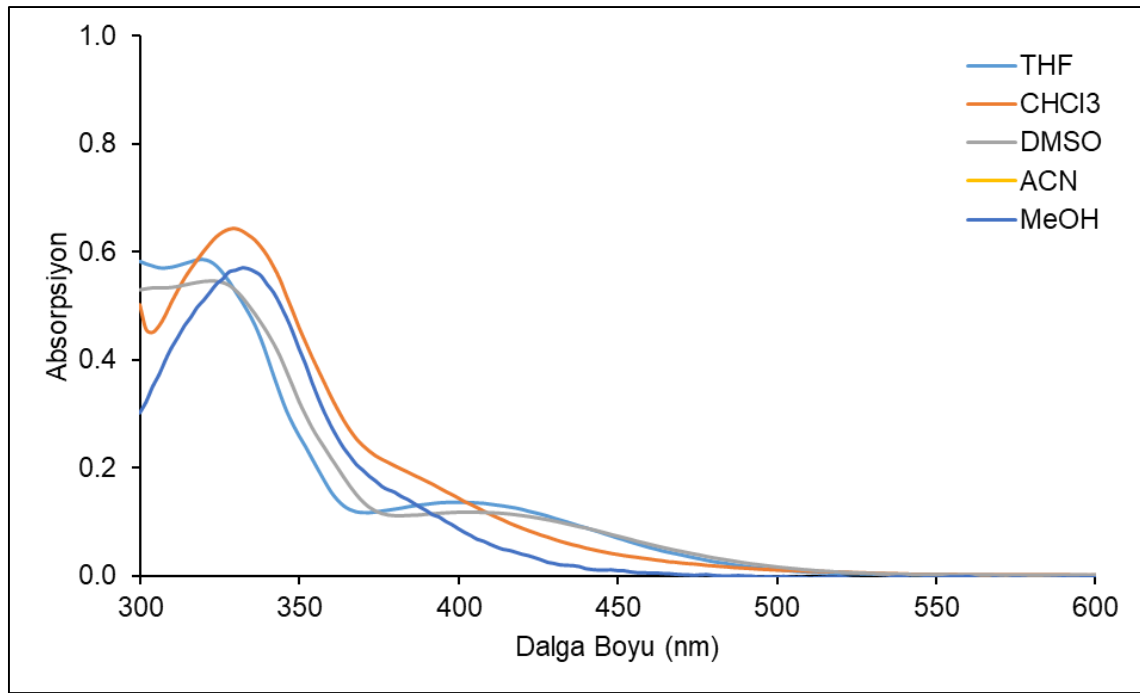


Şekil 7.19. TPZ bileşğinin MeOH içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 310$ nm) değeri.

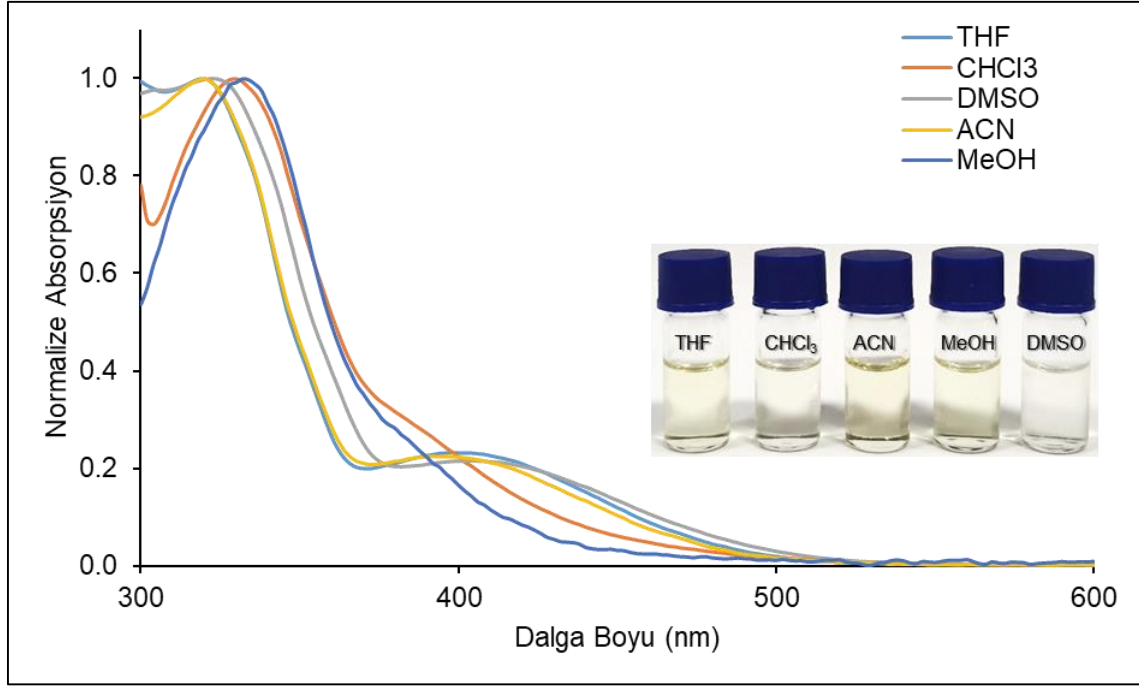
Çizelge 7.4. TPZ bileşiğinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş fotofiziksel özellikleri.

Bileşik	Çözücü	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	Stokes Kayması (cm^{-1})	ϵ ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
TPZ	DMSO	318	-	-	29420
	MeOH	310	-	-	29122

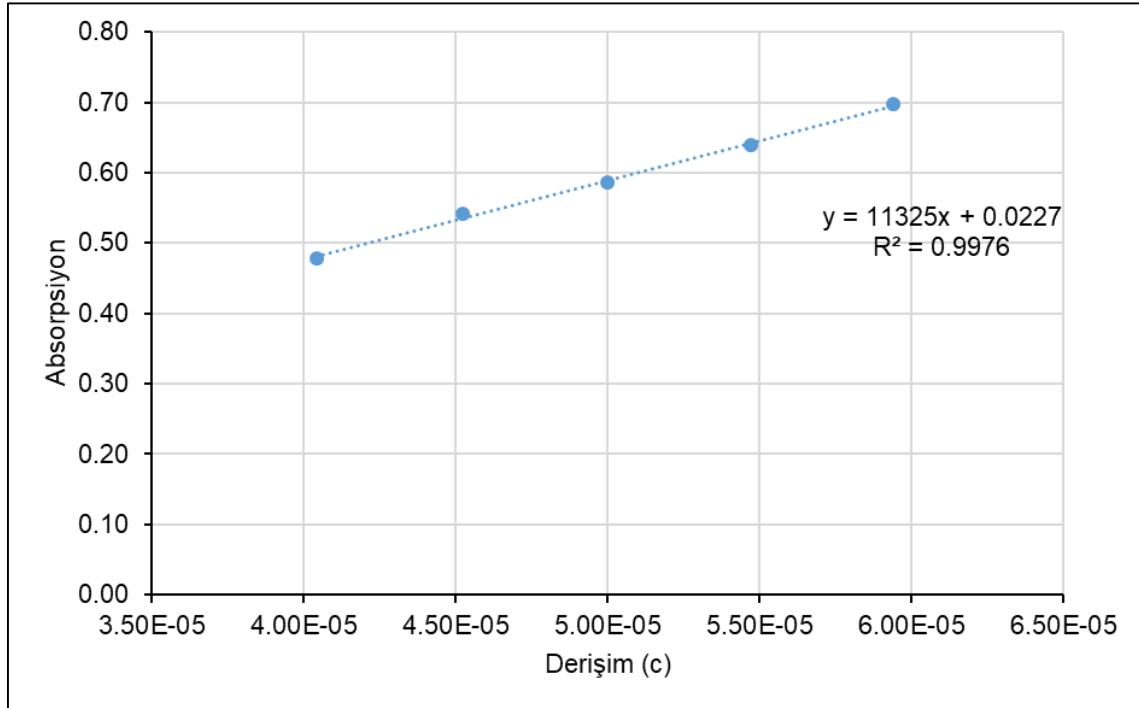
TPZ bileşiğinin stok çözeltisi DMSO ve MeOH çözücüleri içerisinde hazırlanabilmektedir. TPZ bileşiğinin 318 ve 310 nm küçük bir solvatokromik etki göstermiştir (Bkz. Şekil 7.20.). Bu solvatokromik etki çözücü polaritesi ile uyumlu değildir. DMSO ve MeOH içerisinde farklı derişimler de sırasıyla $\lambda_{abs} = 318$ ve 310 nm dalga boyularında beş farklı noktada absorpsiyon değerleri ölçülerek molar absorpsiyon kat sayısı sırasıyla 29420 ve 29122 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bileşik floresans etki göstermemiştir. (Bkz. Çizelge 7.4.).



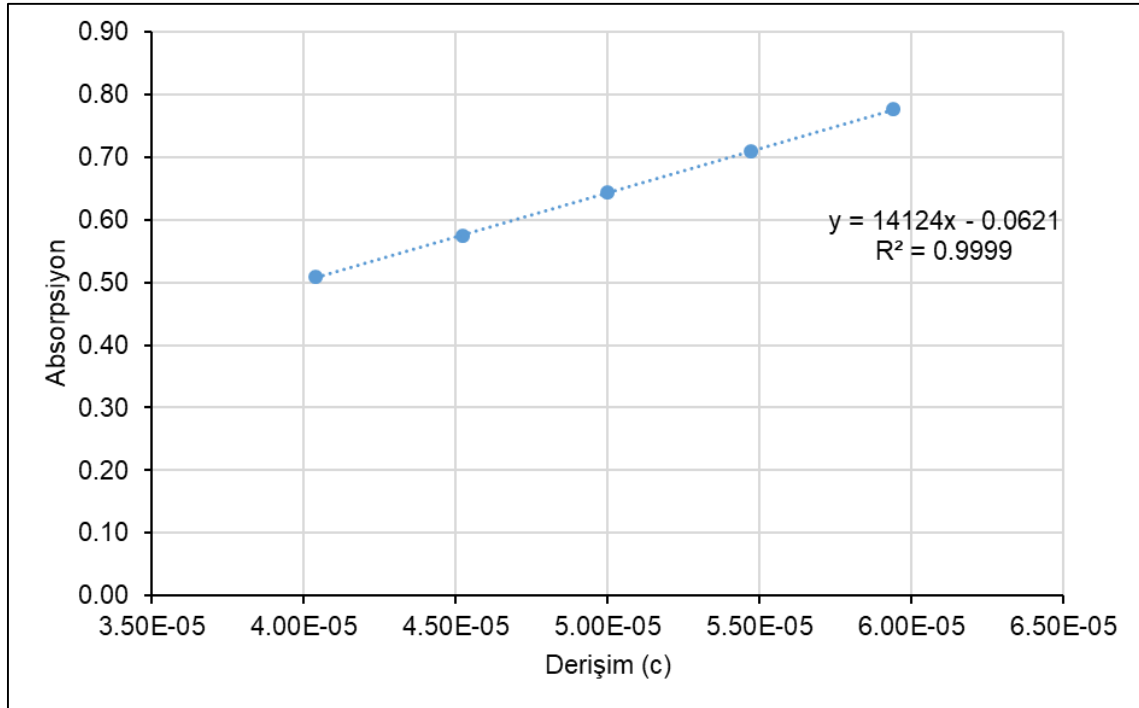
Şekil 7.20. TPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 100,0 \mu\text{M}$) UV-GB absorpsiyon spektrumu.



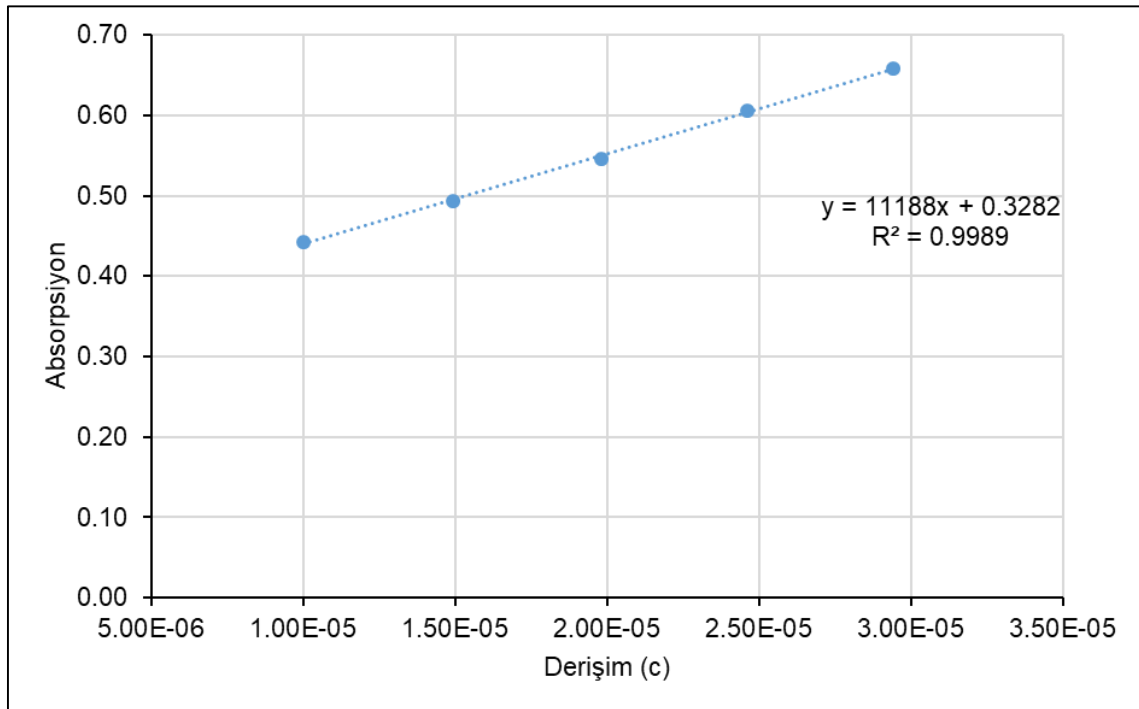
Şekil 7.21. IPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde (c = 100 μ M) normalize edilmiş UV-GB absorpsiyon spektrumu. Fotoğraf: IPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde (c = 100 μ M) içerisinde ortam ışığı altındaki fotoğrafı.



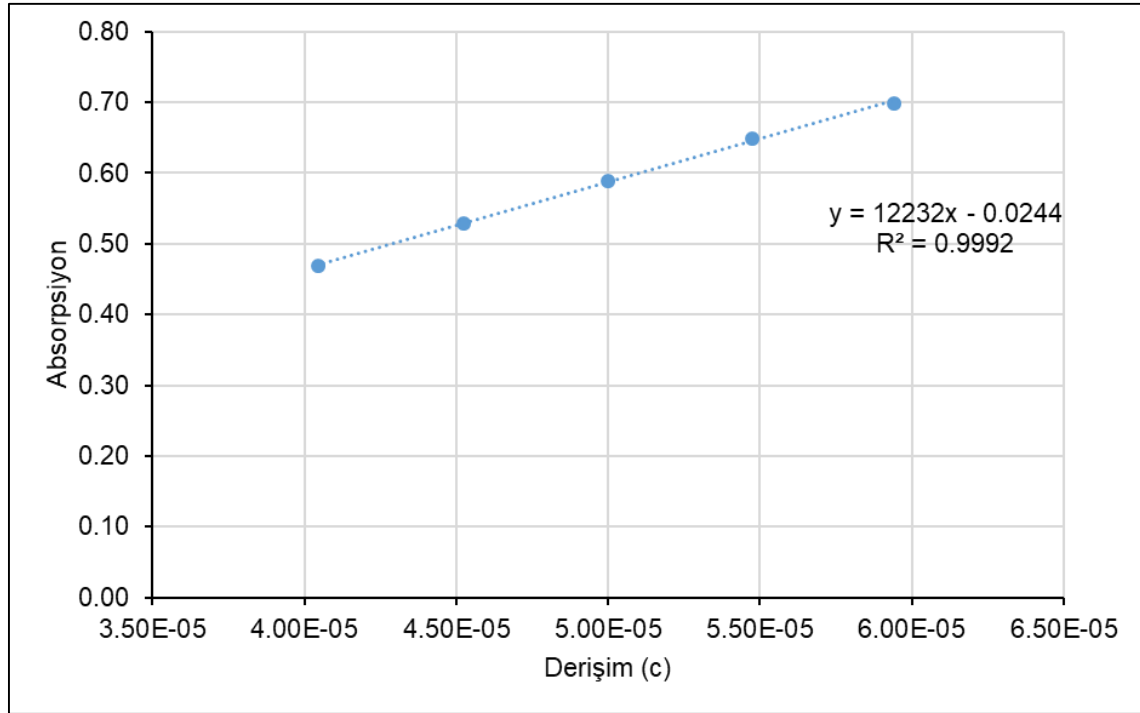
Şekil 7.22. IPZ bileşiğinin THF içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 320$ nm) değerleri.



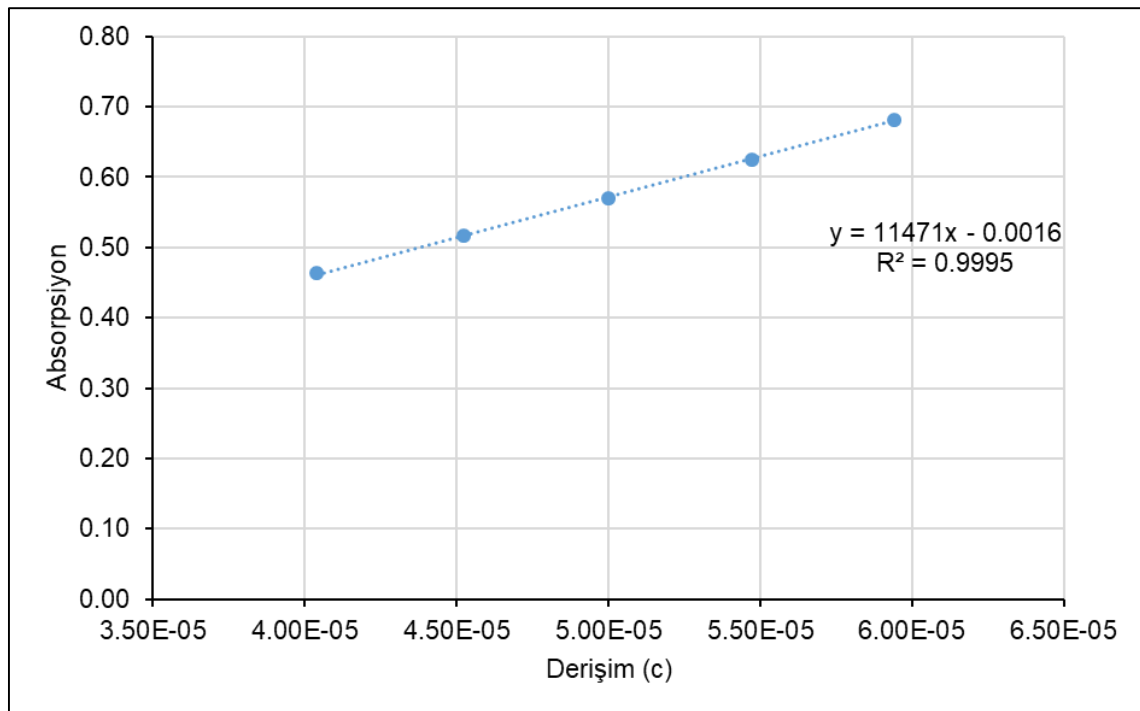
Şekil 7.23. IPZ bileşğinin CHCl_3 içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 330 \text{ nm}$) değerleri.



Şekil 7.24. IPZ bileşğinin DMSO içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 322 \text{ nm}$) değerleri.



Şekil 7.25. IPZ bileşğinin ACN içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 320$ nm) değerleri.

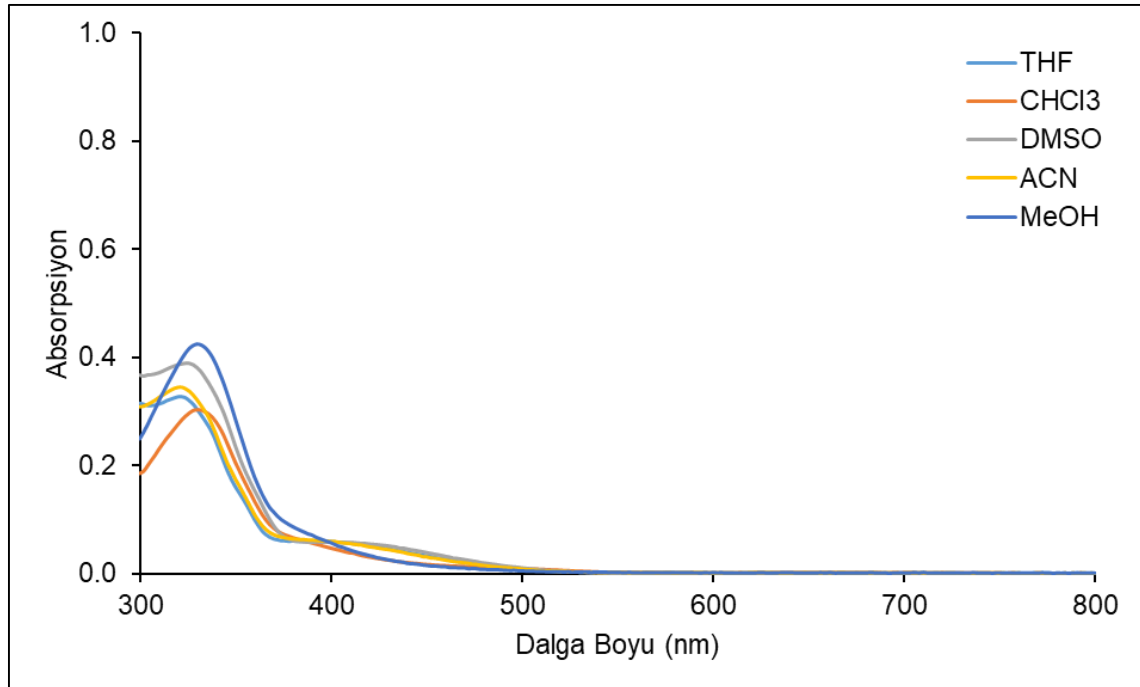


Şekil 7.26. IPZ bileşğinin MeOH içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 332$ nm) değerleri.

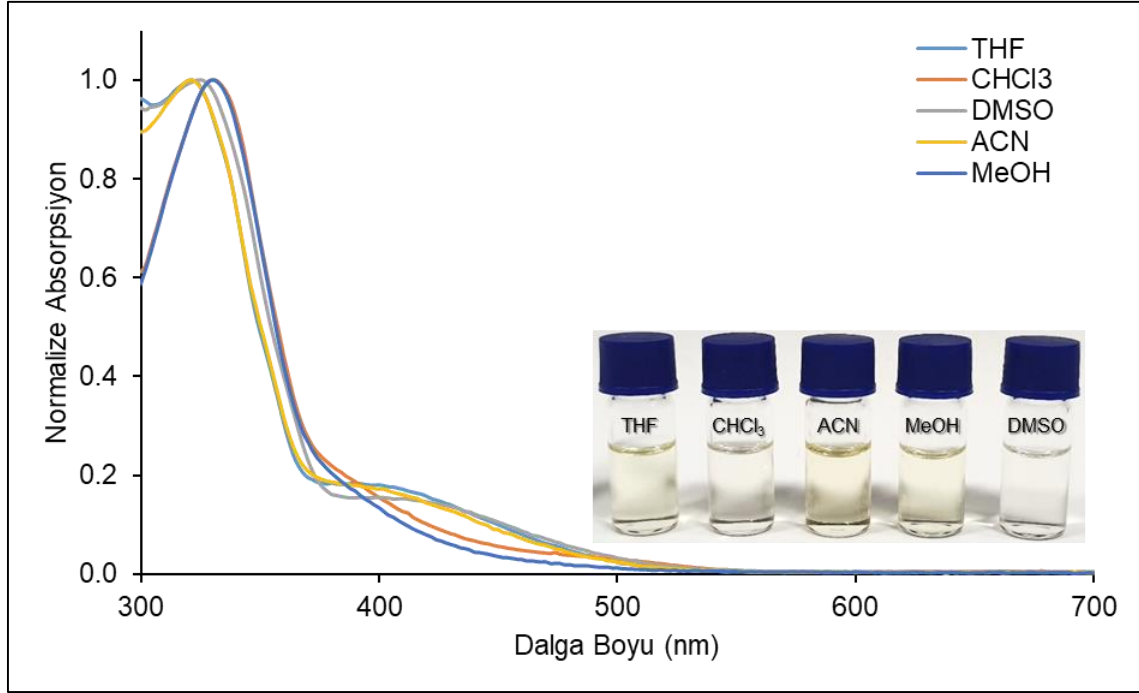
Çizelge 7.5. IPZ bileşiğinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş fotofiziksel özellikleri.

Bileşik	Çözücü	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	Stokes Kayması (cm^{-1})	ϵ ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
IPZ	THF	320	-	-	11325
	CHCl_3	330	-	-	14124
	DMSO	322	-	-	11188
	ACN	320	-	-	12232
	MeOH	332	-	-	11471

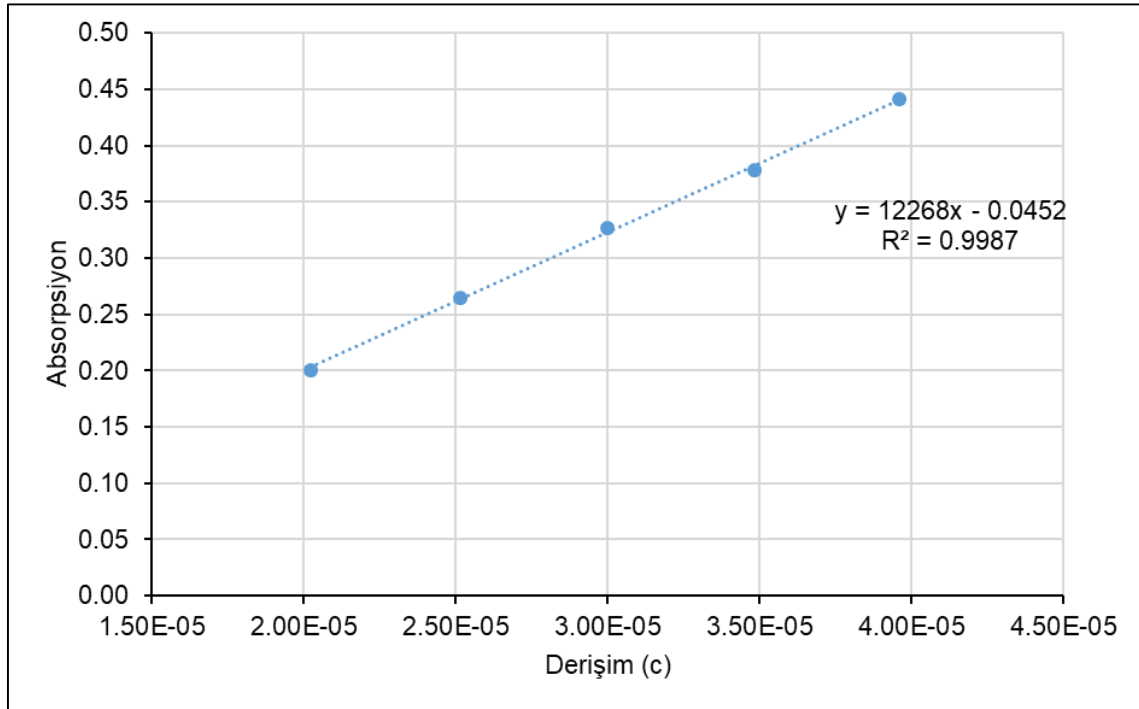
IPZ bileşiğinin stok çözeltisi THF, CHCl_3 , DMSO, ACN ve MeOH çözücülerinde hazırlanabilmektedir. Artan çözücü polaritesi ile uyumlu bir solvatokromik etki yoktur. THF, CHCl_3 , DMSO, ACN ve MeOH içerisinde farklı derişimlerde sırasıyla $\lambda_{abs} = 320, 330, 322, 320$ ve 332 nm dalga boyularında beş farklı noktada absorpsiyon değerleri ölçülerek molar absorpsiyon kat sayısı sırasıyla 51609, 46077, 41005, 31666 ve 38102 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bileşiğe ait Stokes kayma değerleri ise THF, CHCl_3 , DMSO, ACN ve MeOH çözeltisinde sırasıyla 2895, 5901, 2630, 2679 ve 2628 cm^{-1} olarak bulunmuştur (Bkz. Çizelge 7.3.).



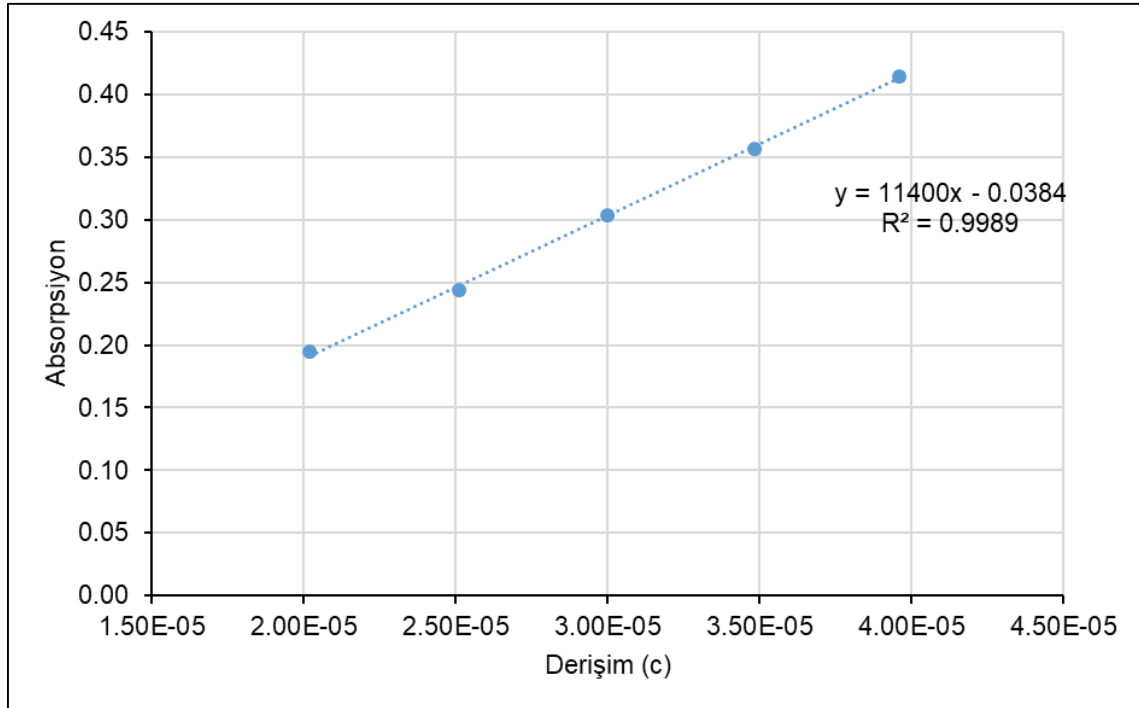
Şekil 7.27. MPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ($c = 30,0 \mu\text{M}$) UV-GB absorpsiyon spektrumu.



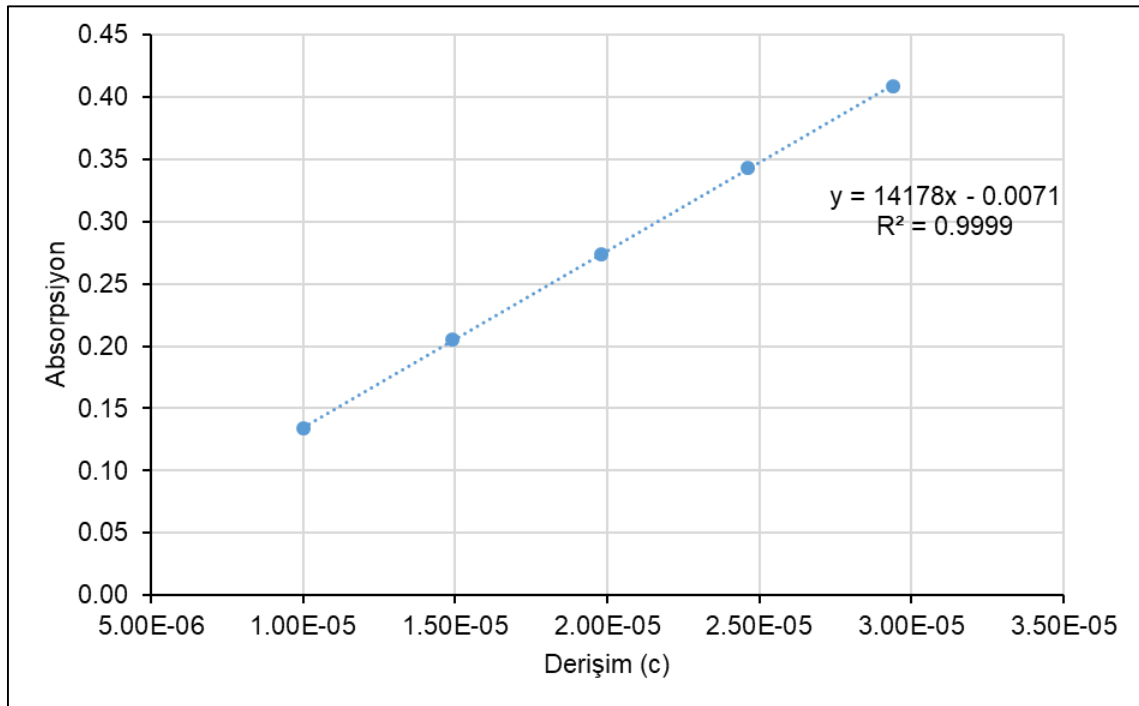
Şekil 7.28. MPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde (c = 30 μ M) normalize edilmiş UV-GB absorpsiyon spektrumu. Fotoğraf: MPZ bileşiğinin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde (c = 100 μ M) içerisinde ortam ışığı altındaki fotoğrafı.



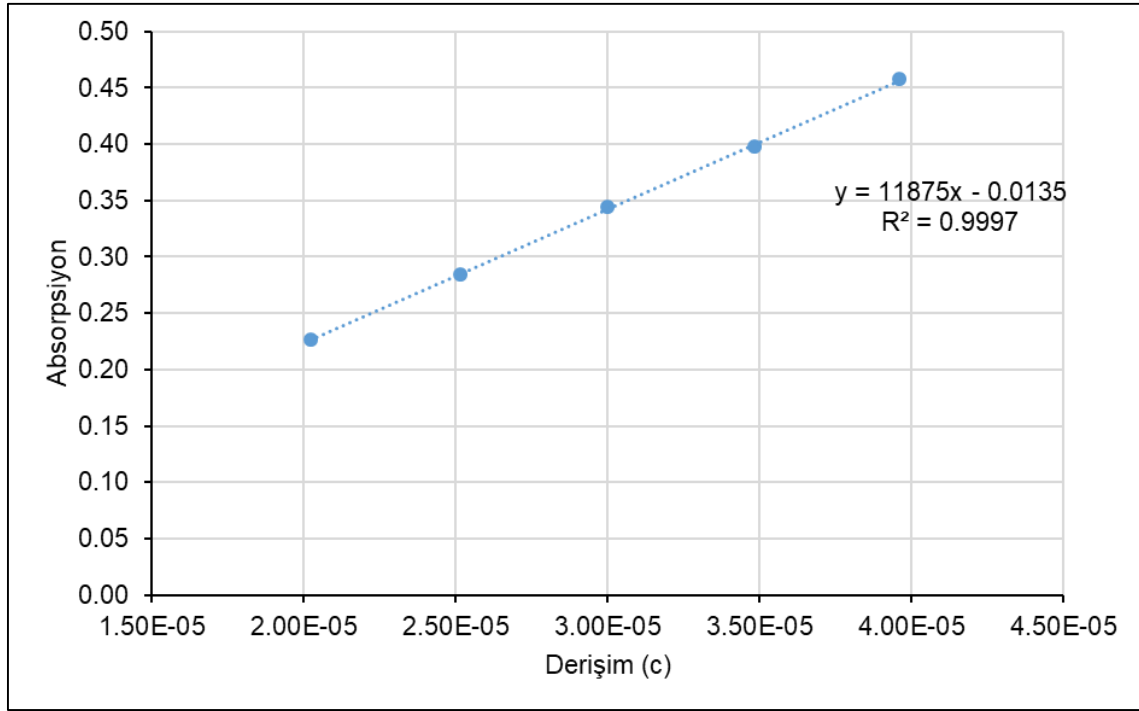
Şekil 7.29. MPZ bileşiğinin THF içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 320$ nm) değerleri.



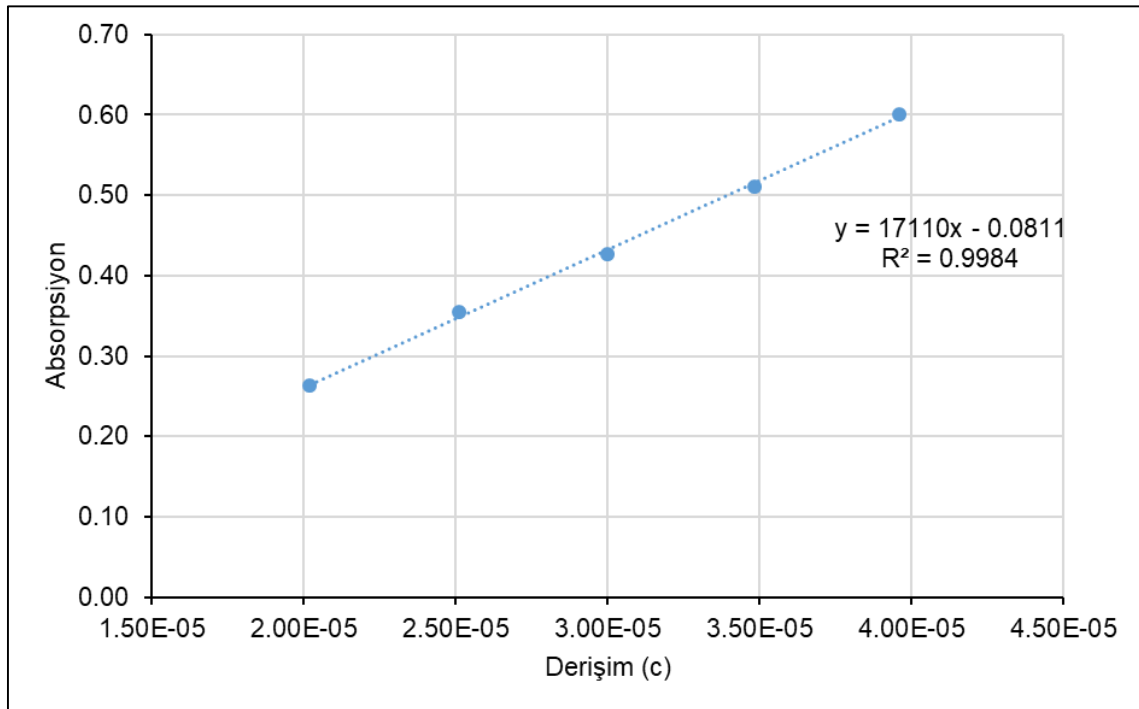
Şekil 7.30. MPZ bileşğinin CHCl_3 içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 330 \text{ nm}$) değeri.



Şekil 7.31. MPZ bileşğinin DMSO içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{\text{abs}} = 324 \text{ nm}$) değeri.



Şekil 7.32. MPZ bileşğinin ACN içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 320$ nm) değeri.



Şekil 7.33. MPZ bileşğinin MeOH içerisinde farklı derişimlerde elde edilen UV-GB absorpsiyon ($\lambda_{abs} = 330$ nm) değeri.

Çizelge 7.6. MPZ bileşiğinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiş fotofiziksel özellikleri.

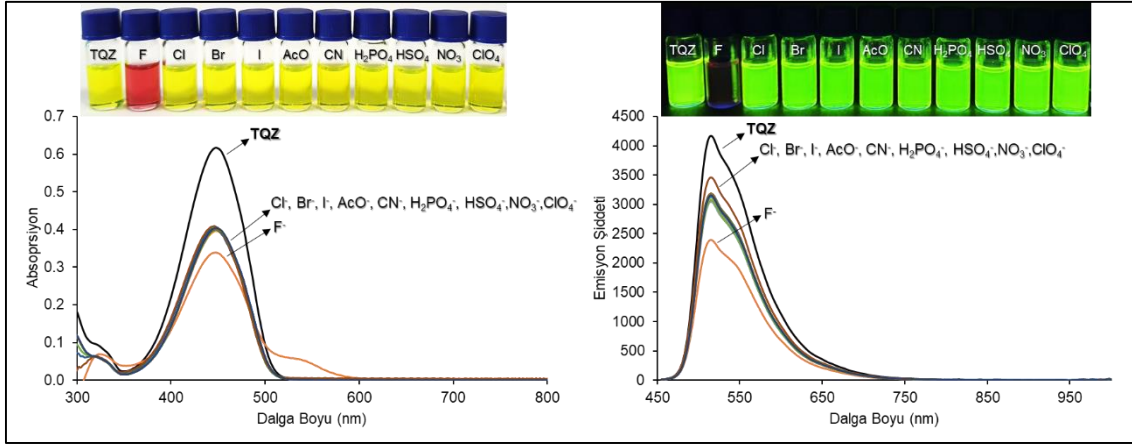
Bileşik	Çözücü	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	Stokes Kayması (cm ⁻¹)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
MPZ	THF	320	-	-	12268
	CHCl ₃	330	-	-	11400
	DMSO	324	-	-	14178
	ACN	320	-	-	11875
	MeOH	330	-	-	17110

MPZ bileşiğinin stok çözeltisi THF, CHCl₃, DMSO, ACN ve MeOH çözücüleri içerisinde hazırlanabilmiştir. MPZ bileşiğinin 320 – 330 nm arasında küçük bir solvatokromik etki göstermiştir (Bkz. Şekil 7.24.). Bu solvatokromik etki artan çözücü polaritesi ile uyumlu değildir. THF, CHCl₃, DMSO, ACN ve MeOH içerisinde farklı derişimlerde sırasıyla λ_{abs} = 320, 330, 324, 320 ve 330 nm dalga boyularında beş farklı noktada absorpsiyon değerleri ölçüldü ve yüksek doğruluk ile (sırasıyla R^2 = 0,9987, 0,9989, 0,9999, 0,9997 ve 0,9984) sırasıyla 12268, 11400, 14178, 11875 ve 17110 M⁻¹.cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Bileşik floresans özellik göstermemiştir.

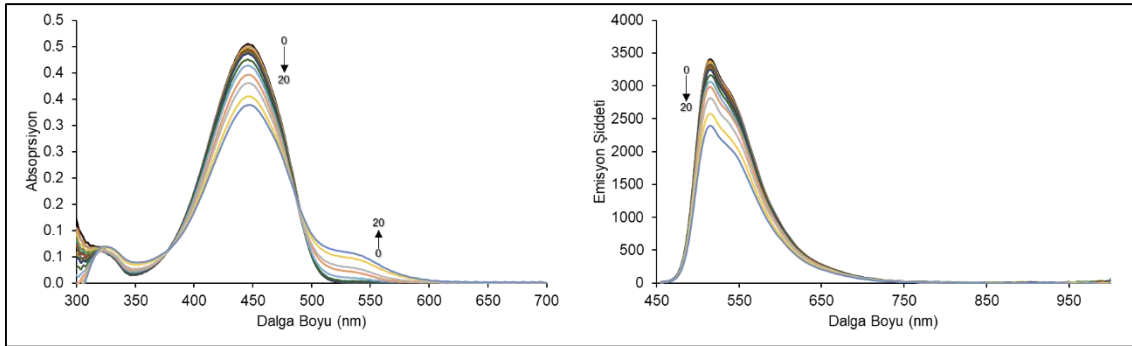
Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi çalışması sonucunda bileşiklerin anyon duyarlılık çalışmaları için UV-GB ve floresans spektrofotometreleri ile yapılacak fotometrik titrasyon çalışmaları için bileşiklerin uygun derişim miktarları 15 μ M TQZ, 15 μ M MQZ, 15 μ M IQZ, 15 μ M TPZ, 60 μ M MPZ ve 100 μ M IPZ olarak belirlenmiştir.

7.2. Anyon Duyarlılık Çalışmaları

Anyon duyarlılık çalışmalarında sentezlenen bileşiklerin 1,0 mM DMSO stok çözeltileri hazırlanıp, bu çözeltilerden uygun seyreltmeler ile belirlenen derişimlerde çalışma gerçekleştirilmiştir. F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, AcO⁻, CN⁻, H₂PO₄⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻ ve ClO₄⁻ anyonlarının tetrabütil amonyum (TBA) tuzlarının DMSO içerisinde 10,0 mM stok çözeltileri hazırlanmış ve titrasyon sırasında bu stok çözeltilerden uygun miktarlarda bileşik çözeltisi üzerine eklenmiştir.

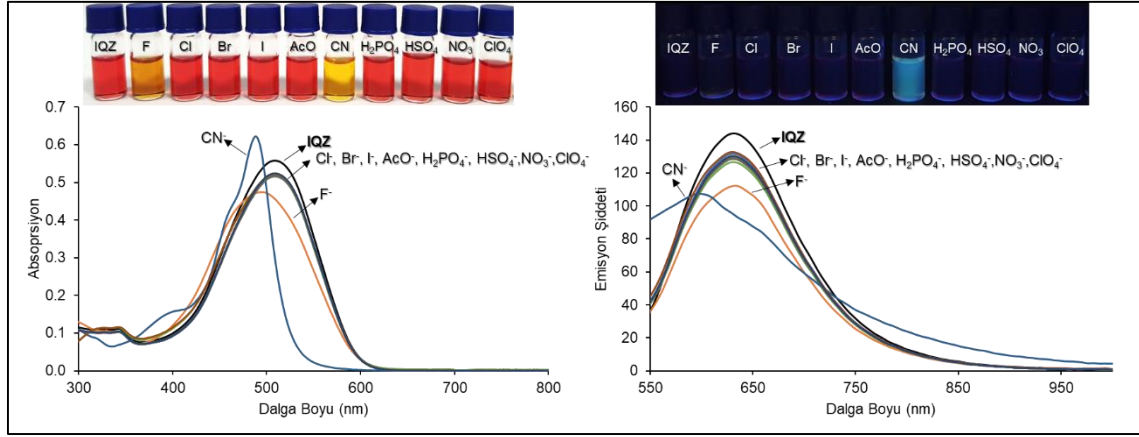


Şekil 7.34. TQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi ile elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi sonucu ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.

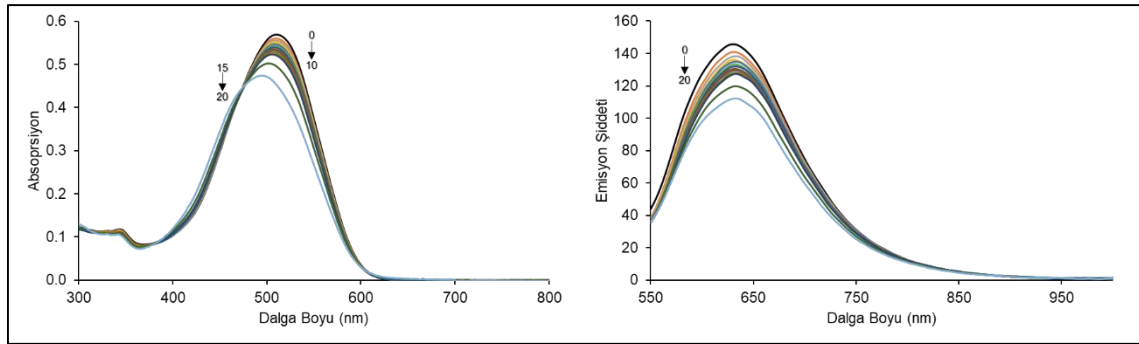


Şekil 7.35. TQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBAF tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.

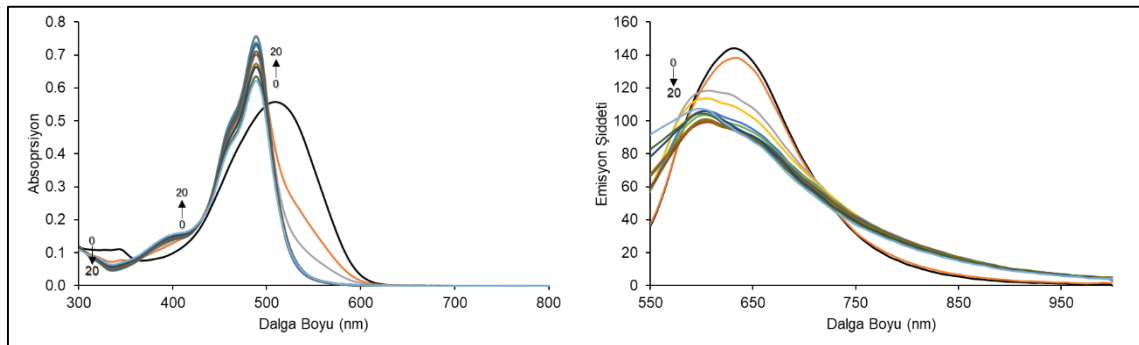
TQZ bileşiği DMSO içerisinde TBA tuzlarından seçici olarak TBAF ile etkileşim göstermiştir (Bkz. Şekil 7.34.). Artan florür anyonu miktarına karşı TQZ bileşiğinin absorpsiyon spektrumunda 446 nm dalga boyundaki ana bandındaki absorpsiyonu azalırken ve 532 nm dalga boyunda yeni bir band gözlemlenmiştir. Floresans spektrumunda ise artan florür anyonu miktarı ile emisyon şiddetinde azalma görülmüştür (Bkz. Şekil 7.35.).



Şekil 7.36. IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi ile elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi sonucu ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.



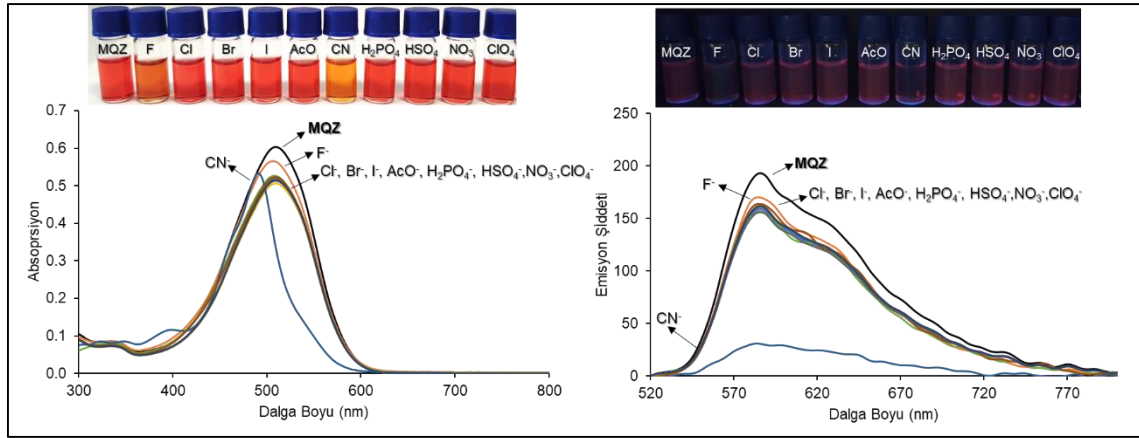
Şekil 7.37. IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBAF tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.



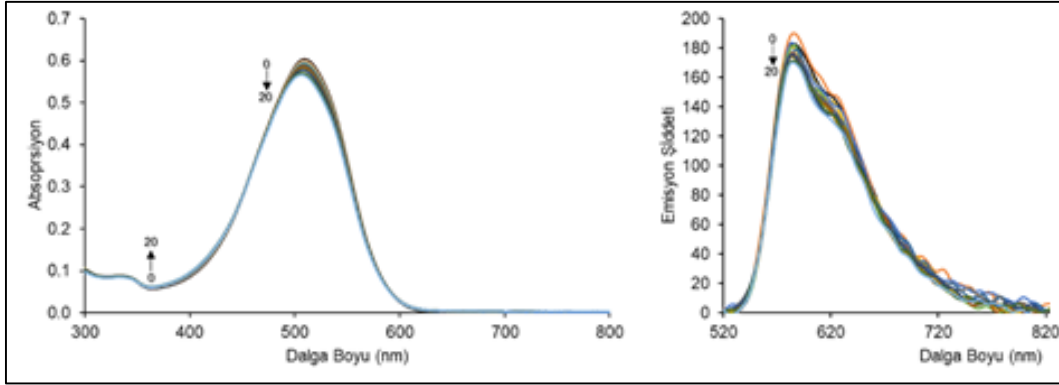
Şekil 7.38. IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBACN tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.

IQZ bileşiği DMSO içerisinde TBA tuzlarından TBAF ve TBACN ile etkileşim göstermiştir (Bkz. Şekil 7.36.). Artan florür anyonu miktarına karşı IQZ bileşiğinin absorpsiyon spektrumundaki 510 nm'deki λ_{maks} 'un absorpsiyon şiddetinin arttığı ve 494 nm'ye hipsokromik kaydığı görülmüştür. Floresans spektrumunda florür anyonun miktarı ile IQZ bileşiğinin emisyon şiddetinde azalma olmuştur (Bkz. Şekil 7.37.).

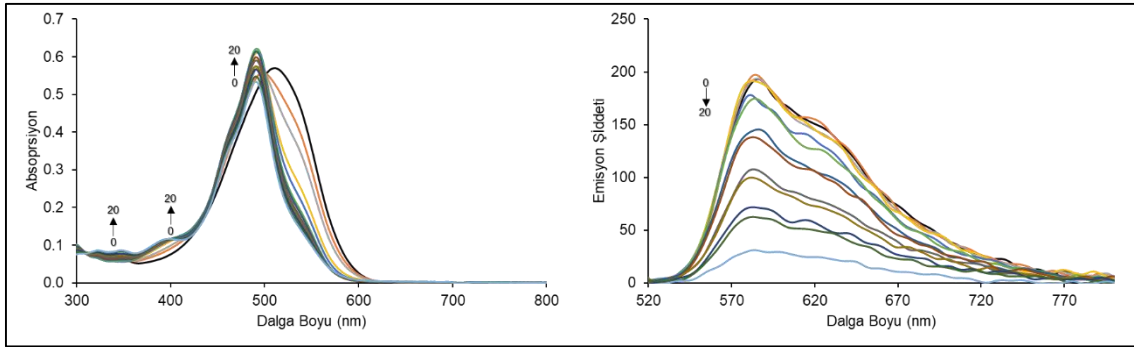
IQZ bileşiğinin DMSO içerisinde siyanür anyonu ile etkileşimi sonucunda absorpsiyon spektrumundaki ana bant 448 nm'ye hipsokromik kaymış ve absorpsiyon miktarı artmıştır. Ayrıca 342 nm'de ki absorpsiyon artarken 338 nm'de ki absorpsiyonda azalma görülmüştür. Floresans spektrumunda ise siyanür anyonu miktarı arttıkça emisyon şiddeti azalmış ve floresans maksimumu 604 nm olmuştur (Bkz. Şekil 7.38.).



Şekil 7.39. MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi ile elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi sonucu ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.



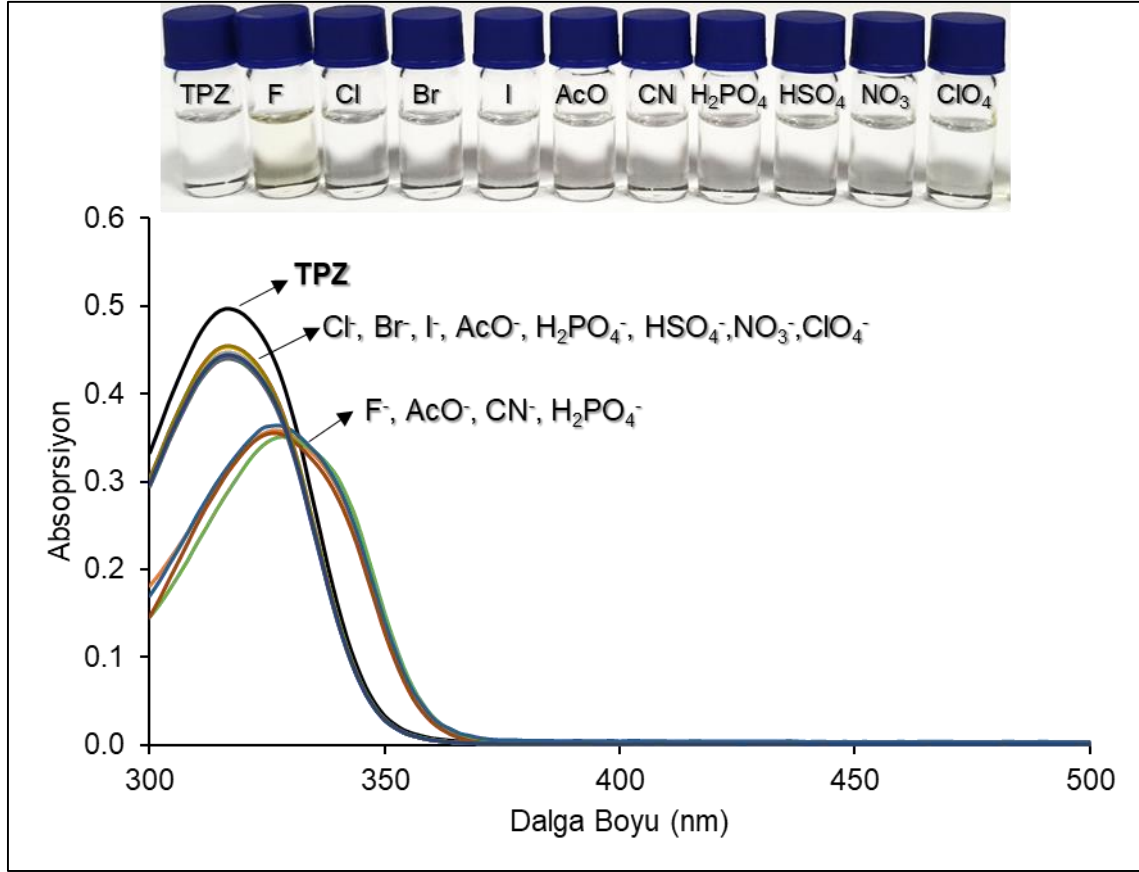
Şekil 7.40. MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBAF tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.



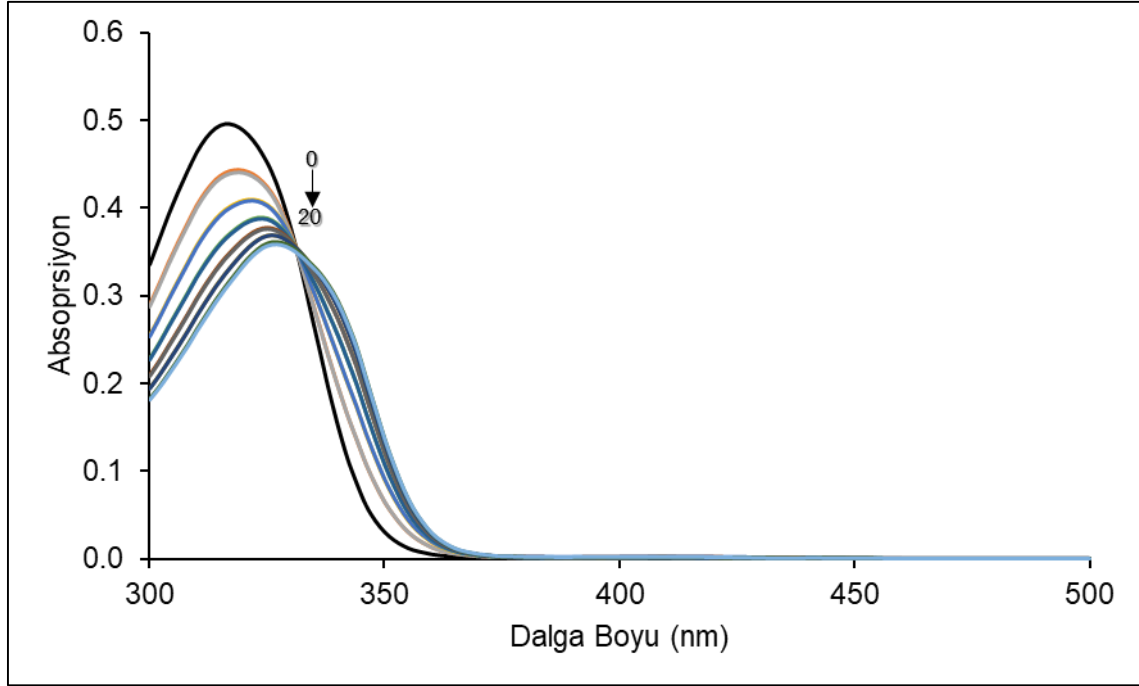
Şekil 7.41. MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBACN tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.

MQZ bileşiği DMSO içerisinde TBA tuzlarından TBAF ve TBACN ile etkileşim göstermiştir (Bkz. Şekil 7.39.). Artan florür anyonu miktarına karşı MQZ bileşiğinin absorpsiyon spektrumunda 510 nm dalga boyunda ana bandındaki absorpsiyon azalarak az miktarda bir kayma ile 512 nm’de absorpsiyon yapmıştır. Floresans spektrumunda florür anyonun miktarı ile MQZ bileşiğinin emisyon şiddetinde azalma olmuştur (Bkz. Şekil 7.40.).

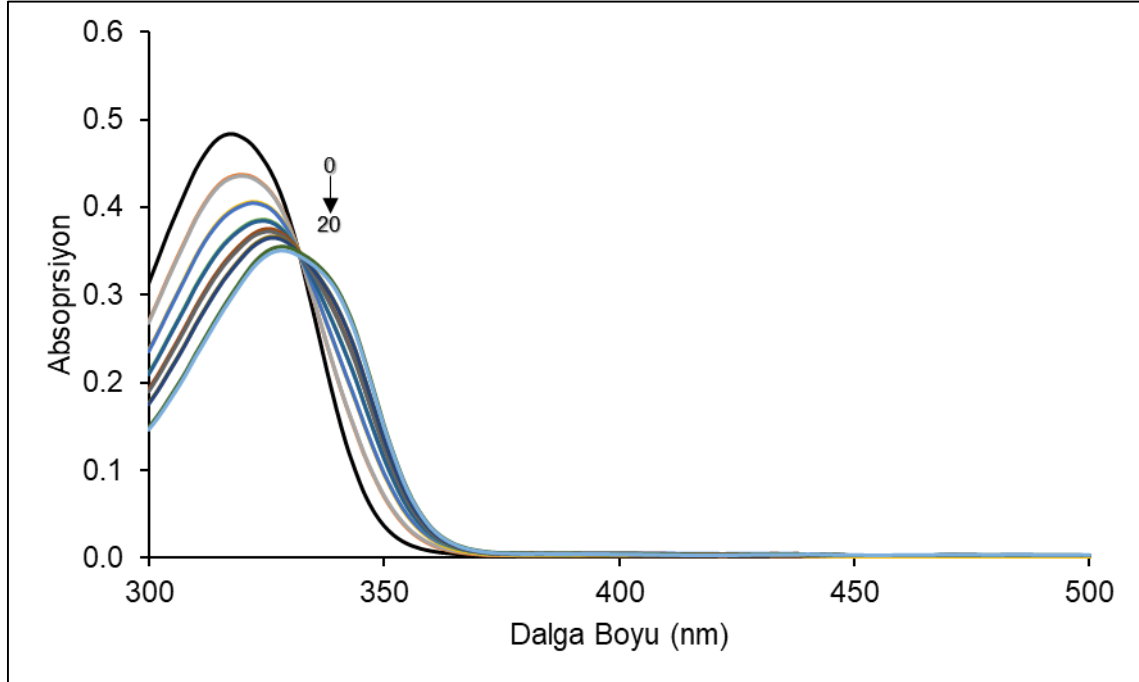
MQZ bileşiğinin DMSO içerisinde siyanür anyonu ile etkileşimi sonucunda absorpsiyon spektrumundaki ana bant 490 nm’ye hipsokromik kaymış ve absorpsiyon miktarı artmıştır. Ayrıca 402 nm ve 340 nm dalga boyundaki bantların absorpsiyonunda artış görülmüştür. Floresans spektrumunda ise siyanür anyonu miktarı arttıkça emisyon şiddeti azalmıştır (Bkz. Şekil 7.41.).



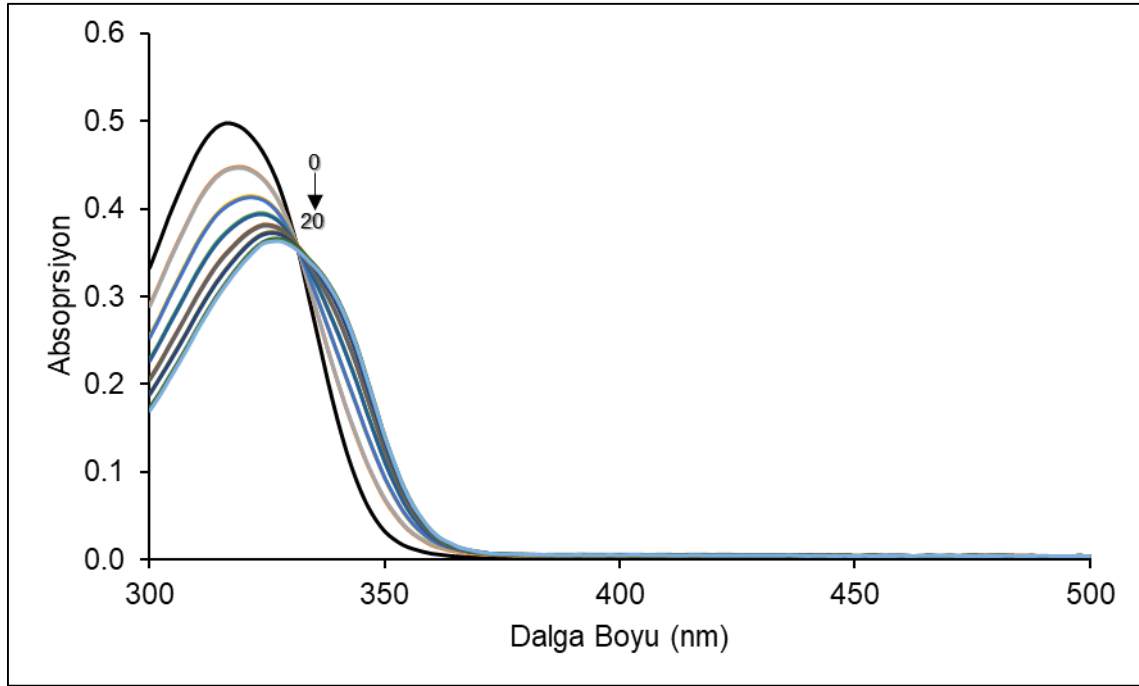
Şekil 7.42. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi ile elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi sonucu ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.



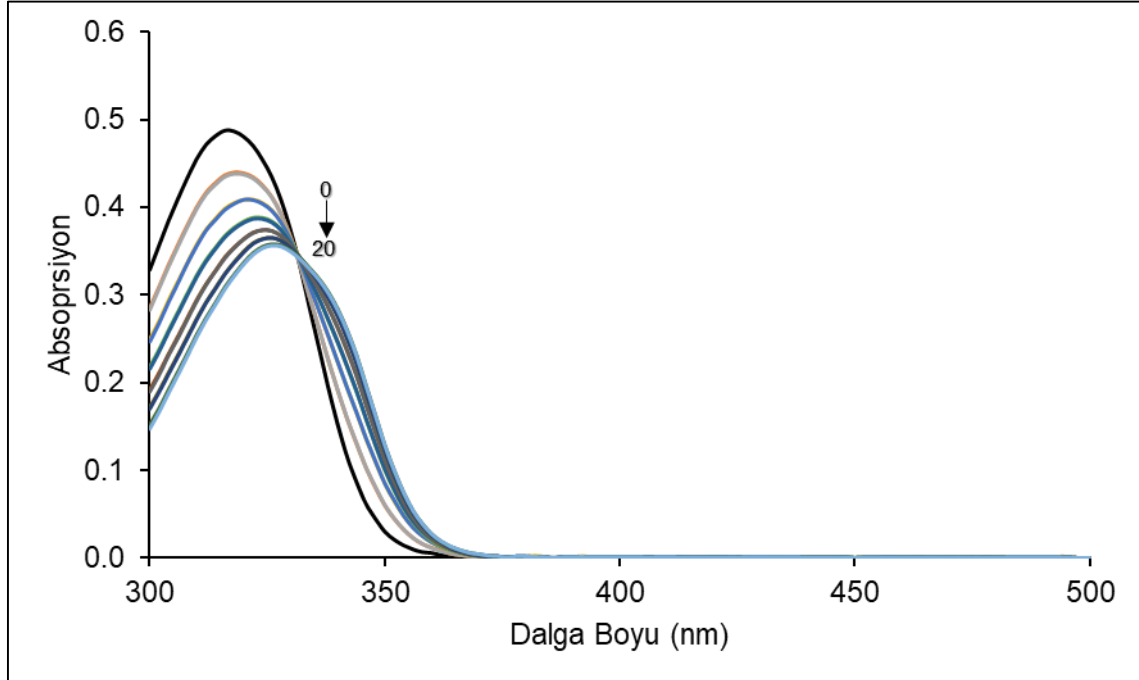
Şekil 7.43. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBAF tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.



Şekil 7.44. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBAAcO tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.

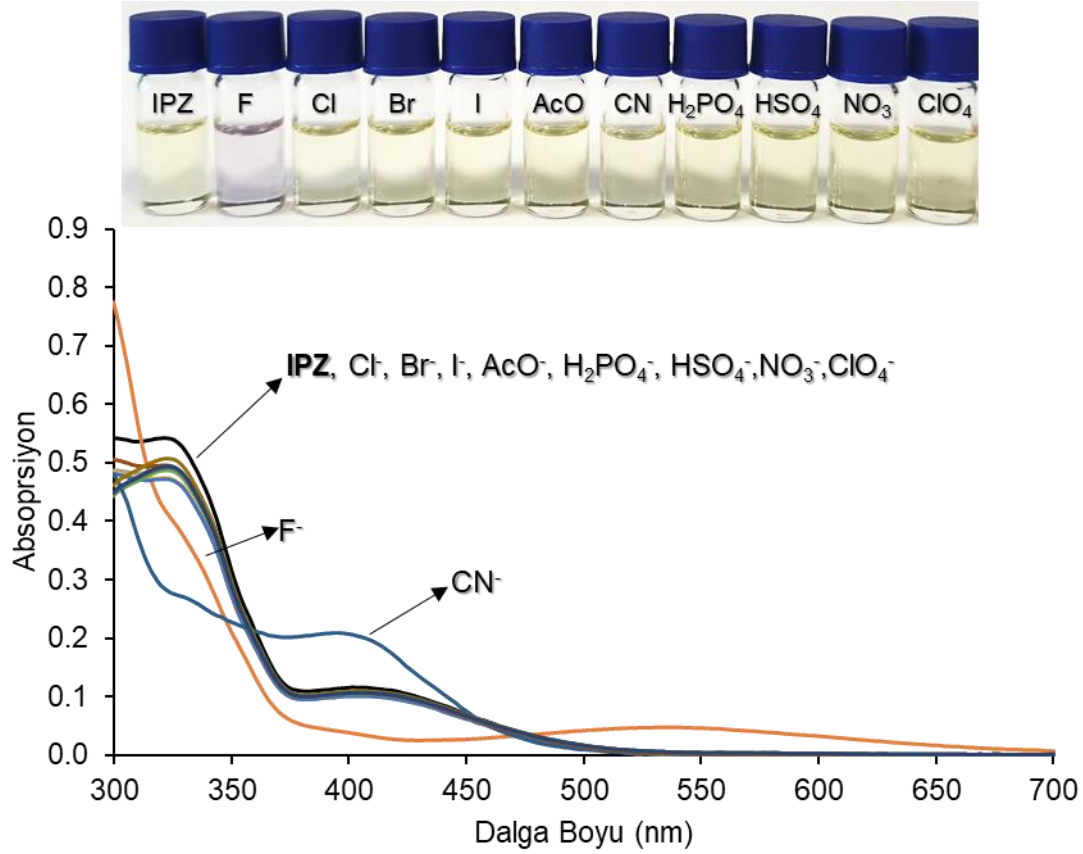


Şekil 7.45. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBACN tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.

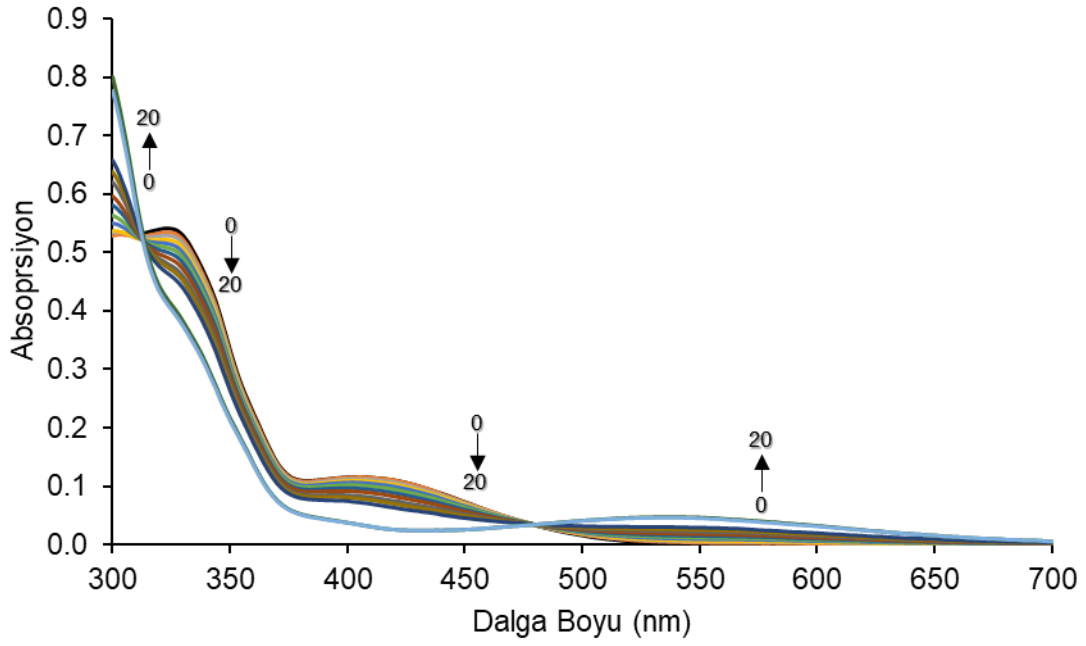


Şekil 7.46. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde TBAH_2PO_4 tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.

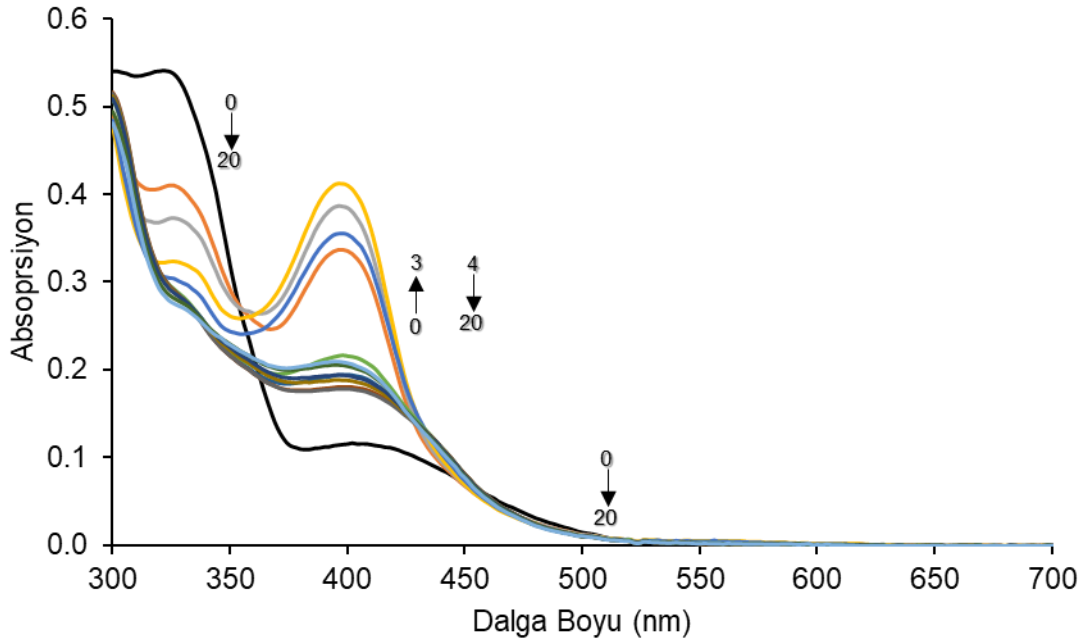
TPZ bileşiği DMSO içerisinde TBA tuzlarından TBAF, TBAAcO, TBACN ve TBAH₂PO₄ ile etkileşim göstermiştir (Bkz. Şekil 7.42.). Artan anyon miktarına karşı TPZ bileşiğinin absorpsiyon spektrumunda 318 nm dalga boyundaki ana bandındaki absorpsiyon azalarak 326 – 328 nm’ye batokromik kaymıştır (Bkz. Şekil 7.43. – 7.46.).



Şekil 7.47. IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi ile elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi sonucu ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.

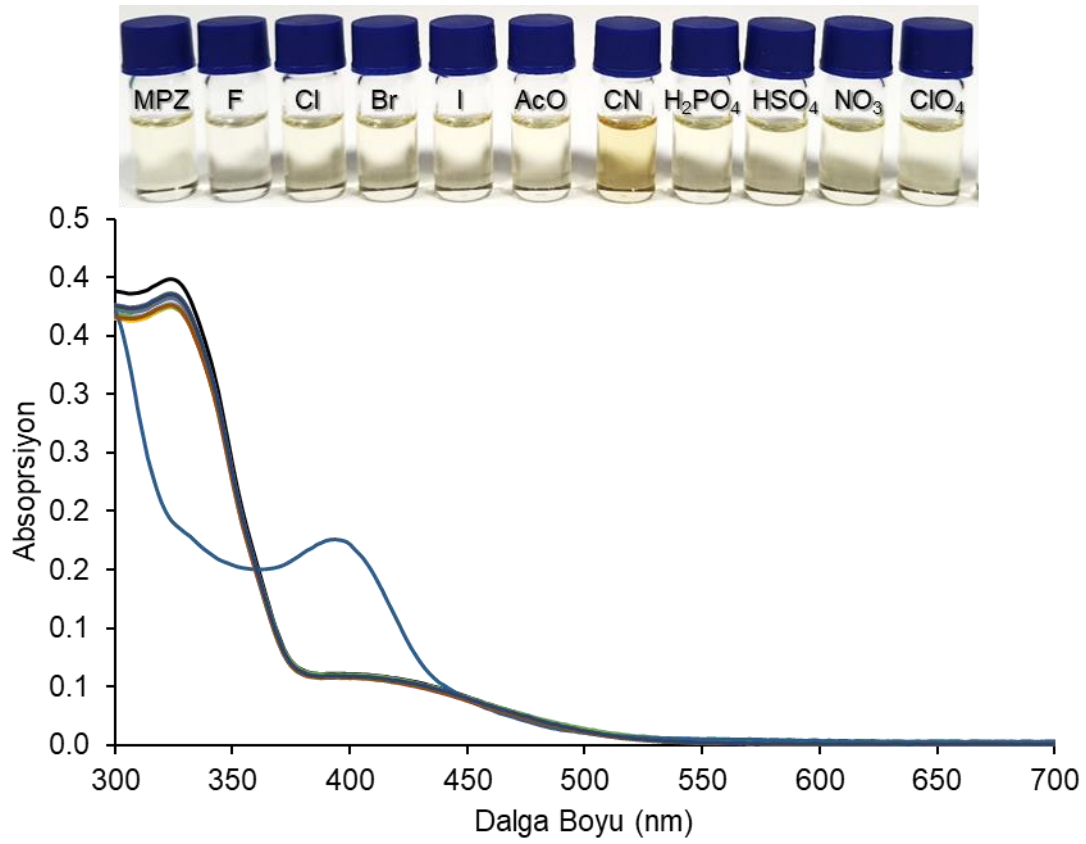


Şekil 7.48. IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde TBAF tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.

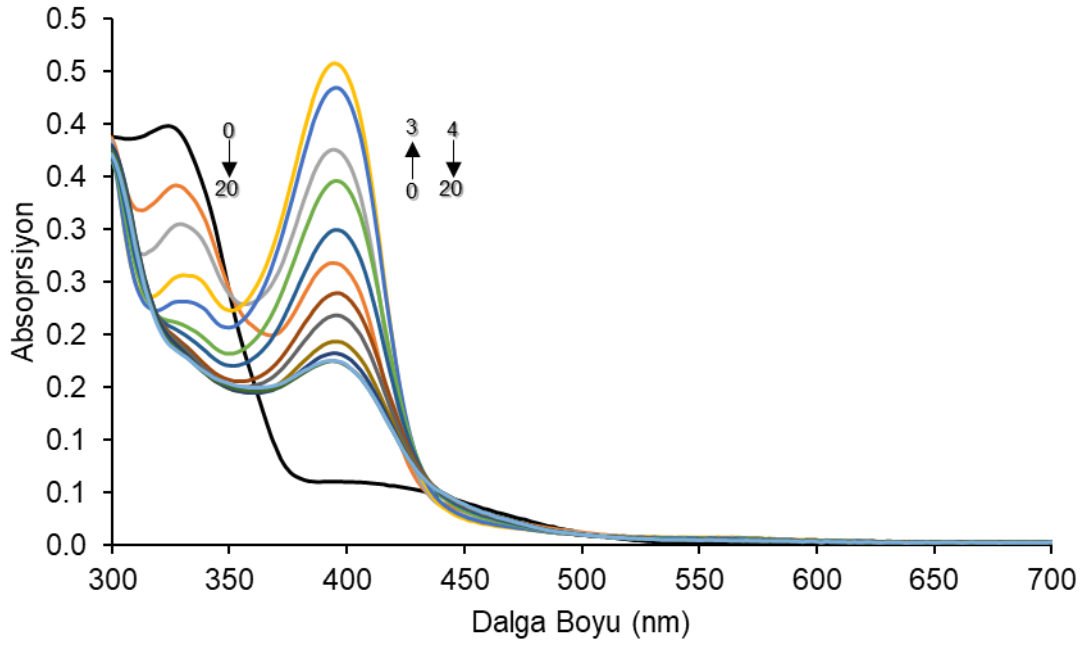


Şekil 7.49. IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde TBACN tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.

IPZ bileşiği DMSO içerisinde TBA tuzlarından TBAF ve TBACN ile etkileşim göstermiştir (Bkz. Şekil 7.47.). Artan florür anyonu derişimine karşı 322 nm dalga boyunda ki ana bandın ve 408 nm dalga boyunda ki bandın absorpsiyonu düşerken 302 nm dalga boyundaki bandın absorpsiyonu artmıştır. 542 nm dalga boyunda ise yeni bir band oluşmuştur (Bkz. Şekil 7.48.). Artan siyanür anyonu derişiminde karşı ise yine 322 nm dalga boyundaki ana bandın absorpsiyonu azalmış 400 nm dalga boyunda ki bandın absorpsiyonu ise 3 eşd. mol miktarına kadar arttarken daha sonra 20 eşd. mol miktarına kadar azalma görülmüştür (Bkz. Şekil 7.49.).



Şekil 7.50. MPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 30 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi ile elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: MPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBA tuzlarının eklenmesi sonucu ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.

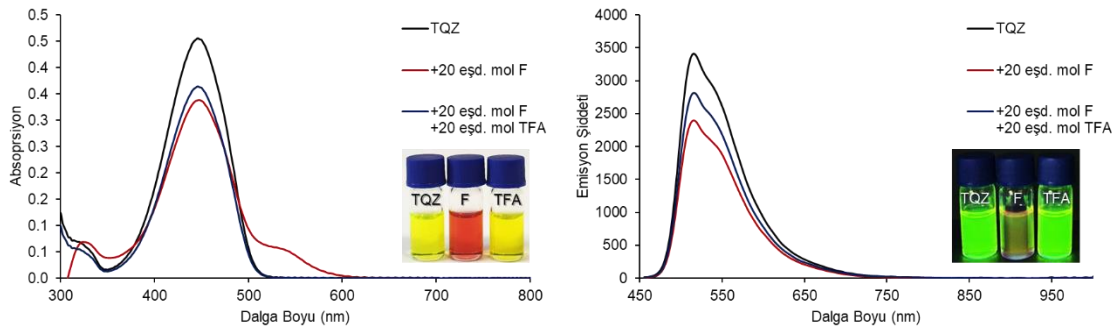


Şekil 7.51. MPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 30 \mu\text{M}$) içerisinde TBACN tuzu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonu sonucu elde edilen UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri.

MPZ bileşiği DMSO içerisinde TBA tuzlarından TBACN ile seçici olarak etkileşim göstermiştir (Bkz. Şekil 7.50.). Artan siyanür anyonu miktarına karşı MPZ bileşiğinin absorpsiyon spektrumunda 324 nm dalga boyundaki ana bandındaki absorpsiyonun azaldığı 394 nm dalga boyunda ise 3 eşd. mol miktarına kadar absorpsiyonun arttığı daha sonra 20 eşd. mol miktarına kadar azaldığı görülmüştür (Bkz. Şekil 7.51.).

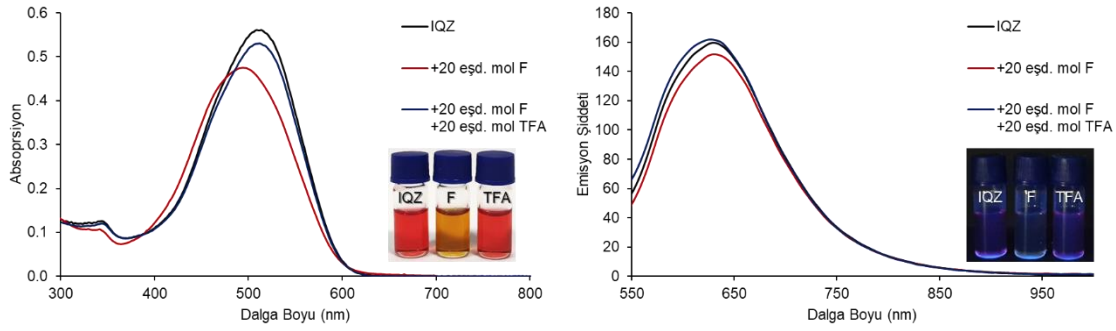
7.3. Tersinirlik Çalışmaları

Sentezlenen bileşiklerin etkileşim gösterdiği anyonlar ile etkileşimlerinin tersinir veya tersinmez olduğunu belirlemek için trifloro asetik asit'in 10,0 mM DMSO stok çözeltisi hazırlanmış ve 20 eşd. mol anyon ile bileşiklerin etkileşimi sonrasında uygun miktarda üstüne eklenmiştir. TFA eklenmesi ile bileşik-anyon etkileşiminin anlaşılması hedeflenmiştir. Bileşik-anyon etkileşimi deprotonasyon üzerinden yürüyorsa ortamda artan hidronyum iyonu sayesinde bileşiğin tekrar hidrojen kazanarak UV-GB ve floresans spektrumlarının tersinir olarak etkileşim öncesi dalga boylarına ve/veya absorpsiyon ve emisyon şiddetlerine geri dönmesi beklenmektedir. Bileşik-anyon etkileşiminin herhangi bir katılma mekanizması üzerinden yürümesi durumunda ise ortamda artan hidronyum iyonu ile UV-GB ve floresans spektrumlarında tersinmez olarak etkileşim öncesi dalga boylarına ve/veya absorpsiyon ve emisyon şiddetlerine geri dönmesi beklenmemektedir.

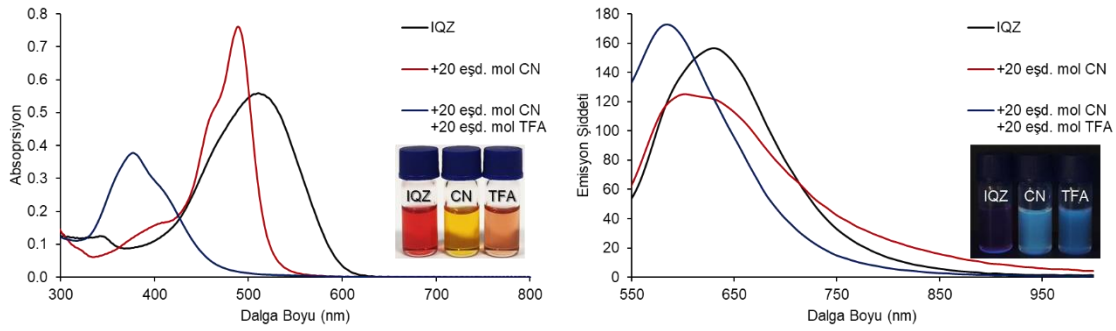


Şekil 7.52. TQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.

TQZ bileşiğinin tekrarlanabilirlik çalışmalarında TQZ-TBAF etkileşiminden sonra ortama 20 eşd. mol TFA eklenmiştir. Etkileşim sonucunda absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında absorpsiyon/emisyon artması ve/veya azalması, yeni oluşan bantlar ve/veya kaymalar yapıldı. TQZ bileşiğinin orijinal spektrumu elde edilmiştir (Bkz. Şekil 7.52.).

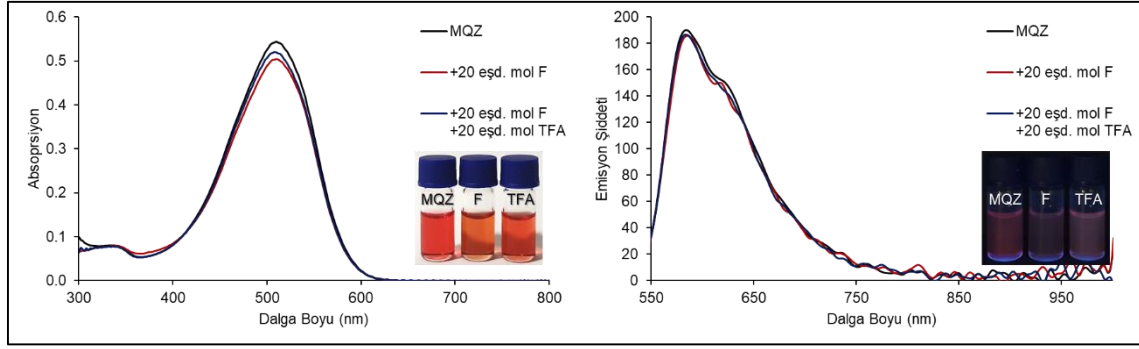


Şekil 7.53. IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.

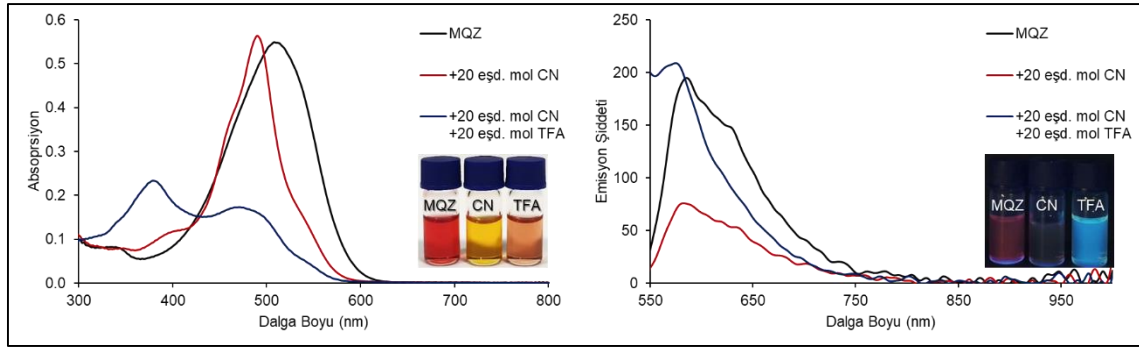


Şekil 7.54. IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: IQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.

IQZ bileşiğinin tekrarlanabilirlik çalışmalarında IQZ-TBAF etkileşiminden sonra ortama 20 eşd. mol TFA eklenmiştir. Etkileşim sonucunda absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında absorpsiyon/emisyon artması ve/veya azalması, yeni oluşan bantlar ve/veya kaymalar yapıldı. IQZ bileşiğinin orijinal spektrumu elde edilmiştir (Bkz. Şekil 7.54.). IQZ-TBACN etkileşiminden sonra ortama 20 eşd. mol TFA eklenmiş ve etkileşim sonucunda gözlenen spektrumlardan ve IQZ bileşiğinin orijinal spektrumundan farklı bir spektrum elde edilmiştir (Bkz. Şekil 7.54.).

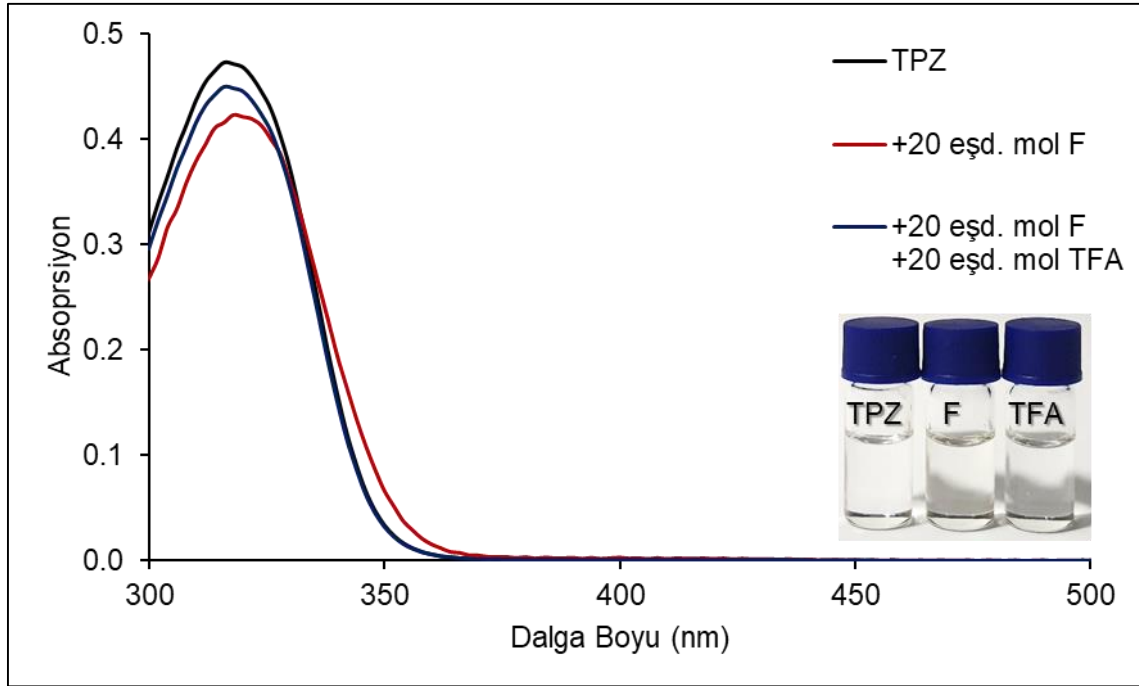


Şekil 7.55. MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.

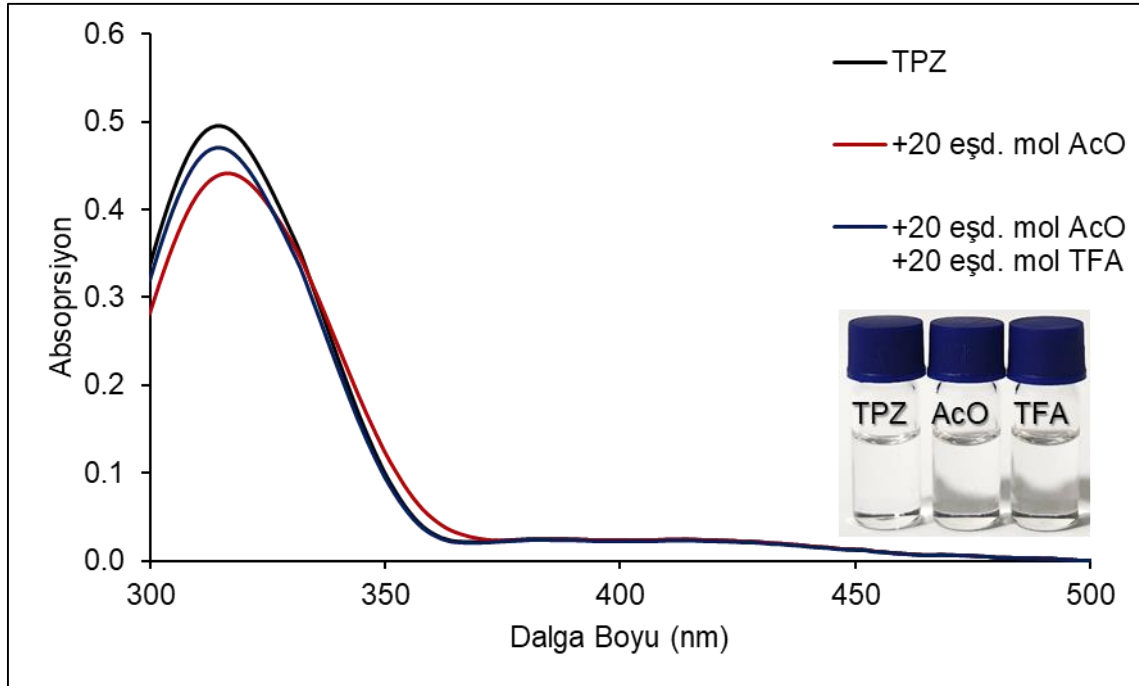


Şekil 7.56. MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: MQZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.

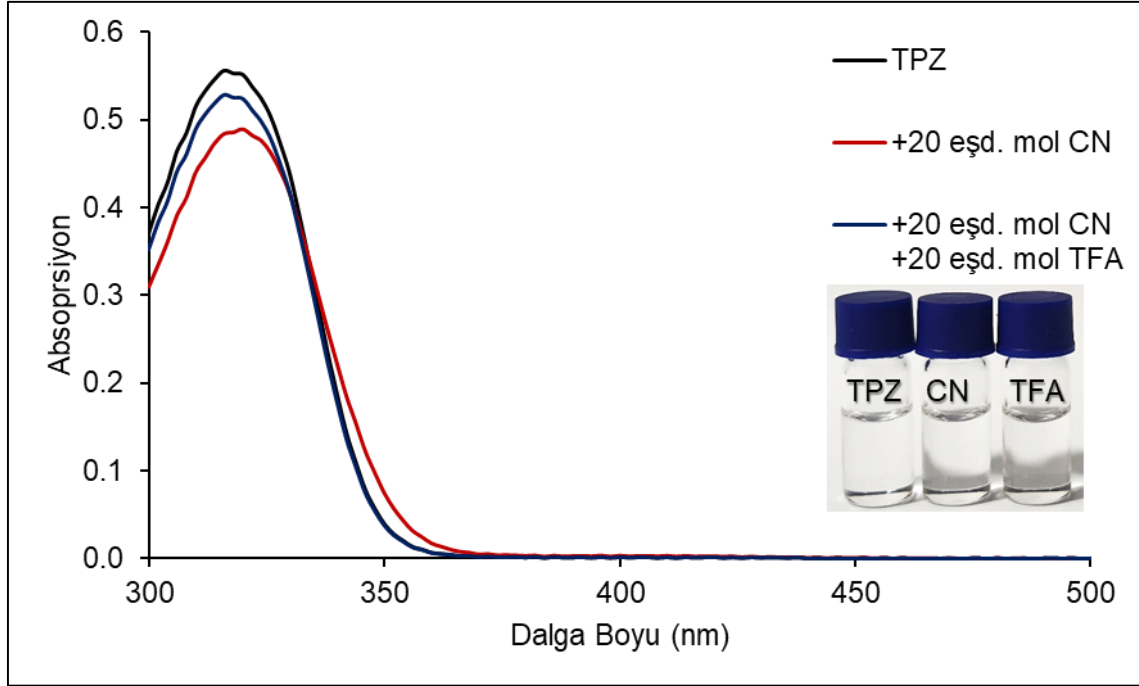
MQZ bileşiğinin tekrarlanabilirlik çalışmalarında MQZ-TBAF etkileşiminden sonra ortama 20 eşd. mol TFA eklenmiştir. Etkileşim sonucunda absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında absorpsiyon/emisyon artması ve/veya azalması, yeni oluşan bantlar ve/veya kaymalar yapıldı. MQZ bileşiğinin orijinal spektrumu elde edilmiştir (Bkz. Şekil 7.55.). MQZ-TBACN etkileşiminden sonra ortama 20 eşd. mol TFA eklenmiş ve etkileşim sonucunda gözlenen spektrumlardan ve MQZ bileşiğinin orijinal spektrumundan farklı bir spektrum elde edilmiştir (Bkz. Şekil 7.56.).



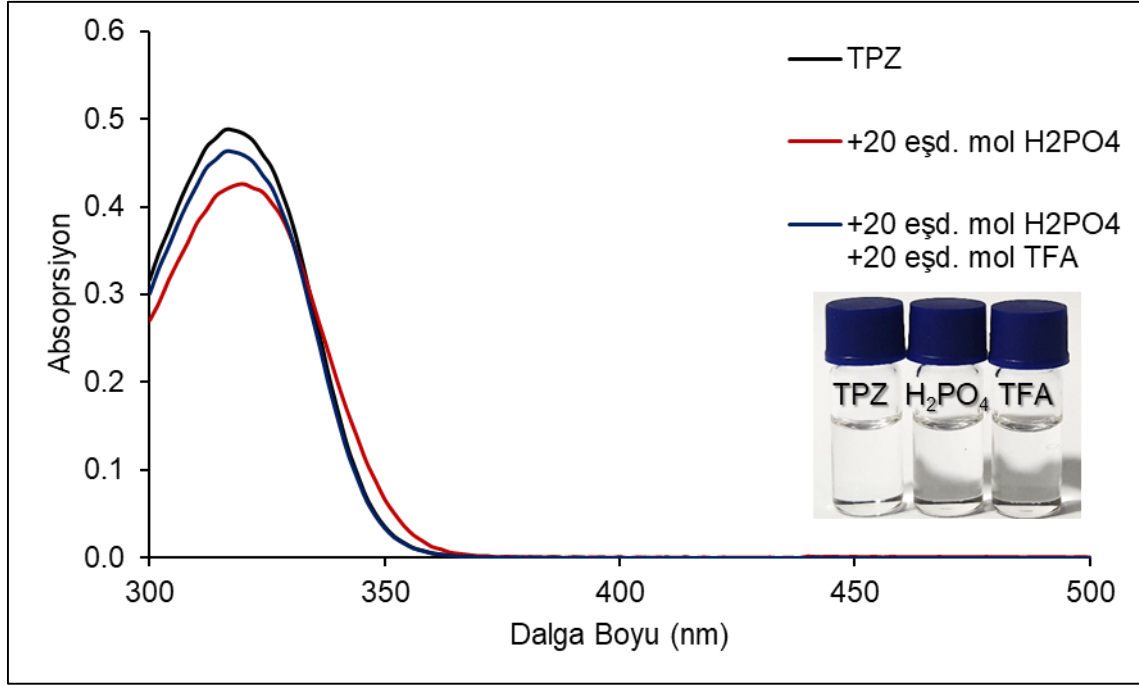
Şekil 7.57. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.



Şekil 7.58. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAAcO tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAAcO tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.

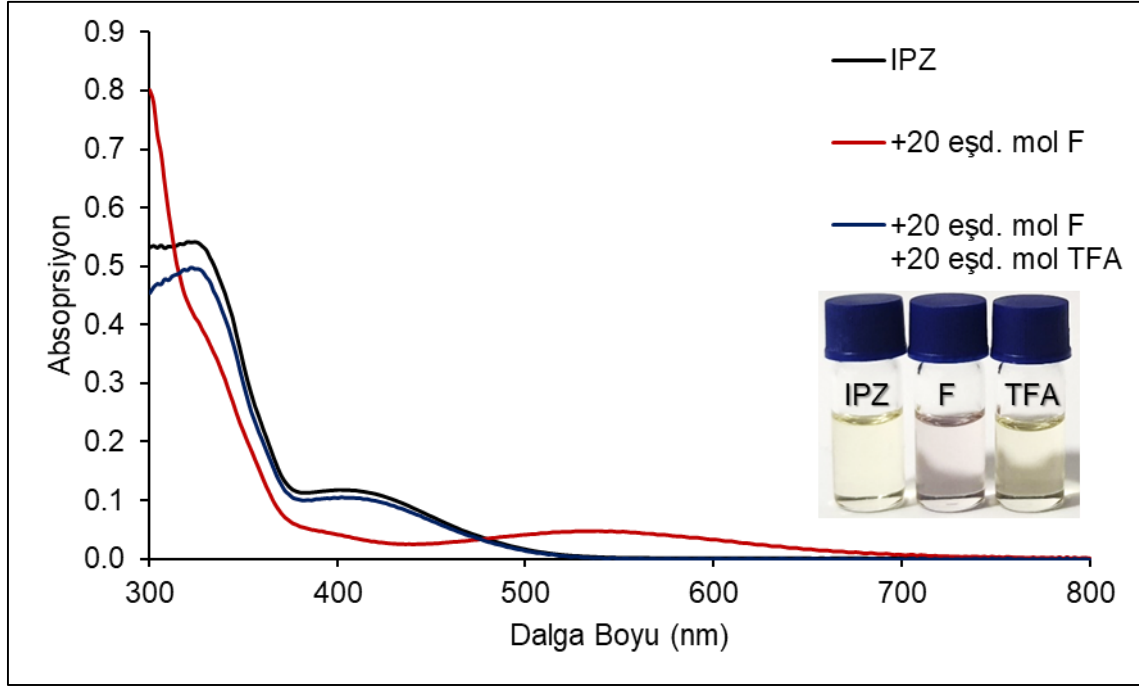


Şekil 7.59. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.

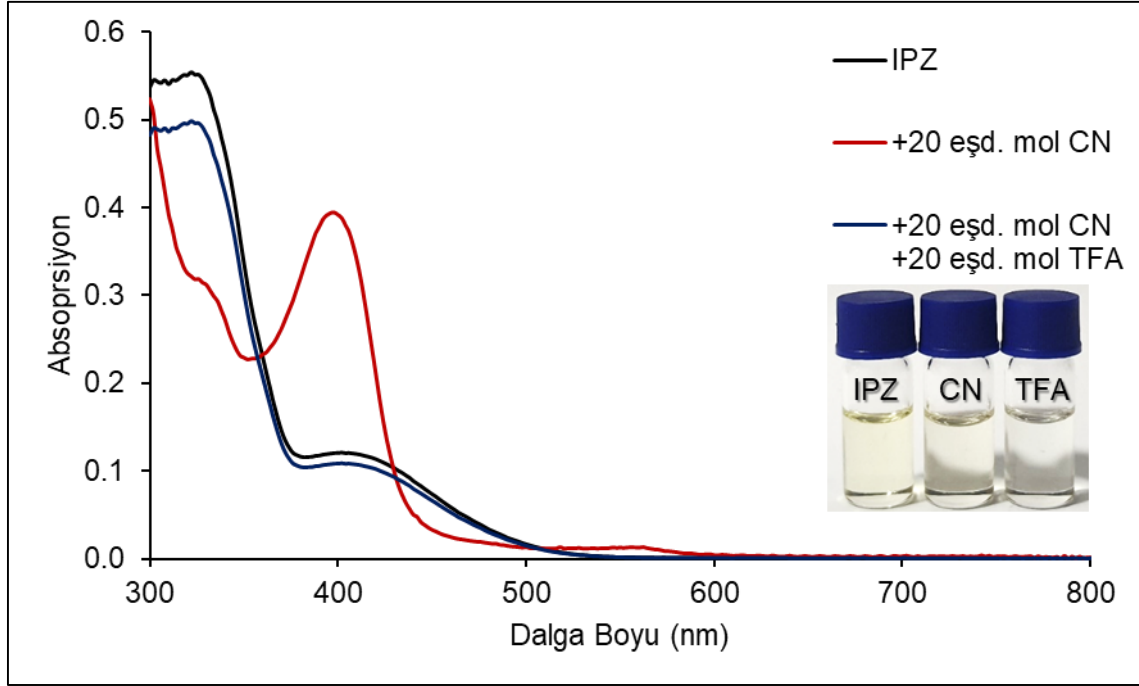


Şekil 7.60. TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 15 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAH₂PO₄ tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: TPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAH₂PO₄ tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.

TPZ bileşiğinin tekrarlanabilirlik çalışmalarında TPZ-TBAF/TBAACo/TBACN/TBAH₂PO₄ etkileşiminden sonra ortama 20 eşd. mol TFA eklenmiştir. TPZ bileşiğinin orijinal spektrumu elde edilmiştir (Bkz. Şekil 7.57. – Şekil 7.60.).

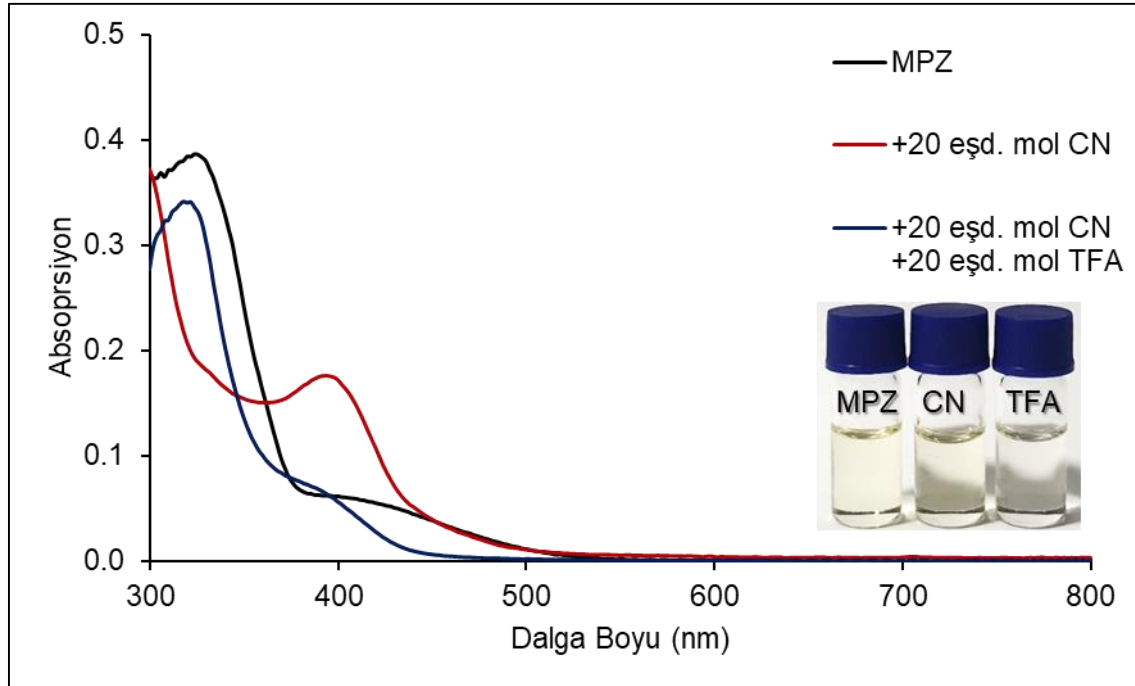


Şekil 7.61. IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBAF tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı



Şekil 7.62. IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: IPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı

IPZ bileşiğinin tekrarlanabilirlik çalışmalarında TPZ-TBAF ve TBACN etkileşiminden sonra ortama 20 eşd. mol TFA eklenmiştir. Etkileşim sonucunda absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında absorpsiyon/emisyon artması ve/veya azalması, yeni oluşan bantlar ve/veya kaymalar yapıldı. MQZ bileşiğinin orijinal spektrumu elde edilmiştir (Bkz. Şekil 7.61 ve Şekil 7. 62).

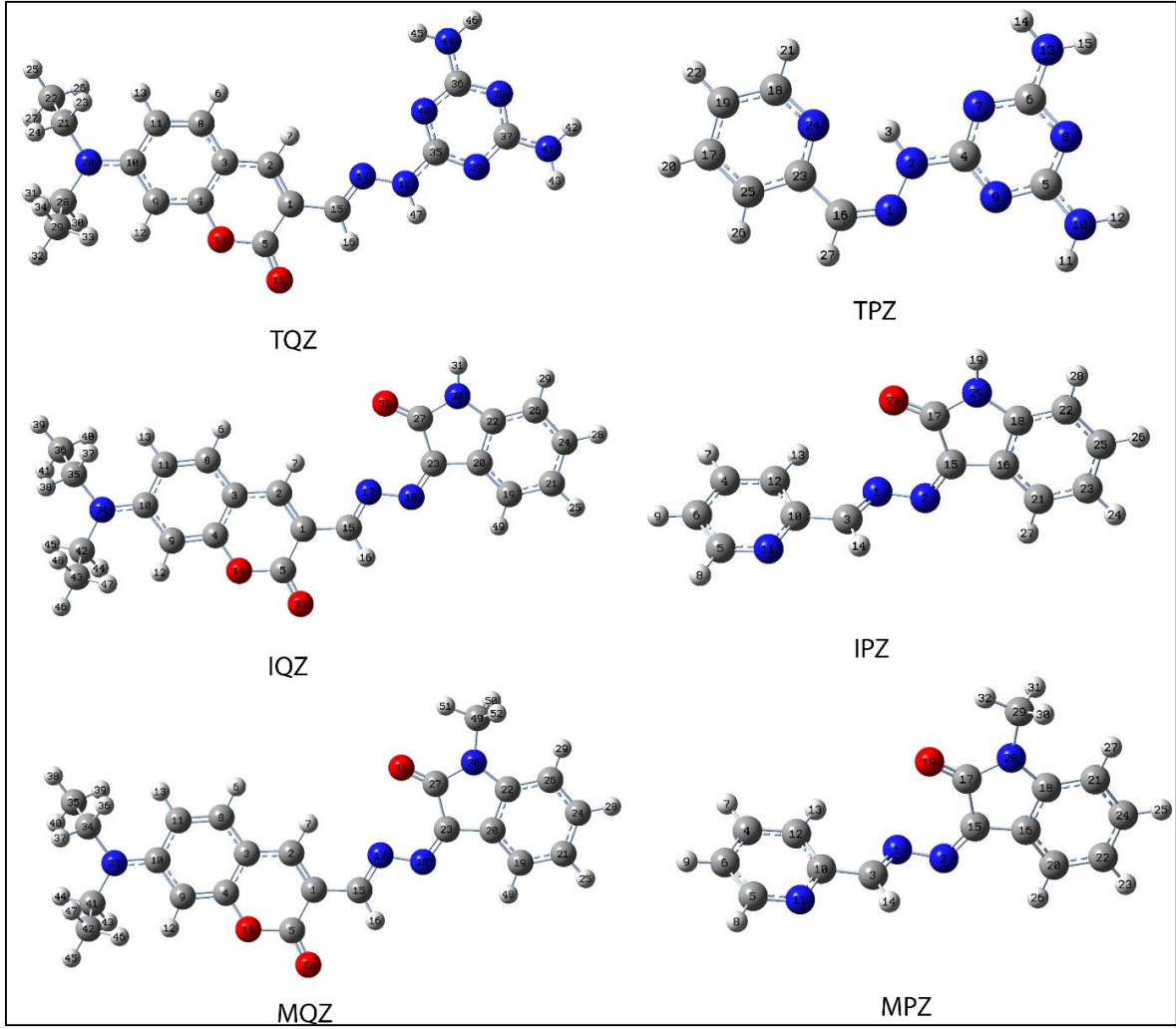


Şekil 7.63. MPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 30 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün UV-GB absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) grafikleri. Fotoğraf: MPZ bileşiğinin DMSO çözeltisi ($c = 100 \mu\text{M}$) içerisinde üzerine 20 eşd. mol TBACN tuzunun eklenmesi ve 20 eşd. mol TFA ile tersinirlik kontrolünün ortam ışığı altında (sol) ve UV ışığı altında (sağ) fotoğrafı.

MPZ bileşiğinin tekrarlanabilirlik çalışmalarında MPZ-TBACN etkileşiminden sonra ortama 20 eşd. mol TFA eklenmiş ve etkileşim sonucunda gözlenen spektrumlardan ve MPZ bileşiğinin orijinal spektrumundan farklı bir spektrum elde edilmiştir (Bkz. Şekil 7.63).

7.3. Geometri Optimizasyonu

Sentezlenen bileşiklerin ilk olarak Hartree-Fock (HF) yöntemi ve 6-31G temel seti kullanılarak dihedral açılar etrafında 10° 'lik değişimlerle $0-360^\circ$ aralığında tarama işlemi yapıldı. Tarama işlemlerinin yapıldığı dihedral açılar TQZ, IQZ ve MQZ bileşikleri için C5-C1-C15-N17, TPZ bileşiği N24-C23-C16-N1, IPZ ve TPZ bileşikleri için ise N11-C10-C3-N1'dir. Potansiyel enerji yüzeyi (PES) hesaplaması sonucunda elde edilen minimum enerjili konformerler YFT/ B3LYP metodu ve 6-31+G(d,p) temel seti ile yeniden optimize edildi ve böylece bileşiklerin taban durum geometrileri belirlemiş oldu [82]. Bileşiklerin taban durum geometrileri atom numaraları ile Şekil 7.64'de verildi.



Şekil 7.64. Bileşiklerin taban durum geometrileri (YFT/ B3LYP/ 6-31+G(d,p)).

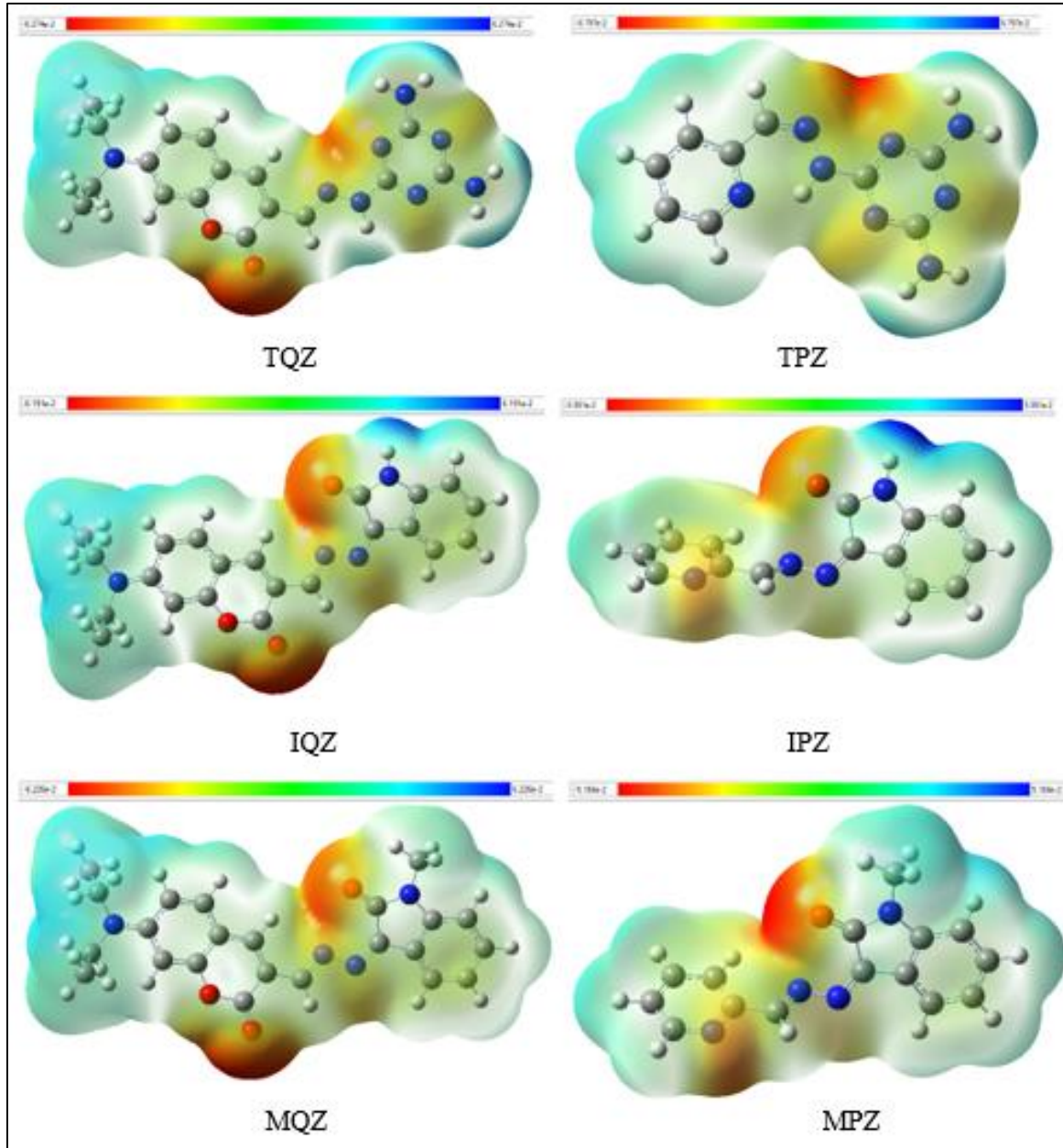
Bileşiklerin taban durum geometrilerine baktığımızda, IPZ ve MPZ dışındaki bileşiklerin düzlemsel olduğu görülmektedir. TQZ, IQZ ve MQZ’de C5-C1-C15-N17 dihedral açıları sırasıyla $-179,29^\circ$, $178,59^\circ$ ve $178,06^\circ$, N17-N18-C36-N41 ise $0,002^\circ$, $1,79^\circ$, $2,10^\circ$ olarak ölçülmüştür. TPZ bileşiğinde N24-C23-C16-N1 dihedral açısı $-179,71^\circ$, N1-N2-C4-C7 ise -0.0426° ’dir. IPZ ve MPZ bileşiklerinde indol halkası sırasıyla $-117,90^\circ$ ve $-116,94^\circ$ ’lik dihedral açılarla (C3-N1-N2-C15) düzlemsellikten sapma göstermektedir. N,N-dietil kumarin halkası içeren TQZ, IQZ ve MQZ’de NEt_2 ’nin azotu ile kumarin halkasına bağlandığı karbon arasındaki N20-C10 bağ uzunlukları sırasıyla $1,459 \text{ Å}$, $1,449 \text{ Å}$ ve $1,450 \text{ Å}$ olarak bulunmuştur. O14-C5 bağ uzunlukları ise TQZ için $1,215 \text{ Å}$, IQZ ve MQZ için $1,212 \text{ Å}$ ’dır. Hidrazon köprüsü bağ uzunluklarına baktığımızda, C1-C15 sırasıyla $1,459 \text{ Å}$, $1,449 \text{ Å}$ ve $1,450 \text{ Å}$ ’dır. İmine ait olan C15-N17 bağ uzunlukları TQZ için $1,289 \text{ Å}$, IQZ ve MQZ için aynı değerde ve $1,298 \text{ Å}$ ’dır. N17-N18, TQZ için $1,351 \text{ Å}$, IQZ ve MQZ için daha uzundur ve $1,371 \text{ Å}$ değere sahiptir. N18-C35 TQZ için $1,372 \text{ Å}$, IQZ ve MQZ’de ise ikili

bağ karakterinden dolayı 1,294 Å'dür. TQZ bileşiğinde C36-N44 ve C37-N41 1,358 Å ve 1,360 Å'dür. IQZ ve MQZ'de indol halkasındaki karbonil grubu bağ uzunlukları sırasıyla 1,218 Å ve 1,220 Å olarak bulunmuştur.

7.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası

Elektrostatik potansiyeller moleküllerin nükleofilik ve elektrofilik bölgelerini anlamamızı, dolayısıyla moleküllerin nükleofilik ve elektrofilik ataklara yönelik göreceli reaktivitelerini tahmin etmemizi sağlar. Moleküldeki elektronik yoğunluk ile ilgilenen MEP haritaları hidrojen bağı etkileşimlerinin anlaşılmasında önemli bir tanımlayıcıdır [83]. MEP haritasında en negatif potansiyel kırmızı renk ile en pozitif potansiyel ise mavi renk ile gösterilir.

Sentezlediğimiz bileşiklerinin moleküler elektrostatik potansiyel yüzey (MEP) haritaları B3LYP yöntemi ve 6-31+G(d,p) temel seti ile elde edilmiştir (Bkz. Şekil 7.65).



Şekil 7.65. Bileşiklerin MEP haritaları

TQZ'nın MEP haritasına bakıldığında, triazol halkasındaki NH_2 hidrojenleri üzerinde açık mavi renkli pozitif potansiyel bölgelerinin, karbonil grubu oksijen atomu ve imin azotu üzerinde ise kırmızı renkli negatif potansiyel bölgelerinin olduğu görülmektedir.

IQZ'nın MEP haritasına bakıldığında, indol halkasındaki NH hidrojeni üzerinde mavi renk ile görülen pozitif potansiyel bölgesi vardır. Karbonil grubu oksijen atomları üzerinde kırmızı renk görülmektedir.

MQZ'nin MEP haritasına bakıldığında açık mavi renkte bölgelerin olduğu *N,N*-dietilmino grubu hidrojenleri bileşiğin potansiyele elektrostatik haritasındaki en negatif bölgeler olduğunu göstermektedir. Karbonil grubu oksijen atomları üzerinde kırmızı renk görülmektedir.

TPZ'nin MEP haritasına bakıldığında, triazol halkasındaki NH₂ hidrojenleri üzerinde açık mavi renk ile görülen pozitif potansiyel bölgelerinin, imin azotu üzerinde ise kırmızı renk ile görülen negatif potansiyel bölgelerinin olduğu görülmektedir.

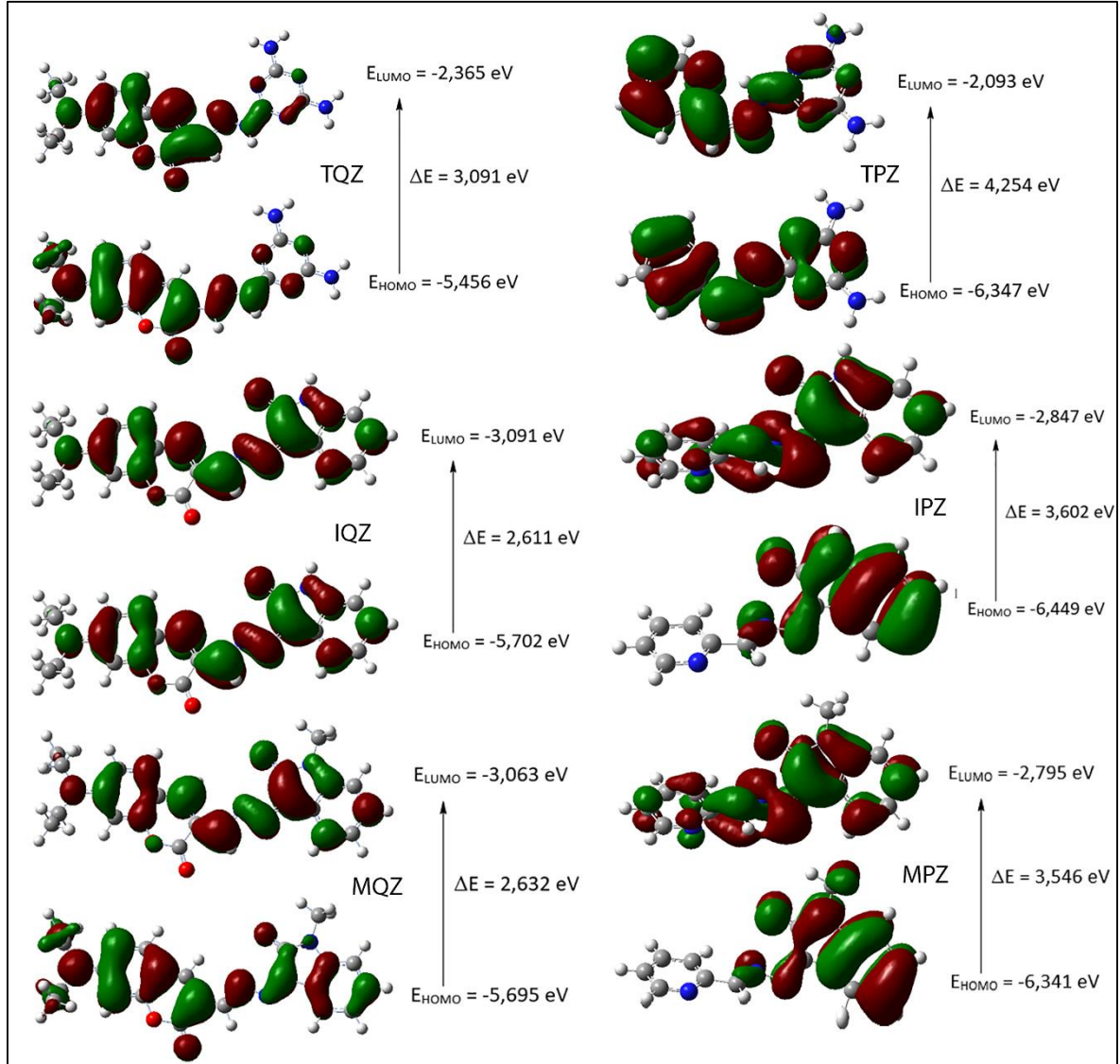
IPZ'nin MEP haritasına bakıldığında, indol halkasındaki NH hidrojeni üzerinde mavi renk ile görülen pozitif potansiyel bölgesi vardır. Karbonil grubu oksijen atomu üzerinde kırmızı renk görülmektedir.

MPZ'nin MEP haritasına bakıldığında, indol halkasındaki karbonil grubu oksijen atomu üzerinde kırmızı renk görülmektedir.

7.5. Bileşiklerin HOMO ve LUMO Orbitalleri

En düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) ile en yüksek enerjili moleküler orbitalin (HOMO) enerjileri arasındaki farktan hesaplanan enerji boşluğu ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), molekülün kimyasal reaktivitesi hakkında bilgi edinmemizi sağlar. HOMO'nun enerjisi ne kadar yüksekse elektron verme yatkınlığı o kadar kolay, LUMO'nun enerjisi ise ne kadar düşükse elektronun alınması o kadar kolay olur.

Sentelenen bileşiklerin, sınır molekül orbitalleri olarak da adlandırılan HOMO ve LUMO için elde edilen şekilleri, enerjileri ve band aralıkları Şekil 7.66'da görülmektedir. Hesaplamalar B3LYP/ 6-31+G (d,p) seviyesinde DMSO içerisinde yapılmıştır. Çözücü yöntemi olarak İntegral Denklem Biçimcilik Polarlanabilme Sürekli Modeli (IEFPCM) kullanılmıştır.



Şekil 7.66. Bileşiklerin sınır molekül orbitallerinin şekilleri, enerjileri ve enerji aralıkları

TQZ bileşiğinin LUMO ve HOMO'su, amino grubu dışında bütün molekül üzerinde lokalizedir. LUMO ve HOMO'nun enerjisi sırasıyla -2,365 eV ve -5,456 eV'dir ve enerji aralığı 3,091 eV'dir. λ_{maks} 'a karşılık gelen, HOMO'dan LUMO'ya karşılık gelen geçişlerdir. IQZ bileşiğinin LUMO ve HOMO'su, amino grubu dışında bütün molekül üzerinde lokalizedir. LUMO ve HOMO'nun enerjisi sırasıyla -3,091 eV ve -5,702 eV'dir ve enerji aralığı 2,611 eV'dir. λ_{maks} 'a karşılık gelen, HOMO'dan LUMO'ya karşılık gelen geçişlerdir. MQZ bileşiğinin LUMO'su, etil, metil, karbonil grubu ve indol halkasındaki bir karbon atomu dışında bütün molekül üzerinde lokalizedir. HOMO ise metil grubu, kumarin halkasındaki oksijen atomu ve indol halkasındaki bir karbon atomu dışında bütün molekül üzerinde lokalizedir. LUMO ve HOMO'nun enerjisi sırasıyla -3,063 eV ve -5,695 eV'dir ve

enerji aralığı 2,632 eV'dir. λ_{maks} 'a karşılık gelen, HOMO'dan LUMO'ya karşılık gelen geçişlerdir.

TPZ bileşiğinde LUMO, amino grupları dışında bütün molekül üzerinde lokalizedir. HOMO, amino grupları ve amino gruplarının bağlı olduğu karbon atomları dışında bütün molekül üzerinde lokalizedir. LUMO ve HOMO'nun enerjisi sırasıyla -2,093 eV ve -6,347 eV'dir ve enerji aralığı 4,254 eV'dir. λ_{maks} 'a karşılık gelen, HOMO'dan LUMO'ya karşılık gelen geçişlerdir. IPZ bileşiğinde LUMO bütün molekül üzerinde lokalizedir. HOMO ise piridin halkası dışında bütün molekül üzerinde lokalizedir. LUMO ve HOMO'nun enerjisi sırasıyla -2,847 eV ve -6,449 eV'dir ve enerji aralığı 3,602 eV'dir. λ_{maks} 'a karşılık gelen en büyük katkı HOMO-2'den LUMO'ya karşılık gelen geçişlerdir. MPZ bileşiğinde LUMO, metil grubu dışında bütün molekül üzerinde lokalizedir. HOMO ise piridin halkası dışında bütün molekül üzerinde lokalizedir. LUMO ve HOMO'nun enerjisi sırasıyla -2,795 eV ve -6,341 eV'dir ve enerji aralığı 3,546 eV'dir. λ_{maks} 'a karşılık gelen en büyük katkı HOMO-2'den LUMO'ya karşılık gelen geçişlerdir.

Bileşiklerde piridin yerine kumarin halkasının geçmesi enerji boşluğunu belirgin biçimde düşürmüştür. Triazin içeren bileşiklere bakıldığında piridin içeren TPZ'de 4,254 eV olan enerji boşluğu, kumarin içeren TQZ'de 3,091 eV'a düşmüştür ve aradaki fark 1,163 eV'dur. İndolinon içeren bileşiklere bakıldığında piridin içeren IPZ'ye göre kumarin içeren IQZ'nin enerji boşluğu 0,991 eV azalmıştır. Metilindolinon içeren bileşiklere bakıldığında ise piridin içeren MPZ'ye göre kumarin içeren MQZ'nin enerji boşluğu 0,914 eV azalmıştır. Enerji boşluğu, bir molekülün kimyasal reaktivitesi hakkında bilgi verir. ΔE 'si küçük olan bir molekülün kimyasal reaktivitesi yüksektir. Dolayısıyla kumarin içeren yapıların, karşılık gelen ve piridin içeren yapılara göre kimyasal reaktivitelerinin yüksek olduğu söylenebilir. Kumarin içeren bileşiklerde triazin yerine indolinon ve metilindolinon geçirilmesi enerji boşluğunu küçültmüştür. Aynı durum piridin içeren bileşiklerde de sözkonusudur.

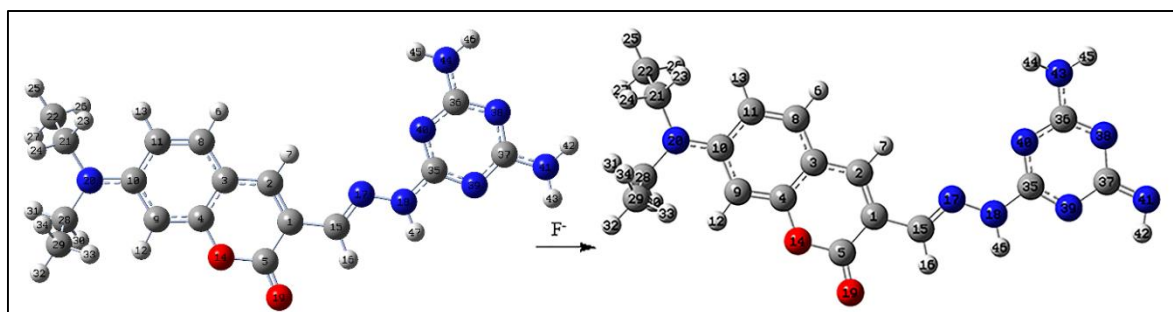
7.6. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları

Bileşiklerin farklı çözücüler içerisinde deneysel ve teorik olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{maks}) Çizelge 7.7'de görülmektedir. Ayrıca osilatör kuvvetleri (f), ilgili geçişler ve katkı değerleri (w) de verilmiştir. Bu değerler, THF, CHCl_3 , DMSO, ACN ve MeOH çözücülerinde bileşiklerin çözünme durumlarına göre verilmiştir. Bileşiklerin λ_{maks} değerlerinin çözücü polaritesi ile korelasyon göstermediği görülmektedir.

Hesaplamalar, zamana bağımlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT), B3LYP yöntemi ve 6-31G+(dp) temel seti kullanılarak yapılmıştır. TQZ, IQZ, MQZ ve TPZ bileşiklerinin λ_{maks} değerlerine en yüksek katkı değerlerinin % 79,0-98,9 oranında HOMO'dan LUMO'ya geçişlerin karşılık geldiği görülmüştür. IPZ ve MPZ'de ise HOMO-2'den LUMO'ya geçişler en yüksek katkı değerlerine sahiptir ve % 85,8-88,7 aralığındadır.

Çizelge 7.7. Bileşiklerin deneysel ve teorik yöntemlerle elde edilen maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{maks}), osilatör kuvvetleri (f), ilgili geçişler ve katkı değerleri (w).

Bileşik	Çözücü	$\lambda_{\text{maks}}^{\text{den}}$	$\lambda_{\text{maks}}^{\text{teo}}$	f	Geçiş, w (%)
TQZ	DMSO	446	446	1,1471	H→L (98,9)
IQZ	THF	486	534	1,0940	H→L (87,4), H-2→L (11,0)
	CHCl ₃	496	534	0,982	H→L (79,0), H-2→L (19,6)
	DMSO	510	540	1,1974	H→L (94,2)
MQZ	THF	490	533	1,0475	H→L (86,9), H-2→L (10,2)
	CHCl ₃	448	532	0,9625	H→L (80,5), H-2→L (17,1)
	DMSO	510	538	1,139	H→L (92,4), H-1→L (2,9), H-2→L (4,0)
	ACN	496	535	1,1036	H→L (91,4), H-1→L (3,0), H-2→L (4,9)
	MeOH	498	534	1,0945	H→L (91,1), H-1→L (3,0), H-2→L (5,2)
TPZ	DMSO	318	326	0,8423	H→L (97,7)
	MeOH	310	325	0,8211	H→L (97,6)
IPZ	THF	320	346	0,4532	H-2→L (88,2), H→L+1 (4,6)
	CHCl ₃	330	345	0,4589	H-2→L (88,3), H→L+1 (4,5)
	DMSO	322	347	0,462	H-2→L (88,7), H→L+1 (4,5)
	ACN	320	347	0,4426	H-2→L (88,1), H→L+1 (4,7)
	MeOH	332	346	0,4382	H-2→L (88,0), H→L+1 (4,8)
MPZ	THF	320	344	0,4593	H-2→L (86,4), H→L+1 (6,3)
	CHCl ₃	330	344	0,4687	H-2→L (86,6), H→L+1 (6,1)
	DMSO	324	346	0,4658	H-2→L (86,8), H→L+1 (6,3)
	ACN	320	345	0,4433	H-2→L (86,0), H→L+1 (6,7)
	MeOH	330	345	0,4383	H-2→L (85,8), H→L+1 (6,8)

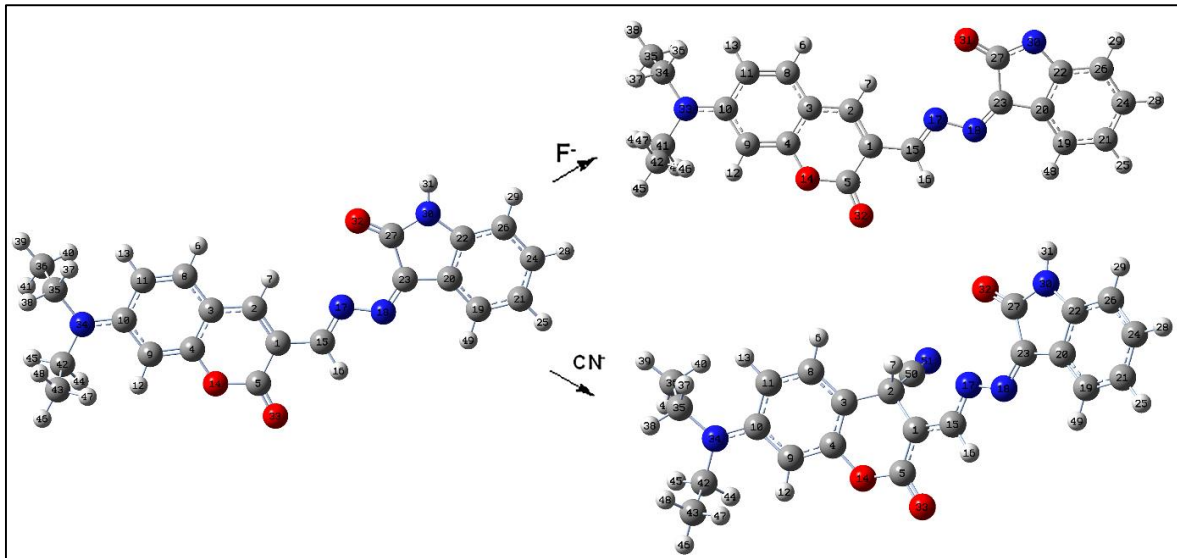


Şekil 7.67. TQZ bileşiği ve deprotonlanmış yapısının DMSO içerisinde B3LYP/6-31G+(d,p) taban durum geometrileri.

Bileşiklerin anyon etkileşimi ile elde edilen deprotonasyon ve katılma ürünlerinin taban durum geometrileri DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31+G(d,p) temel seti ile DMSO içinde elde edilmiştir. Daha sonra bu yapıların TD-DFT/ B3LYP/ 6-31+G(d,p) mertebesinde UV-GB absorpsiyon spektrumları elde edilmiş ve deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır.

TQZ bileşiğinin F⁻ anyonu ile etkileşimi modellenmiştir;

TQZ bileşiğinin λ_{maks} değeri 446 nm'dir ve F⁻ anyonu ilavesi ile λ_{maks} 448 nm olmuştur. F⁻ ilavesinde 1 den 20 eşdeğer mol F⁻ anyonu ilavesine gidildikçe 448 nm'deki maksimum absorpsiyon dalga boyuna ait olan pik şiddeti azalmakta ve 532 nm'de pik oluşmakta ve pikin şiddeti artmaktadır (Bkz. Şekil 7.35.). Bunun üzerine TFA eklendiğinde pik, TQZ ile aynı yerde, 448 nm'de λ_{maks} vermiştir. Bu durum, deprotone olan yapının tekrar protonlanarak TQZ yapısını verdiğini göstermektedir. TQZ sarı renkli çözelti oluşturmuş, F⁻ ilavesinde çözelti rengi kırmızı olmuş ve TFA ilavesi ile tekrar sarı renkli çözelti elde edilmiştir (Bkz. Şekil 7.52.). Triazin halkasındaki -NH₂ protonunun deprotonasyonu ile elde edilen yapının hesaplanan λ_{maks} değeri ise 462 nm ve osilatör kuvveti 0,7975'dir. λ_{maks} 'a karşılık gelen geçişler, % 95,1 katkı oranı ile HOMO→LUMO ve % 3,5 katkı oranı ile HOMO-1→LUMO geçişleridir.

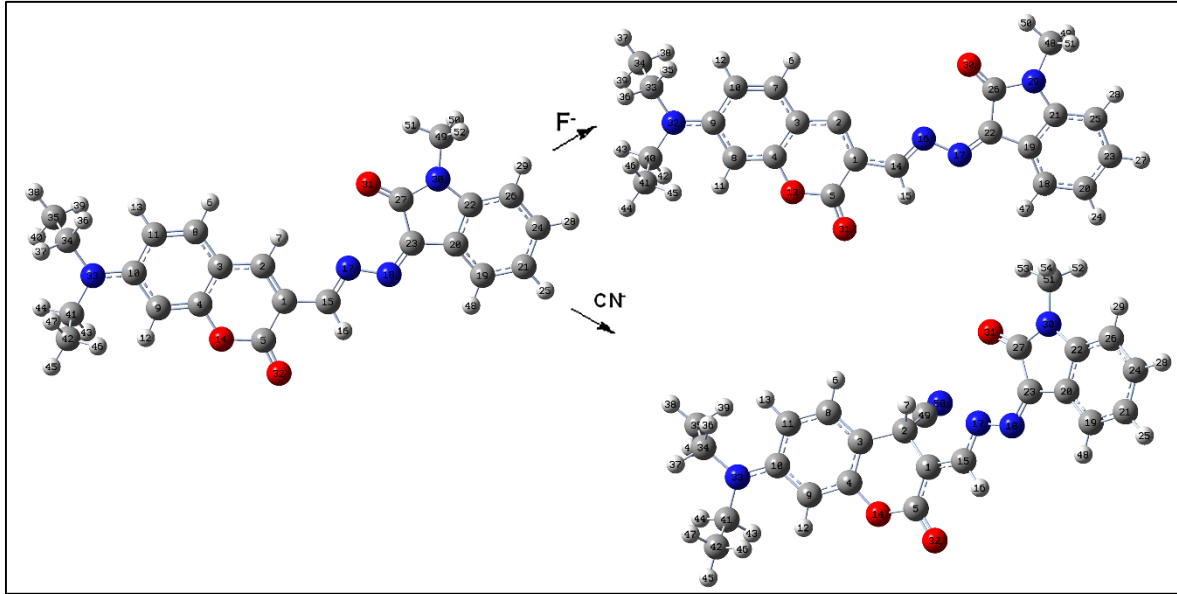


Şekil 7.68. IQZ bileşiği, deprotonlanmış yapısı ve IQZ+CN⁻ kompleksinin DMSO içerisinde B3LYP/6-31G+(d,p) taban durum geometrileri.

IQZ bileşiğinin F⁻ ve CN⁻ anyonları ile etkileşimi modellenmiştir;

IQZ çözeltisinde ve F^- ile CN^- anyonları dışındaki anyonların ilavesi ile elde edilen çözeltilerin rengi kırmızıdır. F^- eklendiğinde turuncu renkli çözelti, CN^- eklendiğinde sarı renkli çözelti elde edildi. IQZ bileşiğinin λ_{maks} değeri 510 nm'dir. F^- ilavesinde 1 den 20 eşdeğer mol F^- anyonu ilavesine gidildikçe 510 nm'deki maksimum absorpsiyon dalga boyuna ait olan pik 494 nm'ye kaymaktadır. Bunun üzerine TFA eklendiğinde λ_{maks} , IQZ ile aynı yerde, 510 nm'de çıkmıştır. Bu durum, deprotone olan yapının tekrar protonlanarak IQZ yapısını verdiğini göstermektedir (Bkz. Şekil 7.53.). IQZ kırmızı renkli çözelti oluşturmuş, F^- ilavesinde çözelti rengi turuncu olmuş ve TFA ilavesi ile tekrar kırmızı renkli çözelti elde edilmiştir. İndol halkasındaki $-NH$ protonunun deprotonasyonu ile elde edilen yapının hesaplanan λ_{maks} değeri ise 471 nm ve osilatör kuvveti 1,3234'dür. λ_{maks} 'a karşılık gelen geçişler, % 69,2 katkı oranı ile HOMO-1→LUMO ve % 28,5 katkı oranı ile HOMO-2→LUMO geçişleridir.

IQZ ve MQZ bileşiklerinde CN^- anyonu katılması modellenirken, kumarin halkasındaki C4 atomuna katılmıştır. IQZ'nin 510 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyu IQZ+ CN^- kompleksinde deneysel olarak 448 nm'de, teorik olarak 444 nm'de bulunmuştur (Bkz. Şekil 7.38.). 1 ila 20 eşdeğer mol F^- anyonu ilavesinde dalga boyu değişimi daha ilk eşdeğer molde gerçekleşmiştir. Ayrıca 342 nm'deki absorpsiyon artarken 338 nm'deki absorpsiyonda azalma görülmüştür. Osilatör kuvveti 0,7591 olan λ_{maks} değerine katkısı olan geçişler % 46,0 ile HOMO→LUMO, % 43,5 ile HOMO-1→LUMO ve % 9,1 ile HOMO-2→LUMO geçişleridir. IQZ+ CN^- kompleksine TFA eklendiğinde λ_{maks} IQZ'ye göre hipsokromik kayma göstermiştir.

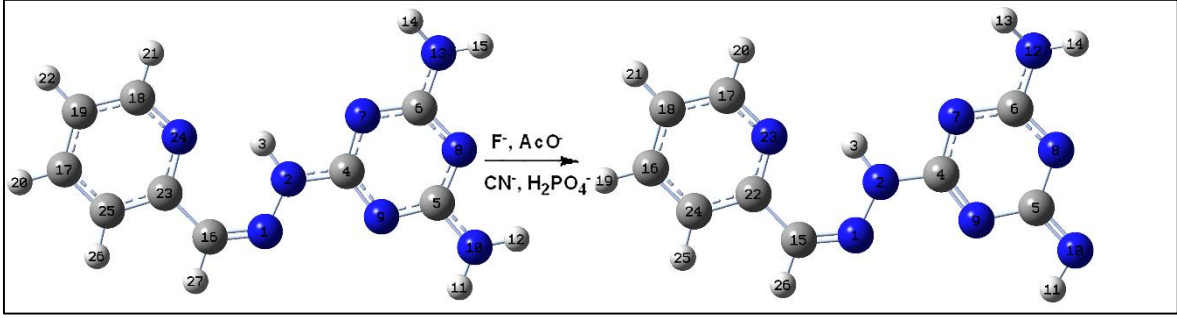


Şekil 7.65. MQZ bileşiği, deprotonlanmış yapısı ve IQZ+CN⁻ kompleksinin DMSO içerisinde B3LYP/6-31G+(d,p) taban durum geometrileri.

MQZ bileşiğinin F⁻ ve CN⁻ anyonları ile etkileşimi modellenmiştir;

MQZ bileşiğine F⁻ anyonu ilavesinde, 1 den 20 eşdeğer mol F⁻ anyonu ilavesine gidildikçe 510 nm'deki maksimum absorpsiyon dalga boyuna ait olan pik 512 nm'ye kaymakta ve belirgin bir değişiklik olmadığı görülmektedir (Bkz. Şekil 7.40.). Bunun üzerine TFA eklendiğinde λ_{maks} , MQZ ile aynı yerde, 510 nm'de çıkmıştır (Bkz. Şekil 7.55.). Bu durum, deprotone olan yapının tekrar protonlanarak IQZ yapısını verdiğini göstermektedir. Hesaplama sonucunda ise λ_{maks} 479 nm'de çıkmıştır. λ_{maks} 'a katkısı olan geçişler, HOMO-1→LUMO (% 92,2), HOMO→LUMO (% 2,8) ve HOMO-3→LUMO (% 2,1) geçişleridir

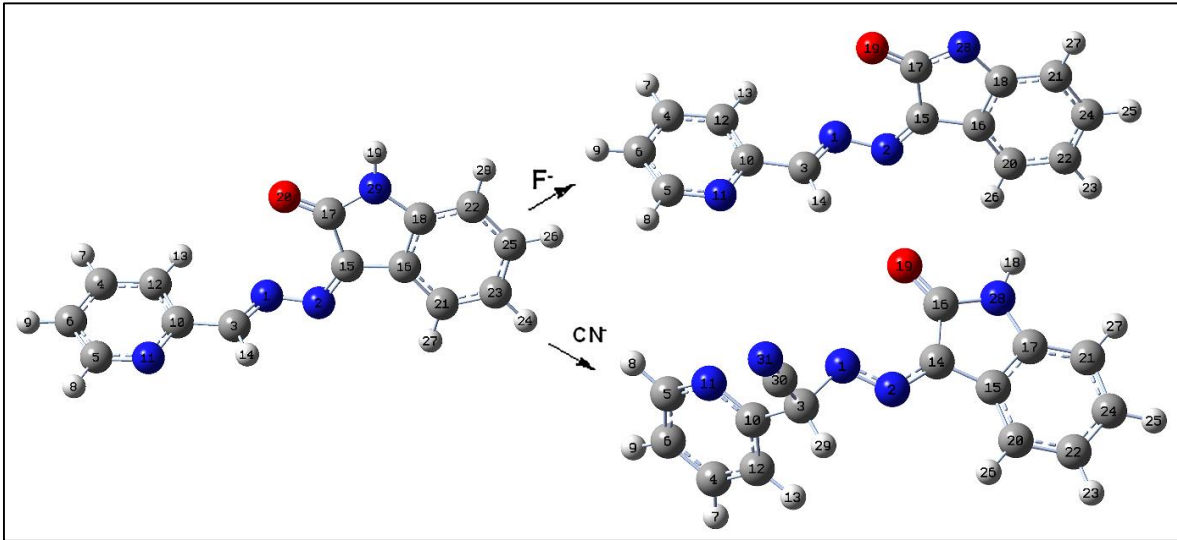
λ_{maks} , MQZ bileşiğinde 510 nm'de, MQZ+CN⁻ kompleksinde deneysel olarak 490 nm'de, teorik olarak 444 nm'de (0,5736) görülmüştür (Bkz. Şekil 7.41.). Ayrıca 402 nm ve 340 nm dalga boyundaki bantların absorpsiyonunda artış görülmüştür. λ_{maks} 'a katkısı olan geçişler, HOMO-1→LUMO (% 58,2), HOMO→LUMO (% 34,8) ve HOMO-2→LUMO (% 4,1) geçişleridir. MQZ+CN⁻ kompleksi üzerine TFA eklendiğinde pik, MQZ'nin pikine geri dönmemektedir. Bu durum da CN⁻ anyonunun katıldığını düşündürmektedir.



Şekil 7.66. TPZ bileşiği ve deprotonlanmış yapının DMSO içerisinde B3LYP/6-31G+(d,p) taban durum geometrileri.

TPZ bileşiğinin F^- anyonu ile etkileşimi modellenmiştir;

318 nm’de λ_{maks} değerine sahip olan TPZ bileşiğine F^- , AcO^- , CN^- , $H_2PO_4^-$ anyonu ilavesinde λ_{maks} değerleri 328-326 nm’ye batokromik kaymış ve absorpsiyon şiddeti azalmıştır (Bkz. Şekil 7.42-46). Teorik olarak 338 nm’de bulunan λ_{maks} ’a katkısı olan geçişler, HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (% 58,2), HOMO $\rightarrow$ LUMO (% 34,8) ve HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (% 4,1) geçişleridir. Bütün anyonlarla etkileşimde triazin halkasındaki $-NH_2$ hidrojeni deprotonasyona uğramıştır (Bkz. Şekil 7.66.).

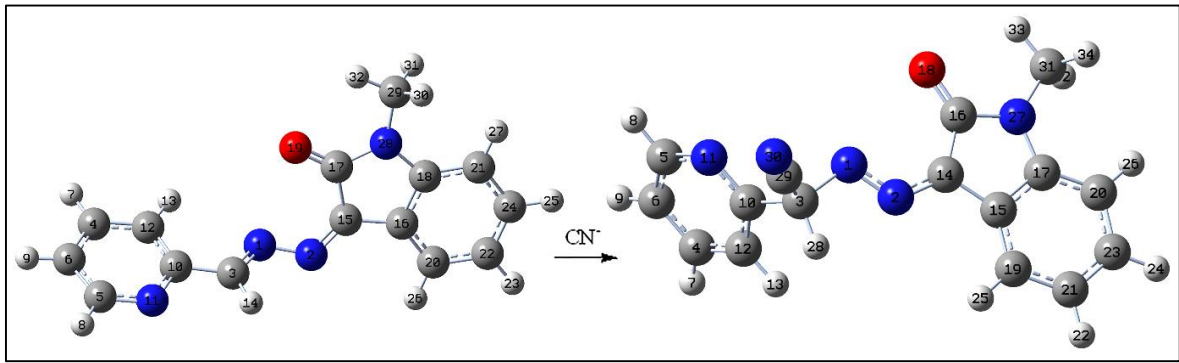


Şekil 7.67. IPZ bileşiği, deprotonlanmış yapısı ve IPZ+ CN^- kompleksinin DMSO içerisinde B3LYP/6-31G+(d,p) taban durum geometrileri.

IPZ bileşiğinin λ_{maks} değeri 322 nm, F^- anyonu ilavesi ile λ_{maks} 324 nm olmuştur. F^- ilavesinde 1 den 20 eşdeğer mol F^- anyonu ilavesine gidildikçe 324 nm’deki maksimum absorpsiyon dalga boyuna ait olan pik şiddeti ve 396 nm’deki pik şiddetinde azalma görülmüştür (Bkz. Şekil 7.48.). 536 nm’deki pik şiddeti ise artmıştır. Bunun üzerine TFA

eklendiğinde pik karakteri IPZ ile aynı olmuştur (Bkz. Şekil 7.61.). Bu durum, deprotona olan yapının tekrar protonlanarak IPZ yapısını verdiğini göstermektedir. IQZ çok açık sarı renkli çözelti oluşturmuş, F^- ilavesinde çözelti rengi çok hafif lila olmuş ve TFA ilavesi ile tekrar çok açık sarı renkli çözelti elde edilmiştir. İndol halkasındaki $-NH$ protonunun deprotonasyonu ile elde edilen yapının hesaplanan λ_{maks} değeri ise 449 nm ve osilatör kuvveti 0,0260'dır. λ_{maks} 'a karşılık gelen geçişler, %90,4 katkı oranı ile HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO ve %7,2 katkı oranı ile HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 geçişleridir. Teorik olarak hesaplanan ikinci pik 541 nm'de görülmüştür ve deneysel olarak belirlenen 536 nm'deki pik ile uyumludur.

IPZ ve MPZ bileşiklerinde ise CN^- anyonu, imin H'ine katılmıştır. IPZ bileşiğine eklenen CN^- anyonunun eşdeğer mol sayısı arttıkça 326 nm'deki λ_{maks} 'un şiddetinde azalma, 396 nm'deki diğer pikte artma olduğu görülmüştür (Bkz. Şekil 7.49.). Teorik olarak elde edilen $\lambda_{maks} = 398$ nm değeri 396 nm'de artış gösteren bu pikle uyumludur.



Şekil 7.68. MPZ bileşiği, deprotonlanmış yapısı ve MPZ+ CN^- kompleksinin DMSO içerisinde B3LYP/6-31G+(d,p) taban durum geometrileri.

MPZ bileşiğine eklenen CN^- anyonunun eşdeğer mol sayısı arttıkça 328 nm'deki pikin şiddetinde azalma, 394 nm'deki λ_{maks} 'da artma olduğu görülmüştür (Bkz. Şekil 7.51.). Teorik olarak elde edilen $\lambda_{maks} = 401$ nm değeri 394 nm'de artış gösteren bu pikle uyumludur. λ_{maks} 'a karşılık gelen geçişler, % 92,0 katkı oranı ile HOMO $\rightarrow$ LUMO, % 4,7 katkı oranı ile HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 ve % 2,4 katkı oranı ile HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 geçişleridir.

Çizelge 7.8. Bileşiklerin etkileştikleri anyonlar, anyonlarla etkileşim türleri, bu türlerin maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{maks}), osilatör kuvvetleri (f), ilgili geçişler ve katkı değerleri (w)

Bileşik	Etkileştiği anyon	Etkileşim türü	$\lambda_{\text{maks}}^{\text{den}}$	$\lambda_{\text{maks}}^{\text{teo}}$	f^*	Geçiş, w (%)
TQZ	F ⁻	deprotonasyon	448*, 532	462	0,7975	H→L (95,1), H-1→L (3,5)
IQZ	F ⁻	deprotonasyon	494, 342	471	1,3234	H-1→L (69,2), H-2→L (28,5)
	CN ⁻	katılma	448	444	0,7591	H→L (46,0), H-1→L (43,5), H-2→L (9,1)
MQZ	F ⁻	deprotonasyon	512	530	1,3002	H→L (98,0)
	CN ⁻	katılma	490	444	0,5736	H-1→L (58,2), H→L (34,8), H-2→L (4,1)
TPZ	F ⁻ , AcO ⁻ , CN ⁻	deprotonasyon	328	338	0,7612	H-1→L (97,5)
	H ₂ PO ₄ ⁻		326			
IPZ	F ⁻	deprotonasyon	536, 396, 324*	449*, 541	0,0260	H-1→L (90,4), H-1→L+1 (7,2)
	CN ⁻	katılma	326*, 396	398*, 363	0,2223	H-1→L (90,2), H→L (6,5), H→L+1(2,3)
MPZ	CN ⁻	katılma	394*, 328	401	0,2158	H→L (92,0), H→L+1 (4,7), H→L+1(2,4)

*: f değerleri λ_{maks} 'lar için verilmiştir.

8. SONUÇLAR

Tez kapsamında hidrazon temelli kemosensörler geleneksel yöntemler ile sentezlenmiş ve elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Bileşiklerin sentezi genel olarak % 40 verim ile gerçekleştirilmiştir. TQZ ve IPZ bileşiklerinin diğer bileşiklere göre yüksek oranla, sırasıyla % 69 ve % 59 verim ile sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen hedef bileşiklerin foto fiziksel özellikleri spektrofotometrik yöntemler ile UV-GB ve floresans spektrofotometreleri kullanılarak belirlenmiştir. Yapısında kumarin içeren TQZ, IQZ ve MQZ bileşikleri floresans özellik gösterirken TPZ, IPZ ve MPZ bileşikleri floresans özellik göstermemiştir. Triazin halkası içeren TQZ ve TPZ bileşiklerinin stok çözeltileri, TQZ için sadece DMSO, TPZ için DMSO ve MeOH içerisinde hazırlanabilmiştir. Triazin yapısı, genel olarak bileşiklerin çözünürlüğünü düşürmektedir. Farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde stok çözeltileri hazırlanan bileşikler solvatokromik etki göstermiştir.

Fotofiziksel özellikleri belirlenen bileşiklerin anyonlara karşı duyarlılık çalışmaları yine spektrofotometrik yöntemler ile DMSO içerisinde belirlenmiştir. Anyon duyarlılık çalışmalarında TQZ bileşiği florür anyonunu, MPZ bileşiği siyanür anyonunu seçici bir şekilde belirlemiş, IQZ, MQZ ve IPZ bileşikleri ise siyanür ve florür anyonlarına karşı duyarlılık göstermiştir. TPZ bileşiği ise florür, asetat, siyanür ve hidrojen fosfat anyonlarına karşı duyarlılık göstermiştir. Anyon duyarlılık mekanizmalarının belirlenebilmesi için ise tersinirlik çalışmaları yapılmış ve TQZ-F⁻, IQZ-F⁻, MQZ-F⁻, TPZ-F⁻, TPZ-AcO⁻, TPZ-CN⁻, TPZ-H₂PO₄⁻ ve IPZ-F⁻ etkileşimlerinin tersinir olduğu görülmüştür. Tersinirlik çalışması sonuçlarına göre bu etkileşimlerin deprotonasyon üzerinden yürüyen bir mekanizmaya sahip olabileceği öngörülmüştür. Tersinir olmayan bileşik-anyon etkileşimlerinin ise katılma mekanizması üzerinden olabileceği öngörülmüştür.

Teorik çalışmalarda ise bileşiklerin geometri optimizasyonları yapılarak taban durum geometrileri ve moleküler elektrostatik potansiyel haritaları elde edilmiştir. Bileşiklerin HOMO ve LUMO orbitalleri belirlenip iki orbital arasındaki enerji farkları hesaplanmış ve böylece çözücüler içerisindeki maksimum absorpsiyon dalga boyları belirlenmiştir. Teorik

olarak belirlenen maksimum absorpsiyon dalga boylarının deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüş ve deneysel sonuçlar desteklenmiştir.

Bileşik-anyon etkileşim mekanizmalarının belirlenebilmesi için öngörülen etkileşim mekanizmaları sonucu oluşacak yapıların maksimum absorpsiyon dalga boyları belirlenmiş ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre, TQZ bileşiği ile florür anyonu etkileşimi deprotonasyon üzerinden yürüyerek florür anyonu bileşikteki triazin yapısına bağlı amino grubundan proton koparmaktadır. IQZ bileşiği ile florür anyonu etkileşimi deprotonasyon üzerinden yürümekte ve bileşikteki indolinon grubunda bulunan $-NH$ 'tan proton koparmaktadır. IQZ bileşiği ile siyanür anyonunun florürden farklı olarak katılma reaksiyonu verdiği ve bileşikteki kumarin yapısının C4 konumuna katıldığı belirlenmiştir. MQZ bileşiği ile florür anyonu etkileşimi deprotonasyon üzerinden yürümekle birlikte, TQZ ve IQZ bileşiğinden farklı olarak florür anyonu bileşikteki kumarin yapısının C4 konumundaki hidrojeni koparmaktadır. Yine MQZ bileşiği ile siyanür anyonu etkileşimi IQZ bileşiğinde olduğu gibi kumarin yapısının C4 konumuna katılması ile gerçekleşmektedir. Siyanür anyonlarının kumarin yapısındaki C4 konumu ile katılma tepkimesi verdiği, florür anyonunun ise C4 konumundaki hidrojen atomunu deprotone ettiği literatürde bilinmektedir [80]. IPZ bileşiği F^- , AcO^- , CN^- ve $H_2PO_4^-$ anyonları ile etkileşmiş ve bu etkileşme deprotonasyon üzerinden yürümüştür. Anyonlar triazin halkasındaki amino grubundan proton koparmıştır. IPZ bileşiğinin florür anyonu ile etkileşimi ise bileşikte bulunan indolinon yapısındaki $-NH$ 'tan proton kopartılması ile gerçekleşmektedir. IPZ bileşiği ile siyanür anyonunun etkileşimi ise florür anyonundan farklı olarak yapıda bulunan hidrazon kromoforunun imin karbonuna katılma yapması ile gerçekleşmiştir. MPZ bileşiği ise seçici olarak siyanür anyonu ile etkileşmiş ve bu etkileşim IPZ bileşiğinde olduğu gibi yapıda bulunan imin karbonuna siyanür anyonunun katılması ile gerçekleşmiştir.

KAYNAKLAR

1. Klähn, M., Lim, G. S., Seduraman, A., & Wu, P. (2011). On the different roles of anions and cations in the solvation of enzymes in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(4), 1649-1662.
2. Sesler, J. L., Gale, P. A., & Cho, W. S. (2006). Importance of Anions in the Modern World. *Anion Receptor Chemistry*, 1-26.
3. Abu-Rabi, A., Jašin, D., & Mentus, S. (2007). The influence of cathodic pretreatment on the kinetics of hydroxide ion oxidation on polycrystalline gold electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 600(2), 364-368.
4. Uzgören-Baran, A., Keskin, E., Çakmaz, D., Aydın, B., Ozer, D., Seferoğlu, N., & Seferoğlu, Z. (2022). Novel carbazole based hydrazone type light-up chemosensors. *Journal of Molecular Structure*, 1250, 131919.
5. Su, X., & Aprahamian, I. (2014). Hydrazone-based switches, metallo-assemblies and sensors. *Chemical Society Reviews*, 43(6), 1963-1981.
6. Rosenberg, E. (2008). Characterisation of historical organic dyestuffs by liquid chromatography–mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical Chemistry*, 391(1), 33-57.
7. Travis, A. S. (1990). Perkin's mauve: ancestor of the organic chemical industry. *Technology and Culture*, 31(1), 51-82.
8. Baeyer, A., & Drewsen, V. (1882). Darstellung von indigblau aus orthonitrobenzaldehyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 15(2), 2856-2864.
9. Chatwal, G. R. (2009). *Synthetic dyes*. Himalaya Publishing House, 8.
10. Verhoeven, J. W. (1996). Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68(12), 2223-2286.
11. Liu, R. S., & Asato, A. E. (2003). Tuning the color and excited state properties of the azulenic chromophore: NIR absorbing pigments and materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(3), 179-194.
12. Virtanen, O., Constantinidou, E., & Tyystjärvi, E. (2020). Chlorophyll does not reflect green light—how to correct a misconception. *Journal of Biological Education*, 1-8.
13. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning, 401.
14. Stockert, J. C., & Blázquez-Castro, A. (2017). *Fluorescence microscopy in life sciences*. Bentham Science Publishers, 484-485.

15. Weller, A. (1968). Electron-transfer and complex formation in the excited state. *Pure and Applied Chemistry*, 16(1), 115-124.
16. Çakmaz, D., Özarslan, A., Aydinler, B., Eroğlu, A. B., Seferoğlu, N., Şenöz, H., & Seferoğlu, Z. (2020). The novel sensitive and selective chemosensors for determination of multiple analytes. *Dyes and Pigments*, 183, 108701.
17. Kandemir, E., Özkütük, M., Aydinler, B., Seferoğlu, N., Erer, H., & Seferoğlu, Z. (2022). Novel fluorescent coumarin-thiazole based sensors for selective determination of cyanide in aqueous media. *Journal of Molecular Structure*, 1249, 131593.
18. Sedgwick, A. C., & James, T. D. (2018). Virtual Issue: Chemosensors. *ChemistryOpen*, 7(3), 215-216.
19. Hein, R., Beer, P. D., & Davis, J. J. (2020). Electrochemical anion sensing: Supramolecular approaches. *Chemical Reviews*, 120(3), 1888-1935.
20. Beer, P. D., & Gale, P. A. (2001). Anion recognition and sensing: the state of the art and future perspectives. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(3), 486-516.
21. Geddes, C. D. (2001). Optical halide sensing using fluorescence quenching: theory, simulations and applications-a review. *Measurement Science and Technology*, 12(9), R53.
22. Wolfbeis, O. S. (2007). Die Klick- Reaktion in der katalytischen lumineszenten Sensorik von Metallionen und ihre Auswirkungen auf die Biomarkierung. *Angewandte Chemie*, 119(17), 3038-3040.
23. Thevenot, D. R., Toth, K., Durst, R. A., & Wilson, G. S. (1999). Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Pure and applied chemistry*, 71(12), 2333-2348.
24. Wolfbeis, O. S. (2006). Fiber-optic chemical sensors and biosensors. *Analytical chemistry*, 78(12), 3859-3874.
25. Ueno, T., & Nagano, T. (2011). Fluorescent probes for sensing and imaging. *Nature methods*, 8(8), 642-645.
26. Rani, P. (2015). Chemosensor and its applications. *IRJRR*, 3, 1-10.
27. Aydinler, B., Şahin, Ö., Çakmaz, D., Kaplan, G., Kaya, K., Özdemir, Ü. Ö., ... & Seferoğlu, Z. (2020). A highly sensitive and selective fluorescent turn-on chemosensor bearing a 7-diethylaminocoumarin moiety for the detection of cyanide in organic and aqueous solutions. *New Journal of Chemistry*, 44(44), 19155-19165.
28. Zhao, X. X., Zhang, J. F., Liu, W., Zhou, S., Zhou, Z. Q., Xiao, Y. H., ... & Zhao, B. X. (2014). A unique dansyl-based chromogenic chemosensor for rapid and ultrasensitive hydrazine detection. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(42), 7344-7350.

29. Peng, Y., Zhang, A. J., Dong, M., & Wang, Y. W. (2011). A colorimetric and fluorescent chemosensor for the detection of an explosive—2, 4, 6-trinitrophenol (TNP). *Chemical communications*, 47(15), 4505-4507.
30. Noh, J. Y., Park, G. J., Na, Y. J., Jo, H. Y., Lee, S. A., & Kim, C. (2014). A colorimetric “naked-eye” Cu (II) chemosensor and pH indicator in 100% aqueous solution. *Dalton transactions*, 43(15), 5652-5656.
31. Özkayalar, S., Adıgüzel, E., Aksoy, S. A., & Alkan, C. (2020). Reversible color-changing and thermal-energy storing nanocapsules of three-component thermochromic dyes. *Materials Chemistry and Physics*, 252, 123162.
32. Gao, Y., Li, M., Tian, X., Xu, K., Gong, S., Zhang, Y., ... & Wang, S. (2022). Colorimetric and turn-on fluorescent chemosensor with large Stokes shift for sensitively probing cyanide anion in real samples and living systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 120882.
33. Das, P., Rajput, S. S., Das, M., Laha, S., Choudhuri, I., Bhattacharyya, N., ... & Maity, T. (2022). Easy, selective and colorimetric detection of Zn (II), Cu (II), F⁻ ions by a new piperazine based Schiff base chemosensor along with molecular logic gate formation and live cell images study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 427, 113817.
34. Li, Y. F., Li, C. Y., Xu, F., Zhou, Y., & Xiao, Q. C. (2011). A fluorescent chemosensor for cysteine based on naphthalimide derivative in aqueous solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155(1), 253-257.
35. Ye, F., Liang, X. M., Wu, N., Li, P., Chai, Q., & Fu, Y. (2019). A new perylene-based fluorescent pH chemosensor for strongly acidic condition. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 216, 359-364.
36. Zhang, K., Huang, Y., Shen, Y. J., Zhang, L. F., Ma, S., Chen, T. T., ... & Li, B. (2021). Imine bond transformation of a dynamic Sm (III) macrocycle-based chemosensor: The indirect approach for detecting cyanuric chloride. *Analytica Chimica Acta*, 1144, 34-42.
37. Putra, A. U., Çakmaz, D., Seferoğlu, N., Barsella, A., & Seferoğlu, Z. (2020). Styryl-based new organic chromophores bearing free amino and azomethine groups: synthesis, photophysical, NLO, and thermal properties. *Beilstein journal of organic chemistry*, 16(1), 2282-2296.
38. Xu, J., Liu, Y., & Hsu, S. H. (2019). Hydrogels based on Schiff base linkages for biomedical applications. *Molecules*, 24(16), 3005.
39. de Gracia Retamosa, M., Matador, E., Monge, D., Lassaletta, J. M., & Fernández, R. (2016). Hydrazones as singular reagents in asymmetric organocatalysis. *Chemistry—A European Journal*, 22(38), 13430-13445.
40. Sun, Y., Liu, Y., & Guo, W. (2009). Fluorescent and chromogenic probes bearing salicylaldehyde hydrazone functionality for cyanide detection in aqueous solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(1), 171-176.

41. Dell'Erba, C., Novi, M., Petrillo, G., & Tavani, C. (1996). Electrophilic α -p-tolylhydrazonylation of tert-butyl alkanoates and tertiary alkanamides with tert-butylp-tolylazo sulfide. *Tetrahedron*, 52(16), 5889-5898.
42. Huang, W., Chen, Z., Lin, H., & Lin, H. (2011). A novel thiourea–hydrazone-based switch-on fluorescent chemosensor for acetate. *Journal of luminescence*, 131(4), 592-596.
43. Wang, L., Chen, X., & Cao, D. (2016). A cyanide-selective colorimetric “naked-eye” and fluorescent chemosensor based on a diketopyrrolopyrrole–hydrazone conjugate and its use for the design of a molecular-scale logic device. *RSC advances*, 6(99), 96676-96685.
44. Saravanakumar, D., Devaraj, S., Iyyampillai, S., Mohandoss, K., & Kandaswamy, M. (2008). Schiff’s base phenol–hydrazone derivatives as colorimetric chemosensors for fluoride ions. *Tetrahedron letters*, 49(1), 127-132.
45. Minero, C., Pellizzari, P., Maurino, V., Pelizzetti, E., & Vione, D. (2008). Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77(3-4), 308-316.
46. Blank, R. R., Allen, F., & Young, J. A. (1994). Extractable anions in soils following wildfire in a sagebrush- grass community. *Soil Science Society of America Journal*, 58(2), 564-570.
47. Helle, K. B., Reed, R. K., Pihl, K. E., & Serck- Hanssen, G. (1985). Osmotic properties of the chromogranins and relation to osmotic pressure in catecholamine storage granules. *Acta physiologica scandinavica*, 123(1), 21-33.
48. Mongin, A. A. (2016). Volume-regulated anion channel—a frenemy within the brain. *Pflügers Archiv-European Journal of Physiology*, 468(3), 421-441.
49. Kaminsky, L. S., Mahoney, M. C., Leach, J., Melius, J., & Jo Miller, M. (1990). Fluoride: benefits and risks of exposure. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 1(4), 261-281.
50. John, Y., David, V. E., & Mmereki, D. (2018). A comparative study on removal of hazardous anions from water by adsorption: a review. *International Journal of Chemical Engineering*, 2018.
51. Long, L., Han, Y., Yuan, X., Cao, S., Liu, W., Chen, Q., ... & Han, Z. (2020). A novel ratiometric near-infrared fluorescent probe for monitoring cyanide in food samples. *Food Chemistry*, 331, 127359.
52. Johnson, C. A. (2015). The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective. *Applied geochemistry*, 57, 194-205.
53. Kulig, K. W., & Ballantyne, B. (1991). Cyanide toxicity, 2-7.

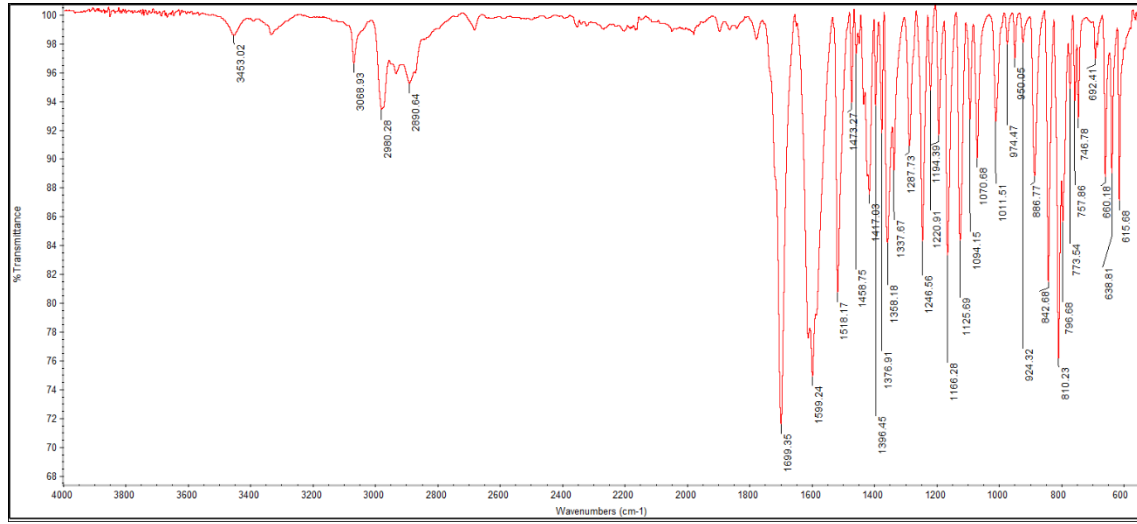
54. Young, C. A., & Jordan, T. S. (1995, May). Cyanide remediation: current and past technologies. In *Proceedings of the 10th annual conference on hazardous waste research* (pp. 104-129). Kansas State University Manhattan, KS.
55. World Health Organization, WHO., & World Health Organisation Staff. (2004). *Guidelines for drinking-water quality* (Vol. 1). World Health Organization.
56. Zhang, Z. W., Xu, Y. B., Wang, C. H., Chen, K. B., Tong, H. W., & Liu, S. M. (2011). Direct determination of hydrogen cyanide in cigarette mainstream smoke by ion chromatography with pulsed amperometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1218(7), 1016-1019.
57. Suzuki, T., Hioki, A., & Kurahashi, M. (2003). Development of a method for estimating an accurate equivalence point in nickel titration of cyanide ions. *Analytica chimica acta*, 476(1), 159-165.
58. Safavi, A., Maleki, N., & Shahbaazi, H. R. (2004). Indirect determination of cyanide ion and hydrogen cyanide by adsorptive stripping voltammetry at a mercury electrode. *Analytica chimica acta*, 503(2), 213-221.
59. Martinez-Manez, R., & Sancenon, F. (2003). Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chemical reviews*, 103(11), 4419-4476.
60. Bell, T. W., & Hext, N. M. (2004). Supramolecular optical chemosensors for organic analytes. *Chemical Society Reviews*, 33(9), 589-598.
61. Goh, H., Ko, Y. G., Nam, T. K., Singh, A., Singh, N., & Jang, D. O. (2016). A benzimidazole-based fluorescent chemosensor for Cu²⁺ recognition and its complex for sensing H₂PO₄⁻ by a Cu²⁺ displacement approach in aqueous media. *Tetrahedron Letters*, 57(39), 4435-4439.
62. Xu, S., Chen, K., & Tian, H. (2005). A colorimetric and fluorescent chemodosimeter: fluoride ion sensing by an axial-substituted subphthalocyanine. *Journal of Materials Chemistry*, 15(27-28), 2676-2680.
63. Aydiner, B. (2019). A chemodosimeter approach for selective colorimetric and fluorimetric cyanide detection using coumarin based fluorescent dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 382, 111916.
64. Martinez-Manez, R., & Sancenon, F. (2006). Chemodosimeters and 3D inorganic functionalised hosts for the fluoro-chromogenic sensing of anions. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(23-24), 3081-3093.
65. Manna, S., Karmakar, P., Ali, S. S., Guria, U. N., Sarkar, R., Datta, P., ... & Mahapatra, A. K. (2018). A Michael addition–cyclization-based switch-on fluorescent chemodosimeter for cysteine and its application in live cell imaging. *New Journal of Chemistry*, 42(7), 4951-4958.

66. Qi, X., Jun, E. J., Xu, L., Kim, S. J., Joong Hong, J. S., Yoon, Y. J., & Yoon, J. (2006). New BODIPY derivatives as OFF–ON fluorescent chemosensor and fluorescent chemodosimeter for Cu^{2+} : cooperative selectivity enhancement toward Cu^{2+} . *The Journal of organic chemistry*, 71(7), 2881-2884.
67. Zhang, X., Shiraishi, Y., & Hirai, T. (2007). A new rhodamine-based fluorescent chemosensor for transition metal cations synthesized by one-step facile condensation. *Tetrahedron Letters*, 48(31), 5455-5459.
68. Shiu, H. Y., Wong, M. K., & Che, C. M. (2011). “Turn-on” FRET-based luminescent iridium (iii) probes for the detection of cysteine and homocysteine. *Chemical Communications*, 47(15), 4367-4369.
69. Lee, J. J., Lee, S. Y., Bok, K. H., & Kim, C. (2015). A new dual-channel chemosensor based on chemodosimeter approach for detecting cyanide in aqueous solution: A combination of experimental and theoretical studies. *Journal of fluorescence*, 25(5), 1449-1459.
70. Seferoğlu, N., Toprakçioğlu, G. (2019). Detailed theoretical characterization of azo chromophores containing dicyanomethylene acceptor and various coupling components by DFT. *Journal of Molecular Structure*, 1181, 360-372.
71. Cramer, C. J. (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons.
72. Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons, 19.
73. Piccini, G., Alessio, M., & Sauer, J. (2016). Ab initio calculation of rate constants for molecule–surface reactions with chemical accuracy. *Angewandte Chemie*, 128(17), 5321-5323.
74. Parr, R. G. (1980). Density functional theory of atoms and molecules. In *Horizons of quantum chemistry* (pp. 5-15). Springer, Dordrecht.
75. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., (2009). Gaussian 09, Revision C.01. *Gaussian Inc. Wallingford CT*.

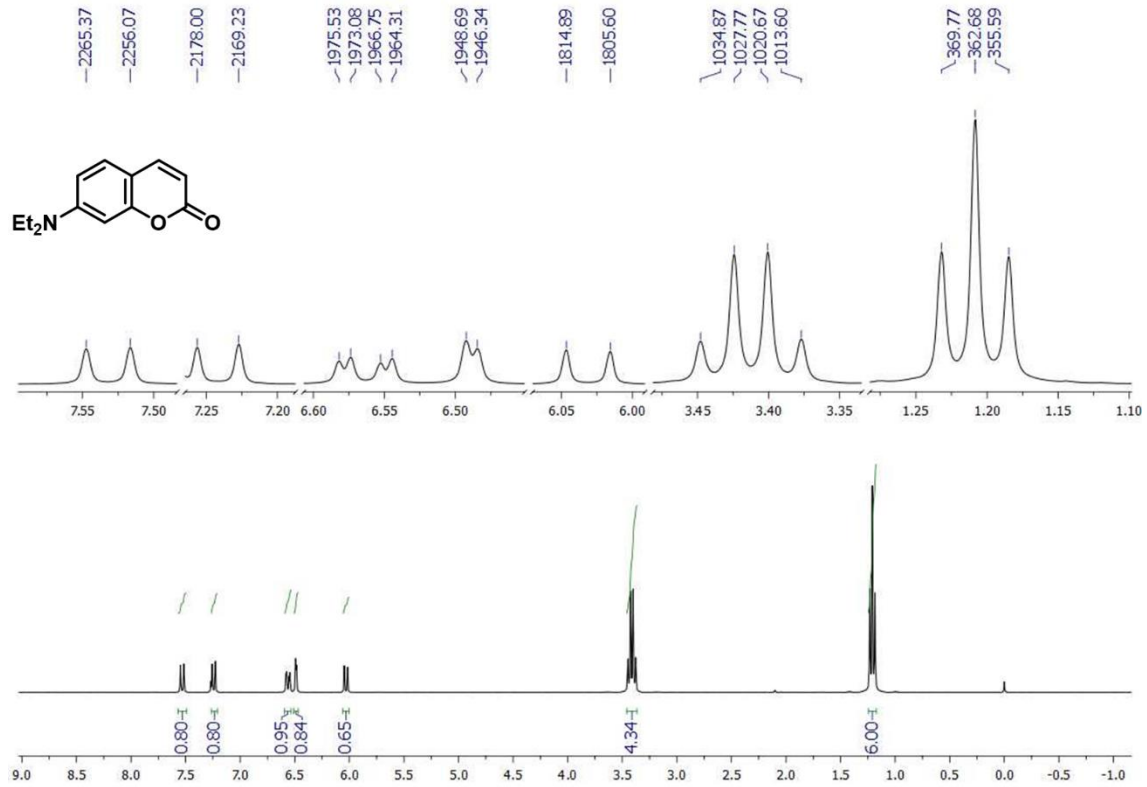
76. Aydiner, B. (2019). Coumarin-based benzilmonohydrazone as a new proton-sensitive fluorescence dye: synthesis and investigation of photophysical and acidochromic properties. *Turkish Journal of Chemistry*, 43(4), 1086-1097.
77. Baliani, A., Peal, V., Gros, L., Brun, R., Kaiser, M., Barrett, M. P., & Gilbert, I. H. (2009). Novel functionalized melamine-based nitroheterocycles: synthesis and activity against trypanosomatid parasites. *Organic & biomolecular chemistry*, 7(6), 1154-1166.
78. Nicolle, S. M., Moody, C. J. (2014) Potassium N-Iodo p-Toluenesulfonamide (TsNIK, Iodamine-T): A New Reagent for the Oxidation of Hydrazones to Diazo Compounds *Chemistry-A European Journal*, 20(15), 4420-4425.
79. Esmaili, A.A., Bodaghi, A., (2003) New and efficient one-pot synthesis of functionalized γ -spirolactones mediated by vinyltriphenylphosphonium salts, *Tetrahedron* 59, 1169–1171.
80. Moriconi, E. J., & Murray, J. J. (1964). Pyrolysis and Photolysis of 1-Methyl-3-diazooxindole. Base Decomposition of Isatin 2-Tosylhydrazone1, 2. *The Journal of Organic Chemistry*, 29(12), 3577-3584.
81. Rabia, M. K., Mohamad, A. D. M., Ismail, N. M., & Mahmoud, A. A. (2013). Synthesis, characterization, anti-fungi and anti-bacterial activity of new [(2-pyridyl)-3-isatin]-bishydrazone. *Russian Journal of General Chemistry*, 83(12), 2406-2412.
82. Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density- functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98(2), 1372-1377.
83. Cramer, C. J. (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons, 17-35.

EKLER

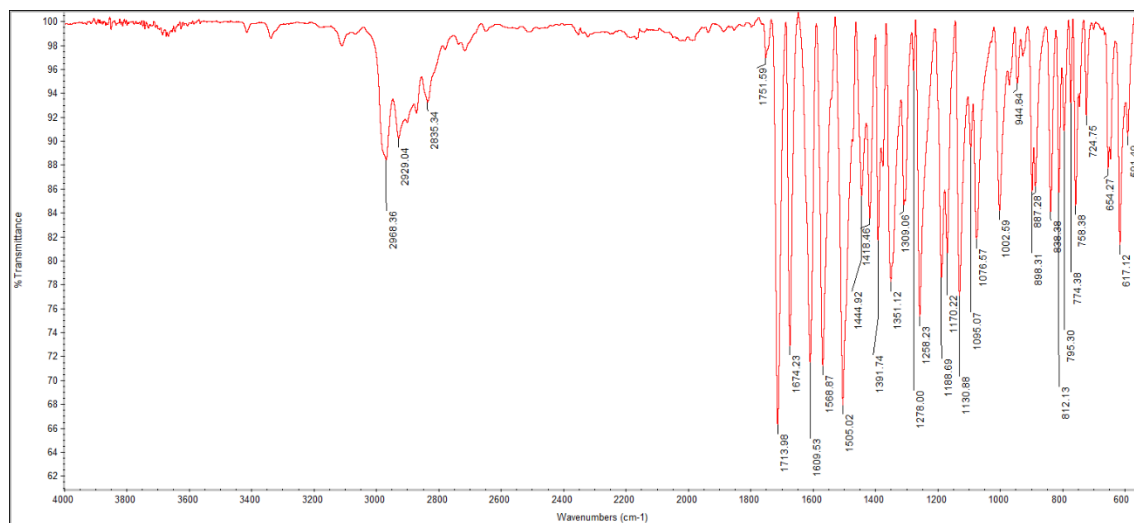
EK-1. CM-1 bileşiği



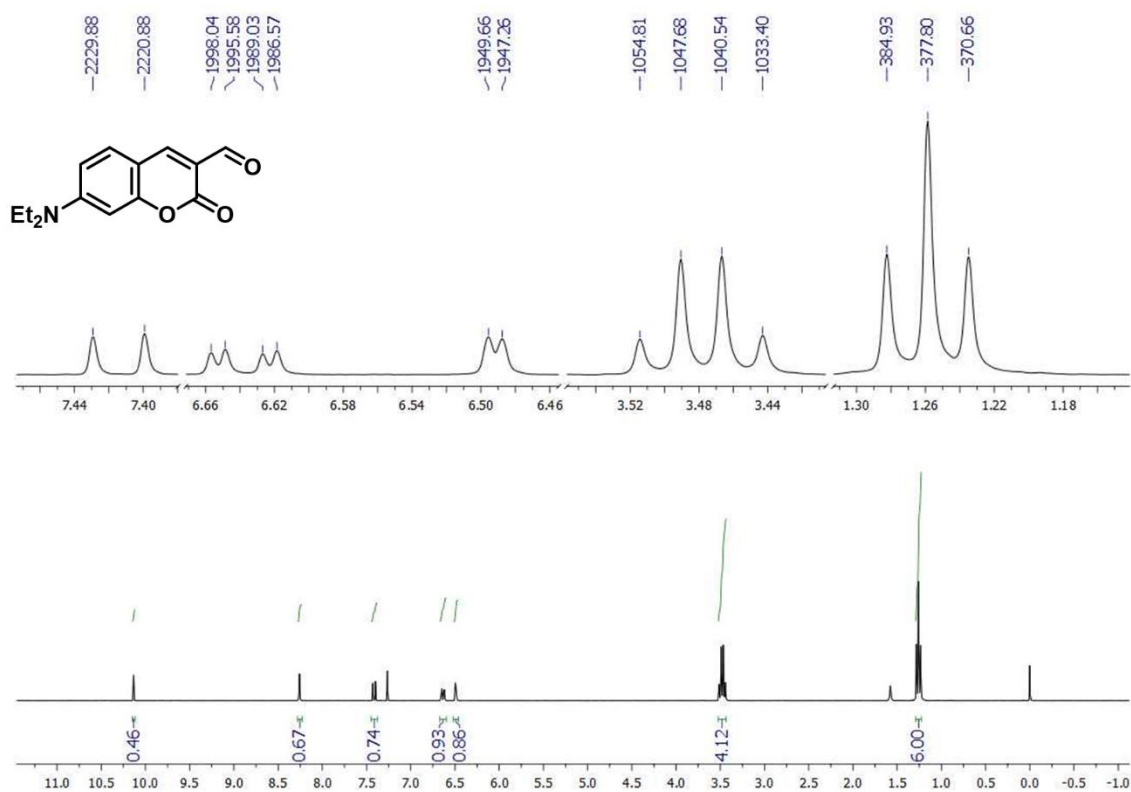
Şekil 1.1. 7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (CM-1) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 1.2. 7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (CM-1) bileşiğinin CDCl₃ içinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu.

EK-2. CM-2 bileşiği

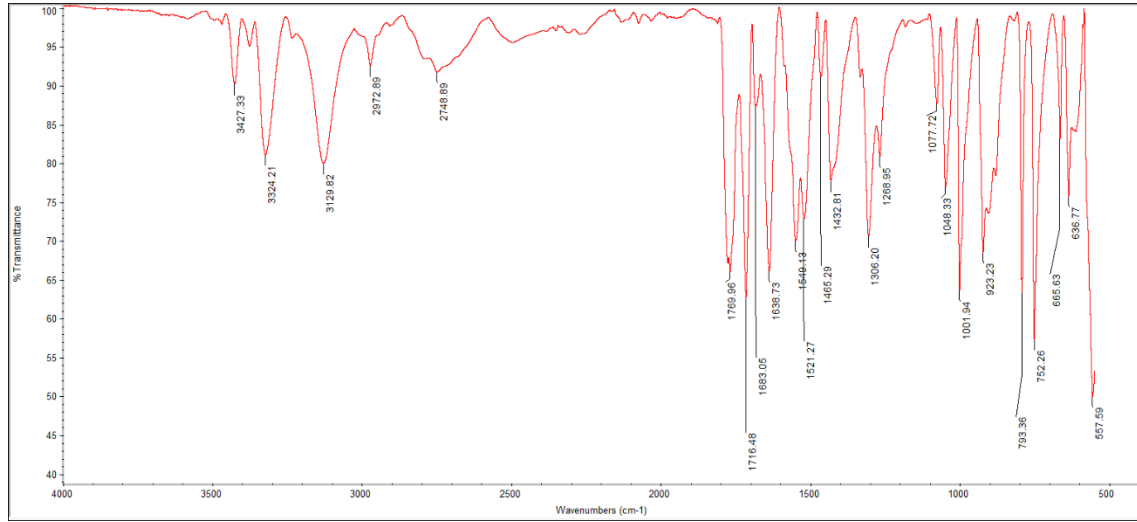


Şekil 2.1. 7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbaldehit (CM-2) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

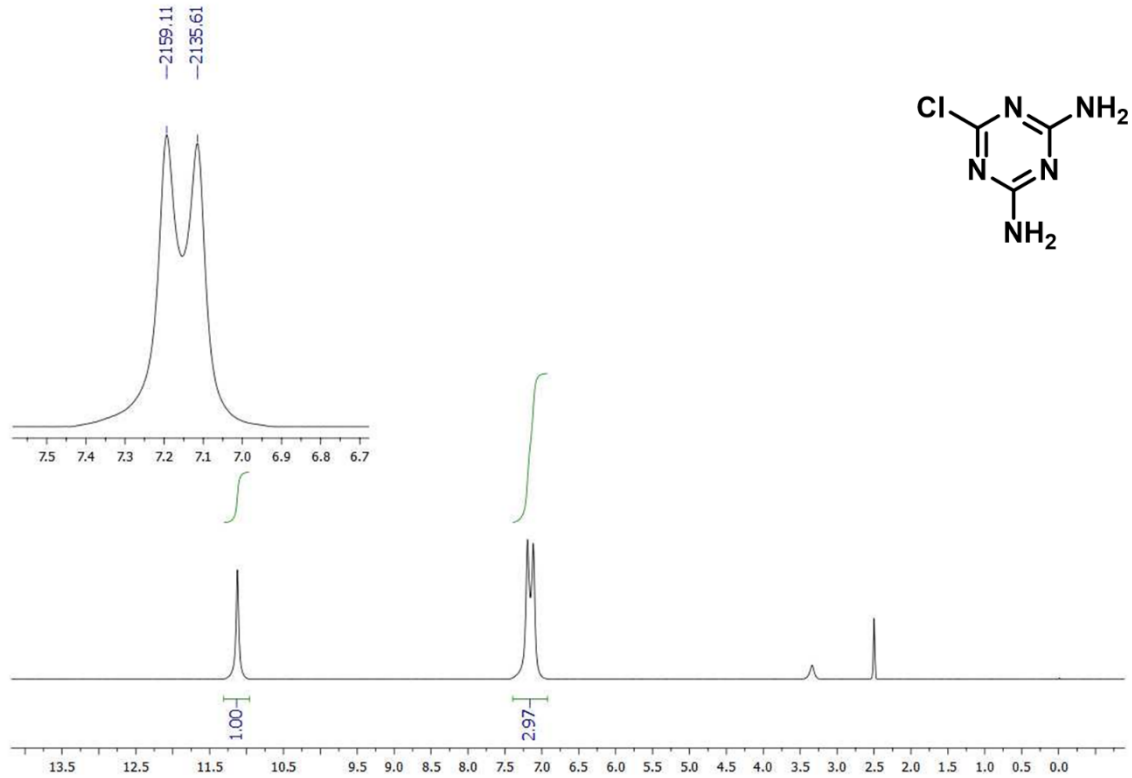


Şekil 2.2. 7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbaldehit (CM-2) bileşiğinin CDCl₃ içinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu.

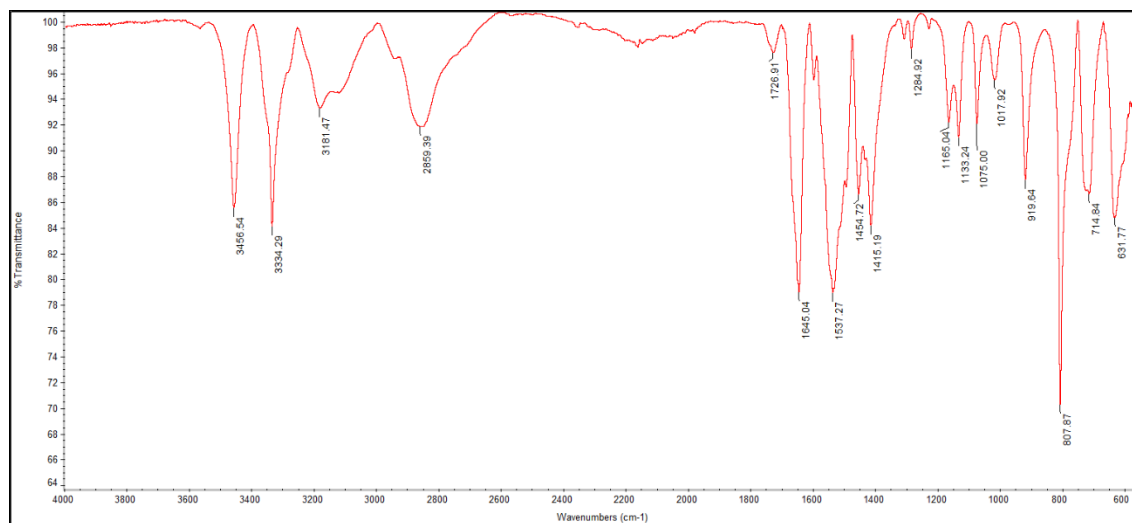
EK-3.DACT bileşiği



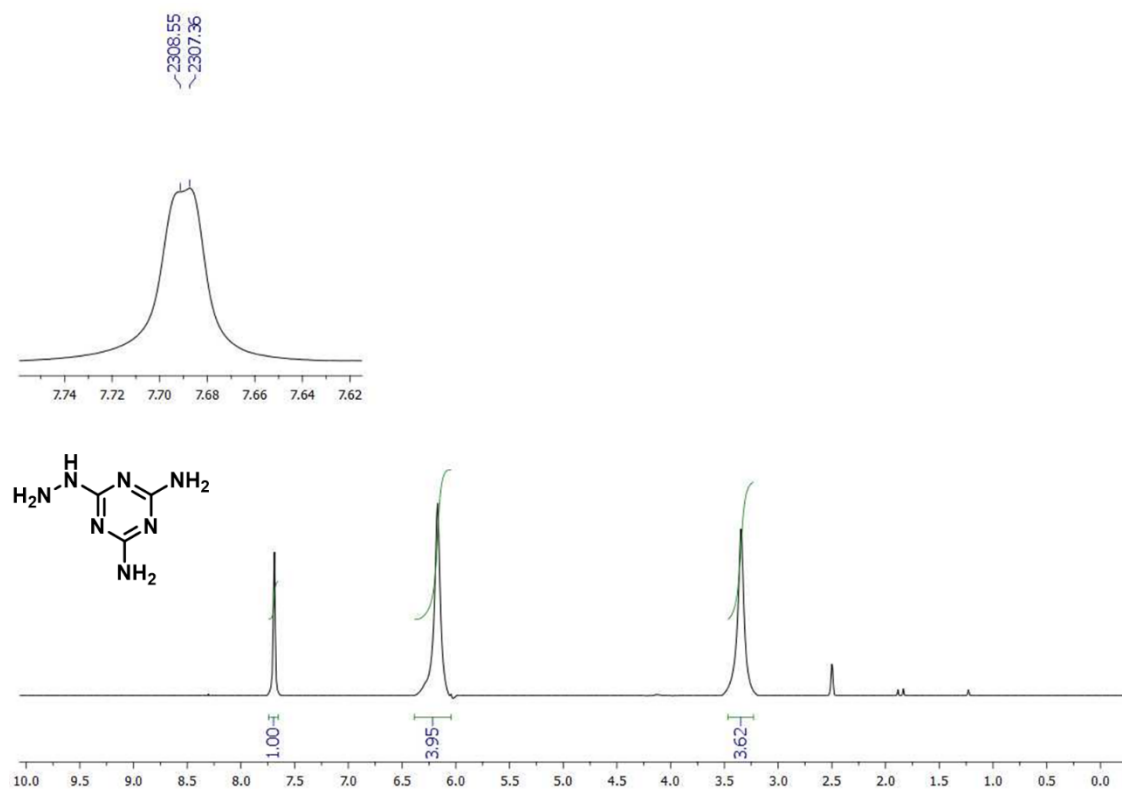
Şekil 3.1. 6-kloro-1,3,5-triazin-2,4-diamin (DACT) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.2. 6-kloro-1,3,5-triazin-2,4-diamin (DACT) bileşiğinin DMSO-d₆ içinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu.

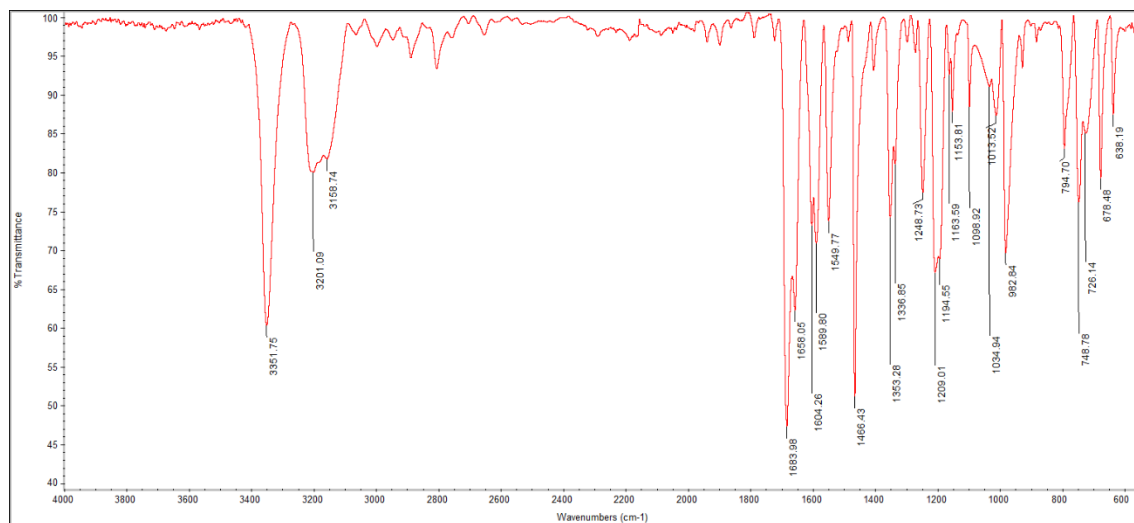
EK-4. HTZ bileşiği



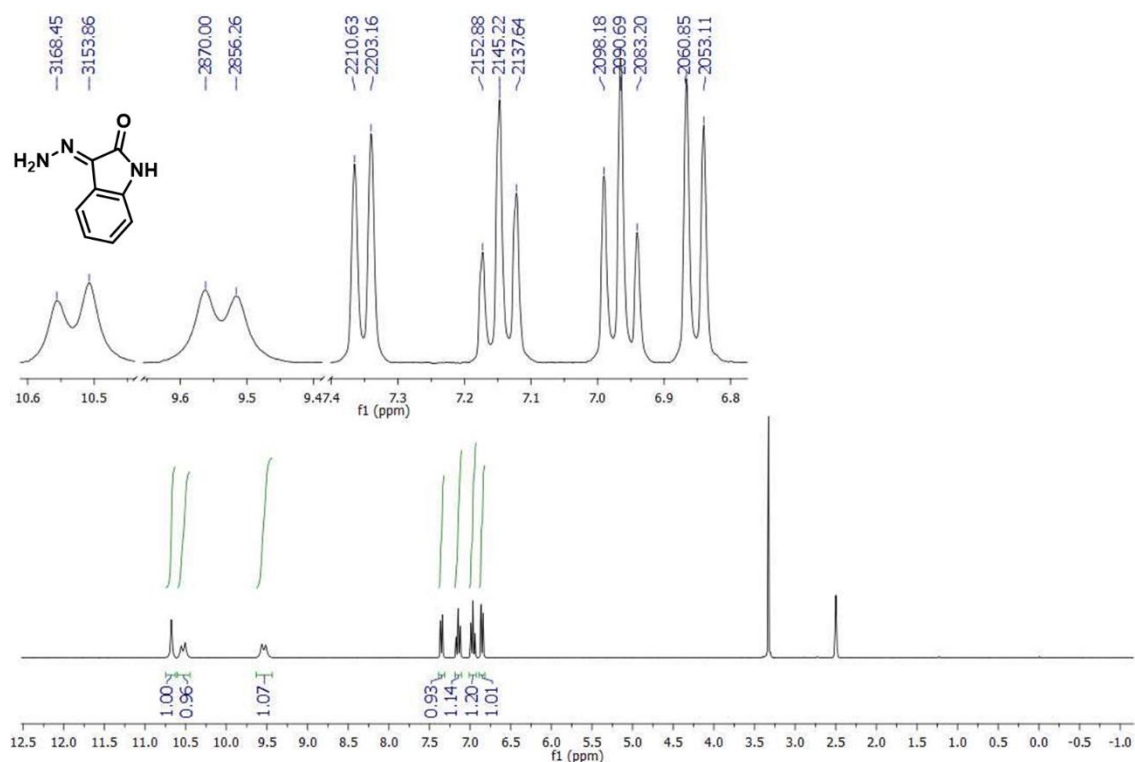
Şekil 4.1. 6-hidrazinil-1,3,5-triazin-2,4-diamin (HTZ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.2. 6-hidrazinil-1,3,5-triazin-2,4-diamin (HTZ) bileşiğinin DMSO-d₆ içinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu.

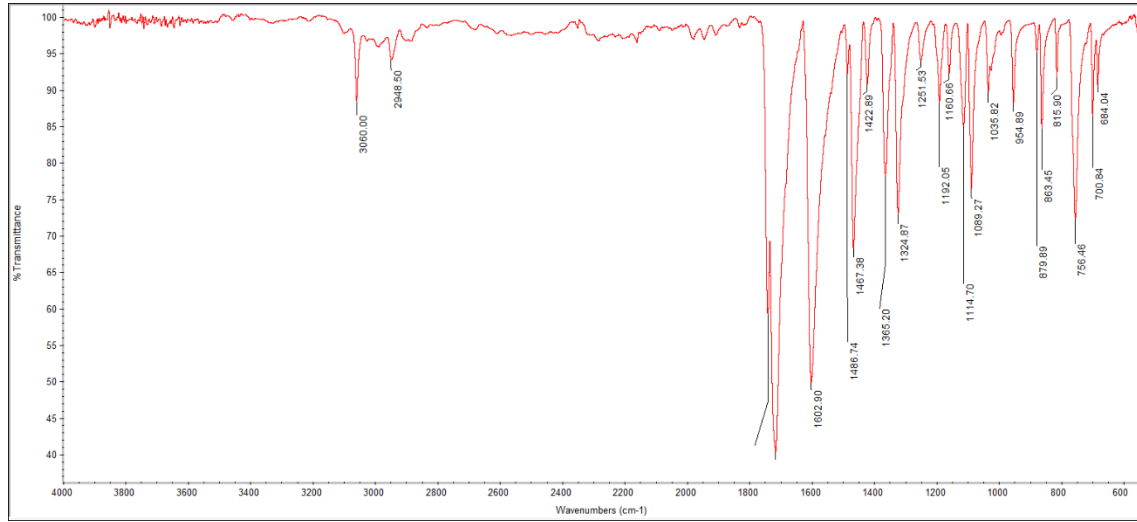
EK-5. IHZ bileşiği



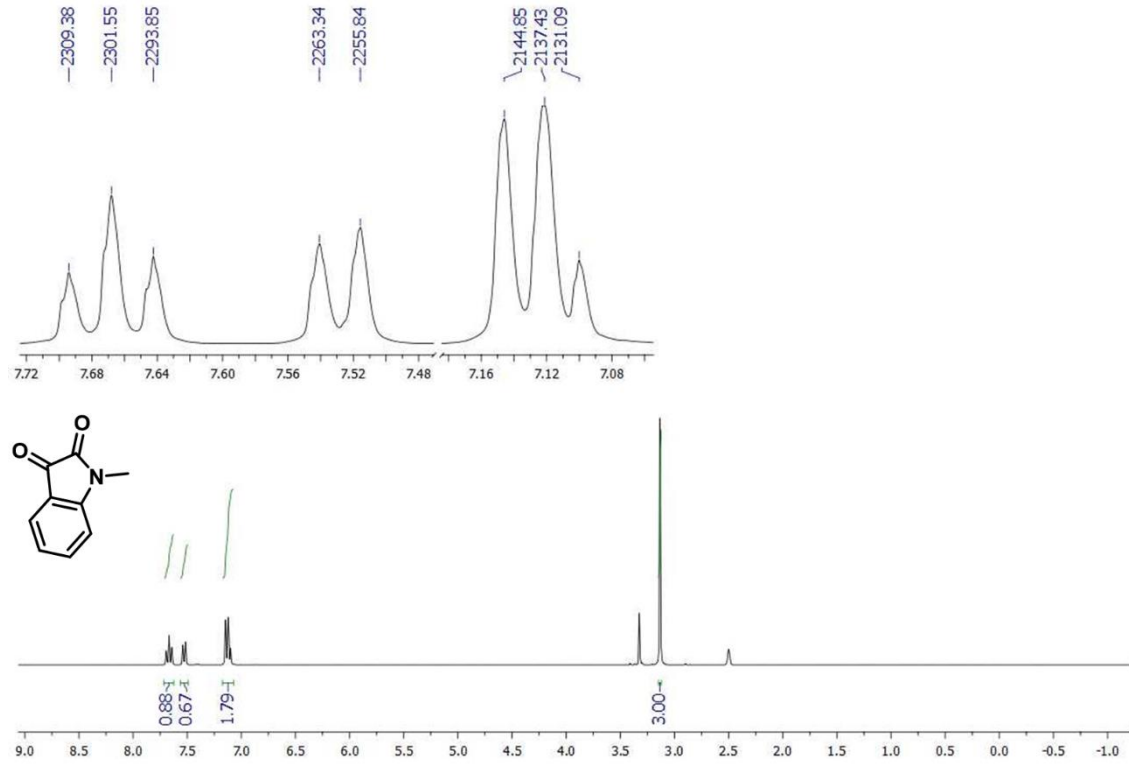
Şekil 5.1. 3-hidrazonoindolin-2-on (IHZ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 5.2. 3-hidrazonoindolin-2-on (IHZ) bileşiğinin DMSO-*d*₆ içinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu.

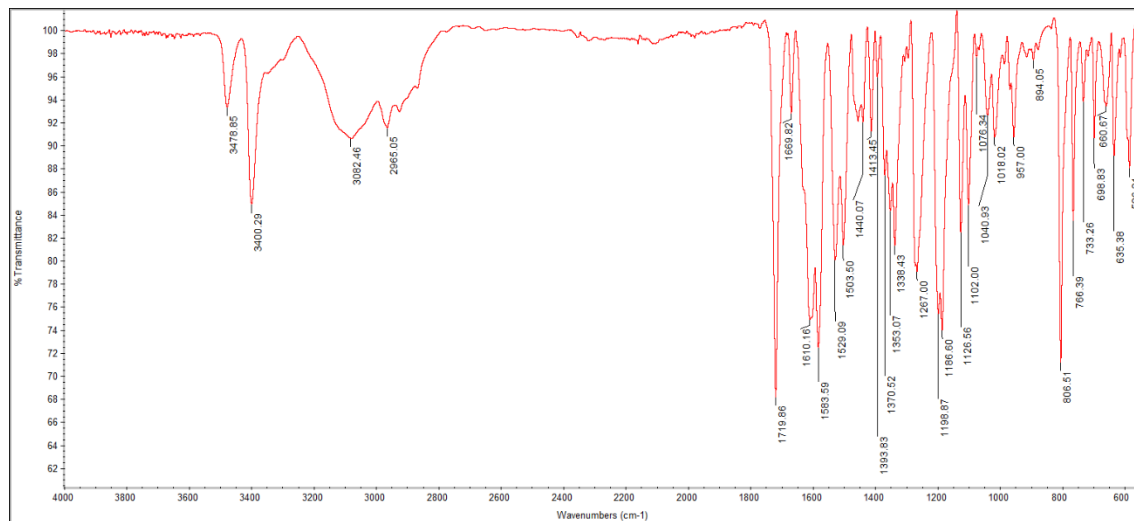
EK-6. IMZ-1 bileşiği



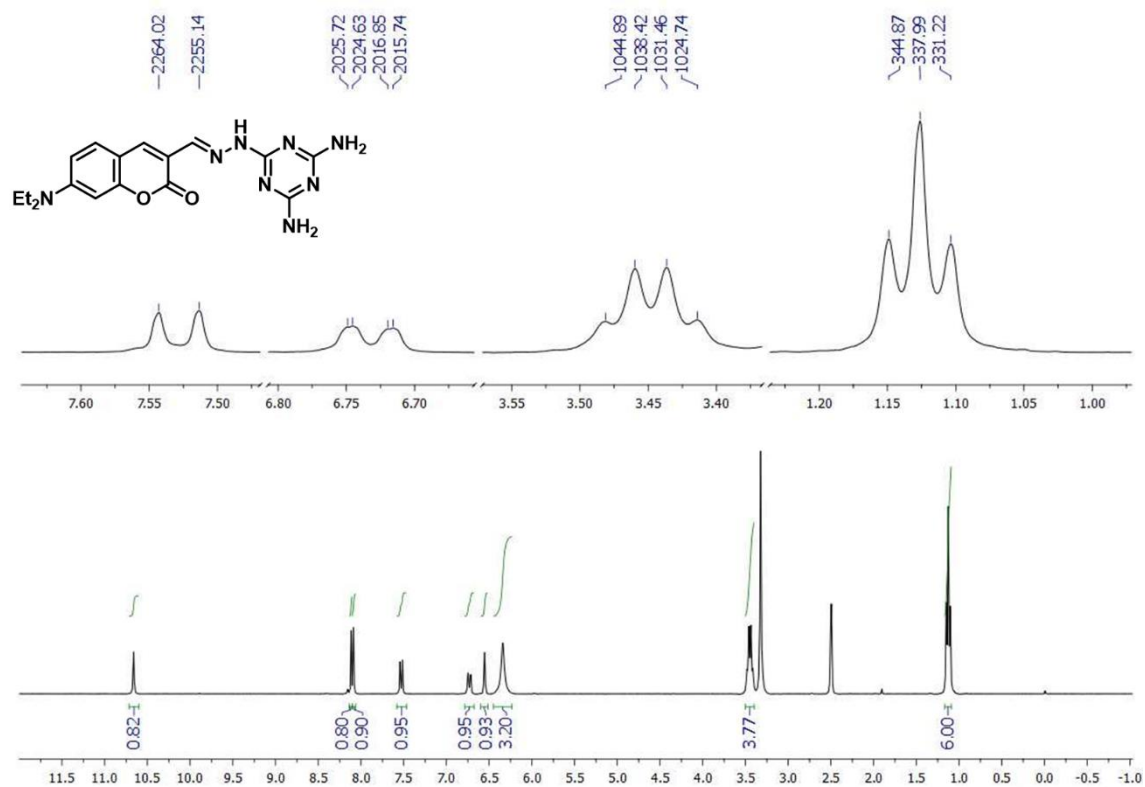
Şekil 6.1. 1-metilindolin-2,3-dion (IMZ-1) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 6.2. 1-metilindolin-2,3-dion (IMZ-1) bileşiğinin DMSO- d_6 içinde elde edilen ^1H -NMR spektrumu.

EK-8. TQZ bileşiği

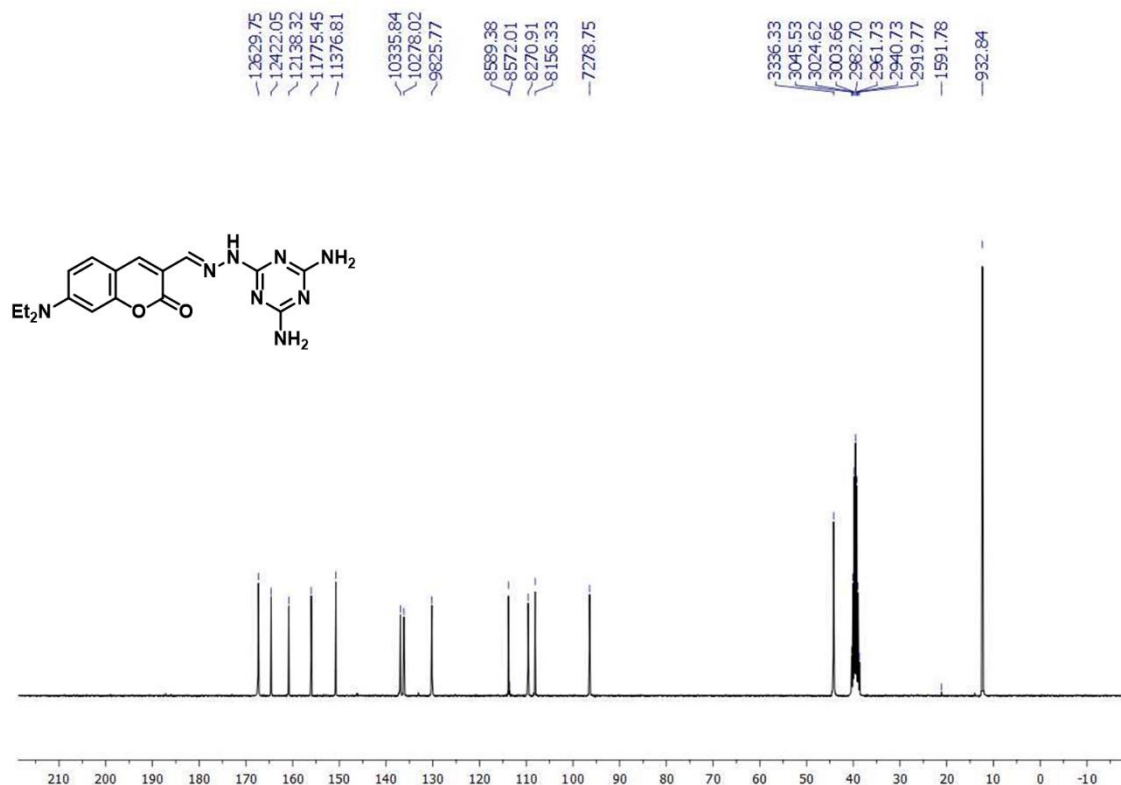


Şekil 8.1. 3-((2-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)hidrazono)metil)-7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (TQZ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

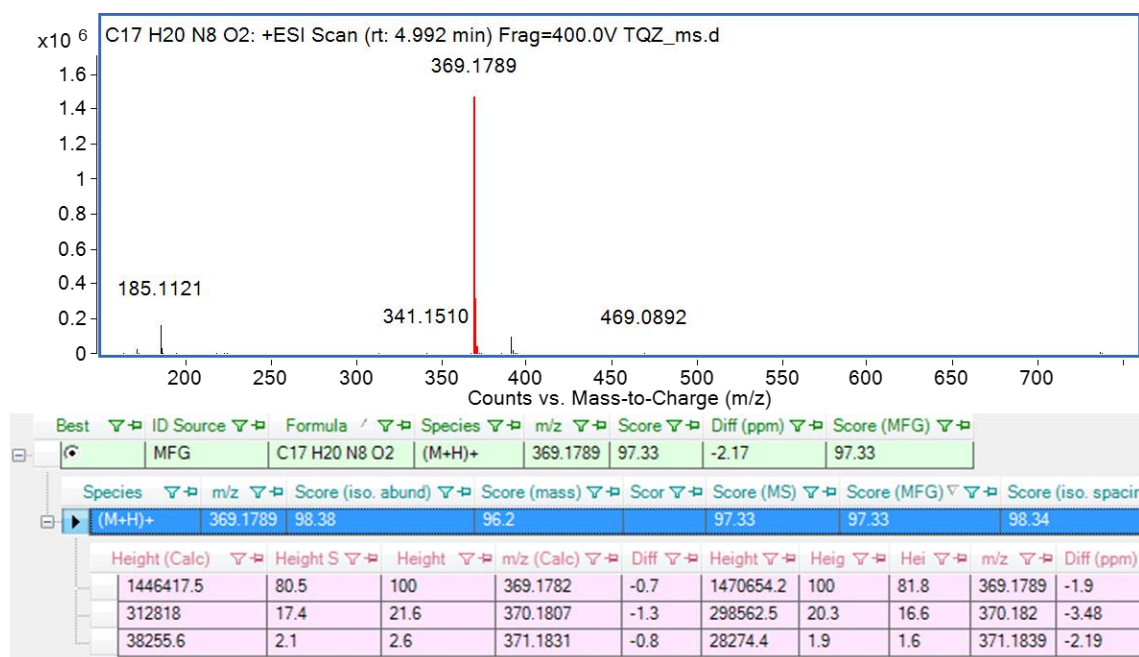


Şekil 8.2. 3-((2-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)hidrazono)metil)-7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (TQZ) bileşiğinin DMSO-d₆ içinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu.

EK-8. (devam) TQZ bileşiği

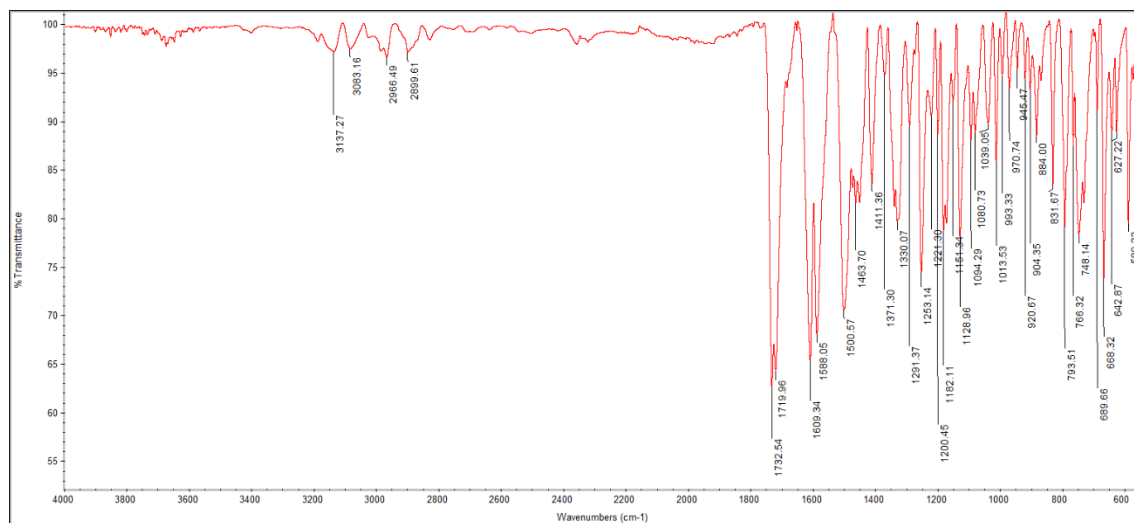


Şekil 8.3. 3-((2-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)hidrazono)metil)-7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (TQZ) bileşiğinin DMSO-*d*₆ içinde elde edilen ¹³C-NMR spektrumu.

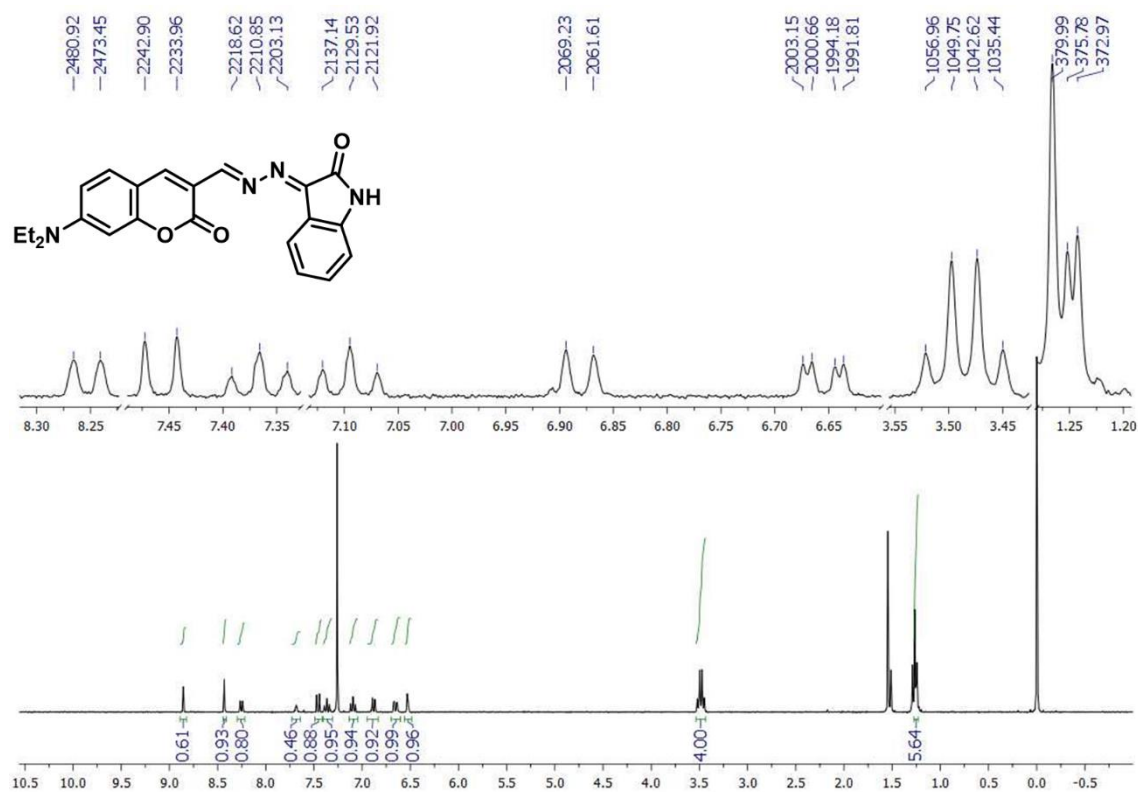


Şekil 8.4. 3-((2-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)hidrazono)metil)-7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (TQZ) bileşiğinin HR-MS spektrumu.

EK-9. IQZ bileşiği

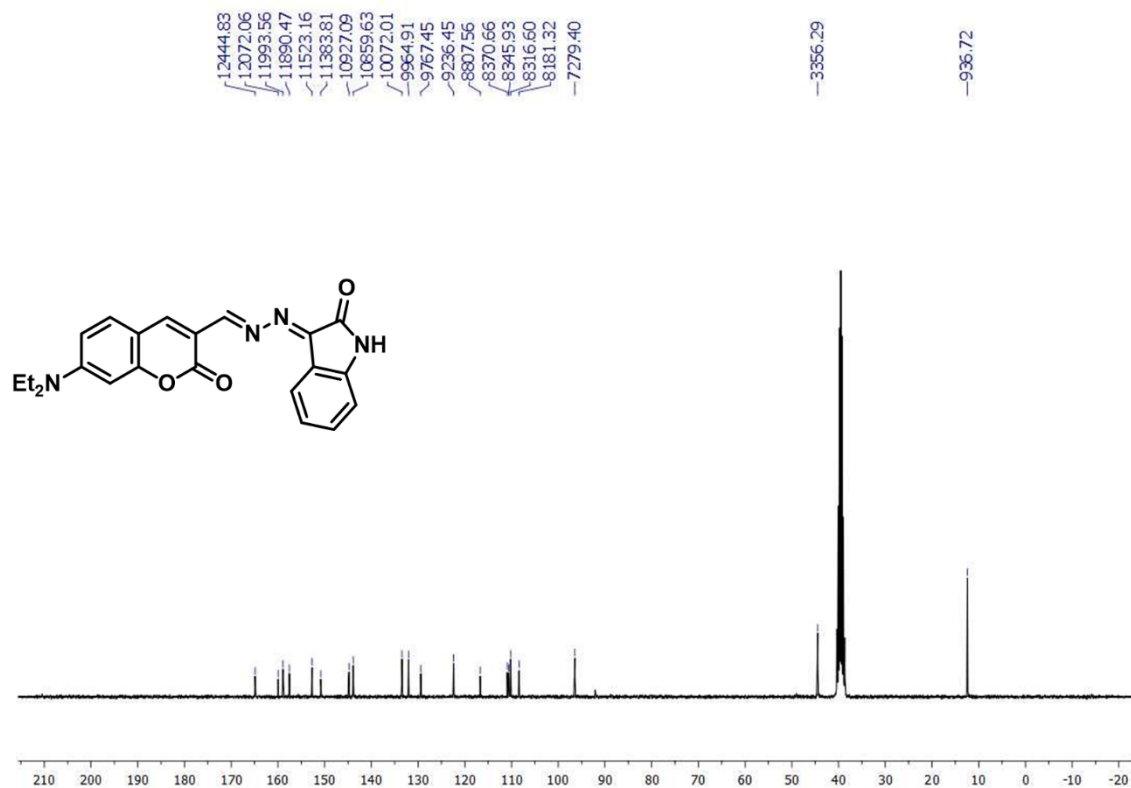
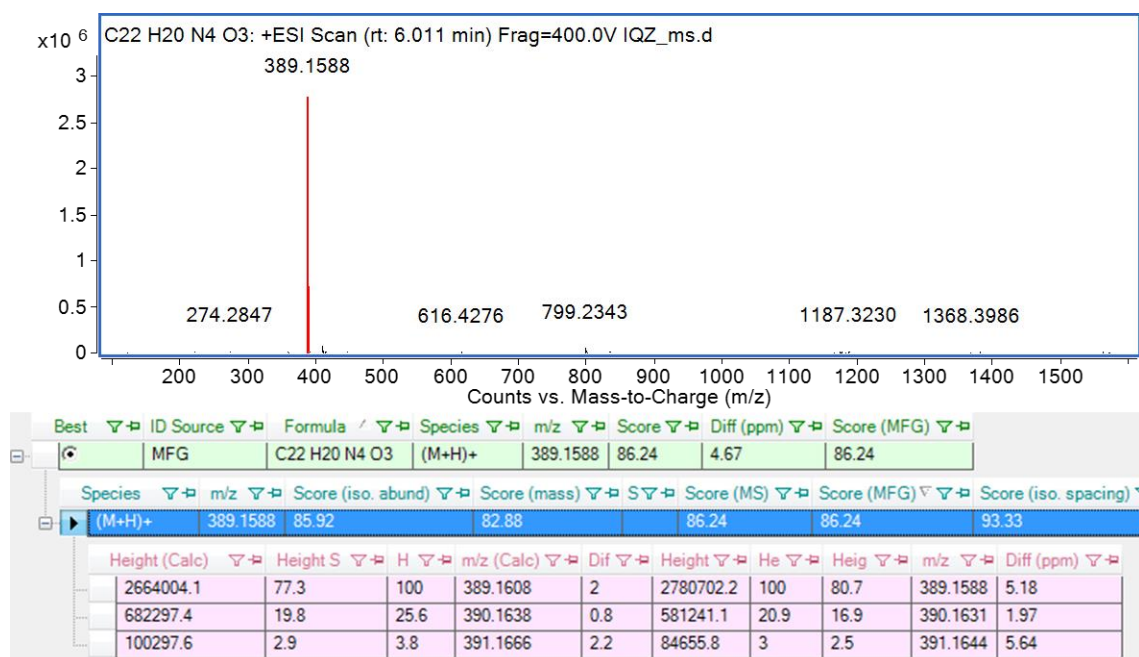


Şekil 9.1. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)hidrazono)indolin-2-on (IQZ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



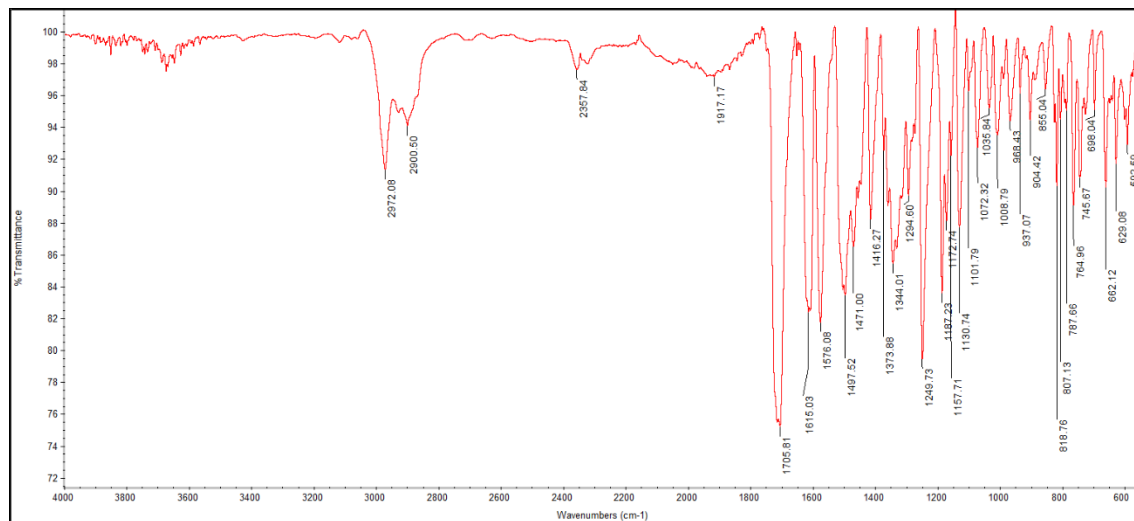
Şekil 9.2. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)hidrazono)indolin-2-on (IQZ) bileşiğinin CDCl₃ içinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu.

EK-9. (devam) IQZ bileşiği

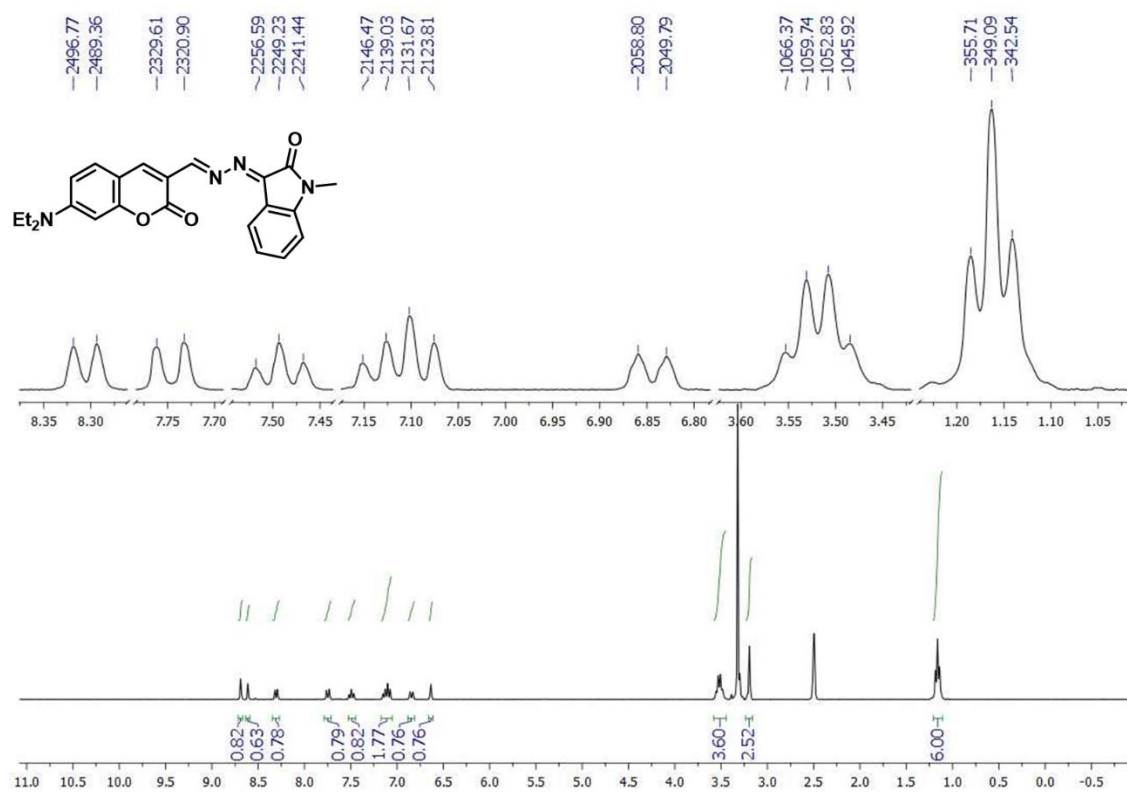
Şekil 9.3. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metylen)hidrazono)indolin-2-on (IQZ) bileşiğinin DMSO-*d*₆ içinde elde edilen ¹³C-NMR spektrumu.

Şekil 9.4. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metylen)hidrazono)indolin-2-on (IQZ) bileşiğinin HR-MS spektrumu.

EK-10. MQZ bileşiği

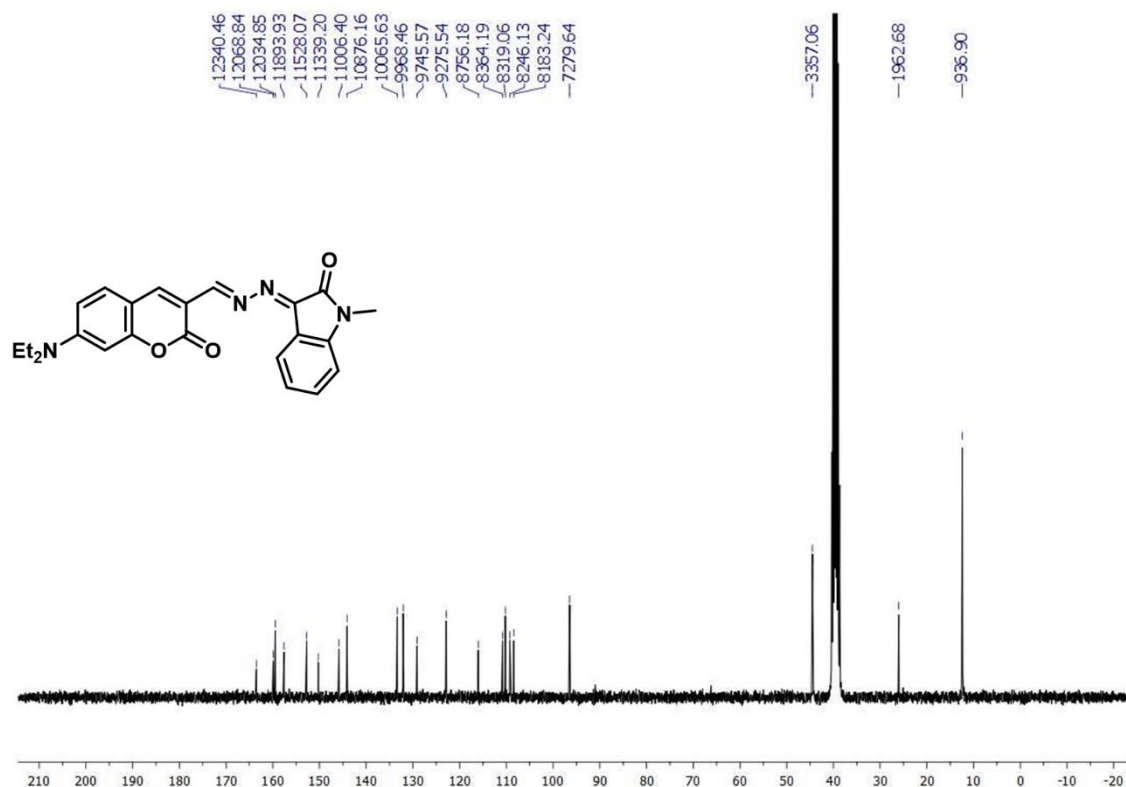


Şekil 10.1. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)hidrazono)-1-metilindolin-2-on (MQZ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

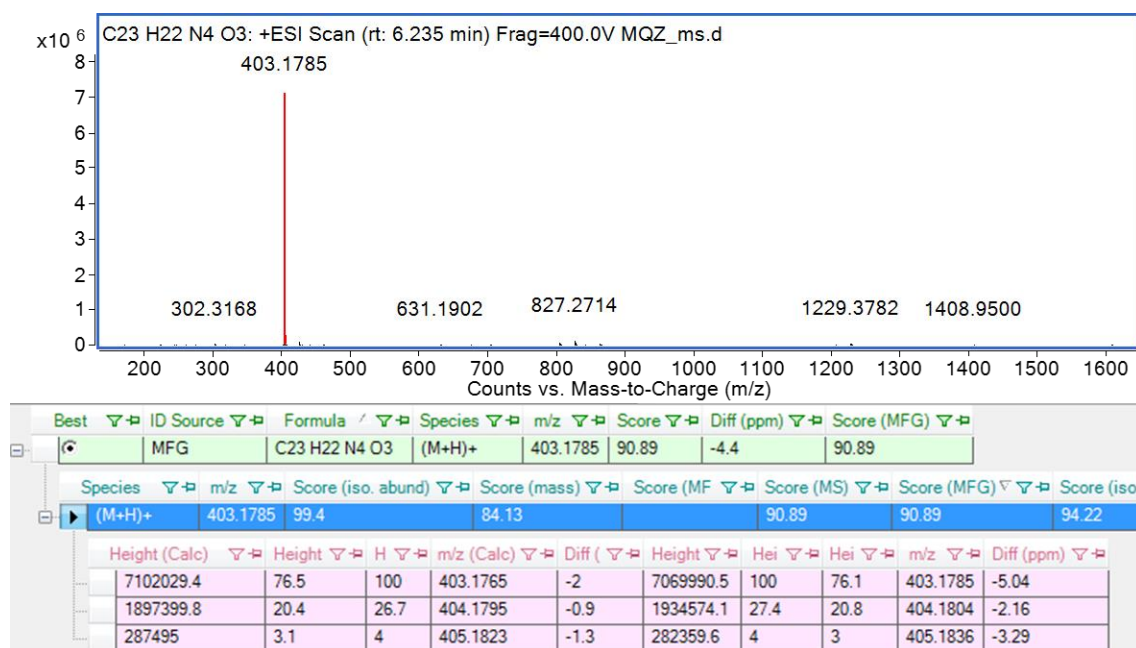


Şekil 10.2. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)hidrazono)-1-metilindolin-2-on (MQZ) bileşiğinin DMSO-d₆ içinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu.

EK-10. (devam) MQZ bileşiği

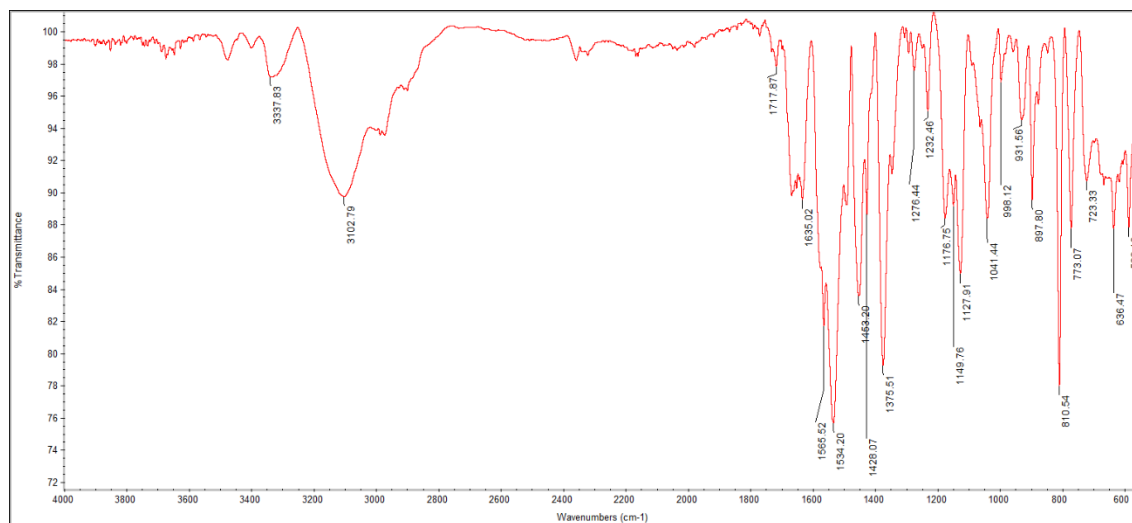


Şekil 10.3. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)hidrazono)-1-metilindolin-2-on (MQZ) bileşiğinin DMSO-*d*₆ içinde elde edilen ¹³C-NMR spektrumu.

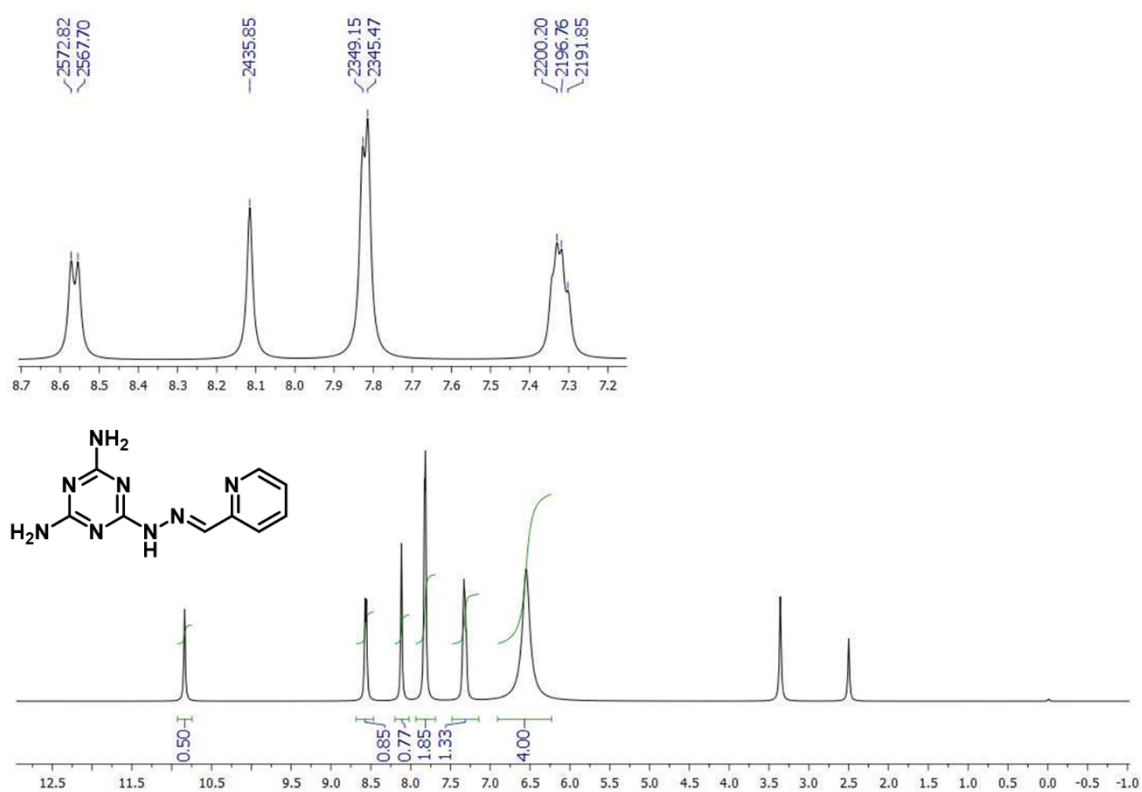


Şekil 10.4. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)hidrazono)-1-metilindolin-2-on (MQZ) bileşiğinin HR-MS spektrumu.

EK-11. TPZ bileşiği

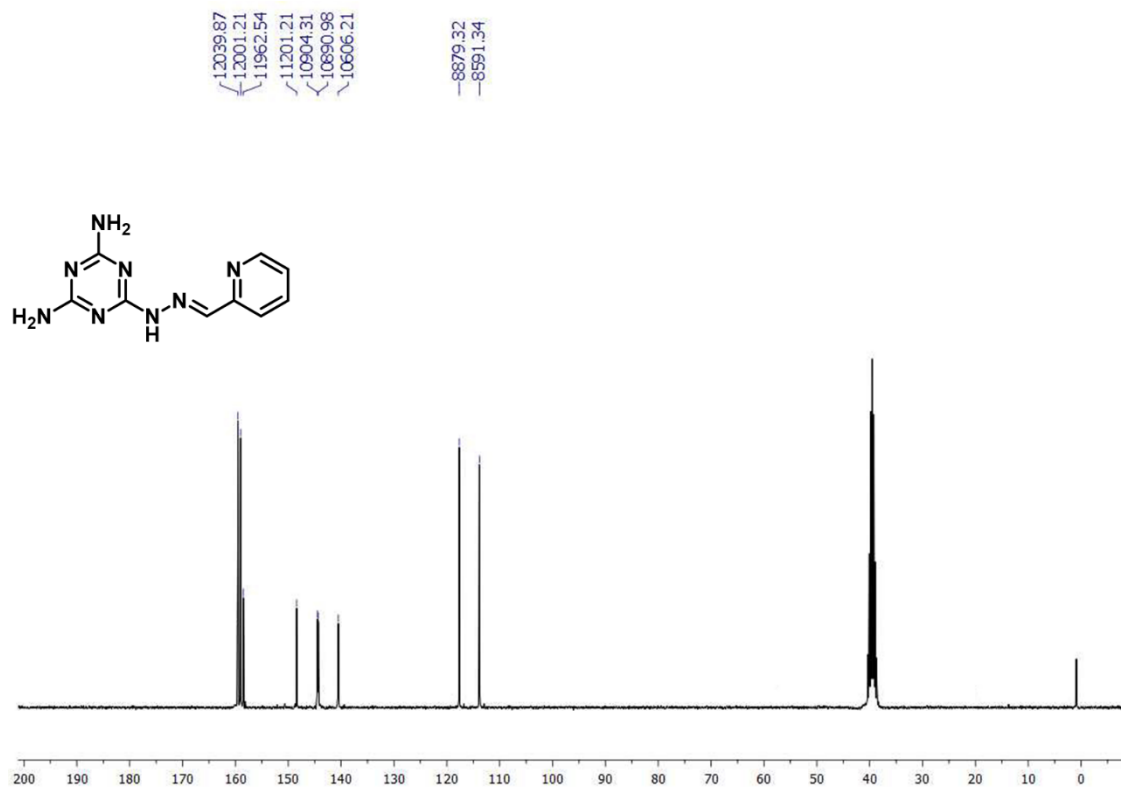


Şekil 11.1. 6-(2-(piridin-2-ilmetilen)hidrazinil)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (TPZ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

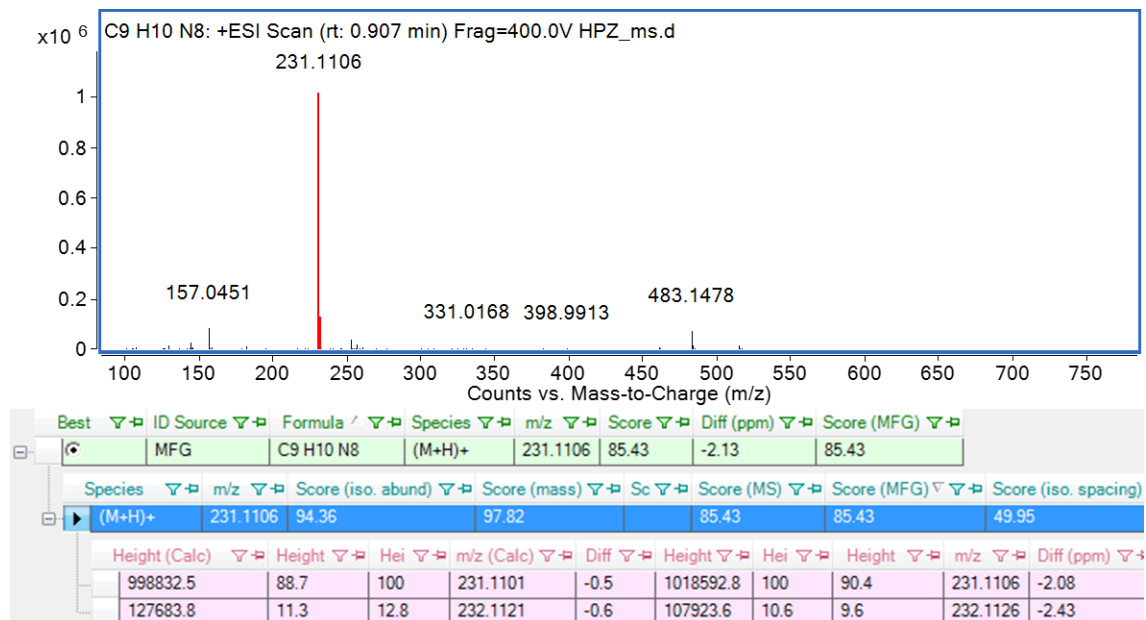


Şekil 11.2. 6-(2-(piridin-2-ilmetilen)hidrazinil)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (TPZ) bileşiğinin DMSO-*d*₆ içinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu.

EK-11. (devam) TPZ bileşiği

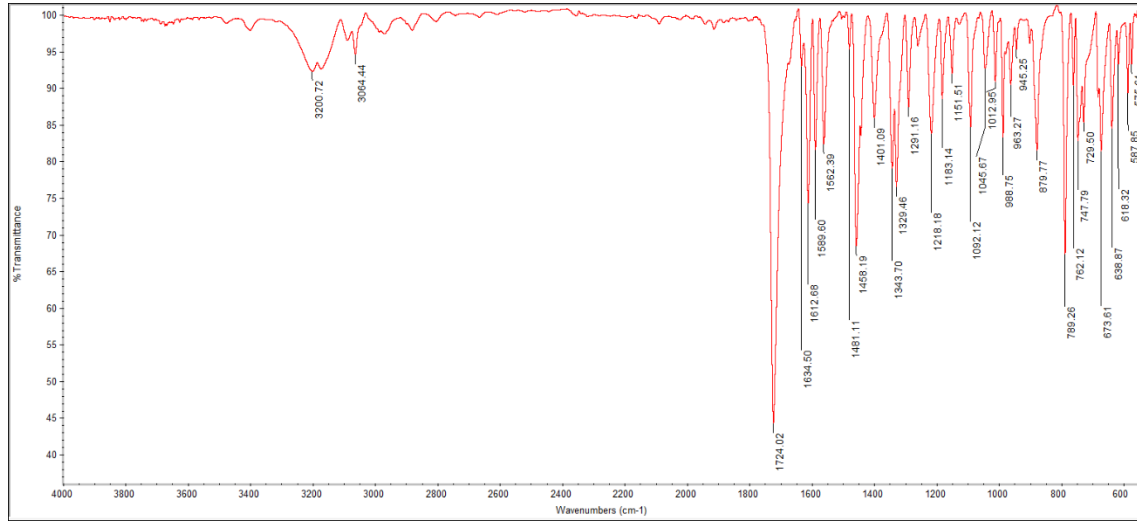


Şekil 11.3. 6-(2-(piridin-2-ilmetilen)hidrazinil)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (TPZ) bileşiğinin DMSO-*d*₆ içinde elde edilen ¹³C-NMR spektrumu.

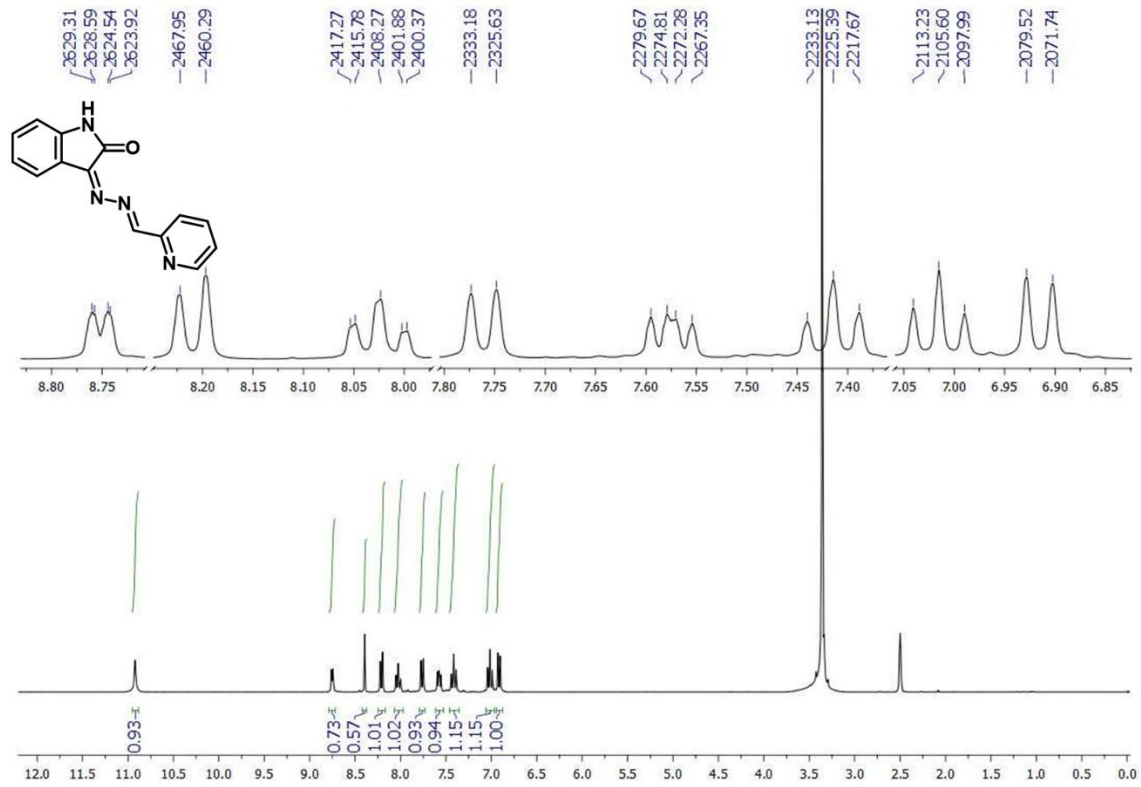


Şekil 11.4. 6-(2-(piridin-2-ilmetilen)hidrazinil)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (TPZ) bileşiğinin HR-MS spektrumu.

EK-12. IPZ bileşiği

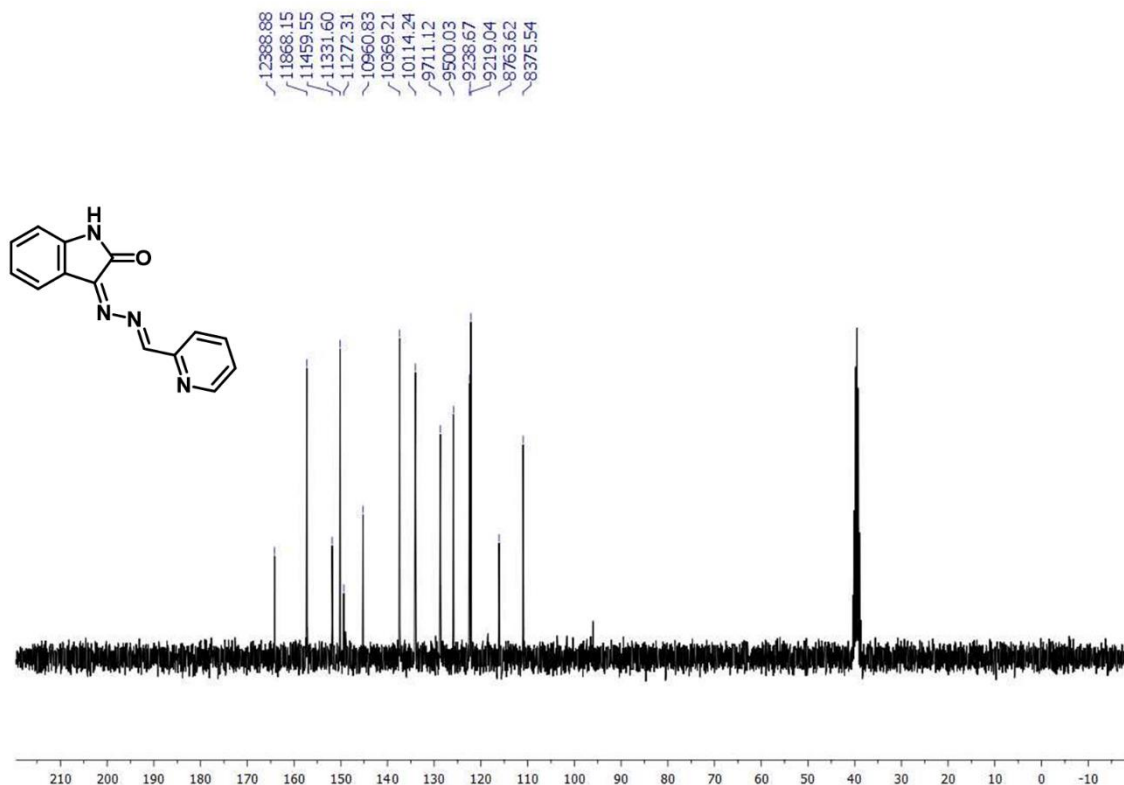


Şekil 121. 3-((2-piridin-2-ilmetilen)hidrazono)indolin-2-on (IPZ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

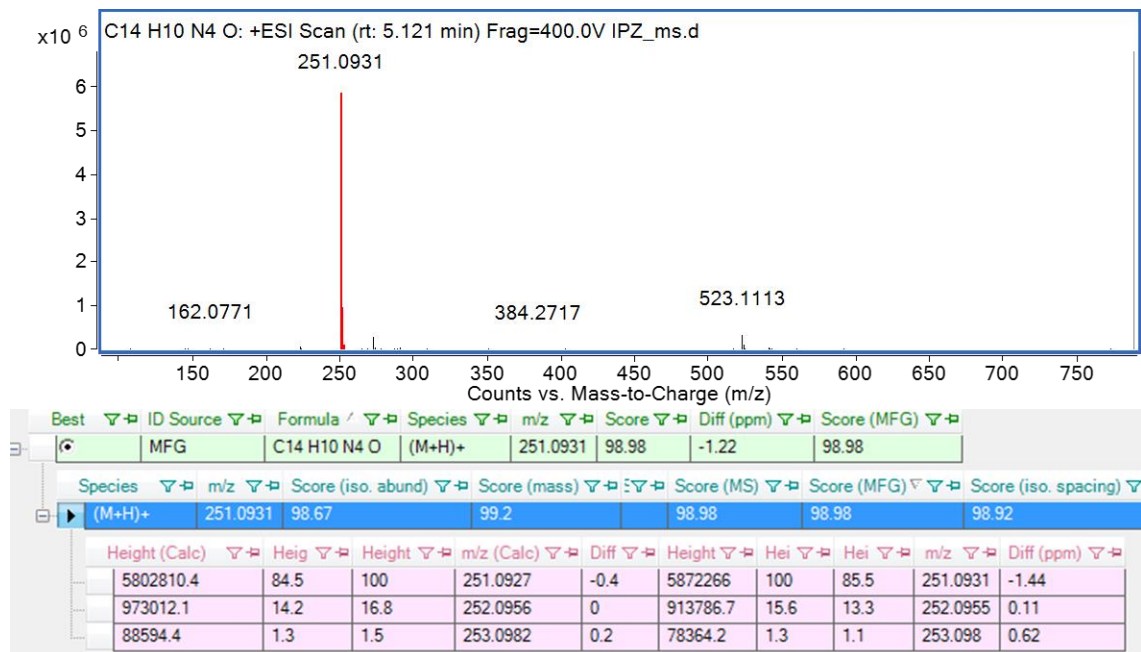


Şekil 12.2. 3-((2-piridin-2-ilmetilen)hidrazono)indolin-2-on (IPZ) bileşiğinin DMSO-*d*₆ içinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu.

EK-12. (devam) IPZ bileşiği



Şekil 12.3. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)hidrazono)indolin-2-on (IPZ) bileşiğinin DMSO-*d*₆ içinde elde edilen ¹³C-NMR spektrumu.

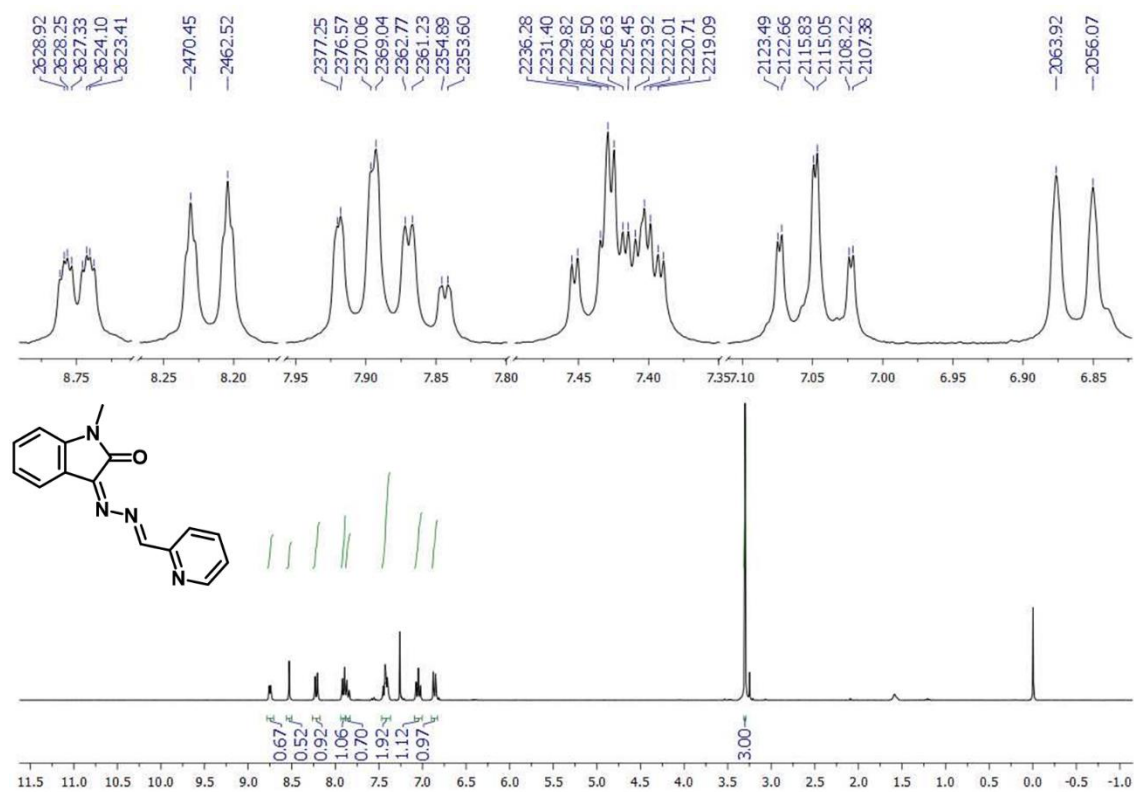


Şekil 12.4. 3-((-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)hidrazono)indolin-2-on (IQZ) bileşiğinin HR-MS spektrumu.

EK-13. MPZ bileşiği

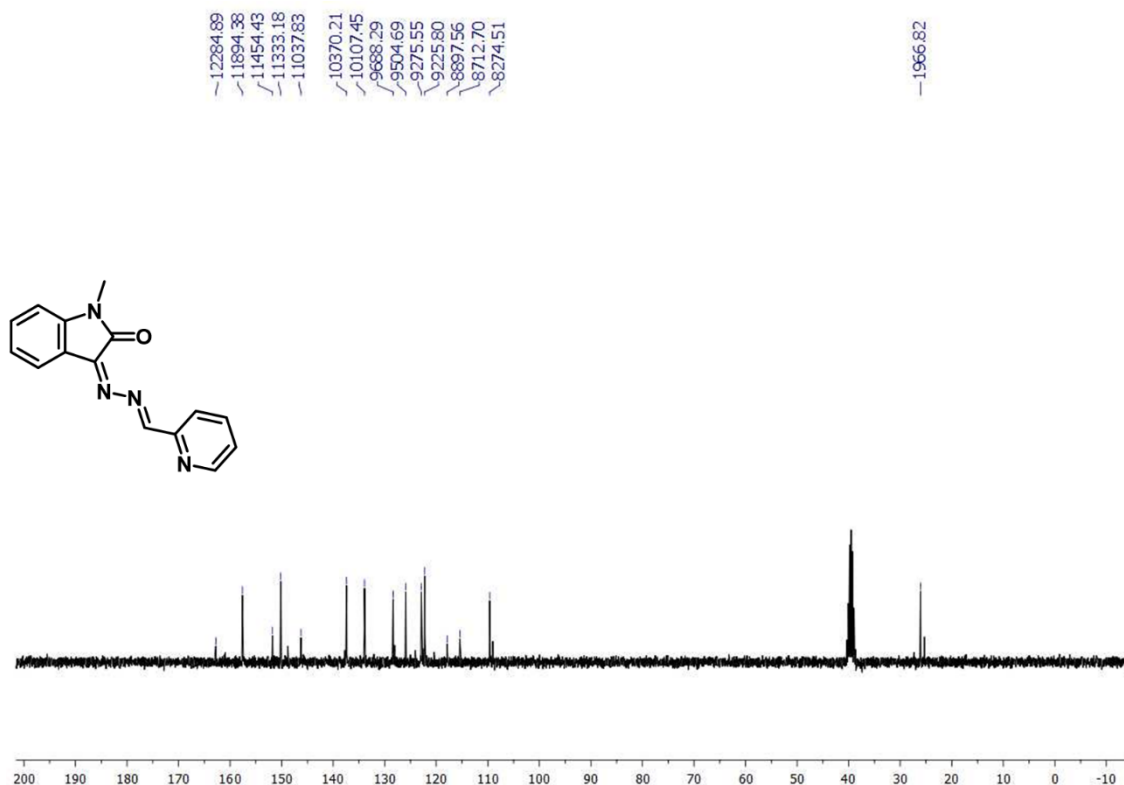
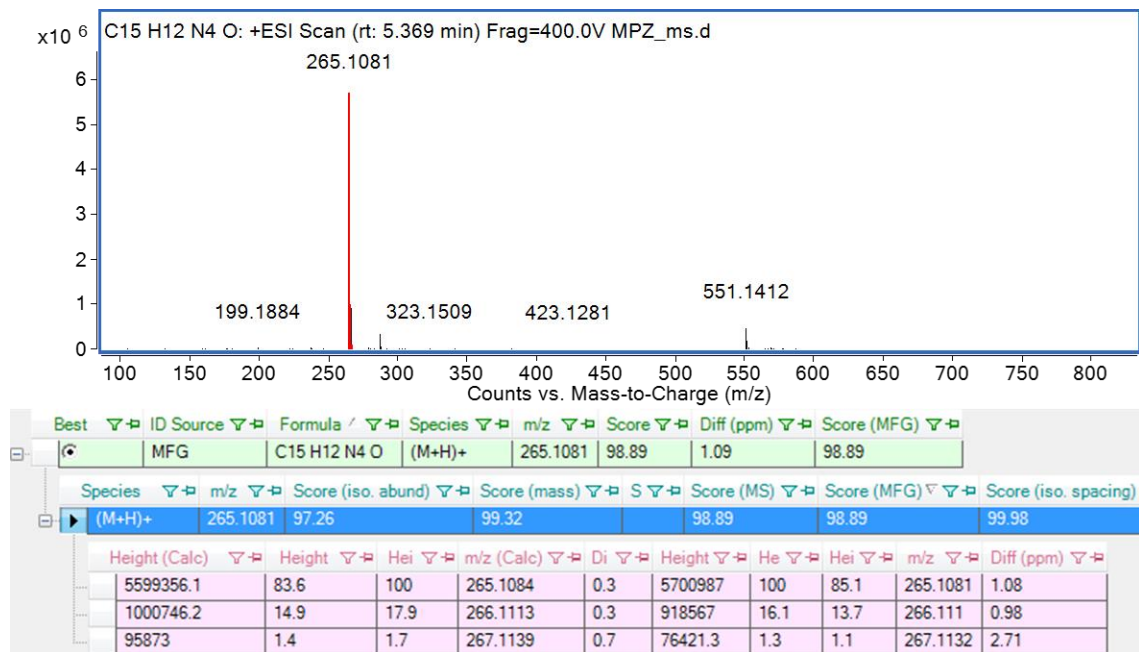


Şekil 13.1. 1-metil-3-((-piridin-2-ilmetilen)hidrazono)indolin-2-on (MPZ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 13.2. 1-metil-3-((-piridin-2-ilmetilen)hidrazono)indolin-2-on (MPZ) bileşiğinin CDCl₃ içinde elde edilen ¹H-NMR spektrumu.

EK-13. (devam) MPZ bileşiği

Şekil 13.3. 1-metil-3-((-piridin-2-ilmetilen)hidrazono)indolin-2-on (MPZ) bileşiğinin DMSO-d₆ içinde elde edilen ¹³C-NMR spektrumu.

Şekil 13.4. 1-metil-3-((-piridin-2-ilmetilen)hidrazono)indolin-2-on (MPZ) bileşiğinin HR-MS spektrumu.



GAZİ GELECEKTİR..