

Yeni Kumarin Temelli Floresan Açıl Hidrazonların Sentezi  
ve Çeşitli Anyonlara ve Katyonlara Karşı Duyarlılığının  
İncelenmesi

Onur TURHAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz 2020

Synthesis of New Coumarin-Based Fluorescence Acyl  
Hydrazones and Investigation of Their Sensitivity to Various  
Anions and Cations

Onur TURHAN

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemistry

July 2020

Yeni Kumarin Temelli Floresan Açıl Hidrazonların Sentezi ve Çeşitli Anyonlara ve  
Katyonlara Karşı Duyarlılığının İncelenmesi

Onur TURHAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK

Temmuz 2020

## ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzunu dikkate alarak Doç. Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK danışmanlığında hazırladığım “Yeni Kumarin Temelli Floresan Açıl Hidrazonların Sentezi ve Çeşitli Anyonlara ve Katyonlara Karşı Duyarlılığının İncelenmesi” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu, deneysel ve teorik çalışmaların tüm aşamalarında; bilimsel etik ilke ve kurallarına sağdık kaldığımı, faydalandığım tüm makale ve kitapları uygun şekilde atıf yaptığımı, kaynak gösterdiğimi beyan ederim. 27/07/2020

Onur TURHAN

İmza

## ÖZET

Kumarin temelli bileşikler yüksek optik özellikleri, yüksek ışık kararlılıkları, yüksek kuantum verimi, geniş Stokes kayması ve düşük toksisite özellikler göstermesi organik heterohalkalı boyar maddelerin ve sensör teknolojisinde kullanılan en önemli bileşiklerden biridir. Floresan kemosensör özelliği gösteren ana yapısı 7-konumunda elektron verici  $-NEt_2$  substitüent içeren kumarinin MIYT'nin artması ile floresan özelliklerinin arttığı ve anyon/katyonlarla etkileştirildiğinde floresan sönümlenmesi/artışı ile ortamdaki anyon/katyonların tespit edilmektedir. Bu amaçla, tez kapsamında florofor grup olarak kumarin temelli hidrazon fonksiyonel grubuna sahip farklı heteroaramotik aldehit bileşikleri ile Schiff bazı türevine sahip yeni kemosensör aday bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR ve LCMS ile karakterize edildi. Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini belirlemek için farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları ölçüldü, kuantum verimleri ve Stokes kaymaları hesaplandı. Bileşiklerin termal kararlılıkları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ölçümleri ile belirlendi. Ayrıca bileşiklerin çeşitli anyonlara/katyonlara karşı duyarlılık/seçicilik özellikleri spektrofotometrik, spektroflorimetrik ve kalorimetrik yöntemi ile araştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Floresan kemosensör, Kumarin, Anyon/Kasyon, Spektroflorimetrik/spektrofotometrik titrasyon, Molekül içi yük transfer (MIYT)

## SUMMARY

The coumarin compounds are organic heterocycles with high optical properties, high light stability, high quantum yield, large Stock shift and low toxicity. The main structure showing fluorescence chemosensor features 7-purpose electron donor -NEt<sub>2</sub> substitution, and the increase in the molecular load of coumarin determines that the anion / cations in the environment are required by fluorescence damping/effect. In this case, in the thesis, coumarin based hydrazone functional group is used as fluorophore group. Structures of synthesized compounds were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and LCMS. Since the synthesized compounds are photophysical, absorption and spectra were measured in solvents with different polarity, quantum yields and Stock shifts were calculated. Thermal stability of the compounds was determined by Thermal Gravimetric Analysis (TGA) measurements. In addition, the sensitivity / selectivity properties of the compounds against various anions / cations were investigated by spectrophotometric, spectrofluorimetric and calorimetric method.

**Keywords:** Fluorescence chemosensor, Coumarin, Anion / Cation, Spectrofluorometric / spectrophotometric titration, Intramolecular Charge Transfer (MIYT)

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın planlanmasında ve her aşamasında her türlü bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren ve sabırla desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Gerek maddi gerekse manevi olarak yardımlarını esirgemeyerek her zaman yardımcı olan Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Her konuda desteğini aldığım beni yüksek lisans yapmaya teşvik eden, fikirlerine danıştığım yardımlarını esirgemeyerek her zaman yanımda olan değerli hocam Doç. Dr. Kamuran GÖRGÜN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman fikirleriyle, düşünceleriyle yanımda olan kimya bölümü hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olan, desteğini hiç esirgemeyen bir tanem Dr. Büşra ÇİDEM'e teşekkürü borç bilirim.

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım, Betül KAVRAZ ve Erdem Emin BURGUCU 'a gerek maddi gerek manevi desteklerinden, her zaman yanımda olmalarına teşekkürü bir borç bilirim.

Her ne olursa olsun, her zaman yanımda olan babam Arif TURHAN, annem Halime TURHAN, kardeşim Eren TURHAN ve anneannem Fatma SU'ya sonsuz teşekkürler.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>v</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>viii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xxiv</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xxv</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>2</b>
2.1. Floresan Kemosensörler .....	2
2.1.1. Anyon Tayininde Kemosensörler.....	4
2.1.1.1. Bağlanma bölgesi-sinyal alt ünitesi yaklaşımı .....	4
2.2. Katyon Tayininde Kemosensörler .....	9
2.3. Floresan Kemosensör Özelliği Gösteren Kumarinler .....	11
2.4. Schiff Bazları .....	16
2.4.1. Hidrazonlar.....	17
2.4.1.1. Sentez yöntemleri .....	18
2.5. Tez Çalışması Kapsamında Tasarlanan Kemosensör Sistemi .....	19
<b>3.MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>20</b>
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>21</b>
4.1. Etil 7- (dietilamino) -2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-karboksilat (A) Sentezi.....	21
4.2. 7-(dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-karbohidrazid (B) Sentezi .....	22
4.3. ( <i>E</i> )-7-(dietilamino)- <i>N'</i> -(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3- karbohidrazid (1) Sentezi .....	23
4.4. ( <i>E</i> )-7-(dietilamino)- <i>N'</i> -(4-(dietilamino)-2-hidroksibenziliden)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen- 3-karbohidrazid (2) Sentezi .....	24
4.5. ( <i>E</i> )- <i>N'</i> -((1 <i>H</i> -indol-3-il)metilen)-7-(dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-karbohidrazid (3) Sentezi .....	25
4.6. ( <i>E</i> )-7-(dietilamino)- <i>N'</i> -((1-metil-1 <i>H</i> -indol-3-il)metilen)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3- karbohidrazid (4) Sentezi.....	26
4.7. ( <i>E</i> )-7-(dietilamino)-2-okso- <i>N'</i> -((2-oksoindolin-3-il)metilen)-2 <i>H</i> -kromen-3- karbohidrazid (5) Sentezi .....	27



<b>5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>28</b>
5.1. Bileşiklerin Fotofiziksel Özellikleri.....	28
5.2. Optik Bant Enerji Aralıklarının Belirlenmesi .....	30
5.3. ( <i>E</i> )-7-(dietilamino)- <i>N'</i> -(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3- karbohidrazid (1) Nolu Hedef Bileşiğin Fotofiziksel Çalışmaları.....	32
5.3.1. 1 Nolu Hedef Bileşiğin Çözücü Etkisi .....	33
5.3.2. 1 Nolu Hedef Bileşiğin Anyon Duyarlılığı .....	34
5.3.3. 1 Nolu Bileşiğin Katyon Duyarlılığı .....	39
5.4. ( <i>E</i> )-7-(dietilamino)- <i>N'</i> -(4-(dietilamino)-2-hidroksibenziliden)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3- karbohidrazid (2) Nolu Hedef Bileşiğin Fotofiziksel Çalışmaları.....	44
5.4.1. 2 Nolu Bileşiğin Çözücü Etkisi.....	45
5.4.2. 2 Nolu Bileşiğin Anyon Duyarlılığı .....	46
5.4.3. 2 Nolu Bileşiğin Katyon Duyarlılığı .....	51
5.5. ( <i>E</i> )- <i>N'</i> -((1 H-indol-3-il) metilen)-7-(dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3- karbohidrazid (3) Nolu Hedef Bileşiğin Fotofiziksel Çalışmaları.....	56
5.5.1. 3 Nolu Bileşiğin Çözücü Etkisi.....	57
5.5.2. 3 Nolu Bileşiğin Anyon Duyarlılığı .....	58
5.5.3. 3 Nolu Bileşiğin Katyon Duyarlılığı .....	63
5.6. ( <i>E</i> )-7-(dietilamino)- <i>N'</i> -((1-metil-1 <i>H</i> -indol-3-il)metilen)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3- karbohidrazid (4) Nolu Hedef Bileşiklerin Fotofiziksel Çalışmaları.....	68
5.6.1. 4 Nolu Bileşiğin Çözücü Etkisi.....	69
5.6.2. 4 Nolu Bileşiğin Anyon Duyarlılığı .....	69
5.6.3. 4 Nolu Bileşiğin Katyon Duyarlılığı .....	75
5.7. ( <i>E</i> )-7-(dietilamino)-2-okso- <i>N'</i> -((2-oksoindolin-3-il)metilen)-2 <i>H</i> -kromen-3- karbohidrazid (5) Nolu Hedef Bileşiğin Fotofiziksel Çalışmaları.....	79
5.7.1. 5 Nolu Bileşiğin Çözücü Etkisi.....	80
5.7.2. 5 Nolu Bileşiğin Anyon Duyarlılığı .....	81
5.7.3. 5 Nolu Bileşiğin Katyon Duyarlılığı .....	87
<b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>95</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>99</b>
<b>EK AÇIKLAMALAR .....</b>	<b>106</b>
EK AÇIKLAMA-A: Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR, LC-MS, TGA Spektrumları .....	106

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çeşitli anyonların geometrileri .....	3
2.2. Bağlanma bölgesi – sinyal alt ünitesi yaklaşımına dayalı anyon sensör sistemi.....	5
2.3. Bir yer değiştirme yaklaşımına dayalı anyon sensör sistem.....	6
2.4. PET Mekanizması .....	6
2.5. Foto-indüklenmiş yük transfersi mekanizması.....	8
2.6. FRET Mekanizmasının Spektral Çakışması.....	9
2.7. Kumarin ve Kromen Yapısı.....	11
2.8. Perkin Kondenzasyonu ile Kumarinin önerilen sentez mekanizması .....	12
2.9. Pechmann Kondenzasyonu ile Kumarinin önerilen sentez mekanizması .....	13
2.10. Knoevenagel Kondenzasyonu ile Kumarinin önerilen sentez mekanizması.....	14
2.11. Guangjie He vd'nin Schiff bazı probu.....	18
2.12. Hidrazonların Genel Yapısı .....	18
2.13. Hidrazon (a), azo (b) ve ene-hidrazo (c) yapıları .....	18
2.14. Hidrazonların cis-trans izomer gösterimi .....	18
2.15. Aktif merkezlerin sınıflandırılması ve Hidrazonların Genel Reaksiyonu.....	19
2.16. Tasarlanan kemosensör sisteminin genel gösterimi .....	20
4.1. Etil 7- (dietilamino) -2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-karboksilat (A) bileşiğinin sentez şeması .....	22
4.2. 7- (dietilamino) -2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-karbohidrazid (B) bileşiğinin sentez şeması .....	23
4.3.(E)-7-(dietilamino)- <i>N'</i> -(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3 karbohidrazid (1) bileşiğinin sentez şeması.....	24
4.4.(E)-7-(dietilamino)- <i>N'</i> -(4-(dietilamino)-2-hidroksibenziliden)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3- karbohidrazid (2) bileşiğinin sentez şeması.....	25
4.5. (E)- <i>N'</i> -((1 H-indol-3-il) metilen)-7-(dietilamino)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3-karbohidrazid (3) bileşiğinin sentez şeması.....	26
4.6.(E)-7-(dietilamino)- <i>N'</i> -((1-metil-1 <i>H</i> -indol-3-il)metilen)-2-okso-2 <i>H</i> -kromen-3 karbohidrazid (4) bileşiğinin sentez şeması.....	27
4.7.(E)-7-(dietilamino)-2-okso- <i>N'</i> -((2-oksoindolin-3-il)metilen)-2 <i>H</i> -kromen-3 karbohidrazid (5) bileşiğinin sentez şeması.....	28
5.1. Stokes kaymasının şematik gösterimi .....	30

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.2.</b> HOMO-LUMO optik bant enerji aralığının bulunması.....	32
<b>5.3.</b> 1 nolu bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki Absorpsiyon (a) ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO Çözücüsünde) ve Emisyon (b) Spektrumları ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO Çözücüsünde).....	34
<b>5.4.</b> 1 nolu bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki gün ışığında (a) ve UV ışığı (365 nm) altında (b) alınan fotoğrafları.....	34
<b>5.5.</b> 1 nolu bileşiğine çeşitli tetrabütülamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumları .....	35
<b>5.6.</b> 1 nolu bileşiğine tetrabütülamonyum tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) gözlenen fotoğrafları .....	35
<b>5.7.</b> 1 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M, DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	36
<b>5.8.</b> 1 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	36
<b>5.9.</b> 1 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M, DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	37
<b>5.10.</b> 1 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları) .....	37
<b>5.11.</b> 1 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	38

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.12.</b> 1 nolu bileşiğin TBAH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin TBAH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	38
<b>5.13.</b> 1 nolu bileşiğin TBAHSO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin TBAHSO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	39
<b>5.14.</b> 1 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	39
<b>5.15.</b> 1 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 438$ nm) (b) spektrumları.....	40
<b>5.16.</b> 1 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları.....	40
<b>5.17.</b> 1 nolu bileşiğin AlCl <sub>3</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin AlCl <sub>3</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	41
<b>5.18.</b> 1 nolu bileşiğin CuCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin CuCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	41
<b>5.19.</b> 1 nolu bileşiğin CoCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin CoCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	42

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.20.</b> 1 nolu bileşiğin MgCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin MgCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları) .....	42
<b>5.21.</b> 1 nolu bileşiğin NiCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin NiCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	43
<b>5.22.</b> 1 nolu bileşiğin PtCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin PtCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	43
<b>5.23.</b> 2 nolu bileşiğin farklı çözücüler içerisindeki Absorpsiyon (a) ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) ve Emisyon (b) Spektrumları ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde).....	45
<b>5.24.</b> 2 nolu bileşiğin farklı çözücüler içerisindeki gün ışığında (a) ve UV ışığı (365 nm) altında (b) alınan fotoğrafları.....	45
<b>5.25.</b> 2 nolu bileşiğin çeşitli tetrabütülamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde) (b) spektrumları .....	46
<b>5.26.</b> 2 nolu bileşiğin tetrabütülamonyum tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları .....	46
<b>5.27.</b> 2 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	47
<b>5.28.</b> 2 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	47

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.29.</b> 2 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	48
<b>5.30.</b> 2 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	48
<b>5.31.</b> 2 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	49
<b>5.32.</b> 2 nolu bileşiğin TBAH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBAH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	49
<b>5.33.</b> 2 nolu bileşiğin TBAHSO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBAHSO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	50
<b>5.34.</b> 2 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	50
<b>5.35.</b> 2 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumları .....	51
<b>5.36.</b> 2 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları .....	51

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.37.</b> 2 nolu bileşiğin $AlCl_3$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin $AlCl_3$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	52
<b>5.38.</b> 2 nolu bileşiğin $CoCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin $CoCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	52
<b>5.39.</b> 2 nolu bileşiğin $CuCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin $CuCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	53
<b>5.40.</b> 2 nolu bileşiğin $MgCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin $MgCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	53
<b>5.41.</b> 2 nolu bileşiğin $NiCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin $NiCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	54
<b>5.42.</b> 2 nolu bileşiğin $PtCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin $PtCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	54
<b>5.43.</b> 3 nolu bileşiğin farklı çözücüler içerisindeki Absorpsiyon (a) ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) ve Emisyon (b) Spektrumları ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde).....	55
<b>5.44.</b> 3 nolu bileşiğin farklı çözücüler içerisindeki gün ışığında (a) ve UV ışığı (365 nm) altında (b) alınan fotoğrafları.....	56
<b>5.45.</b> 3 nolu bileşiğin çeşitli tetrabutilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon (a) ve emisyon (b) spektrumları .....	56

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.46.</b> 3 nolu bileşiğine tetrabütülamonyum tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları.....	57
<b>5.47.</b> 3 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ MDMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	57
<b>5.48.</b> 3 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları) .....	58
<b>5.49.</b> 3 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	58
<b>5.50.</b> 3 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	59
<b>5.51.</b> 3 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	59
<b>5.52.</b> 3 nolu bileşiğin TBAH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBAH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	60
<b>5.53.</b> 3 nolu bileşiğin TBAHSO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBAHSO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları) .....	60



## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.54.</b> 3 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	61
<b>5.55.</b> 3 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumları.....	61
<b>5.56.</b> 3 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (üst) gözlenen fotoğrafları.....	62
<b>5.57.</b> 3 nolu bileşiğin $AlCl_3$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin $AlCl_3$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	62
<b>5.58.</b> 3 nolu bileşiğin $CoCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin $CoCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	63
<b>5.59.</b> 3 nolu bileşiğin $CuCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin $CuCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	63
<b>5.60.</b> 3 nolu bileşiğin $MgCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin $MgCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	64
<b>5.61.</b> 3 nolu bileşiğin $NiCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin $NiCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	64

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.62.</b> 3 nolu bileşiğin PtCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon (1×10 <sup>-5</sup> M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon (1×10 <sup>-6</sup> M DMSO çözücüsünde, λ <sub>ex</sub> = 440 nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin PtCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	65
<b>5.63.</b> 4 nolu bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki Absorpsiyon (a) (1×10 <sup>-5</sup> M DMSO çözücüsünde) ve Emisyon (b) Spektrumları (1×10 <sup>-6</sup> M DMSO çözücüsünde).....	66
<b>5.64.</b> 4 nolu bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki gün ışığında (a) ve UV ışığı (365 nm) altında (b) alınan fotoğrafları.....	66
<b>5.65.</b> 4 nolu bileşiğine çeşitli tetrabütülamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon (1×10 <sup>-5</sup> M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon (1×10 <sup>-6</sup> M DMSO çözücüsünde, λ <sub>ex</sub> = 440 nm) (b) spektrumları .....	67
<b>5.66.</b> 4 nolu bileşiğine tetrabütülamonyum tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (üst) gözlenen fotoğrafları .....	67
<b>5.67.</b> 4 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon (1×10 <sup>-5</sup> M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon (1×10 <sup>-6</sup> M DMSO çözücüsünde, λ <sub>ex</sub> = 440 nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	68
<b>5.68.</b> 4 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon (1×10 <sup>-5</sup> M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon (1×10 <sup>-6</sup> M DMSO çözücüsünde, λ <sub>ex</sub> = 440 nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	68
<b>5.69.</b> 4 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon (1×10 <sup>-5</sup> M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon (1×10 <sup>-6</sup> M DMSO çözücüsünde, λ <sub>ex</sub> = 440 nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	69
<b>5.70.</b> 4 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon (1×10 <sup>-5</sup> M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon (1×10 <sup>-6</sup> M DMSO çözücüsünde, λ <sub>ex</sub> = 440 nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	69

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.71.</b> 4 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	70
<b>5.72.</b> 4 nolu bileşiğin TBAH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBAH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	70
<b>5.73.</b> 4 nolu bileşiğin TBAHSO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBAHSO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	71
<b>5.74.</b> 4 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	71
<b>5.75.</b> 4 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumları .....	72
<b>5.76.</b> 4 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları .....	72
<b>5.77.</b> 4 nolu bileşiğin AlCl <sub>3</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin AlCl <sub>3</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları .....	73

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.78.</b> 4 nolu bileşiğin $\text{CoCl}_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin $\text{CoCl}_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları.....	73
<b>5.79.</b> 4 nolu bileşiğin $\text{CuCl}_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin $\text{CuCl}_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları .....	74
<b>5.80.</b> 4 nolu bileşiğin $\text{MgCl}_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin $\text{MgCl}_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları.....	74
<b>5.81.</b> 4 nolu bileşiğin $\text{NiCl}_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin $\text{NiCl}_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları.....	75
<b>5.82.</b> 4 nolu bileşiğin $\text{PtCl}_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin $\text{PtCl}_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları.....	75
<b>5.83.</b> 5 nolu bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki Absorpsiyon (a) ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) ve Emisyon (b) Spektrumları ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde).....	77
<b>5.84.</b> 5 nolu bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki gün ışığında (a) ve UV ışığı (365 nm) altında (b) alınan fotoğrafları.....	77
<b>5.85.</b> 5 nolu bileşiğine çeşitli tetrabutilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon (Molarite= $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm) (b) spektrumları) .....	78
<b>5.86.</b> 5 nolu bileşiğine tetrabutilamonyum tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları).....	78

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.87.</b> 5 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	79
<b>5.88.</b> 5 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	79
<b>5.89.</b> 5 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	80
<b>5.90.</b> 5 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	80
<b>5.91.</b> 5 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	81
<b>5.92.</b> 5 nolu bileşiğin TBAH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBAH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	81
<b>5.93.</b> 5 nolu bileşiğin TBAHSO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBAHSO <sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	82

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.94.</b> 5 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	82
<b>5.95.</b> 5 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumları .....	83
<b>5.96.</b> 5 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları.....	83
<b>5.97.</b> 5 nolu bileşiğin $AlCl_3$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin $AlCl_3$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	84
<b>5.98.</b> 5 nolu bileşiğin $CoCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin $CoCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	84
<b>5.99.</b> 5 nolu bileşiğin $CuCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin $CuCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	85
<b>5.100.</b> 5 nolu bileşiğin $MgCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin $MgCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	85
<b>5.101.</b> 5 nolu bileşiğin $NiCl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin $NiCl_2$ ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	86

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>5.102.</b> 5 nolu bileşiğin PtCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$ M DMSO çözücüsünde, $\lambda_{ex} = 440$ nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin PtCl <sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları).....	86
<b>5.103.</b> 1 Nolu Bileşiğin Termogravimetrik Bozunma Grafiği.....	87
<b>5.104.</b> 2 Nolu Bileşiğin Termogravimetrik Bozunma Grafiği.....	87
<b>5.105.</b> 3 Nolu Bileşiğin Termogravimetrik Bozunma Grafiği.....	88
<b>5.106.</b> 4 Nolu Bileşiğin Termogravimetrik Bozunma Grafiği.....	88
<b>5.107.</b> 5 Nolu Bileşiğin Termogravimetrik Bozunma Grafiği.....	88
<b>6.1.</b> 1 nolu bileşiğin olası rezonans formları ve siyanürün katılma mekanizması.....	95
<b>6.2.</b> 1 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde) ve TFA ile yapılan spektrumu; 1 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında ve UV ışığında (365 nm) gözlenen fotoğrafları.....	95
<b>6.3.</b> 1 nolu bileşiğin KCN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$ M DMSO çözücüsünde); 1 nolu bileşiğin KCN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında ve UV ışığında (365 nm) gözlenen fotoğrafları.....	96
<b>6.4.</b> 1 nolu bileşiğin Co <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> ile olası etkileşim mekanizması.....	96

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>5.1.</b> 1 Nolu Bileşiğin fotofiziksel verileri .....	33
<b>5.2.</b> 2 Nolu Bileşiğin fotofiziksel verileri .....	44
<b>5.3.</b> 3 Nolu Bileşiğin fotofiziksel verileri .....	55
<b>5.4.</b> 4 Nolu Bileşiğin fotofiziksel verileri .....	65
<b>5.5.</b> 5 Nolu Bileşiğin fotofiziksel verileri .....	76
<b>5.6.</b> Sentezlenen bileşiklerin bozunma ( $T_d$ ) sıcaklıkları .....	94



**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ****Simgeler**

Hz

*J***Açıklama**

Hertz

Eşleşme sabiti

**Kısaltmalar**

DMSO

DMF

THF

TBA

E.N.

FTIR

NMR

LCMS

TGA

UV-GB

**Açıklama**

Dimetilsülfoksit

Dimetilformamit

Tetrahidrofuran

Tetrabütülamonyum

Erime Noktası

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans

Sıvı Kromatografi – Kütle Spektrometri

Termogravimetrik Analiz

Ultraviole-Görünür Bölge

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Floresan kemosensörler özellikle, molekülün tasarımı sırasında çeşitli substitüentlerin yapıya dahil edilmesi, kimyasal ve fotofiziksel özellikleri her biri farklı floresan uçlarının sentezlenmesini sağlamaktadır. Bu sebeple genellikle organik boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu farklılık, olası uygulanabilirlik aralığının oldukça genişlemesine olanak sağlamaktadır. Etkisi yüksek olan boyar madde kumarin, ayrıca güçlü floresan özelliğine sahiptir. Kumarinler, çok çeşitli biyolojik aktiviteler sergileyen önemli doğal ürünlerdir. İlaç biyoloji, tıp, boyar madde kimyası, doğrusal olmayan optik malzemeler (NLO), boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) yapımı gibi alanlarda dikkat çeken kumarin bileşikleri yüksek kuantum verimleri, stokes kaymaları, ışık kararlılıkları, hazırlama kolaylığı avantajı, etkin hücre geçirgenliği ve düşük toksisiteleri sebebiyle kemosensör tasarımlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kemosensörün sinyal üreten bölümü için özellikli boyar maddeler sentezi tasarlanır. Boyar maddeler çok iyi fotofiziksel özelliklere sahiptir. Bu fotofiziksel özelliği sağlayan bölümlere kromofor veya florofor denir. Floroforlar kromoforlardan ayrı olarak floresan özelliğini oluşturan yapılardır.

Tez kapsamında ana iskeleti 7-konumunda elektron verici  $-NEt_2$  substitüenti içeren kumarinin hidrazin ile hidrazid bileşiklerinden farklı aldehytler ile Schiff bazı temelli hidrazon yapısında yeni bir seri floresan kemosensörler sentezlenmiştir. Floresan kemosensörlerin yapıları FT-IR (ATR),  $^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen floresan kemosensörler anyon ve katyonlarla etkileşimi ile fotofiziksel özelliklerindeki değişimleri incelenmiştir. Floresan kemosensörlerin etkileşimlerindeki fotofiziksel özelliklerindeki değişimleri spektrofotometrik ve florimetrik yöntemlerle araştırılmıştır.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI



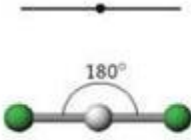
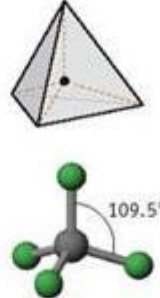
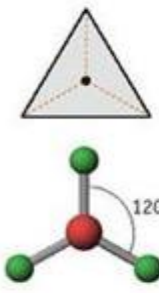
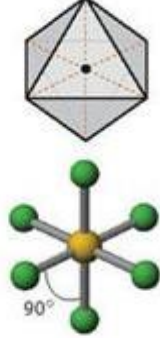
### 2.1. Floresan Kemosensörler

Floresan kemosensörler sahip oldukları özelliklerden dolayı; çevre kimyası, analitik kimya ve biyo-medisinal kimya için oldukça önemlidir. Bu kemosensörlerdeki amaç; iyonların (ağır metallerin, anyonların ve biyomoleküllerin) düşük maliyetli, yüksek seçicilik ve hassasiyetle tespit edilebilmesidir.

İyonların belirlenmesine olan ilgi 1960'larda başlamıştır. 1970'li yıllara gelindiğinde katyonların tespiti için sık bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır fakat anyonların tespiti 30 yıl öncesine kadar koordinasyon kimyasında yer bulamamıştır.

Anyonların hem doğal çevrede hem de birçok biyolojik sistemdeki fonksiyonlarının belirlenmesi üzerine anyonların tespiti üzerine çalışmalar son 30 yılda artan bir ilgiye sahiptir (Beer ve Gale, 2001).

Öncelikle bir bileşiğin floresan kemosensör olarak tanımlanabilmesi için hedef anyona göre uygun şekilde tasarımı yapılmalıdır. Fakat anyonların tespiti için kullanılan reseptör sistemlerinin tasarımı oldukça karmaşıktır. Bu durumun birçok sebebi vardır ve bu durumlar şu şekilde açıklanabilir. Bunun nedeni anyonların hacimlerinin katyonlardan ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) daha büyük olmasıdır. Bu durum birim hacme düşen yük yoğunluğunun daha az olmasına neden olmaktadır, yani elektrostatik bağlanma kapasiteleri katyonlara göre daha düşüktür. Anyonlar ortam pH'ına son derece duyarlıdır. Bu yüzden reseptör, anyonun çalıştığı pH aralığında fonksiyonlarını yerine getirebilmelidir. Anyonların geometrileri birbirinden farklılık gösterdiğinden uygun reseptörlerin tasarımı gereklidir (Beer ve Gale, 2001).

küresel 	$F^-$ $Cl^-$ $Br^-$ $I^-$	DNA çift heliks yapısı 	
lineer 	$N_3^-$ $CN^-$ $SCN^-$ $OH^-$		$PO_4^{3-}$ $VO_4^{3-}$ $SO_4^{2-}$ $SeO_4^{2-}$ $MnO_4^{2-}$
trigonal 	$CO_3^{2-}$ $NO_3^-$		$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Co(CN)_6]^{3-}$

Şekil 2.1. Çeşitli anyonların geometrileri

İyon seçici sensör çalışmalarının sayısı artış göstermesine rağmen, literatürde katyon algılanma çalışmaları ile karşılaştırıldığında, anyon algılanma çalışmalarının daha az sayıda olduğu görülmektedir. Bunun nedeni anyonların spesifik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Genelde boyut açısından bakıldığında anyonlar kendilerine benzeyen katyonlara göre daha geniş ve hacimlidirler. Dolayısıyla bağlama ünitesine bağlanması için mümkün olduğunca sterik engelinin ortadan kaldırılması gerekir. İkinci en büyük sıkıntı ise doğada bulunan anyonların çoğunun birden fazla atom içermesidir. O yüzden sülfat, nitrat, siyanür gibi çok atomlu anyonlar göz önüne alındığında sterik engel yanında, bağlanma ünitelerinin geometri şekli de son derece önemlidir (Bkz. Şekil 2.1).

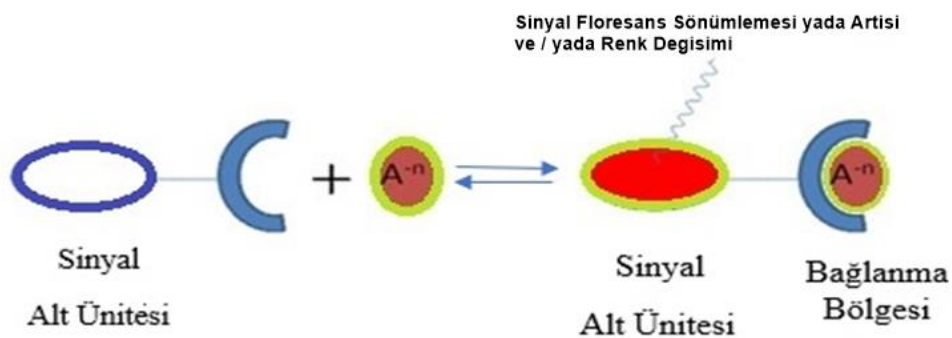
Çözücü etkisi anyonun seçiciliğini ve kuvvetini etkileyen önemli bir faktördür. Yapılan çalışmalarda polar protik çözücülerin (MetOH, H<sub>2</sub>O vb.) anyon ile etkileştiği ve reseptör-anyon etkileşimini zayıflattığını belirlemiştir. Bu sebeple anyon duyarlılık çalışmalarında polar aprotik çözücüler (DMSO, ACN vb.) kullanılmaktadır (Han vd., 2007). Bir anyona seçici kemosensör tasarımı yapılmadan önce, hedef anyonun sahip olduğu özellikler dikkate alınmalı ve çalışılacak ortam belirlendikten sonra sensör tasarımı yapılmalıdır.

### **2.1.1. Anyon Tayininde Kemosensörler**

Anyon kemosensörlerinin geliştirilmesi için, bağlanma bölgesi ve sinyal alt ünitesi olmak üzere en az iki kısımdan meydana gelmelidir. Kemosensör ile belirli bir anyon koordine olurken, fotofiziksel özelliklerinde değişiklikler (renk ya da floresan) meydana gelmektedir. Bağlanma bölgesi ve sinyal ünitesi birbirine kovalent olarak bağlanabilir. Bu genel tasarım, anyon koordinasyonu olayına dayanır. Hem floresan ya da renk değişimi hem de anyon ile etkileşimi temelde geri dönüşümlüdür. Koordinasyon olayı tipik bir geri dönüşümlü reaksiyondur. Genel olarak bir sensörün tasarımında iki farklı yöntem kullanılabilir.

#### **2.1.1.1. Bağlanma bölgesi-sinyal alt ünitesi yaklaşımı**

Çok sayıda kemosensör, bağlanma bölgesi ve sinyal alt ünitesinin sistematik olarak kovalent bağlandığı sistemlerden meydana gelmektedir. Bu yaklaşım anyon kemosensörlerinin gelişmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve gelecekte de kullanılacak temel bir yaklaşım olacağı düşünülmektedir. Aşağıda (Bkz. Şekil 2.2) görüleceği üzere anyonun bağlanma bölgesi ile koordinasyonu sonucu, sinyal alt ünitesinin özelliğinden dolayı ya floresan değişimi ya da renk değişimine neden olacaktır.

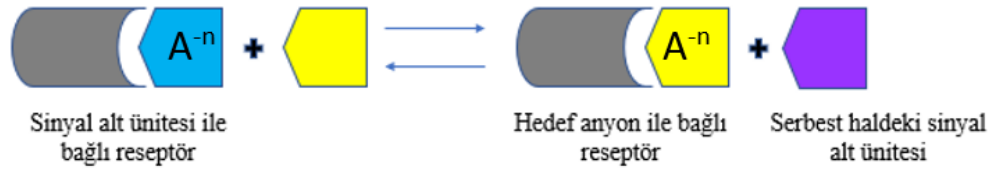


Şekil 2.2. Bağlanma bölgesi – sinyal alt ünitesi yaklaşımına dayalı anyon sensör sistemi

Anyon koordinasyonu için bazı durumlar dikkate alınmalıdır. Dolayısıyla; belirli bir anyon için bir reseptör seçimi yaparken, koordine olacak anyonun geometrisi ve şekli oldukça önemli bir faktördür. Genel olarak; belirli anyonlar için tasarlanan kemosenör sistemlerinde reseptör grubun anyon ile olan etkileşimi; elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağı etkileşimleri olarak sınıflandırılabilir. Anyonlar ile olan elektrostatik etkileşimler, örneğin; kuaterner amonyum gruplarına sahip pozitif yüklü reseptörle kullanıldığında gözlenmektedir. Bu iki grup pozitif yüklü olduğundan ortamın pH'ına bağlı değildirler. Aminlerde genel olarak protonlandığında anyonlar ile elektrostatik etkileşimler verebilir. Aslında, poliaminler çeşitli şekillerde sentezlenebilirler (düz zincirli, siklik) ve özellikle sulu çözeltilerde anyon sensörü olarak yaygın bir şekilde kullanılabilir. Hidrojen bağı yapabilen gruplarda anyon tanımlama için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yüksek elektronegatifliğe sahip bir heteroatoma (O, N ve F) bağlı olan bir hidrojen, elektron çiftine sahip başka bir elektronegatif atom (aynı ya da farklı molekülden) ile etkileşime girdiğinde bir hidrojen bağı meydana gelmektedir. Poliaminler ve kuaterner amonyum grupları anyonlar ile hidrojen bağı yapabilirler. Floresan sensörlerde anyon ile etkileşim için; üre, tiyüre, pirol, amit ve sülfonamit gibi yapılar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Beer ve Gale, 2001).

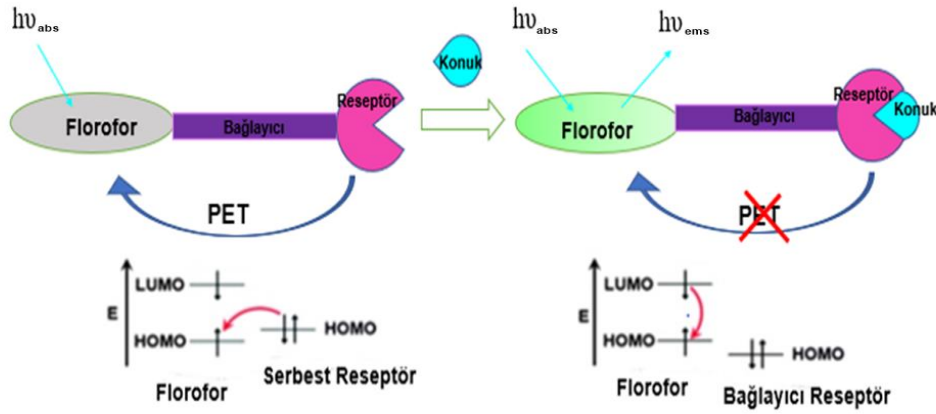
Sinyal alt ünitesi, bir sinyal dönüştürücüsü olarak rol oynar. Yani; moleküler seviyede meydana gelen kimyasal bir sinyale dönüştürülür. Sinyal alt ünitesi olarak, antrasen, naftalin, pirol, akridin ve kumarin gibi bileşikler sahip oldukları yüksek floresan özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu yaklaşım; bağlanma

bölgesi–sinyal alt ünitesi yaklaşımının kullanımını da içermektedir. Ancak bu durumda; bağlanma ünitesi kovalent olarak değil, koordinasyon kompleksi halinde bağlıdır. Sonra hedef iyon, kemosensör özelliği gösteren bileşiğin bulunduğu çözeltiye eklendiğinde, bağlanma bölgesi anyon ile koordine olurken, sinyal alt ünitesi çözeltiye geçer. Koordine olmadan önceki spektroskopik davranışını geri kazanarak bir yer değiştirme reaksiyonu meydana gelir. Devamında sinyal alt ünitesinin fotofiziksel özelliği, koordine olmamış halinden farklı olmaktadır. Burada, anyon bağlanma bölgesi ve sinyal alt ünitesinin oluşumu için kararlılık sabiti, ‘bağlanma bölgesi ve hedef anyon arasında olan kararlılık sabitinden küçük olmalıdır’ sonucu çıkartılabilir. Sadece bu yol ile yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşebilir. Dolayısıyla sadece hedef anyonun varlığında sinyal olayı gözlenmektedir (Bkz. Şekil 2.3) (Beer ve Gale, 2001).



**Şekil 2.3.** Bir yer değiştirme yaklaşımına dayalı anyon sensör sistem

Anyon sensör etkileşimi sonucu meydana gelen değişimler çeşitli floresan sinyal mekanizmaları ile açıklanmaktadır. Bunlar içinde en yaygın olanları, foto-uyarılmış elektron transferi (PET), molekül içi yük transferi (MIYT) ve förster rezonans enerji transferi (FRET)'dir.



Şekil 2.4. PET Mekanizması

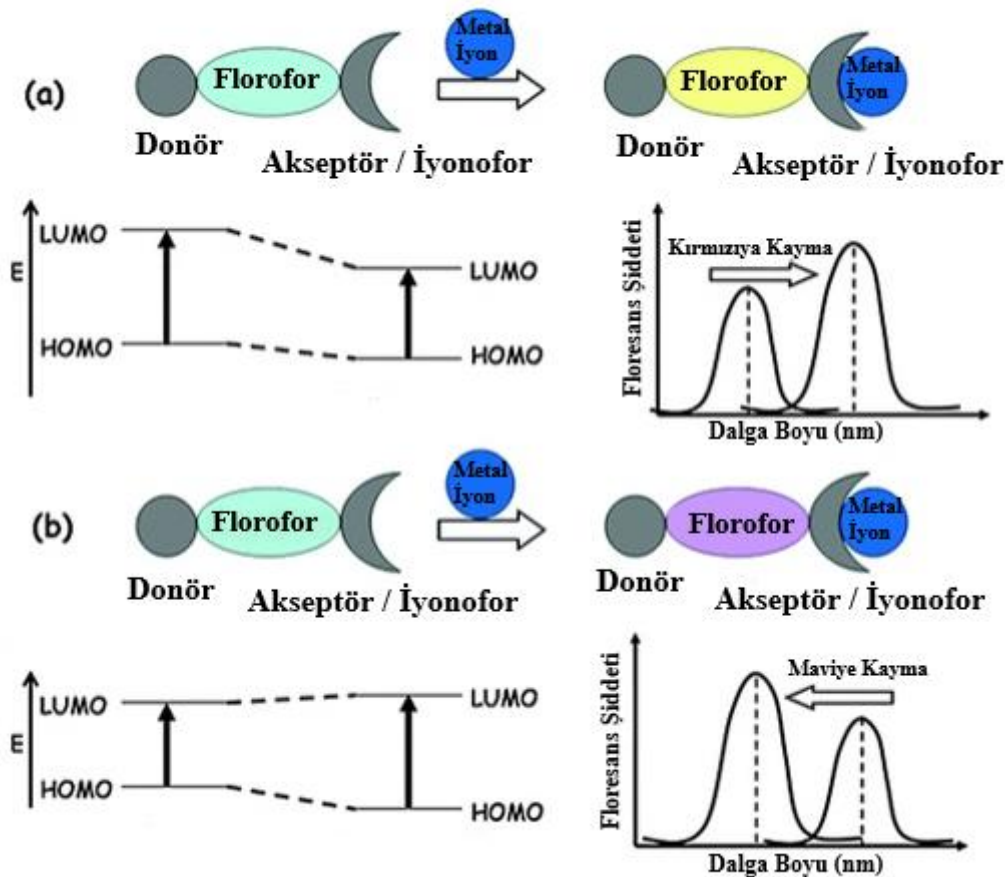
Basit bir ışık tabanlı elektron transferi florofor, boşluk ve reseptör olmak üzere üç ana bölümden oluşur (Bkz. Şekil 2.4). Reseptörün en yüksek enerjili orbitaline HOMO donör orbital denir. Floresan meydana geldiğinde, ışının emisyonu HOMO'dan LUMO'ya uyarılır. Emisyon etkili ise, moleküle florofor denir. Genellikle Stokes kayması görülür. Emisyon, farklı etkileşimlerin sonucu olarak değişebilir. Bu, analitik incelemede floresanın önemini göstermektedir. Bir çift elektronlu floroforun yörünge enerjisi HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındadır. Işığı emmenin bir sonucu olarak, elektronlardan biri HOMO'da oluşan boşluğa aktarılır. PET mekanizması ile, emisyon yoğunluğunda veya söndürmede bir azalma meydana gelir. Elektron çifti bağlanırsa, PET nedeniyle kaybedilen floresan geri kazanılabilir. Sonuç olarak, enerji seviyesi düşer. Elektron çifti bu düşük enerji seviyesinden metal iyonunun bağlanması veya protonlanmasında rol oynar ve elektron transferi gerçekleşir. Böylece atomun HOMO orbital enerji seviyesi floroforun HOMO orbital enerji seviyesinin altına düşer ve PET oluşmaz. Floresan yoğunluğu, metal iyonunun bağlanmasına bağlı olarak artar (Ewing, 1975).

Molekül içi yük transferi (MIYT – Intramolecular Charge Transfer) prensipte bir elektron transferidir. Bu işlemin farkı; yüksek seviyede elektronik konjugasyonlu sistemler arasında veya aynı elektronik sistemde olması ve kendi karakteristik özelliğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu reaksiyon ile kazanılan elektronik haller "yük-ayrılmış" değil, "yük-polarize" hallerdir. Aynı bir minimal enerji ile lokalize olmuşlardır.



Yaygın olarak, ICT bir elektron veren grup (sıklıkla bir dialkilamino grubu) ve bir elektron çeken grup (sıklıkla karbonil) içeren organik boyalarda gözlenmektedir. Eğer bu gruplar bir molekülün karşısına yerleşirse elektronik polarizasyona neden olmaktadır. Uyarılmış halde güçlü bir donör ve güçlü bir akseptör olduğu için elektronik polarizasyon uyarılmış halde önemli derecede artabilir. Oluşturulan büyük dipol moment, önemli kaymalar ile sonuçlanan ortamın dipollerini etkilemektedir.

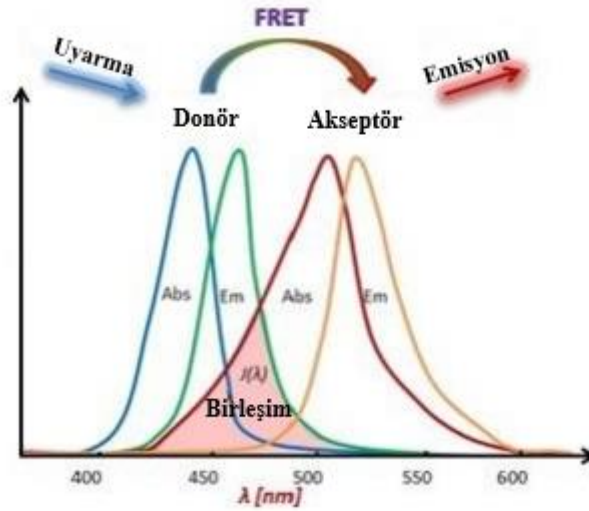
ICT'nin gerçekleşmesi birçok olasılığı da beraberinde getirmektedir. Ancak bu etkinin uygulaması PET'inki kadar geniş olmamakta ve sadece organik boyarmaddeler (hepsi değil) ile etkili bir ICT emisyonu oluşturabilmektedir. Ayrıca organik boyarmaddeler, ICT ile algılama amaçlı floresan sinyali oluşturmada kullanılabilir (Sözmen, 2012).



Şekil 2.5. Foto-indüklenmiş yük transfer mekanizması

Daha kısa dalga boyunda absorpsiyon ve ışımaya yapan florofor (donör) uyarılma enerjisini daha uzun dalga boylarında absorpsiyon ve ışımaya yapan başka bir florofora (akseptör) transfer edebilir (Bkz. Şekil 2.5). Etkili bir transfer için, akseptörün absorpsiyon

spektrumu donörün emisyon spektrumu ile örtüşebilir olmalıdır (gölgeli alan) (bkz Şekil 2.6). Yakın donör-akseptör mesafesinde, donörün uyarılması akseptörün emisyonu ile sonuçlanmakta ve mesafe büyük ise donörün kendisi ışığa yapmaktadır (Sözmen, 2012; Saini vd., 2006).



Şekil 2.6. FRET Mekanizmasının Spektral Çakışması

## 2.2. Katyon Tayininde Kemosensörler

Literatürde, katyon-ligand etkileşimlerini özetleyen çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlar arasında en yaygını hidrojen bağı (Gale, 2006; Sessler vd., 2003; Bondy ve Loeb, 2003; Choi ve Hamilton, 2003; Davis, 2006) ve elektrostatik etkileşimdir. Molekül yapısında bulunan bağlama ünitesinin spesifik bir anyona bağlanması ile ilgili bir sorun ise, kemosensörlerin çeşitlendirilmesi ve farklı birçok türevinin geliştirilmesidir (Best vd., 2003; Llinares vd., 2003; Schug ve Lindner, 2005; Yoon vd., 2006; Blondeau vd., 2007; Xu vd., 2010; Garcia-Espana vd., 2006; Schmuck, 2006; Katayev vd., 2006; Suksai ve Tuntulani., 2003; Kim vd., 2008).

Katyonlar çevre, tıp ve katalitik sistemler gibi alanlarda kullanıma sahiptirler. Geçiş metallere, tespiti basit, hassas ve seçici yeni floresan kemosensörlerin modellenmesi günümüzde daha fazla dikkat çekmektedir (Xiang ve Tong, 2006; Ling vd., 2012; Han vd., 2012; He vd., 2015).

Lu vd. tarafından  $\text{Co}^{2+}$  insan sağlığı için gerekli eser elementlerden biri olduğunu biliniyordu. Demir metabolizmasında ve hemoglobinin sentezinde vazgeçilmez bir role sahiptir. Ayrıca  $\text{Co}^{2+}$  B12 vitamini ve diğer biyolojik bileşiklerin ortak bileşenidir.  $\text{Co}^{2+}$  insan sağlığı için gerekli eser elementlerden biri olarak bilinir ve demirin metabolizmasında ve hemoglobinin sentezinde vazgeçilmez bir role sahiptir. Ayrıca  $\text{Co}^{2+}$  B12 vitamini ve diğer biyolojik bileşiklerin ortak bileşenidir. Son yıllarda, kimyagerler geçiş metali iyonları arasında  $\text{Co}^{2+}$ 'yı tespit etmekle çok ilgileniyorlardı. Çünkü demir metabolizmasında önemli bir rol oynar ve aynı zamanda B12 vitamininin (kobalamin) ana bileşenidir. Bununla birlikte, fazla kobalt, yaşam sisteminde astım, kalp hastalığı, akciğer hastalığı ve vazodilatasyon gibi çeşitli biyolojik rahatsızlıklara neden olmakla kalmaz, aynı zamanda önemli bir çevresel kirleticiye de neden olabilir. Bu nedenle, biyolojik ve çevresel uygulamalarda  $\text{Co}^{2+}$ 'nın tespiti için yüksek verimli ve kolay erişilebilir bir analitik yöntemin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır (Xiang vd., 2020).

Taofeng Zhu vd., yeni bir kumarin türevi olan iki yeni, bakır (II) ve nikel (II) kompleksi sentezlenmiş ve yapısal olarak karakterize edilmiştir. İki kompleksin DNA bağlanma aktiviteleri spektrometrik titrasyonlar, etidyum bromür yer değiştirme deneyleri, CD (dairesel dikroizm) spektral analizi ve viskozite ölçümleri ile araştırılmıştır. Sonuçlar, iki kompleksin, özellikle kompleks 2'nin, buzağı-timus DNA'sına (CT-DNA) güçlü bir şekilde bağlanabildiğini göstermektedir. İlaç tasarımı için kullanılan ligandlar arasında kumarin (1,2-benzopiron) olarak bilinen bileşik, ilaç keşfinde önemli bir farmakofor görevi görür. İnsan immün yetmezlik virüsü integrasyonu inhibe etme yetenekleri olarak kumarin türevleri, bu virüsün tedavisinde de değerlendirilmiştir (Zhu vd., 2015).

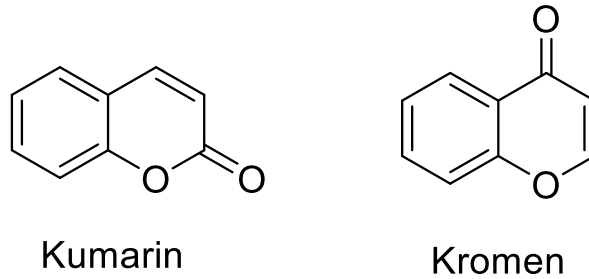
Hong Chen vd., kemosensing, biyo-sonda görevi gören canlı sistemlerde anyon ve katyonlara yanıt için en geniş ve tekniklerden birisidir.  $\text{Cu}^{2+}$  çevrede ve insan vücudunda eser

element olarak yaygın olarak bulunur. Bu nedenle  $\text{Cu}^{2+}$  etkili, hızlı ve rahat bir şekilde tespit edilmesi için araçların araştırılması son derece acildir (Chen vd., 2020).

Chongyang Zhao vd., yaptıkları çalışmada  $\text{Cu}^{2+}$ 'e karşı %99.8 maksimum sönümleme verimi ile bariz bir "açma-kapama" floresan sönümleme tepkisi gösterdiler.  $\text{Cu}^{2+}$  insan vücudunda önemli bir metal element olup, çok yüksek veya çok düşük  $\text{Cu}^{2+}$  içeriği ciddi şekilde rahatsız edebilir. Normal fizyolojik aktiviteler ve dolayısıyla çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılabilir.  $\text{Cu}^{2+}$ 'in paramanyetik doğası nedeniyle söndürme yanıtı pratik uygulamalardaki diğer söndürücülerden de etkilenebilir (Zhao vd., 2019).

### 2.3. Floresan Kemosensör Özelliği Gösteren Kumarinler

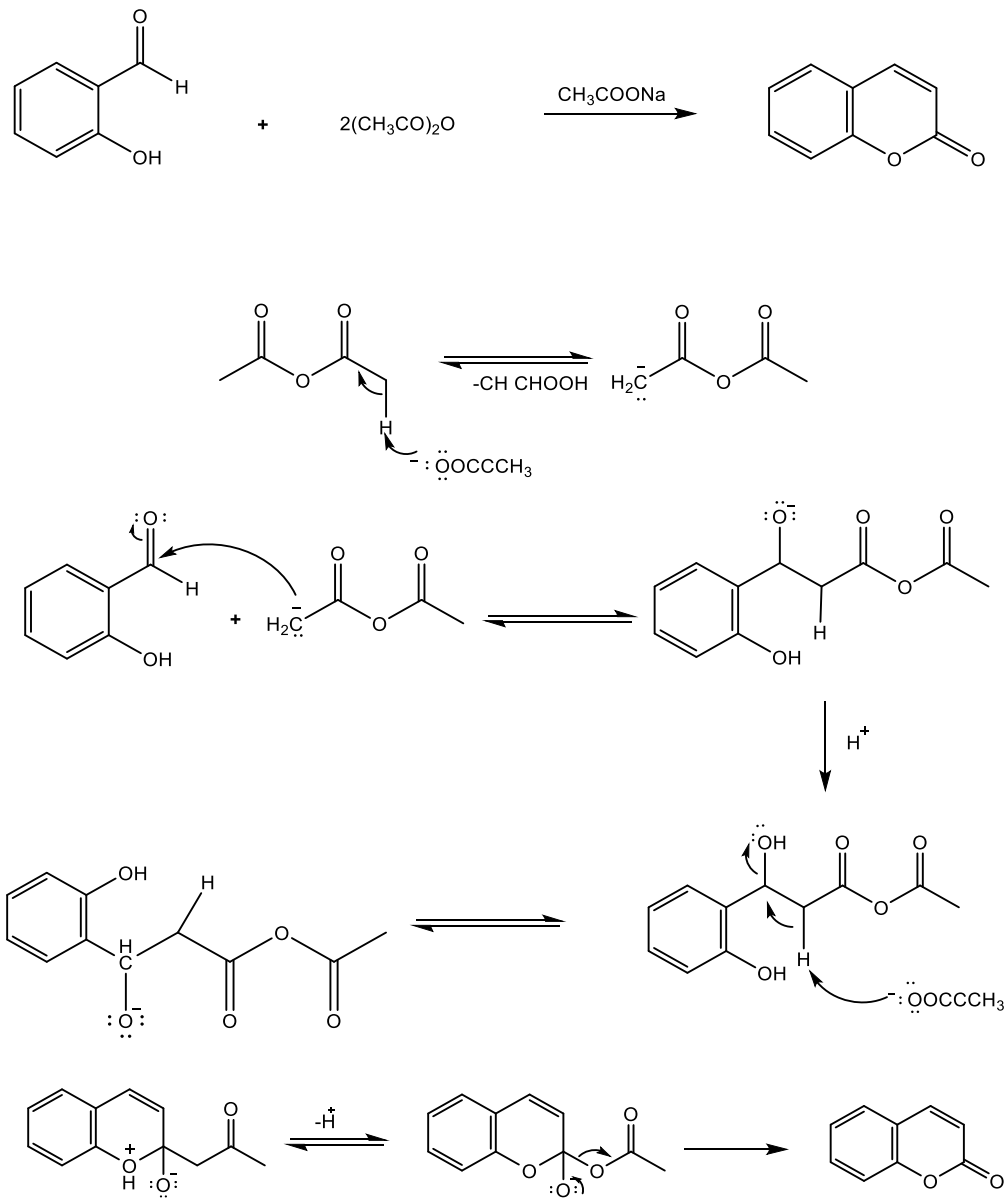
Kumarin türevleri, önemli kromojenik ve florojenik özelliklerinden dolayı kemosensörlerde sinyal birimi olarak geniş bir alanda kullanılmaktadır. Kumarin ilk olarak Perkin tarafından 1868'de sentezlenmiştir. İlk kumarin bileşiği Tonka baklasından (Semen Tonca), Vogel tarafından 1822'de elde edilmiştir (Sethna ve Shah, 1945). Kumarin bileşiklerinin sentezi için en yaygın kullanılan yöntemler; Perkin Kondenzasyonu, Pechmann Kondenzasyonu ve Knoevenagel Kondenzasyonu'dur (Yanar, 2014).



Şekil 2.7. Kumarin ve Kromen Yapısı

### Perkin Kondenzasyonu

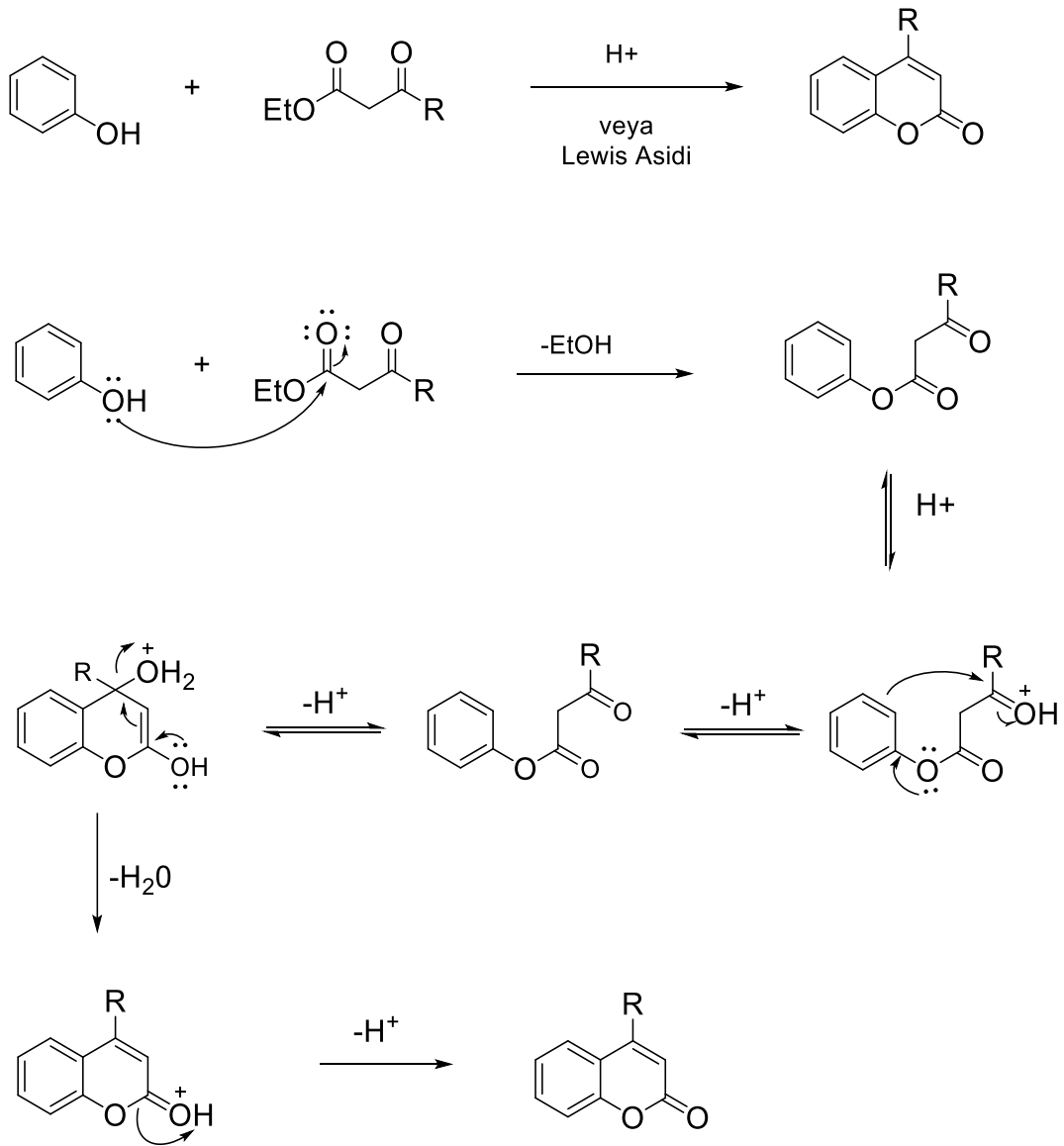
Bu kondenzasyon William Perkin tarafından geliştirilmiştir. Reaksiyon bir aromatik aldehit ve asetik anhidritin aldol kondenzasyonu ile kumarin bileşiğinin meydana geldiği bir reaksiyon türüdür.



Şekil 2.8. Perkin Kondenzasyonu ile Kumarinin önerilen sentez mekanizması

### Pechmann Kondenzasyonu

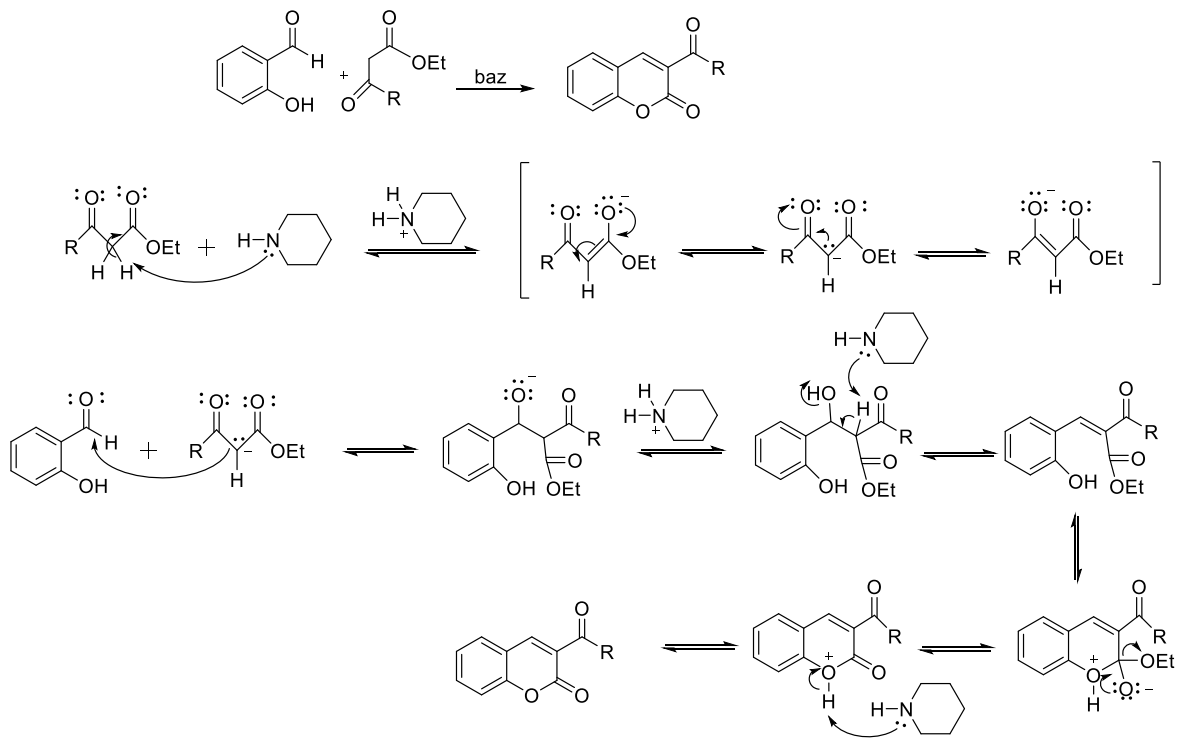
Kumarin bileşiği, fenol ve türevlerinin metansülfonik asit gibi kuvvetli Bronsted asitleri ile veya  $\text{AlCl}_3$  gibi Lewis asitleri varlığında  $\beta$ -keto esterler ile tepkimeleri sonucunda elde edilir. Pechman Kondenzasyonunda, Michael Katılması ile halka kapanması gerçekleşir ve sonrasında aromatikleşme ile kumarin bileşiği oluşur.



Şekil 2.9. Pechmann Kondenzasyonu ile Kumarinin önerilen sentez mekanizması

### Knoevenagel Kondenzasyonu

Knoevenagel Kondenzasyonu, o-hidroksi benzaldetlerin; piperidin, piridin veya herhangi bir organik bazın varlığında, etil malonat, etilasetoasetat gibi aktif metilen bileşiklerinin aldehitlerle reaksiyonu sonucu gerçekleşir (Sethna ve Shah, 1945; Hepwarh vd., 1984).



**Şekil 2.10.** Knoevenagel Kondenzasyonu ile kumarin sentezi ve önerilen sentez mekanizması

Kumarinler, bitkilerde yaygın olarak dağılmış bir bileşik sınıfıdır. Son birkaç yıldır bunlar üzerinde birçok sentetik çalışmalar yapılmıştır (Molnar vd., 2017). Doğal ve sentetik kumarin türevleri; kimya, tıp, biyoloji ve fizik alanında kullanılmaktadırlar. Kumarin ve türevleri; gıda, parfüm, kozmetik ve ilaç sanayisinde, böcek ilaçlarının ve optik parlaticıların hazırlanmasında, floresan ışık saçan sistemlerde, florimetrik ve kolorimetrik sensörler

olarak çok geniş yelpazede uygulama alanı sağlamaktadır (Li vd., 2012; Wagner, 2009; Musa, 2002; Shen vd., 2013; Venugopala vd., 2013).

Kumarin temelli bileşikler sahip oldukları floresan özelliklerinden dolayı son yıllarda özellikle araştırmacıların bu alana ilgisini arttırmıştır. Sübstitüe olmayan kumarin türevi çok az floresan özellik gösterirken, 7-konumuna çeşitli sübstitüe grupların yapıya bağlanmasıyla bileşiğin floresan özellik gösterdiği saptanmıştır. Özellikle; kumarin bileşiğinin 7- konumuna bir elektron verici grubun önemli fotofiziksel davranışı incelendiği çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Hagberg, 2009; McCarthy ve Blanchard, 1993; Christie ve Lui (2000).

Çalışmalarda yapının, floresan özelliğine yaptığı etkisi incelenmiş ve 7-konumunda bir elektron verici grup bulunan kumarin bileşiklerin floresan özellik gösterdiği saptanmıştır. Bu durum, yapıdaki dipol – dipol rezonans etkileşimleri ile ifade edilmektedir ve yapıdaki benzen halkası bir elektron verici, piron halkası ise elektron çekici grup olarak davranmaktadır.

7-Dietilamino kumarin bileşiğinin sergilediği floresan emisyonu bileşiğin donör – akseptör etkileşimi ile dipol dipol rezonans etkileşimlerinin sonucudur. 7- konumunda elektron verici grup içeren kumarin bileşikleri molekül içi yük transferi (MIYT – Intramolecular Charge Transfer) sonucunda floresan özellik gösterirler (McCarthy ve Blanchard, 1993; Christie ve Lui, 1999).

7-*N,N*-Dialkilamino kumarin bileşiklerinin gösterdiği floresan emisyonuna ve floresan şiddetine; bağlı olan sübstitüentler ve çözücü polaritesi büyük ölçüde etki göstermektedir. Genel olarak artan çözücü polaritesi ile floresan şiddeti ters orantılı olup floresan şiddeti azalırken stokes kayma değeri artmaktadır. Ek olarak polar protik çözücüler molekül ile etkileşim gösterdiğinden floresan şiddetini azaltmaktadır. Bu nedenle 7-*N,N*-dialkilamino kumarin bileşikleri için aprotik çözücüler daha uygundur (Lopez vd., 1993; Dahiya vd., 2005).



7-Amino veya dialkilamino kumarinlerin 3- ve / veya 4- konumundaki elektron çekici gruplar, batokromik kaymaya sebep olmuş ve bu kayma absorpsiyon ve emisyon spektrumunda gözlemlenmiştir. Bu kayma amino grubundan elektron çekici sübstitüente yük aktarımı sonucunda artan dipol moment ile açıklanmaktadır. 7-*N,N*-Dialkilamino kumarin bileşiğinin 3- ve / veya 4-konumunda bulunan elektron çekici grupların, floresan şiddetleri 3- ve / veya 4-konumlarına bağlı olmayan 7-Dialkilamino kumarin bileşiklerine göre azalma olduğu belirlenmiştir (El-Kemary ve Retting, 2003; Christie ve Lui, 2000).

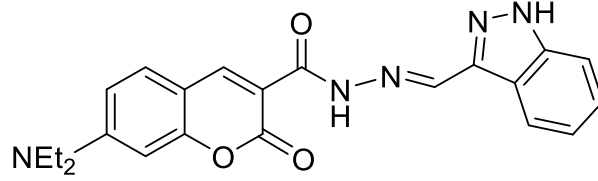
## 2.4. Schiff Bazları

İlk olarak 1864 yılında Nobel ödüllü Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları, aldehit veya ketonların aminlerle nükleofilik katılma tepkimesi sonucu elde edilen ve karbon azot çift bağı (-CH=N-) içeren bileşiklerdir (Schiff, 1869). Aldehit ile aminin tepkimesi sonucu oluşan bağ azometin ya da aldimin olarak adlandırılırken, keton ile tepkimesi sonucu oluşan bağ imin veya ketimin olarak adlandırılır. Kararlı ve kolay sentezlenebilir olmaları nedeniyle Schiff bazları (iminler) ilgi duyulan bileşikler arasına girmeyi başarmıştır. İminlere olan bu ilgi birçok biyolojik sistemde, kimyasal katalizde, tıp ve eczacılık alanlarında, kimyasal analizlerde ve yeni teknolojilerde kullanılabilir olmaları ile açıklanabilir olarak kabul edilmektedirler.

Schiff bazları, diyabet ve AIDS tedavisinde de kullanılmaktadır. Bu uygulama alanlarının yanısıra Schiff bazlarının korozyon önleyici, katyon taşıyıcı, iyon seçici elektrot yapımı, boya endüstrisi gibi çok sayıda alanda kullanımı mevcuttur (Serin ve Gök, 1988).

Guangjie He vd., Kumarin tipi Schiff bazı türevi (prob) dayanan oldukça seçici bir bakır iyonları floresan sondası kumarin karbonhidrazid ve 1H-indazol-3-karbaldehid arasındaki yoğunlaşma reaksiyonu ile üretildi (Bkz. Şekil 2.11). UV-GB spektroskopisi, bileşik 1'in maksimum emisyon pikinin 439 nm'de görüldüğünü göstermiştir.  $Cu^{2+}$  iyonlarının mevcudiyetinde, maksimum pik diğer fizyolojik önemli metal iyonlarına ve 500 nm'da ortaya çıkan yeni emilim pikine kıyasla önemli ölçüde azalmıştır. Bakır iyonlarının eklenmesi üzerine, floresan yavaş yavaş azaldı ve floresan söndürme oranı % 98.73 olan bir

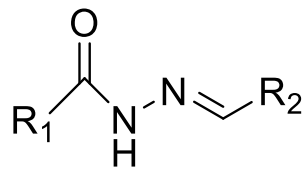
platoya ulaştı.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları için saptama sınırınının 0.384 ppm olduğu tahmin edilmiştir (He vd., 2019).



şekil 2.11 Guangjie He vd.'nin Schiff Bazı Probu

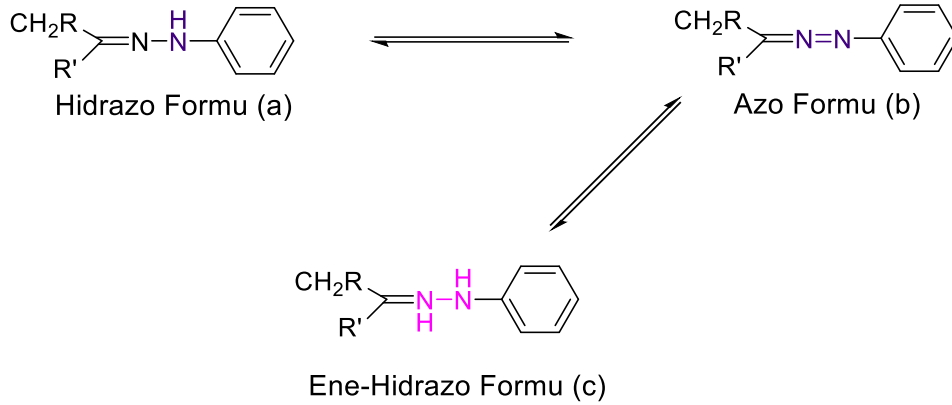
#### 2.4.1. Hidrazonlar

Hidrazon bulunduran bileşiklerin (hidrazit ya da hidrazinlerin) karbonil oksijeni ile yer değiştirmesi neticesinde oluşmaktadır. Hidrazonlar, özellikle etanol, metanol, bütanol, tetrahidrofuran, etanol-glasiyal asetik asit, glasiyal asetik asit vb. gibi uygun bir çözücüde, uygun aldehit veya keton ilavesi ile hidrazit/hidrazinlerle geri soğutucu altında uygun miktarlarda elde edilir (Uppal vd., 2011). Hidrazon, organik bileşiklerin bir sınıfı olup  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NNH}_2$  yapısındadır. Hidrazonlar; Schiff bazı, iminler veya azometinler olarak isimlendirilmesinin yanı sıra  $\text{RN}=\text{C}-$  yapısında hidrazin analogları olarak da tanımlanmaktadır (Bkz. şekil 2.12.) (Scior ve Garces-Eisele, 2006).



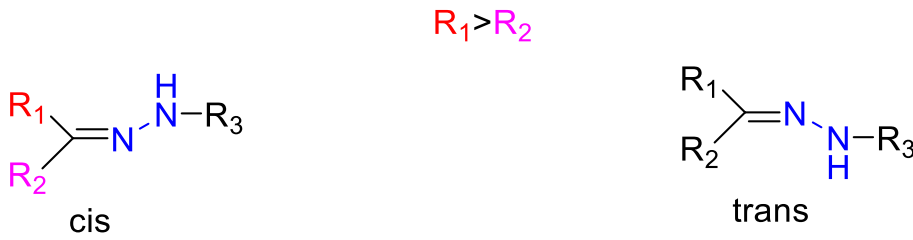
şekil 2.12. Hidrazonların Genel Yapısı

Hidrazon bileşikleri, bir protonun suya aktarılması ile imin oluşturur ve böylece katalitik iyonu yeniden ortaya çıkarır. *E* ve *Z* izomerlerin oluşması mümkündür. İminlerde olduğu gibi çeşitli tautomerik formlarda bulunan hidrazonlarla ilgili yapılan çalışmalarda fenil hidrazonların izomerizasyonlarına bakılmıştır (Bkz. şekil 2.13.) (Patai, 1968).



**Şekil 2.13.** Hidrazon (a), azo (b) ve ene-hidrazo (c) yapıları.

Hidrazonlarda karbon-azot (C=N) bağı çevresinde dönmenin önlenmesi ile *cis-trans* izomeri oluşmaktadır (Bkz. Şekil 2.14.) (Overberger vd., 1966).



**Şekil 2.14.** Hidrazonların *cis-trans* izomer gösterimi (Şekilde solda R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub> renkli sağda renksiz)

#### 2.4.1.1. Sentez yöntemleri

Hidrazonların yapısında bulundurduğu iki azot atomundan biri azometin grubunu oluşturur ve diğer azotta var olan ortaklanmamış elektronlarla konjüge olarak C=N bağı kurar. Yapısal bu parçalar hidrazonların kimyasal ve fiziksel özelliklerinin asıl sorumlusudur. Hidrazon grubundaki her iki azot atomu nükleofilik olmasına rağmen, amino tipindeki azot daha reaktiftir. Hidrazon grubundaki karbon atomu ise hem elektrofilik hem de nükleofilik karaktere sahiptir (Bkz. Şekil 2.15) (Belskaya vd., 2010).



### 3.MATERYAL VE YÖNTEM

#### Kullanılan Cihazlar

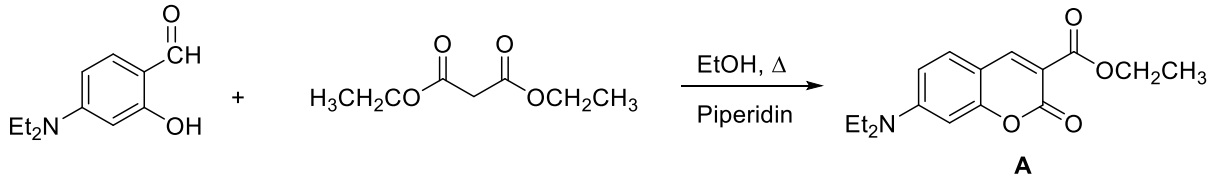
- 1)  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları DMSO- $d_6$ /CHCl $_3$ - $d_1$  içinde Bruker Ultrashield 300 MHz sıvı NMR spektrometresi alınmıştır.
- 2) Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları tayininde Schmelzpunktbestimmer SMP II apparatus cihazı kullanılmış ve sonuçlar °C olarak verilmiştir.
- 3) Sentezlenen bileşiklerin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumları Waters 2695 Alliance Micromass ZQ LC/MS cihazı ile alınmıştır.
- 4) Sentezlenen bileşiklerin UV-GB absorpsiyon spektrumları Perkin Elmer Lambda 35 UV-GB spektrofotometresi ile alınmıştır.
- 5) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları Perkin-Elmer FTIR 2000 spektrofotometresi ile alınmıştır.
- 6) Sentezlenen bileşiklerin termogravimetrik analiz ölçümleri ise Perkin Elmer Diamond TG/DTA Thermal Analyzer cihazı kullanılarak 30-900°C aralığında sabit atmosfer altında alınmıştır.
- 7) Sentezlenen bileşiklerin FL absorpsiyon spektrumları Perkin Elmer LS 55 spektrofotometresi ile alınmıştır.
- 8) Sentezlenen bileşiklerin Ultraviyole etkilerinin görüntülenmesinde ve İnce Tabaka Kromatografi yöntemi ile saflık kontrolünün tespit edilmesinde ve UV ışığında floresan fotoğrafların çekilmesinde CAMAG UV CABINET 4 kullanılmıştır.

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmaların ilk kısmında çeşitli *N,N*-dietilsalisil aldehit bileşiğinden yola çıkarak 7-*N,N*-dietilamino kumarin bileşiği sentezlenmiştir. İkinci kısımda, sentezlenen kumarin bileşiği hidrazin ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda kumarin–hidrazit molekülü gerçekleştirilmiştir. Son basamakta ise bağlanma bölgesi–sinyal ünitesi yaklaşımına göre kemosensör özelliği gösterebilecek çeşitli aldehit bileşikleri ile hidrazon bağlayıcı ünitesi ile sentezi gerçekleştirilmiştir.

##### 4.1. Etil 7- (dietilamino) -2-okso-2*H*-kromen-3-karboksilat (A) Sentezi

Tasarlanan kemosensör bileşiklerinin eldesi için ilk olarak, süstitüe grup içeren salisil aldehit bileşiğinin etilasetoasetat ile katalizör olarak bir organik baz varlığında Knoevenagel kondenzasyonu sonucu kumarin bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.1.** Etil 7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-karboksilat (A) bileşiğinin sentez şeması.

Etil 7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-karboksilat (A) bileşiğinin sentezi literatürde bilinen yöntemle yapılmıştır. 100 mL'lik balon içine konulan (4,0 g, 21 mmol) 4-(diethylamino)-2-hydroxybenzaldehyde, dietil malonat (9,9 mL, 4,5 mmol) ve 40 ml etanol karışımına katalitik miktarda piperidin (1 mL) ilave edilerek, buz banyosunda karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi (İTK) ile reaksiyon takip edilerek 12 Saat sonra sonlandırıldı. Karışım buzlu su (150 mL) içine döküldü ve 1 M sodyum hidroksit çözeltisi ile pH 5.0'a ayarlandı Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek kurutuldu, etanol kullanarak

kristallendirildi, verim: %77, e.n.: 150-153 °C, lit. E.n.: 150-152 °C (Wang vd., 2020; Valizadeh ve Vaghefi, 2009).

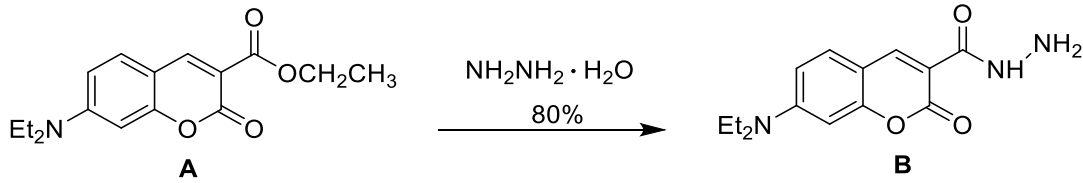
IR  $\nu_{\max}$  /  $\text{cm}^{-1}$  : 3031, 2980, 1624;

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.31 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 3.85 (s, 3H), 4.36 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 6.81 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 6.95 (dd,  $J = 8.1$  and 2.2 Hz, 1H), 7.58 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 8.48 (s, 1H);

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  15.1, 16.1, 51.2, 62.5, 102.4, 115.0, 116.3, 117.1, 133.1, 148.9, 158.9, 162.4, 165.0, 166.1.

#### 4.2. 7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbohidrazid (B) Sentezi

Tasarlanan kemosensör bileşiklerinin eldesi için ikinci basamak, kumarin bileşiğinin hidrazin monohidrat ile kondenzasyonu sonucu hidrazit sentezi gerçekleştirilmiştir.



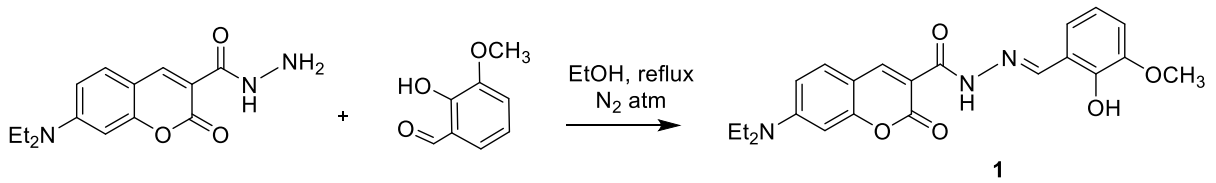
**Şekil 4.2.** 7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbohidrazid (B) bileşiğinin sentez şeması.

7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbohidrazid Sentezi (B) bileşiğinin sentezi literatürde bilinen yöntemle göre yapılmıştır. 100 mL'lik balon içine konulan 40 mL etanol çözeltisine 7-N,N-dimetilamino-2-okso-2H-3-kumarin (4,34 g) ve hidrazin monohidrat (3,64 mL, 60 mmol, % 80) eklendi. Karışım 12 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 15 dakika buz banyosunda karıştırıldı. 15 dakika sonunda çözelti ince tabaka kromatografisi (İTK) ile reaksiyon takip edilerek sonlandırıldı. Çözelti süzülerek kurutuldu. verim: %80, e.n.: 160-162 °C, lit. e.n.: 162-165 °C (Long vd., 2013; Ma vd., 2010; He vd., 2017).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.28 (s, 1 H), 7.90 (d,  $J=15.2$  Hz, 1 H), 7.47 (d,  $J=9.0$  Hz, 2 H), 7.23 (dd,  $J=8,8, 2,1$  Hz, 1 H), 6.93 (d,  $J=15,2$  Hz, 1 H), 6.79 (dd,  $J=9.1, 2.4$  Hz, 1 H), 6.68 (d,  $J=8.6$  Hz, 2 H), 6.61 (d,  $J=2.3$  Hz, 1 H), 6.08 (s, 2 H), 3.49 (q,  $J=6.9$  Hz, 4 H), 1.14 (t,  $J=6.9$  Hz, 6 H).

Aşağıdaki farklı kromofor grup (vanilin, *N,N*-dietilsalisil aldehit ve indol aldehit türevleri vs.) içeren hidrazon bağlayıcı grubu ile tasarlanan yeni floresan kemosensörler sentezlenmiştir.

#### 4.3. (*E*)-7-(dietilamino)-*N'*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-2-okso-2*H*-kromen-3-karbohidrazid (**1**) Sentezi



**Şekil 4.3.** (*E*)-7-(dietilamino)-*N'*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-2-okso-2*H*-kromen-3-karbohidrazid (**1**) bileşiğinin sentez şeması.

**1** bileşiğinin sentezi, 100 mL'lik balon içine konulan 50 mL etanol çözeltisine 7-(dietilamino) -2-okso-2*H*-kromen-3-karbohidrazid (1,7 mmol, 455 mg) ve orto-vanilin (1,5 mmol, 229 mg) eklendi ve azot atmosferinde 6 saat reflux edildi. Bu sürede İTK ile reaksiyon takip edilip, sonlandırıldı. Oluşan koyu turuncu madde süzülerek etanol ile yıkandı. Daha sonra kurutulmaya bırakıldı. Verim: % 73, e.n.: 265-267 °C.

FT-IR (KBr,  $\nu_{\text{maks}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3195, 3052, 2972, 1693, 1613, 1515, 1354, 1264, 1195, 1136, 1080.

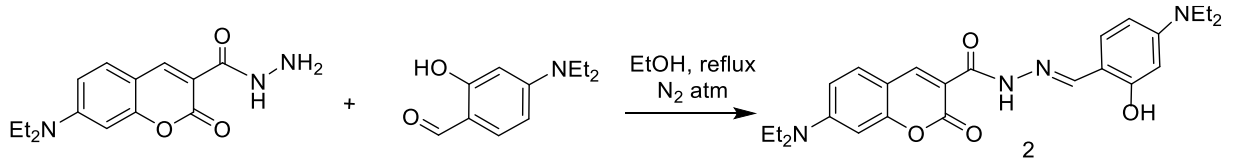
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 11,82 (s, 1H), 10,18 (s, 1H), 9,11 (s, 3H), 8,72 (s, 1H), 8,34 (s, 1H), 7,75 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H), 7,06 (m, 1H), 6,87 (m, 1H), 6,68 (s, 1H), 4,26 (s, 1H), 3,81 (s, 1H), 3,52 (q,  $J=6.1$  Hz, 4H), 1,15 (t,  $J=6,9$  Hz, 6H).

LCMS (m/e), ((M+H) $^+$ ):  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$ , hesaplanan.: 409,44; bulunan: 410,66



$^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ :  $^{13}\text{C}$ -NMR analizinde kullanılan NMR çözücülerinin hiçbirinde çözünmediğinden  $^{13}\text{C}$ -NMR analizinde durulma zamanından ve çözünürlük probleminden kaynaklı olarak gerçekleştirilememiştir.

#### 4.4. (*E*)-7-(dietilamino)-*N'*-(4-(dietilamino)-2-hidroksibenziliden)-2-okso-2*H*-kromen-3-karbohidrazid (**2**) Sentezi



**Şekil 4.4.** (*E*)-7-(dietilamino)-*N'*-(4-(dietilamino)-2-hidroksibenziliden)-2-okso-2*H*-kromen-3-karbohidrazid (**2**) bileşiğinin sentez şeması

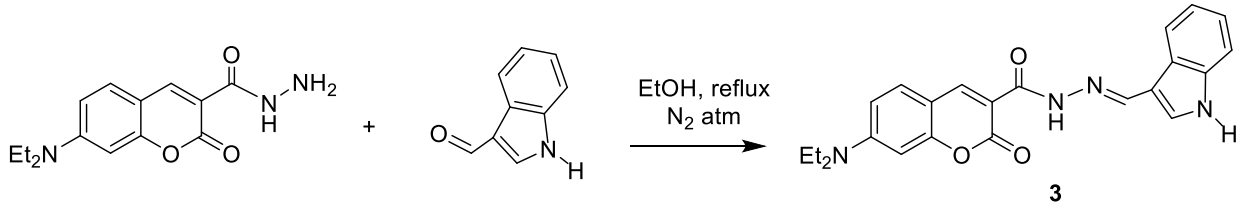
**2** bileşiğinin sentezi, 100 mL'lik balon içine konulan 50 mL etanol çözeltisine 7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-karbohidrazid (1.7 mmol, 455 mg) ve 4-(dietilamino)-2-hidroksibenzaldehyit (1.5 mmol, 290 mg) eklendi ve azot atmosferinde 6 saat reflux edildi. Bu süre sonunda İTK ile reaksiyon takip edilip, sonlandırıldı. Oluşan kırmızı madde süzülerek etanol ile yıkandı, kristallendirildi. Daha sonra kurutulmaya bırakıldı. Verim: % 78, e.n.: 283-284 °C.

FT-IR (KBr,  $\nu_{\text{maks}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3856, 3452, 3241, 2972, 1631, 1511, 1352, 1129.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 11,49 (d,  $J=28$  Hz, 2H), 11,31 (s, 1H), 8,63 (d,  $J=42,4$  Hz, 2H), 8,41 (s, 1H), 7,70 (d,  $J=8,8$  Hz, 1H), 7,25 (d,  $J=8,8$  Hz, 1H), 7,15 (d,  $J=8,4$  Hz, 1H), 6,81 (d,  $J=8,8$  Hz, 1H), 6,35 (s, 1H), 6,26 (t,  $J=8,0$  Hz, 2H), 6,08 (s, 1H), 3,52 (q,  $J=6,1$  Hz, 4H), 1,15 (t,  $J=6,9$  Hz, 6H);

$^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ :  $^{13}\text{C}$ -NMR analizinde kullanılan NMR çözücülerinin hiçbirinde çözünmediğinden  $^{13}\text{C}$ -NMR analizinde durulma zamanından ve çözünürlük probleminden kaynaklı olarak gerçekleştirilememiştir.

**4.5.(E)-N'-((1H-indol-3-il)metilen)-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbohidrazid (3) Sentezi**



**Şekil 4.5.** (E)-N'-((1H-indol-3-il) metilen)-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbohidrazid (3) bileşiğinin sentez şeması.

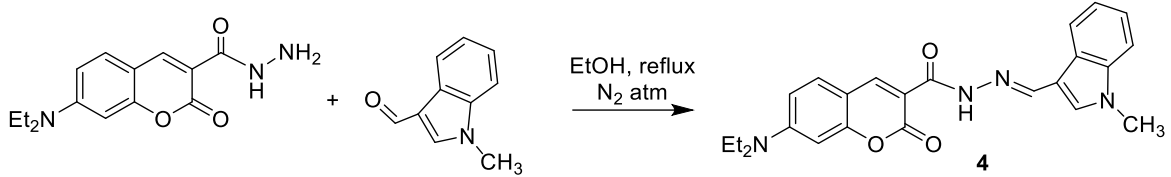
3 bileşiğinin sentezi, 100 mL'lik balon içine konulan 50 mL etanol çözeltisine 7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbohidrazid (1,7 mmol, 455 mg) ve 1H-indol-3-karbaldehit (1,5 mmol, 217,74 mg) eklendi ve azot atmosferinde 6 saat reflux edildi. Bu süre sonunda İTK ile reaksiyon takip edilip, sonlandırıldı. Oluşan sarı madde süzülerek etanol ile yıkandı, kristallendirildi. Daha sonra kurutulmaya bırakıldı. Verim: % 75, e.n.: 300-301 °C.

FT-IR (KBr,  $\nu_{\text{maks}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3436, 3170, 2924, 2700, 2569, 1610, 1509, 1356, 1221, 1127,

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ (ppm): 11.56 (s, 1H), 11.47 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.23 (d,  $J=7,6$  Hz, 1H), 7.75 (d,  $J=13,6$  Hz, 1H), 7.70 (d,  $J=0,8$  Hz, 1H), 7.42 (d,  $J=7,2$  Hz, 1H), 7.16 (dt,  $J=7,6$ , 2H), 6.81 (d,  $J=8,4$  Hz, 1H), 6.3 (s, 1H), 3.48 (q,  $J=6,1$  Hz, 4H), 1.14 (t,  $J=6,9$  Hz, 6H);

<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ (ppm): 162,1; 158,6; 157,6; 152,9; 148,2; 145,6; 137,7; 132,0; 131,0; 124,7; 123,0; 122,3; 120,8; 112,3; 111,9; 110,7; 109,6; 108,3; 96,3; 44,8; 12,7;

**4.6.(E)-7-(dietilamino)-N'-((1-metil-1H-indol-3-il)metilen)-2-okso-2H-kromen-3 karbohidrazid (4) Sentezi**



**Şekil 4.6.** (E)-7-(dietilamino)-N'-((1-metil-1H-indol-3-il)metilen)-2-okso-2H-kromen-3 karbohidrazid (4) bileşiğinin sentez şeması.

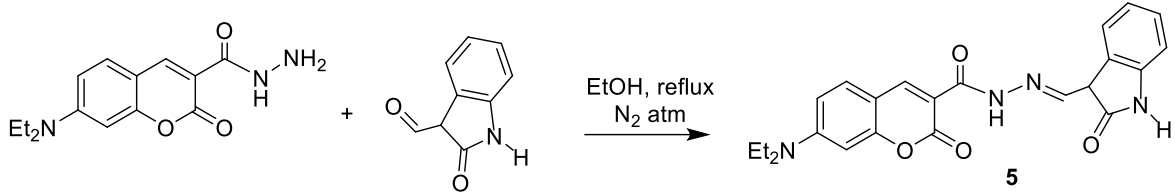
4 bileşiğinin sentezi, 100 mL'lik balon içine konulan 50 mL etanol çözeltilisine 7-(dietilamino) -2-okso-2H-kromen-3-karbohidrazid (1,7 mmol, 455 mg) ve 1-metil-1H-indol-3-karbaldehit (1,5 mmol, 238,77 mg) eklendi ve azot atmosferinde 6 saat reflux edildi. Bu süre sonunda İTK ile reaksiyon takip edilip, sonlandırıldı. Oluşan sarı madde süzülerek etanol ile yıkandı, kristallendirildi. Daha sonra kurutulmaya bırakıldı. Verim: % 74, e.n.: 247-248 °C.

FT-IR (KBr,  $\nu_{\text{maks}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3178, 2973, 2928, 2711, 1696, 1611, 1510, 1419, 1352, 1265, 1188, 1133, 1078, 1010.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3-d_1$ )  $\delta$ (ppm): 11.21 (s, 1H), 9.85 (s, 1H), 9.82 (s, 2H), 8.11 (t,  $J=6,6\text{Hz}$ , 3H), 7.70 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.32 (d,  $J=8\text{ Hz}$ , 2H), 3,73 (s, 3H), 3,23 (q,  $J=6,1\text{ Hz}$ , 4H), 1,10 (t,  $J=6,9\text{ Hz}$ , 6H);

<sup>13</sup>C NMR (150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ (ppm): 161,8; 159,0; 157,7; 153,0; 148,4; 142,6; 135,4; 132,1; 127,5; 124,6; 123,6; 121,7; 121,6; 111,6; 110,7; 109,6; 108,2; 107,7; 96,4; 56,4; 44,8; 43,0; 19,0; 12,7;

**4.7.(E)-7-(dietilamino)-2-okso-*N'*-((2-oksoindolin-3-il)metilen)-2*H*-kromen-3-karbohidrazid (5) Sentezi**



**Şekil 4.7.** (E)-7-(dietilamino)-2-okso-*N'*-((2-oksoindolin-3-il)metilen)-2*H*-kromen-3-karbohidrazid (5) bileşiğinin sentez şeması.

5 bileşiğinin sentezi, 100 mL'lik balon içine konulan 50 mL etanol çözeltisine 7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-karbohidrazid (1,7 mmol, 455 mg) ve 2-oksoindolin-3-karbaldehit (1,5 mmol, 241,74 mg) eklendi ve azot atmosferinde 6 saat reflux edildi. Bu süre sonunda İTK ile reaksiyon takip edilip, sonlandırıldı. Oluşan sarı madde süzülerek etanol ile yıkandı, kristallendirildi. Daha sonra kurutulmaya bırakıldı. Verim: % 76, e.n.: 292-293°C.

FT-IR (KBr,  $\nu_{\text{maks}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3433, 3245, 3099, 3049, 2970, 2924, 1694, 1612, 1512, 1416, 1347, 1267, 1218, 1130, 1079, 1011.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ (ppm): 11,45 (s, 1H), 8,72 (s, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,25 (d, *J*= 8 Hz, 1H), 7,77 (s, 1H), 7,73 (d, *J*= 8,8 Hz 1H), 7,49 (d, *J*= 8,4 Hz, 1H), 7,26 (t, *J*= 7,6 Hz, 1H), 7,19 (q, *J*= 7,2 Hz, 1H), 6,84 (dd, *J*= 2,2 Hz, 1H), 6,65 (d, 1H), 3,82 (s, 2H), 3,50 (q, *J*= 6,4 Hz, 4H), 1,14 (t, *J*= 2,2 Hz, 6H);

<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ (ppm): 162,1; 158,6; 157,6; 153,0; 148,3; 145,1; 137,9; 134,5; 132,1; 125,2; 123,1; 122,4; 121,1; 111,0; 110,7; 109,6; 108,3; 96,3; 44,8; 33,2; 12,7;

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Bileşiklerin Fotofiziksel Özellikleri

Hedeflenen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin ortaya çıkarılması, belirlenmesi için farklı polaritelerde çözücüler (DMSO, DMF, CHCl<sub>3</sub>, THF) seçilip ölçümleri alınmıştır. Bu çözücülerde bileşiklerin maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyları, kuantum verimleri, Stokes kayma değerleri hesaplanmıştır. Absorpsiyon spektrumları 1x10<sup>-5</sup> M çözeltilerde alınırken emisyon spektrumları 1x10<sup>-6</sup> M çözeltilerde alınmıştır.

Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları 1x10<sup>-5</sup> M çözeltide polariteleri farklı çözücüler de alınarak incelenmiştir. Absorpsiyon değerleri alınarak spektrumlarından elde edilen datalar Beer-Lambert yasasına göre Molar Absorpsiyon Katsayısı hesaplanmıştır. (Ramulu vd., 2013).

$$A = \epsilon \cdot C \cdot I$$

A: Absorpsiyon max.

$\epsilon$ : Molar absorpsiyon katsayısı

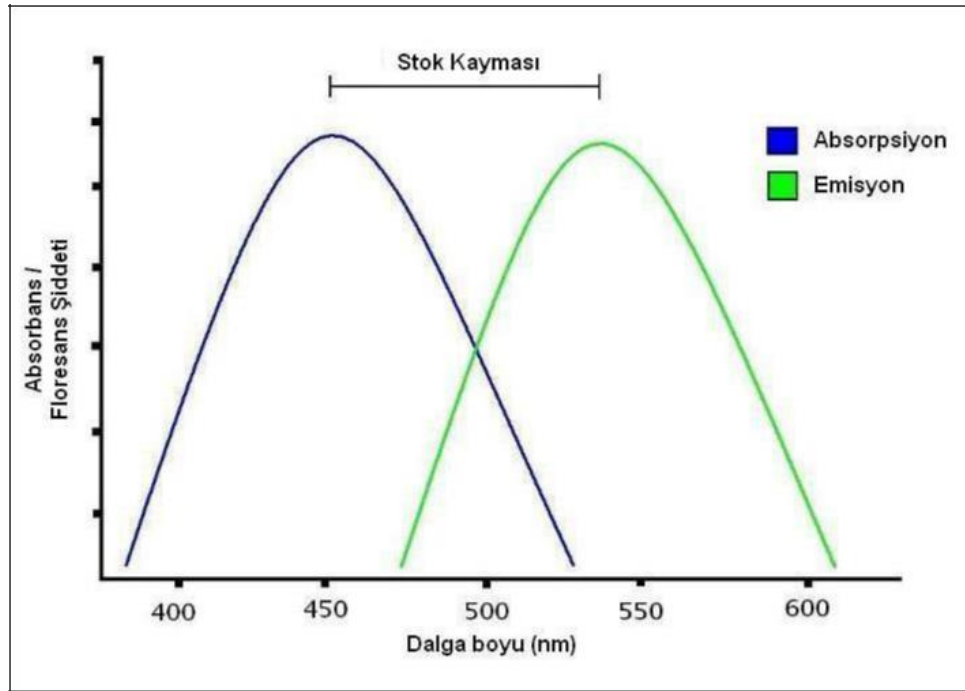
C: Çözeltinin konsantrasyonu

I: Kuartz küvetin ışık yolu (cm)

Floresan emisyonunun bazı özellikleri vardır. Birincisi Stokes kaymasıdır. Stokes kayması floroforun en yüksek enerjisi olarak tanımlanır ve serbest bırakma enerjisi uyarma enerjisinden daha azdır (Valeur, 2001). Diğer bir karakteristik özellik ise elektronik geçiş sırasında floroforun enerjisi hızla düştüğünde oluşan, florofora ait emisyon dalga boyunun, uyarma dalga boyundan bağımsız olmasıdır. Floresan yayılımı, molekül ışığının

emilmesinden hemen sonra (yaklaşık  $10^{-4}$  ila  $10^{-8}$  saniye) meydana gelirken, fosforesans yayılması daha uzun bir sürede (yaklaşık  $10^{-4}$  saniyeden daha yüksek) gerçekleşir. Floresan ve fosforesans yayılma özellikleri nedeniyle, ışık kaynağı ayrıldığında, ışık kaynağı çıkarılır çıkarılmaz floresan sergileyen maddeler görünmez (Çapan, 2008).

Genel olarak titreşimsel enerji seviyeleri arasındaki fark, uyarılmış ve temel halde aynıdır, bu yüzden; ilk absorpsiyon bandı ile floresan spektrumu genellikle benzerdir (ayna görüntüsü). İlk absorpsiyon bandı maksimumu ve floresan maksimumu arasındaki aralık Stokes kayması olarak isimlendirilmektedir (Valeur, 2001).



Şekil 5.1. Stokes kaymasının şematik gösterimi

Bileşiklerin kuantum verimleri bütün çözücülerdeki absorpsiyon ve emisyon spektrumlarından elde edilen veriler aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

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

Kuantum verimi hesaplama fomülü;

$\Phi$ : Kuantum verimi

*A*: Uyarılmış dalga boyundaki absorbans

*I*: İntegrasyonu alınmış emisyon alanı

*n*: Örneğin ve referans standartı içeren çözücünüm kırınım indeksi

*s*: Örnek

*r*: Referans standart

## 5.2. Optik Bant Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

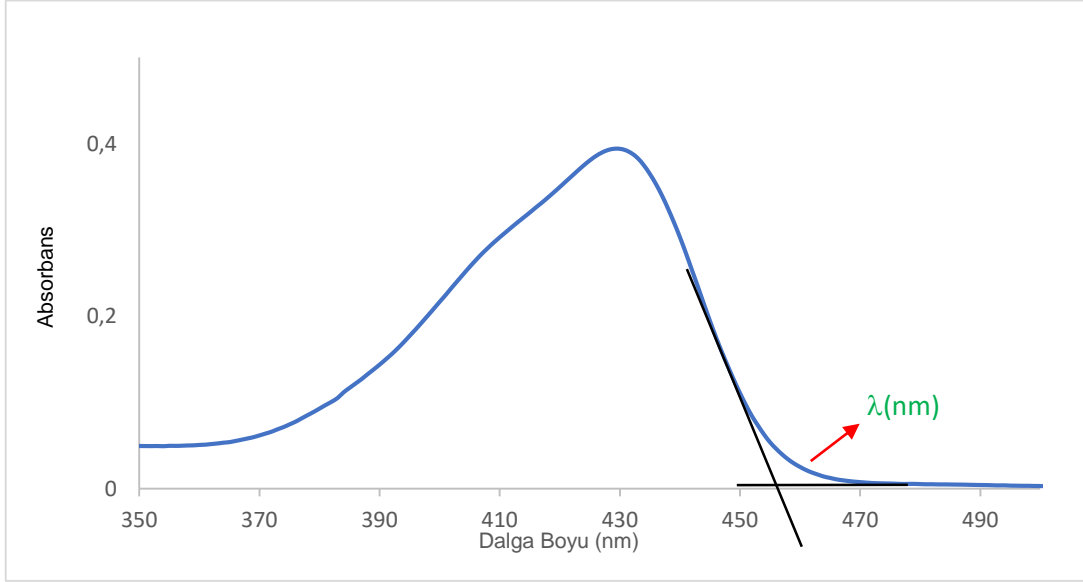
Kemosensör olarak tasarlanan bileşiklerin özelliklerinin incelendiği çalışmalarda da HOMO-LUMO sınır orbitalleri önemli yer tutar. Bileşiklerin optik özelliğinin, LUMO enerjisinin bir fonksiyonu olduğuna inanılmaktadır. LUMO, moleküllerin elektrofilikliğini ölçen elektronik bir parametredir.

Literatürde bu konuda yapılan çalışmalar araştırıldığında, hedeflenen bileşiklerin deneysel olarak HOMO-LUMO değerleri ve optik bant enerji aralıkları hesaplanmıştır (Khan vd., 2019).

Hedeflenen bileşiklerin her birisi için DMSO çözücüsü içerisinde  $1 \times 10^{-5}$  M'lık çözeltiler hazırlanmış ve UV-GB spektrumları 200-700 nm aralığı kayıt edilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak bileşiklerin HOMO-LUMO optik bant enerji aralıkları deneysel olarak tespit edilmiştir.

Bileşiklerin verilerinden yararlanılarak, bileşiğin maksimum absorbans eğrisinde absorbansın artmaya başladığı kısma teğet olacak şekilde çizgi çizilmiştir. Daha sonra X-eksenindeki sıfır noktası boyunca bir çizgi çizilir ve iki çizgi kesiştirilmiştir (Şekil 5.2).

Kesişen noktanın nm değeri  $E_g$  (eV) =  $1243,6/\lambda$  (nm) formülünde yerine konularak eV cinsinden optik bant aralığı bulunmuştur (Ekti, 2016; El-Mossalamy vd., 2005; Shafiee vd., 2001; Costa vd., 2016).



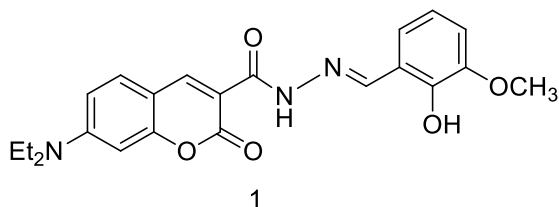
**Şekil 5.2.** HOMO-LUMO optik bant enerji aralığının bulunması

Hedeflenen bileşiklerin bağıl kuantum verimleri saptanırken, slit aralığı ex.: 2,5 nm; em.: 2,5 nm olarak ayarlanmıştır. Kuantum verimleri belirlenmesinde DMSO içerisindeki kumarin 153 ( $\Phi_f$ : 0,38) bileşiği referans olarak kullanılmıştır. Hedeflenen bileşiklerin absorbsansları 0,1'in altında olacak şekilde ayarlanan çözeltiler ile bu çözeltilerin emisyonları belirlenmiştir.

Bileşiklerin çeşitli anyon ve katyonlara karşı duyarlılıkları DMSO içerisinde spektrofotometrik titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Bileşiklerin absropsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M) çözeltilerine, 20 eşdeğer mol çeşitli anyon ve katyonlara eklenerek titrasyon edilmiştir. Bileşiklerin anyon bağlanma kapasitelerini izlemek için  $AcO^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $F^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HSO_4^-$  anyonların tetrabutylamonyum tuzları (TBA) ve katyon bağlanma kapasitelerini görmek için  $Al^{+3}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Pt^{+2}$  katyon klorür tuzları kullanılarak ölçülmüştür. Ek olarak bileşiklerin çalışılan anyonların ve katyonların eklenmesiyle gün ışığı ve UV ışığı altındaki renk dönüşümleri analiz edilmiştir.



### 5.3.(E)-7-(diethylamino)-N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-2-okso-2H-kromen-3-karbohidrazid (1) Nolu Hedef Bileşiğın Fotofiziksel Çalışmaları



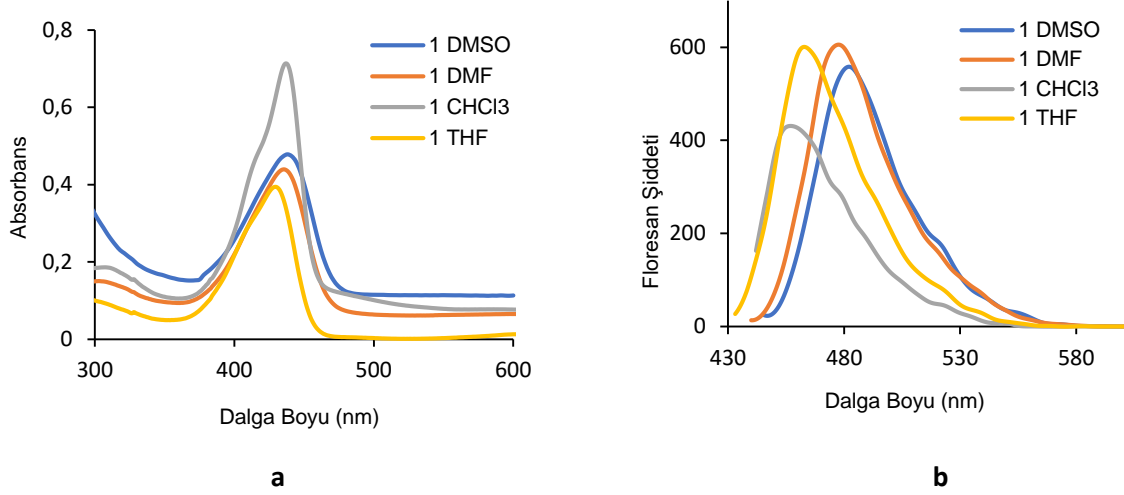
**Çizelge 5.1. 1 Nolu Bileşiğın fotofiziksel verileri**

Çözücü	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{-ems}}^{\text{b}}$ (nm)	Stokes Kayma <sup>c</sup> $\Delta\lambda(\text{nm})$	$\epsilon^{\text{d}}$ ( $\lambda_{\text{max}}$ )	$\Phi_{\text{FL}}$	Eg (eV)
DMSO	438	483	45	24332	0.12	2.657
DMF	436	471	42	36776	0.05	2.668
THF	429	462	33	44519	0.05	2.703
CHCl <sub>3</sub>	437	457	20	44900	0.10	2.727

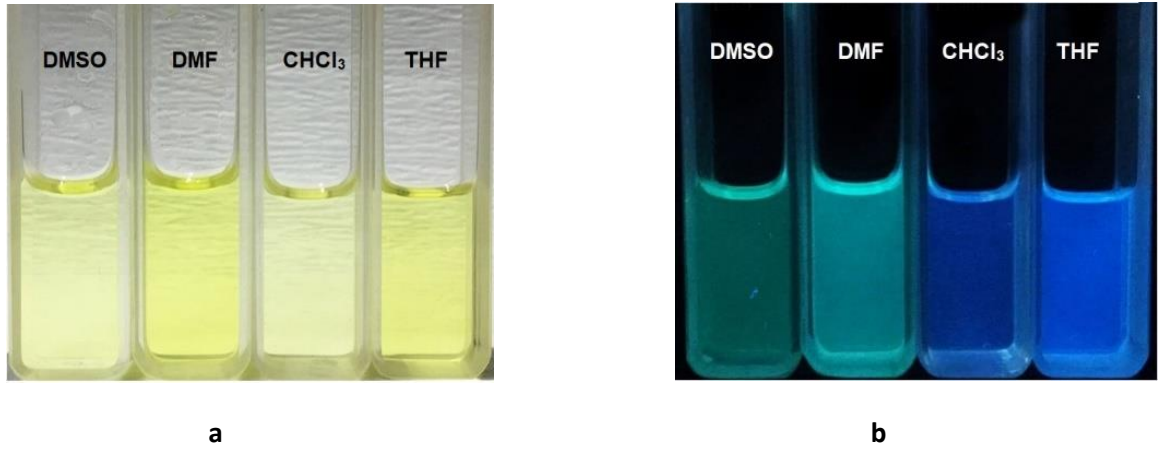
<sup>a</sup> Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \times 10^{-5}$  M. <sup>b</sup> Floresan dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \times 10^{-6}$  M. <sup>c</sup> Stokes kayma nm cinsinden hesaplanır, <sup>d</sup>  $\epsilon =$  molar absorpsiyon katsayısı,  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ .

Sentezlenen **1** nolu bileşiğın dört farklı çözücü içerisinde elde edilen fotofiziksel verileri çizelge 5.1 de verilmektedir. Bileşiğın polar çözücü olan DMSO içerisinde daha yüksek absorpsiyon ve emisyon dalga boyunda olduğu (Şekil 5.3), kuantum veriminin ( $\Phi_{\text{FL}}$ ) ve Stokes kaymanın ( $\Delta\lambda$ ) belirgin olarak arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, molar absorptivite katsayısı ( $\epsilon$ ) ve optik bant aralığı (Eg) DMSO  $\rightarrow$  CHCl<sub>3</sub> azalan çözücü polaritesine göre arttığı gözlenmiştir. Artan çözücü polaritesine CHCl<sub>3</sub>  $\rightarrow$  DMSO göre gün ışığındaki renkleri açık sarıdan koyu sarıya değışmesine, emisyon ışıması ile yeşilden maviye renklerinin değışmesine neden olmuştur.

### 5.3.1. 1 Nolu Hedef Bileşimin Çözücü Etkisi



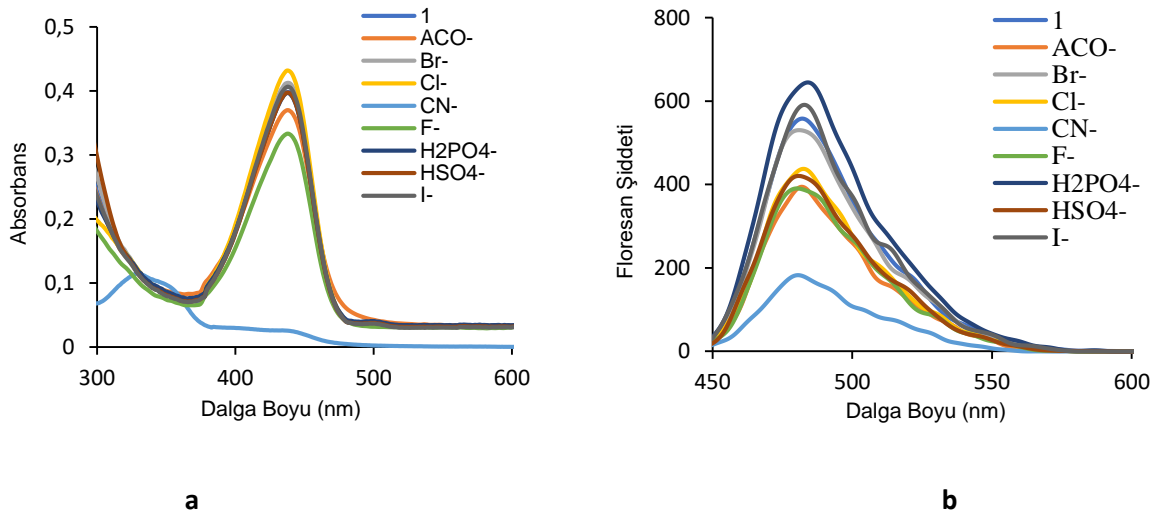
**Şekil 5.3.** 1 nolu bileşiminin farklı çözücüler içerisindeki Absorpsiyon (a) ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO Çözücüsünde) ve Emisyon (b) Spektrumları ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO Çözücüsünde)



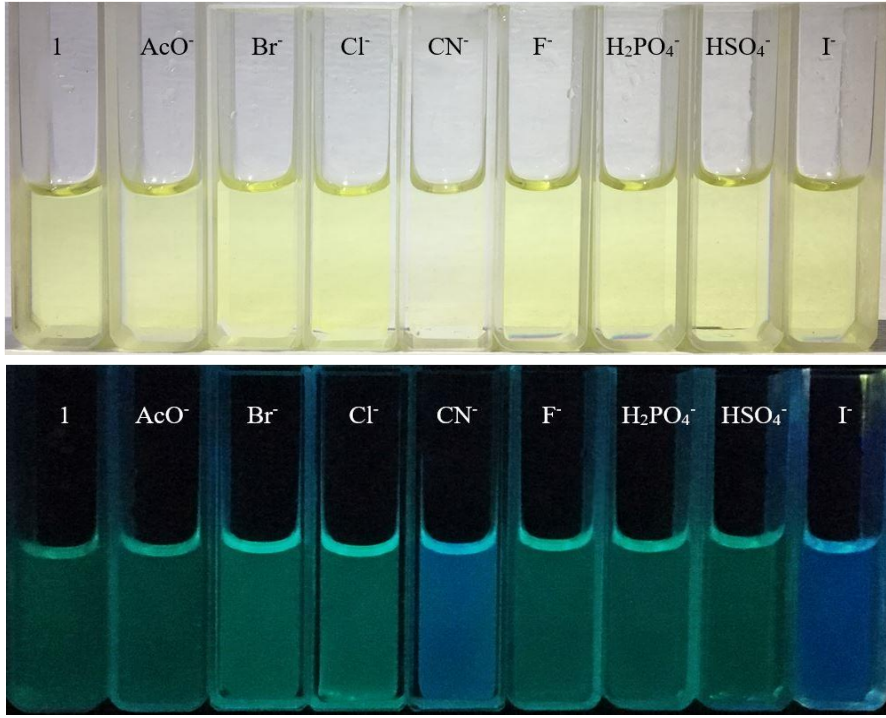
**Şekil 5.4.** 1 nolu bileşiminin farklı çözücüler içerisindeki gün ışığında (a) ve UV ışığı (365 nm) altında (b) alınan fotoğrafları

### 5.3.2. 1 Nolu Hedef Bileşiğın Anyon Duyarlılığı

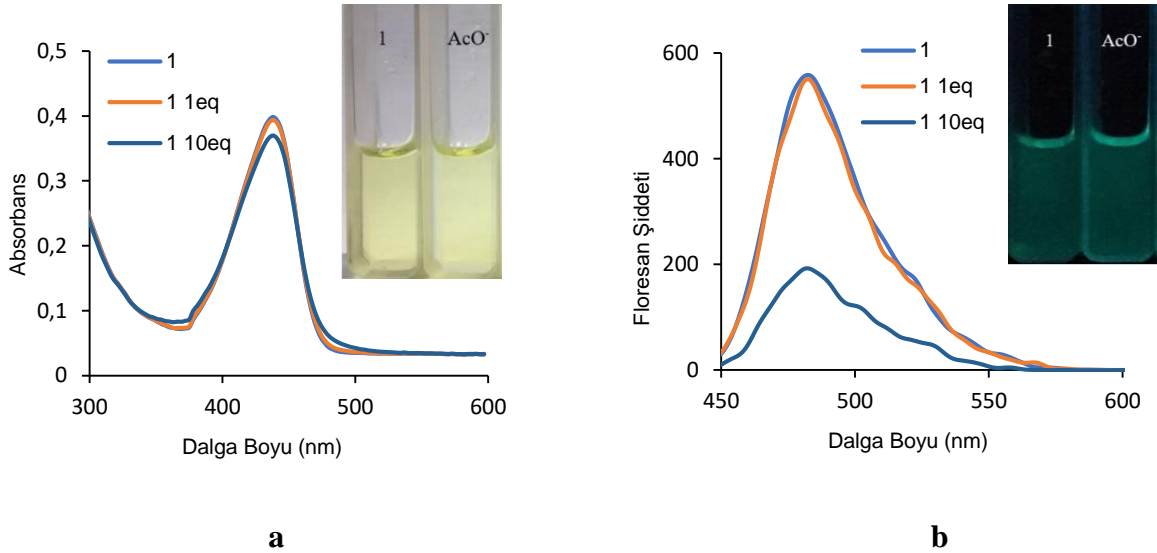
1 nolu bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$  gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğın,  $\text{CN}^-$  iyonuna karşı duyarlı olduğu görölmektedir (Şekil 5.5.). 1 nolu bileşiğın DMSO saf çözücü içerisinde 438 nm’de görölen maksimum absorpsiyon dalga boyunun  $\text{CN}^-$  anyonuyla etkileşimi sonucu 330 nm’ye hipsokromik kaydığı, absorpsiyon şiddetinin azaldığı, ayrıca 438 nm deki bandın bu anyon titrasyonu ile yok olduğu görölmektedir. Ayrıca, emisyon spektrumunda  $\text{CN}^-$  titrasyonu ile sönümlendiği görölmektedir (Şekil 5.10). Aynı  $\text{CN}^-$  anyonun eklenmesi bileşiğın gün ışığındaki koyu sarıdan açık sarıya değişmesine ve emisyon ışımalarının mavi renkte ışımaya yaptığı görölmektedir. Diğer anyonlarının eklenmesi ile absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim göstermemiştir (Şekil 5.6 - 5.9 ve 5.11-5.14).



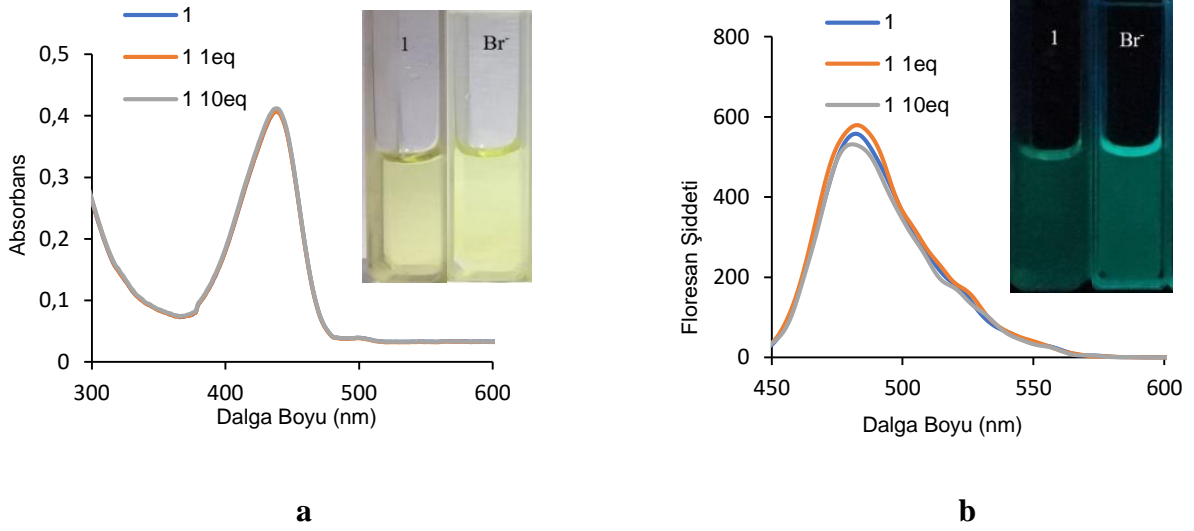
**Şekil. 5.5.** 1 nolu bileşiğine çeşitli tetrabutilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$  DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6} \text{M}$  DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları



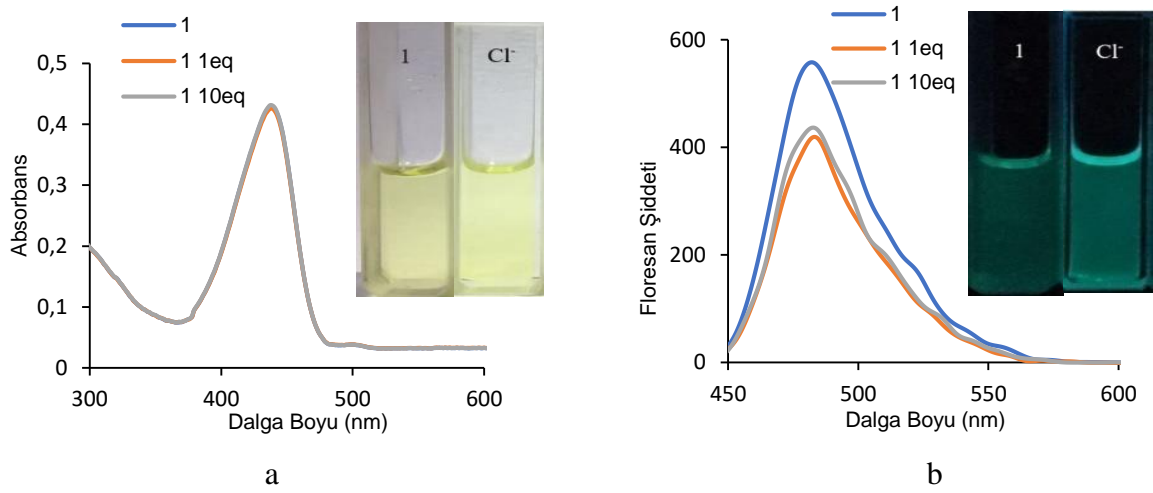
**Şekil 5.6.** 1 nolu bileşiğine tetrabütülamonyum tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) gözlenen fotoğrafları



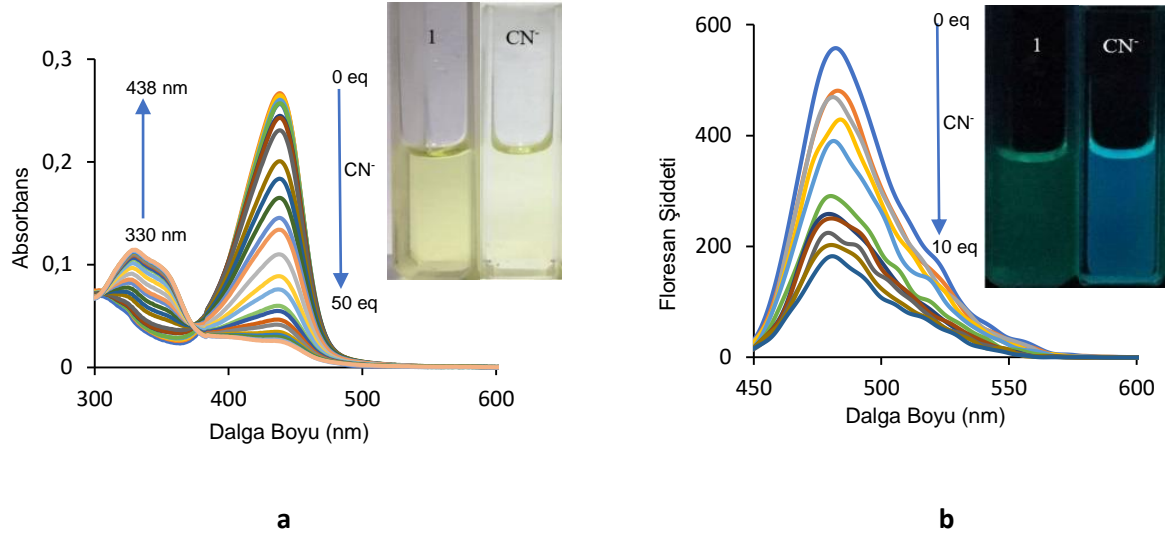
**Şekil 5.7.** 1 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M, DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



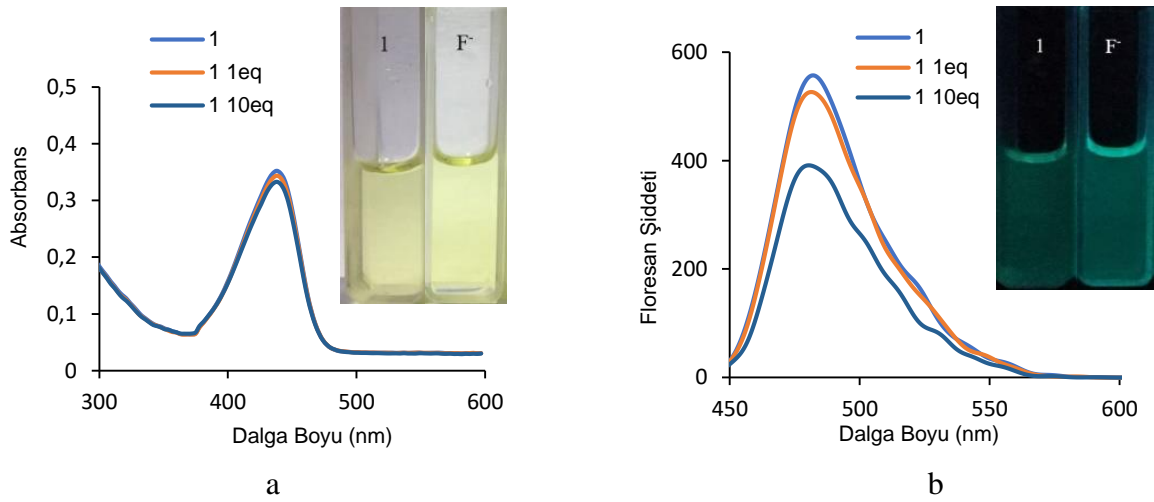
**Şekil 5.8.** **1** nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **1** nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



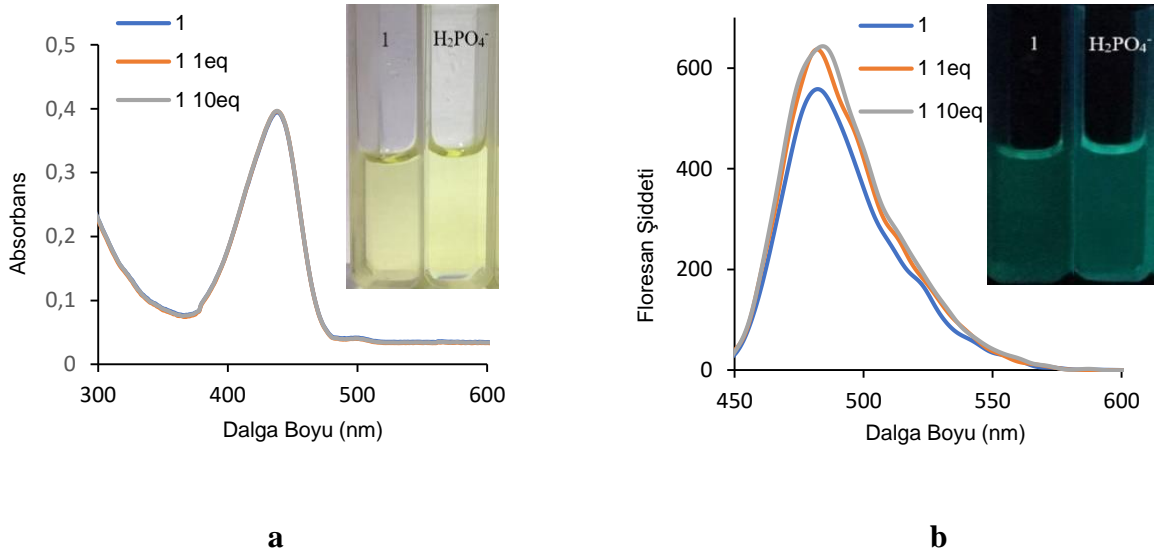
**Şekil 5.9.** **1** nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M, DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **1** nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



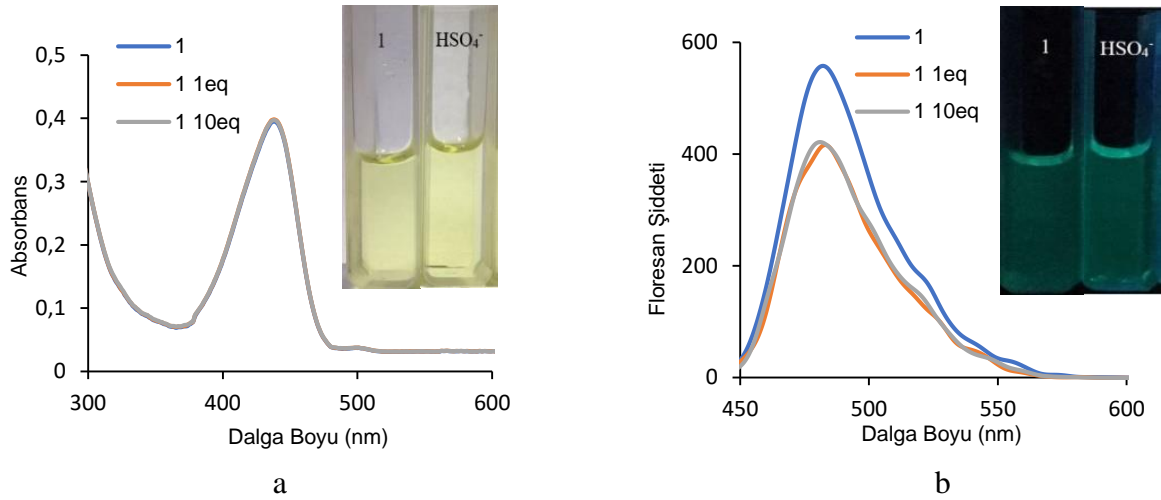
**Şekil 5.10.** **1** nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **1** nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



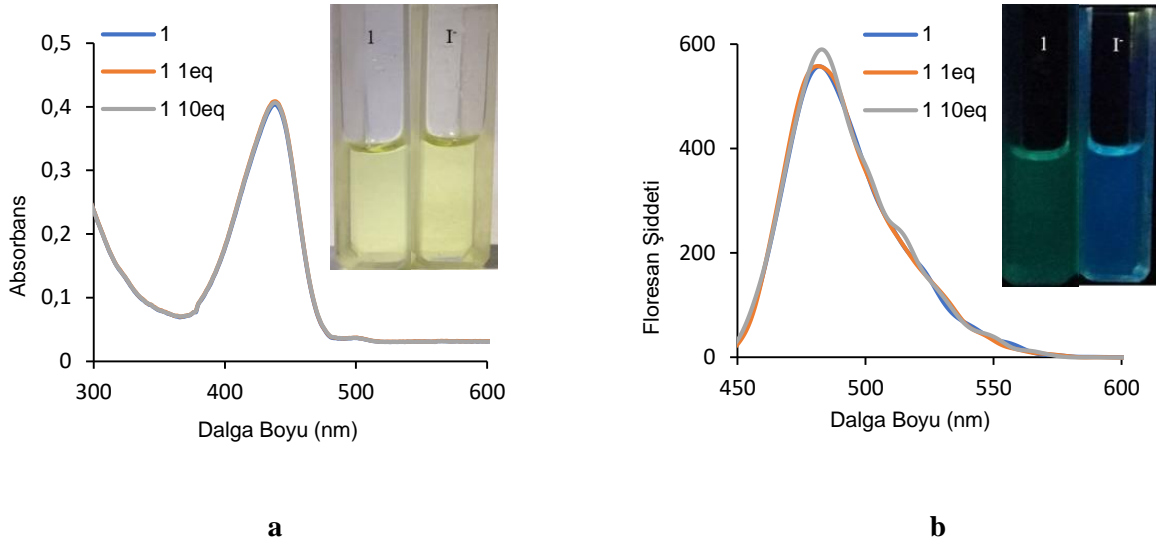
**Şekil 5.11.** **1** nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **1** nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.12.** **1** nolu bileşiğin TBAH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **1** nolu bileşiğin TBAH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.13.** **1** nolu bileşiğin TBAHSO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **1** nolu bileşiğin TBAHSO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

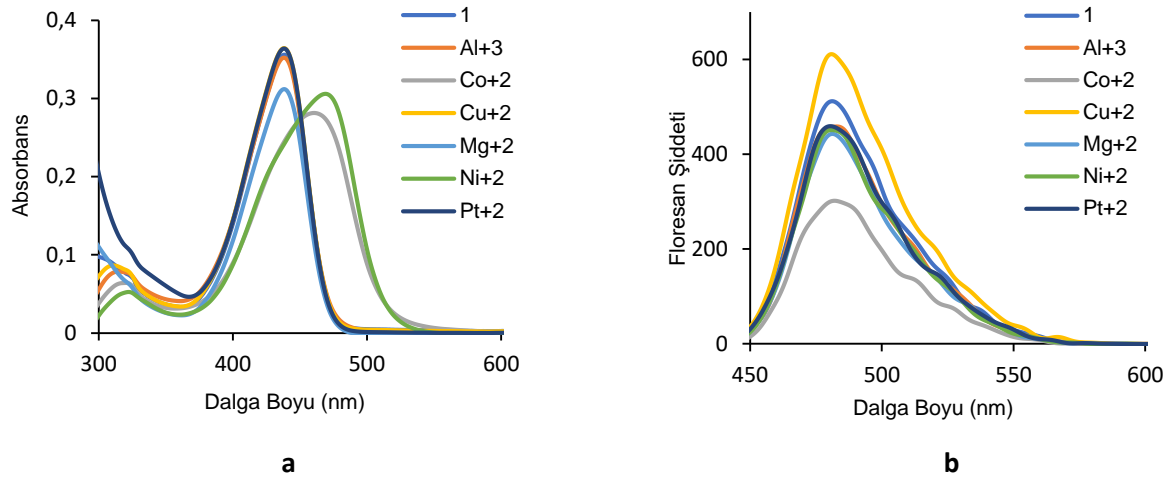


**Şekil 5.14.** **1** nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde **1** nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

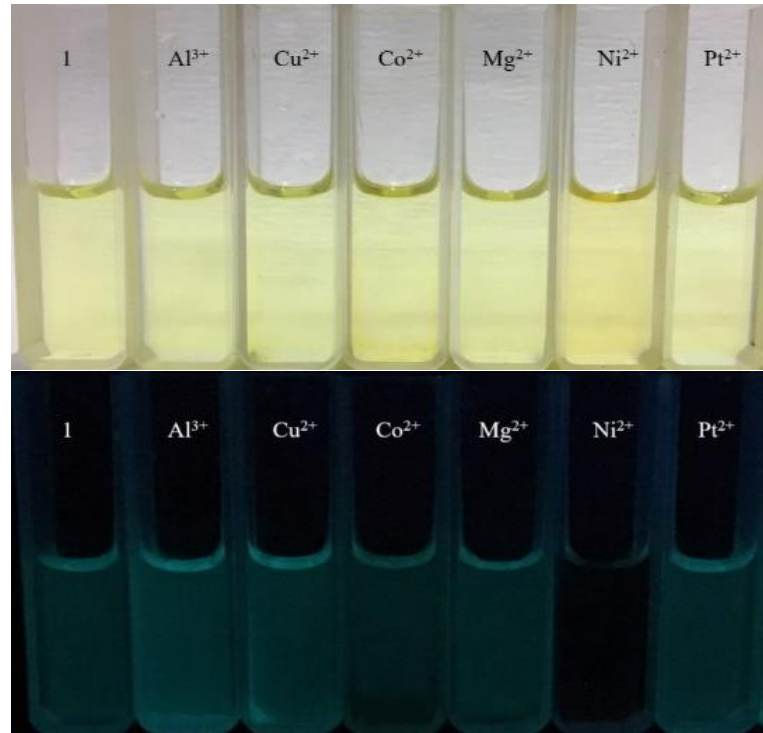
### 5.3.3. 1 Nolu Bileşiğin Katyon Duyarlılığı

**1** nolu bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin,  $Co^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  iyonuna karşı duyarlı olduğu görülmektedir (Şekil 5.15.). **1** nolu bileşiğin DMSO saf çözücü içerisinde 438 nm’de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun  $Co^{2+}$  katyonuyla etkileşimi sonucu 461 nm’ye  $Ni^{2+}$  katyonuyla maksimum dalga boyu 468 nm batokromik kaydığı, absorpsiyon şiddetinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca, emisyon spektrumunda  $Co^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  iyonlarının titrasyonu ile sönümlendiği görülmektedir (Şekil 5.19 ve 5.21). Aynı bu katyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki sarı renklerinin değişmediğini ve emisyon ışımalarının saf DMSO çözücüsünde mavi renkte ışımaya yaparken bu anyonlarla etkileşimi sonucu sönümlendiği görülmektedir. Diğer katyonların eklenmesi sonucunda bileşiğin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim gözlenmemiştir. (Şekil 5.6 – 5.9 ve 5.11-5.14).

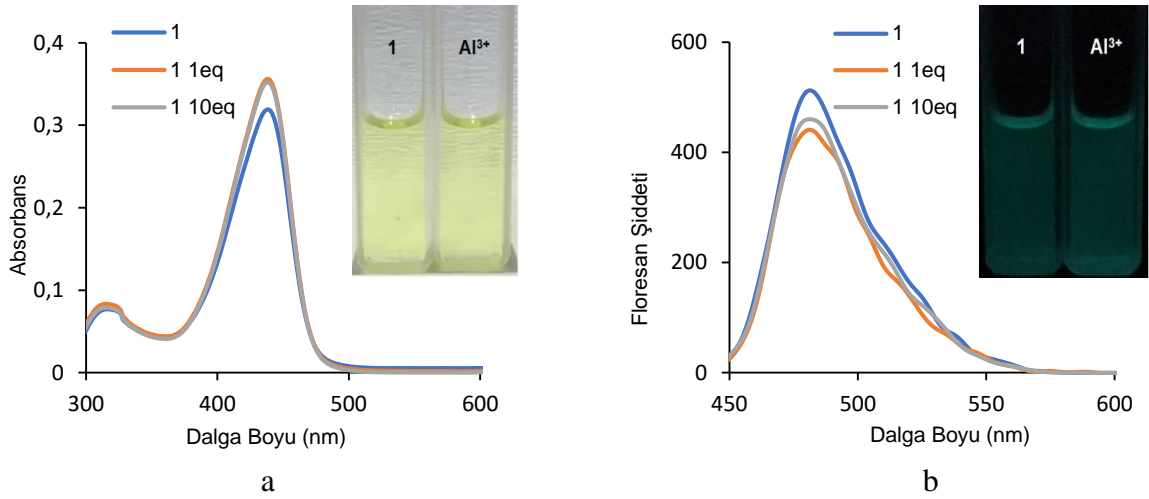




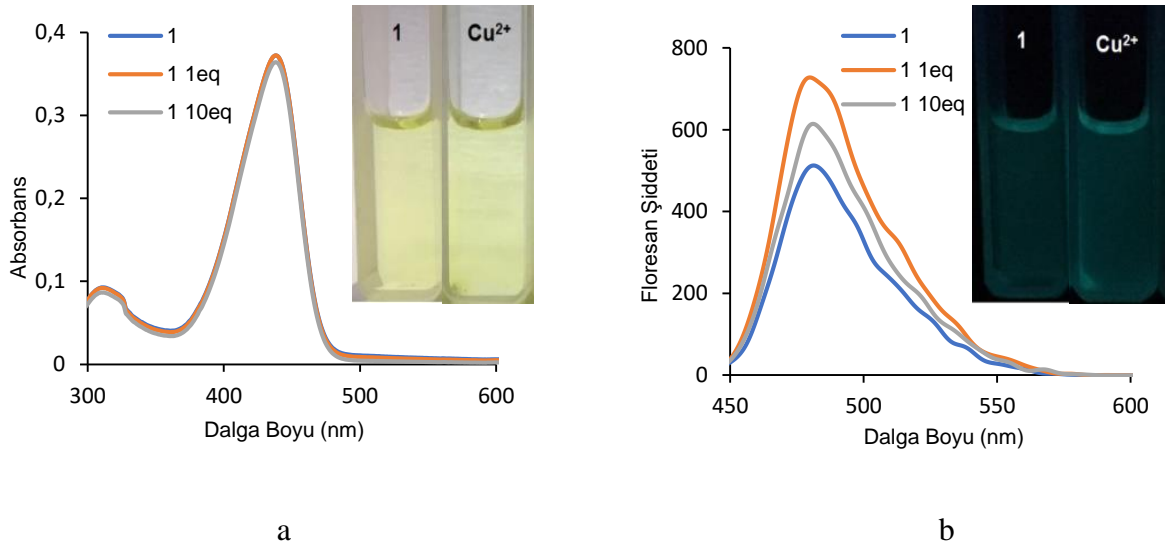
**Şekil 5.15.** 1 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 438$  nm) (b) spektrumları



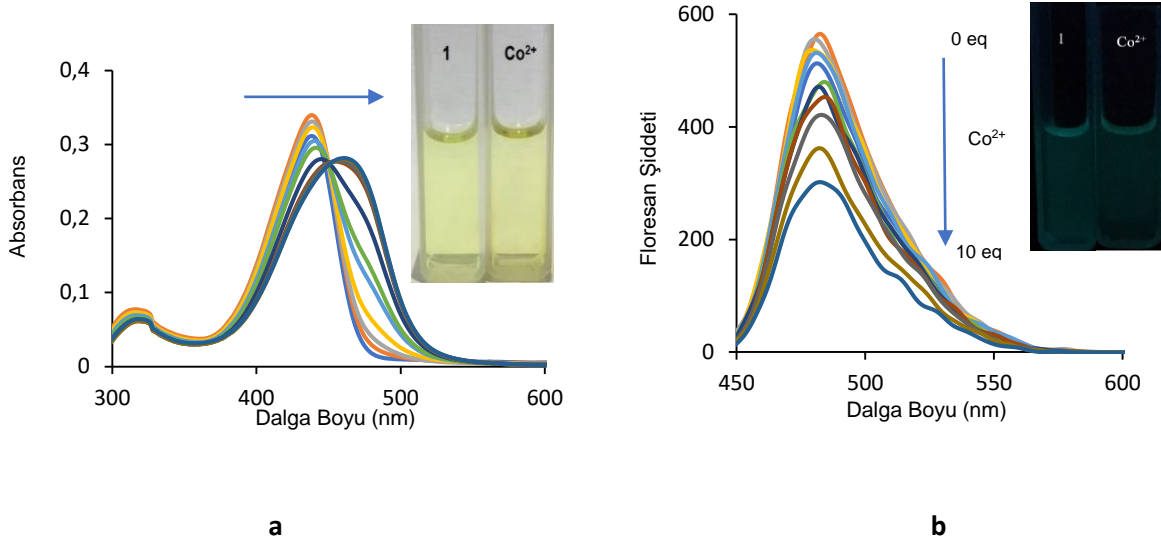
**Şekil 5.16.** 1 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları



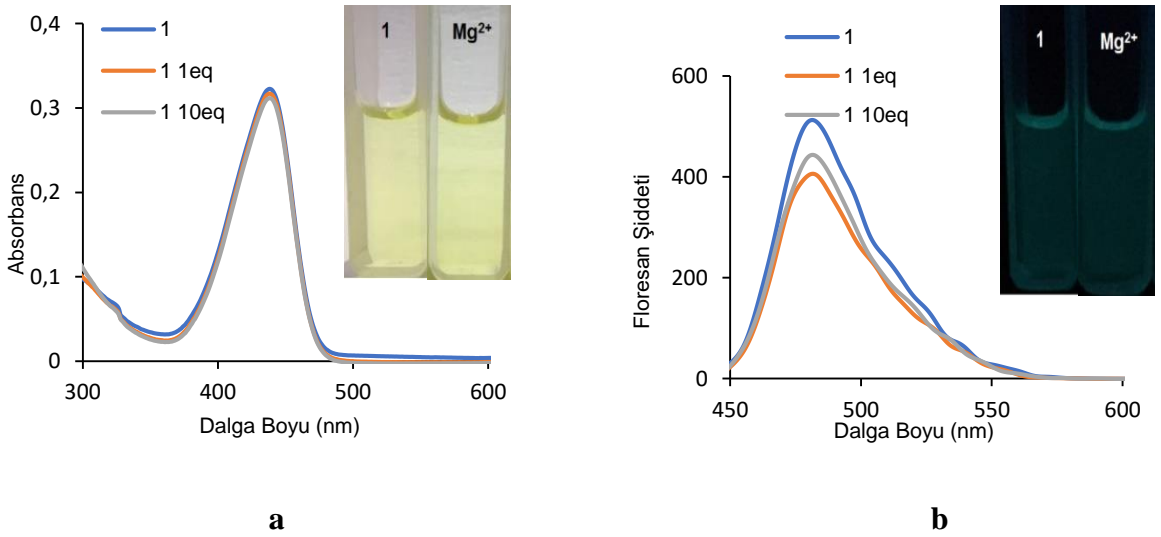
**Şekil 5.17.** **1** nolu bileşiğin  $\text{AlCl}_3$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **1** nolu bileşiğin  $\text{AlCl}_3$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



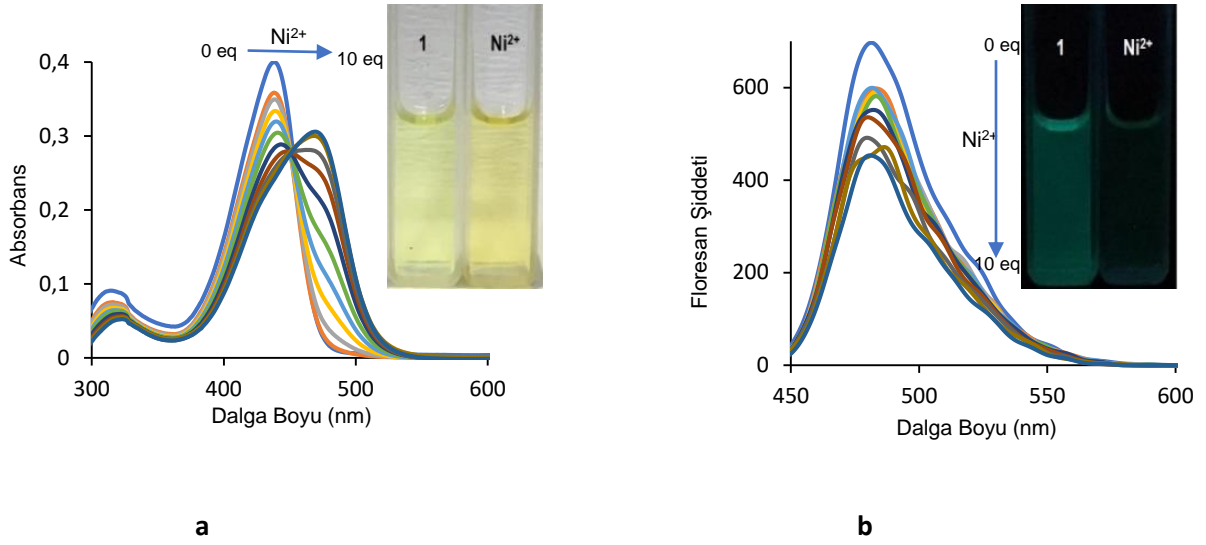
**Şekil 5.18.** **1** nolu bileşiğin  $\text{CuCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **1** nolu bileşiğin  $\text{CuCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



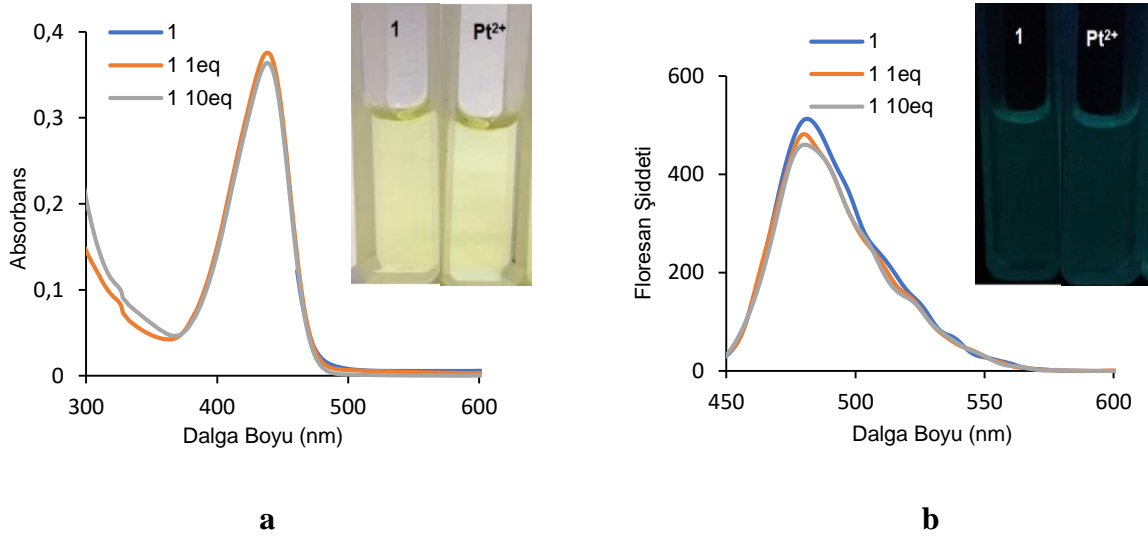
**Şekil 5.19.** 1 nolu bileşiğin CoCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin CoCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.20.** 1 nolu bileşiğin MgCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin MgCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

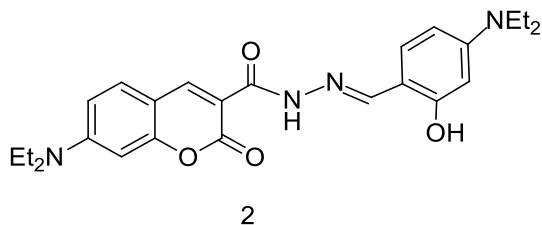


**Şekil 5.21.** 1 nolu bileşiğin  $\text{NiCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin  $\text{NiCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.22.** 1 nolu bileşiğin  $\text{PtCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin  $\text{PtCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

#### 5.4. (E)-7-(diethylamino)-N'-(4-(diethylamino)-2-hidroksibenziliden)-2-okso-2H-kromen-3-karbohidrazid (2) Nolu Hedef Bileşiğın Fotofiziksel Çalışmaları



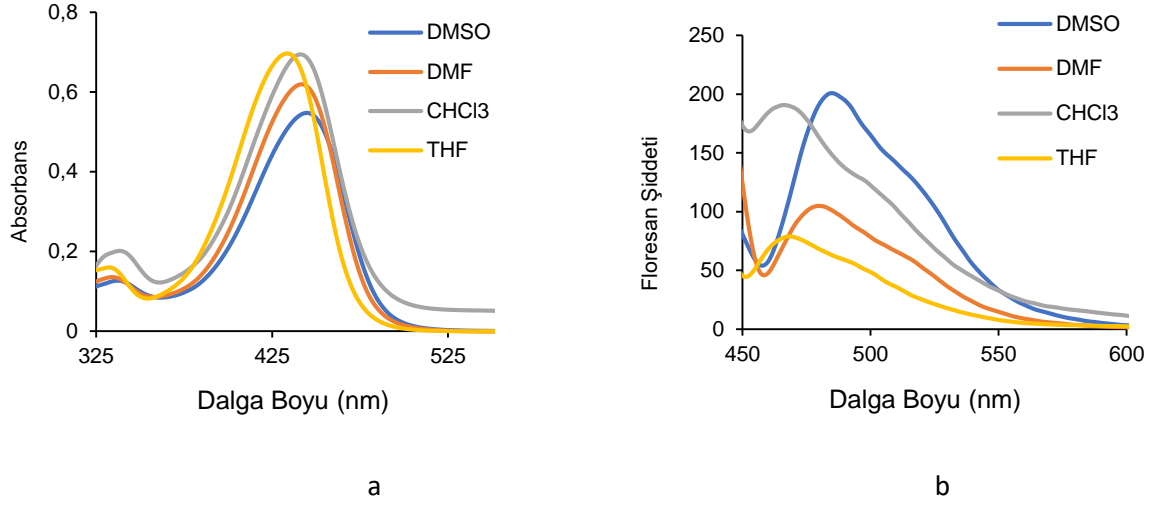
**Çizelge 5.2.** 2 Nolu bileşiğın fotofiziksel verileri

Çözücü	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{-ems}}^{\text{b}}$ (nm)	Stokes Kayma <sup>c</sup> $\Delta\lambda(\text{nm})$	$\epsilon^{\text{d}}$ ( $\lambda_{\text{max}}$ )	$\Phi_{\text{FL}}^{\text{e}}$	Eg (eV)
DMSO	445	485	40	48031	-	2,43
DMF	441	480	39	55762	-	2,44
THF	433	469	36	60523	-	2,45
CHCl <sub>3</sub>	441	466	25	57065	-	2,5

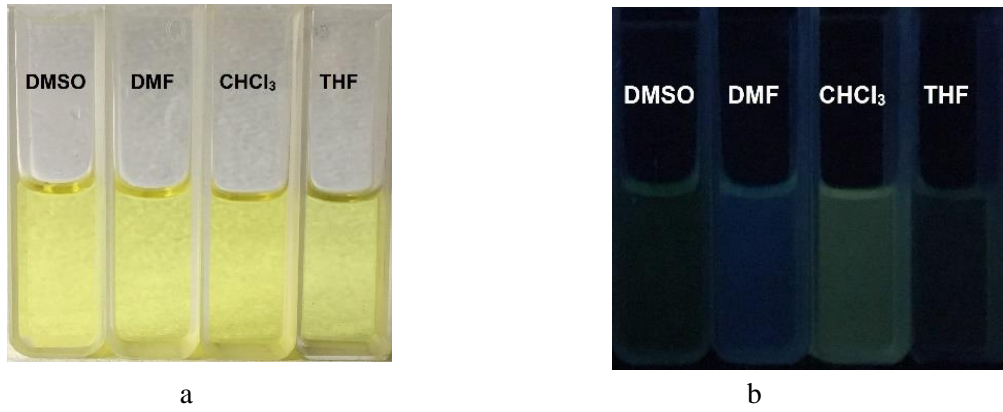
<sup>a</sup> Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \times 10^{-5}$  M. <sup>b</sup> Floresan dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \times 10^{-6}$  M. <sup>c</sup> Stokes kayma nm cinsinden hesaplanır, <sup>d</sup>  $\epsilon =$  molar absorpsiyon katsayısı,  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ . <sup>e</sup> Kuantum Verimi ( $\Phi_{\text{FL}}$ ) değeri 0,01'den küçük olduğu için yazılmamıştır.

Sentezlenen **2** nolu bileşiğın dört farklı çözücü içerisinde elde edilen fotofiziksel verileri çizelge 5.2 de verilmektedir. Bileşiğın polar çözücü olan DMSO içerisinde daha yüksek absorpsiyon ve emisyon dalga boyunda olduğu (Şekil 5.23), Stok kaymanın ( $\Delta\lambda$ ) belirgin olarak arttığı gözlenmiştir. Kuantum verimi hesaplanırken emisyon yoğunluğunun düşük olmasından kaynaklanan  $\Phi_{\text{FL}}$  değeri 0,01'den daha küçük sonuçlar elde edildiği için çizelgede yer verilmemiştir. Ayrıca, molar absorptivite katsayısı ( $\epsilon$ ) ve optik bant aralığı (Eg) DMSO  $\rightarrow$  CHCl<sub>3</sub> azalan çözücü polaritesine göre arttığı gözlenmiştir (Çizelge 5.2). Artan çözücü polaritesine CHCl<sub>3</sub>  $\rightarrow$  DMSO göre gün ışığındaki renkleri açık sarıdan koyu sarıya değişmesine, emisyon ışımada ise DMSO koyu yeşile, DMF koyu maviye, CHCl<sub>3</sub> koyu sarıya, THF ise koyu yeşile renklerine değişmesine neden olmuştur (Şekil 5.24).

### 5.4.1. 2 Nolu Bileşğin Çözücü Etkisi



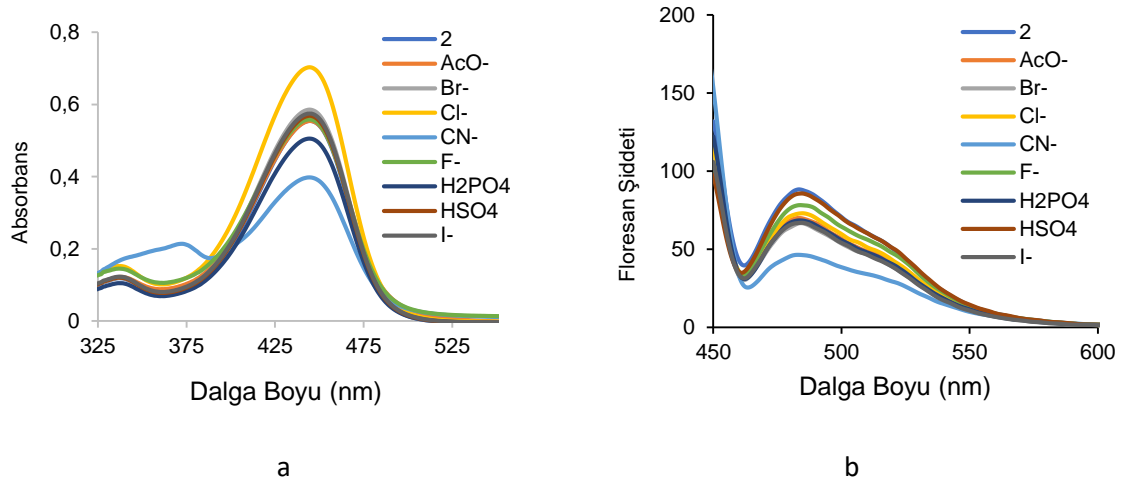
**Şekil 5.23.** 2 nolu bileşğin farklı çözücüler içerisindeki Absorpsiyon (a) ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) ve Emisyon (b) Spektrumları ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde)



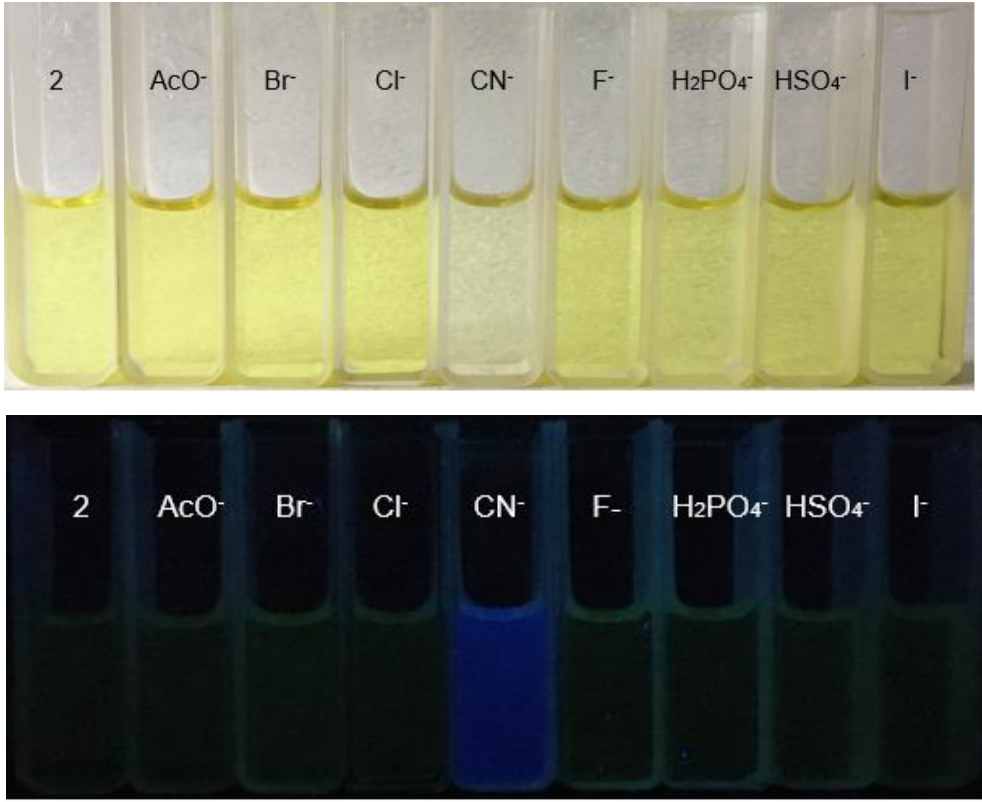
**Şekil 5.24.** 2 nolu bileşğin farklı çözücüler içerisindeki gün ışığında (a) ve UV ışığı (365 nm) altında (b) alınan fotoğrafları

### 5.4.2. 2 Nolu Bileşimin Anyon Duyarlılığı

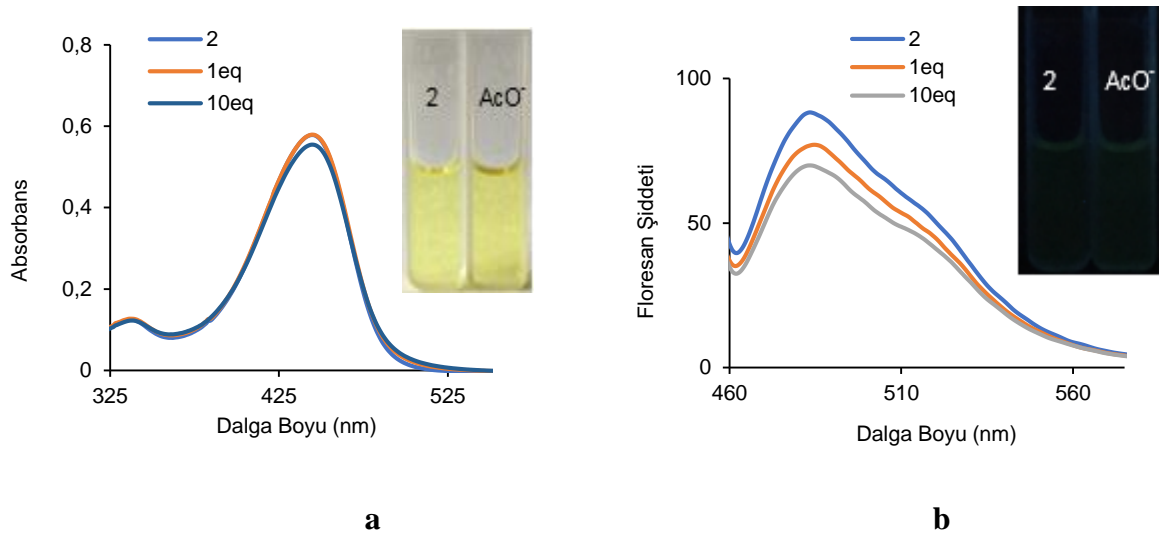
2 nolu bileşiminin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$  gerçekleştirilen titrasyonunda bileşimin,  $\text{CN}^-$  iyonuna karşı duyarlı olduğu görülmektedir (Şekil 5.26.). 2 nolu bileşimin DMSO saf çözücü içerisinde 445 nm’de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun  $\text{CN}^-$  anyonuyla etkileşimi sonucu 370 nm’ye hipsokromik kaydığı, absorpsiyon şiddetinin azaldığı, ayrıca 445 nm deki bandın bu anyon titrasyonu ile yok olduğu görülmektedir. Ayrıca, emisyon spektrumunda  $\text{CN}^-$  titrasyonu ile sönümlendiği görülmektedir (Şekil 5.30). Aynı  $\text{CN}^-$  anyonun eklenmesi bileşimin gün ışığındaki koyu sarıdan açık sarıya değişmesine ve emisyon ışımalarının mavi renkte ışımaya yaptığı görülmektedir. Diğer anyonlarının eklenmesi ile absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 5.26 – 5.29 ve 5.31-5.34).



**Şekil 5.25.** 2 nolu bileşimin çeşitli tetrabütülamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$  DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6} \text{M}$  DMSO çözücüsünde) (b) spektrumları

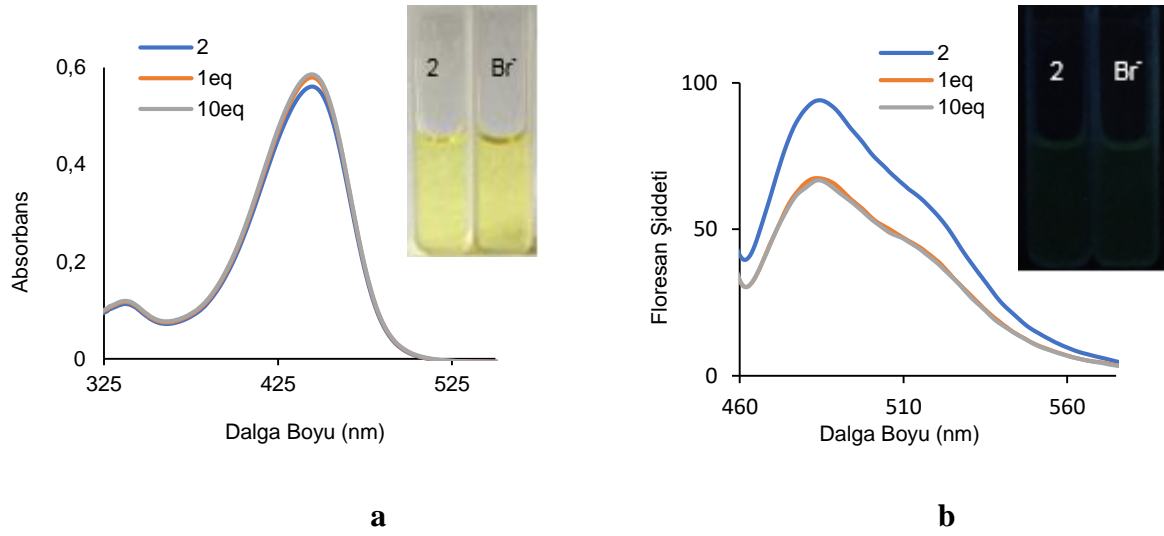


**Şekil 5.26.** 2 nolu bileşiğin tetrabutilamonyum tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları

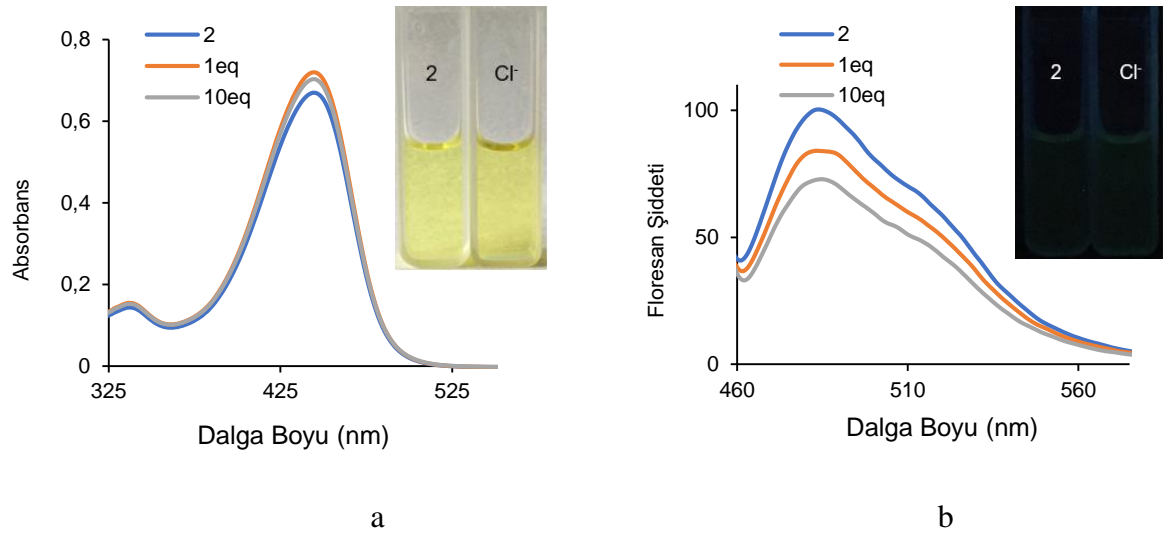


**Şekil 5.27.** 2 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

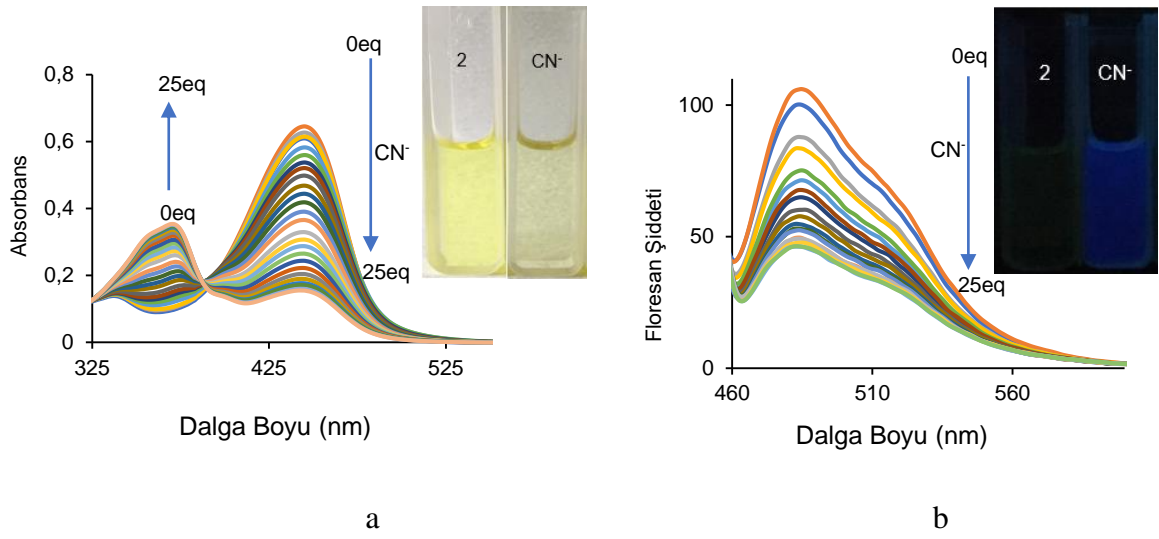




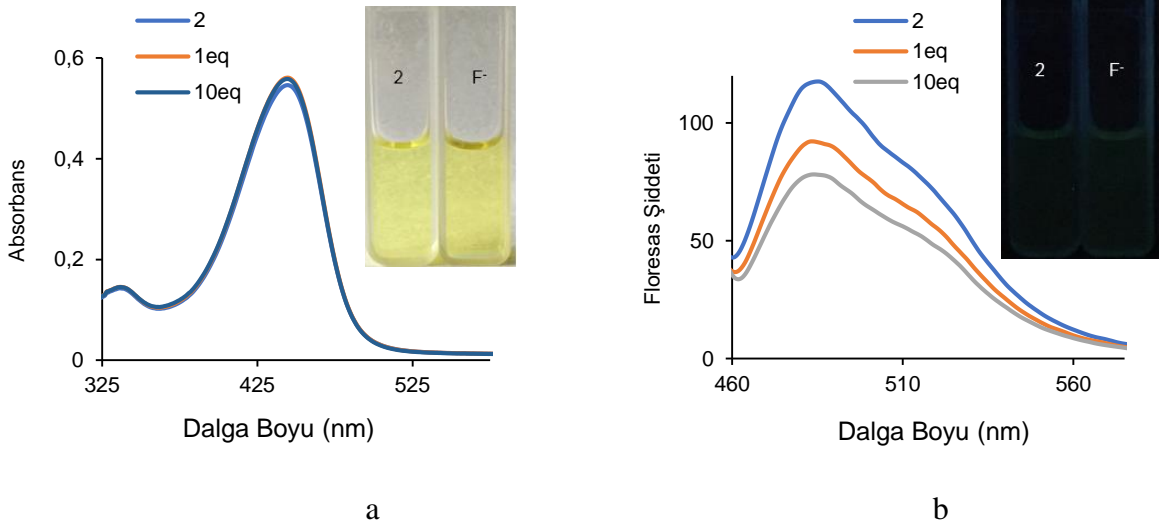
**Şekil 5.28.** 2 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin 48BAB ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



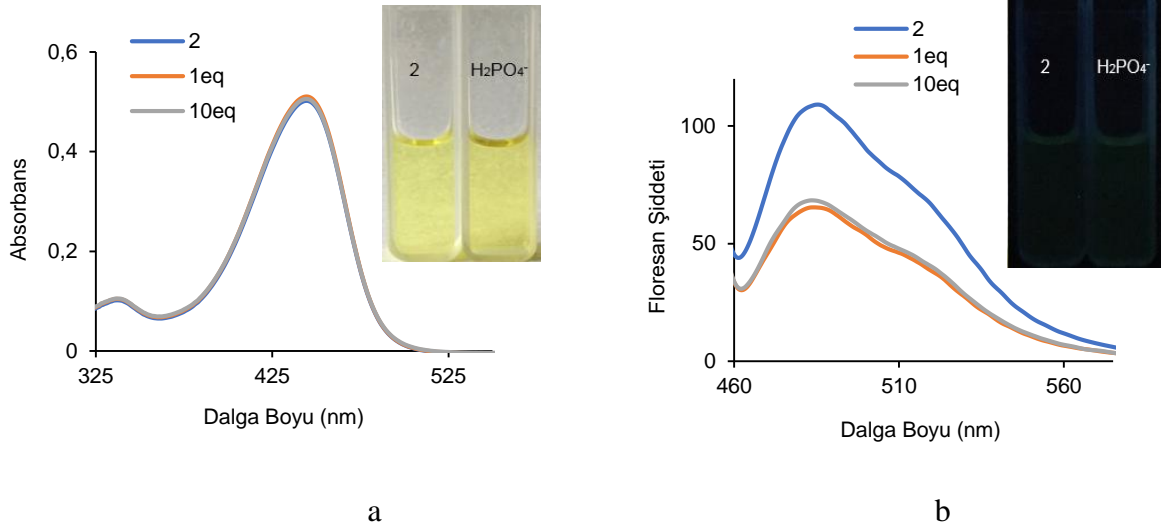
**Şekil 5.29.** 2 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



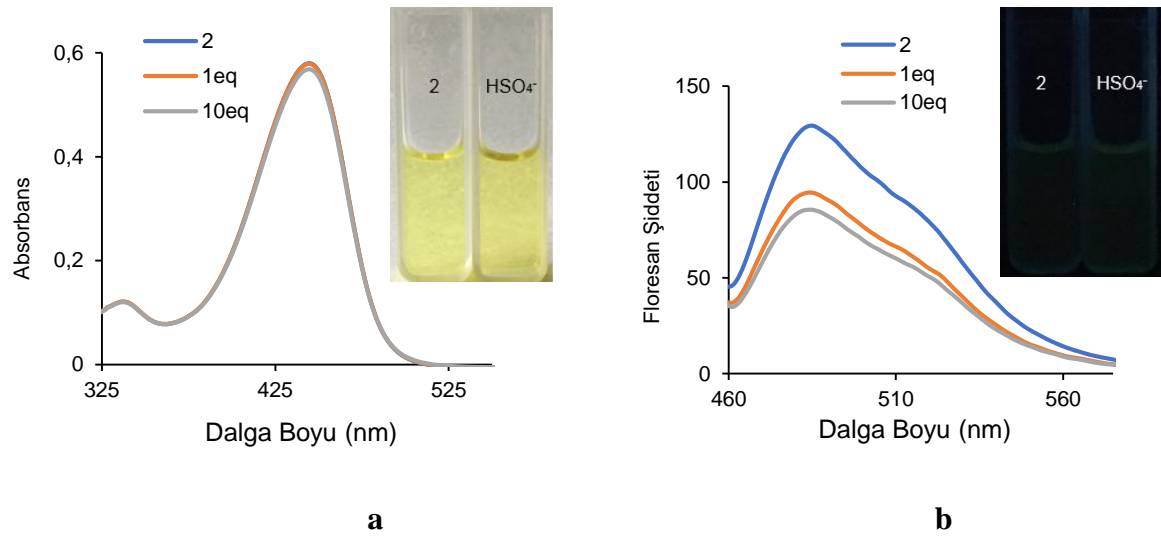
**Şekil 5.30.** 2 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



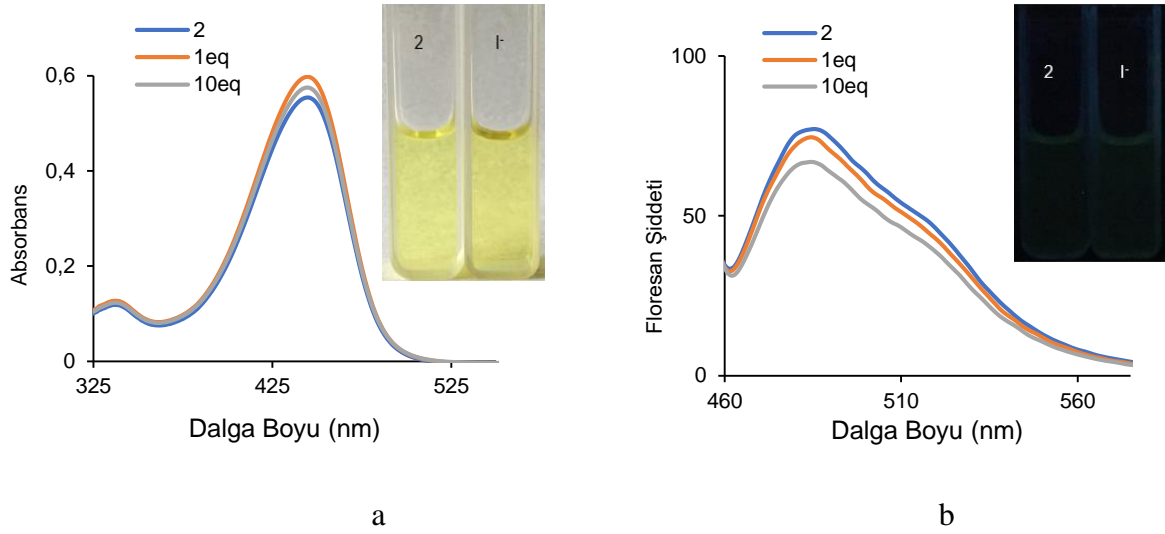
**Şekil 5.31.** 2 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.32.** 2 nolu bileşiğin TBAH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBAH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



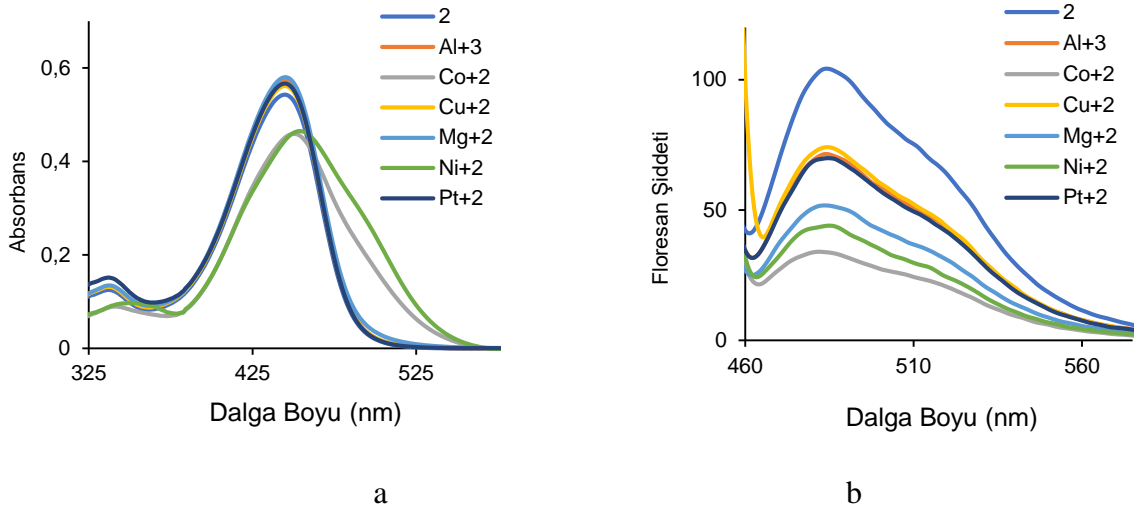
**Şekil 5.33.** 2 nolu bileşiğin TBAHSO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBAHSO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



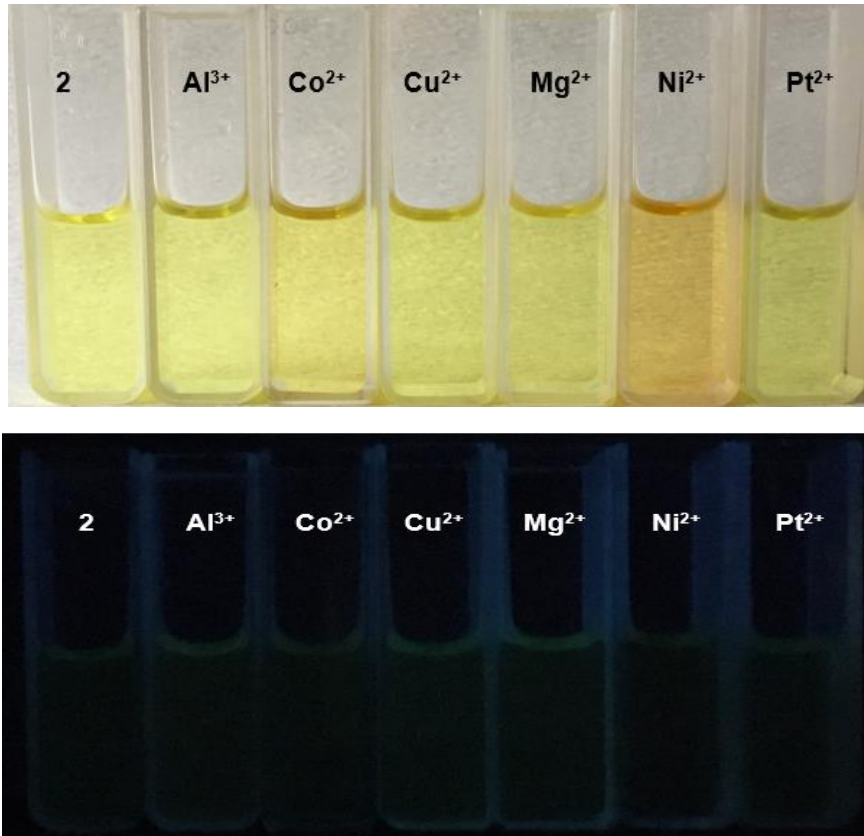
**Şekil 5.34.** 2 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

#### 5.4.3. 2 Nolu Bileşiğin Katyon Duyarlılığı

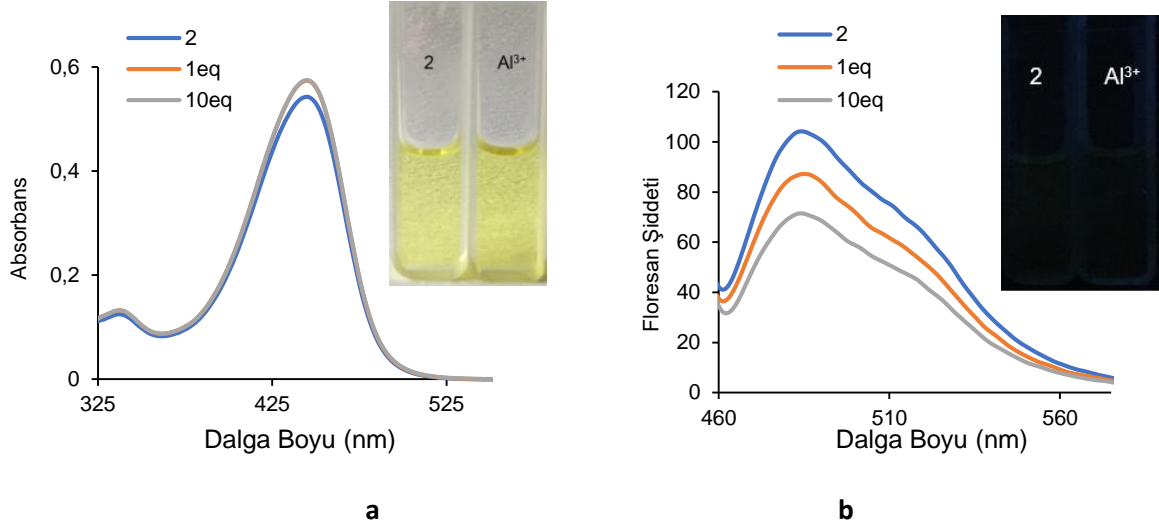
2 nolu bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin,  $Co^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  iyonuna karşı duyarlı olduğu görülmektedir (Şekil 5.15.). 2 nolu bileşiğin DMSO saf çözücü içerisinde 445 nm’de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun  $Co^{2+}$  katyonuyla etkileşimi sonucu 450 nm’ye  $Ni^{2+}$  katyonuyla maksimum dalga boyu 452 nm batokromik kaydığı, absorbans şiddetinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca, emisyon spektrumunda  $Co^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  iyonlarının titrasyonu ile sönümlendiği görülmektedir (Şekil 5.38 ve 5.41). Aynı bu katyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki sarı renklerinin değişmediğini ve emisyon ışımasının saf DMSO çözücüsünde mavi renkte ışıma yaparken bu anyonlarla etkileşimi sonucu sönümlendiği görülmektedir. Diğer katyonların eklenmesi ile absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 5.37 – 5.42).



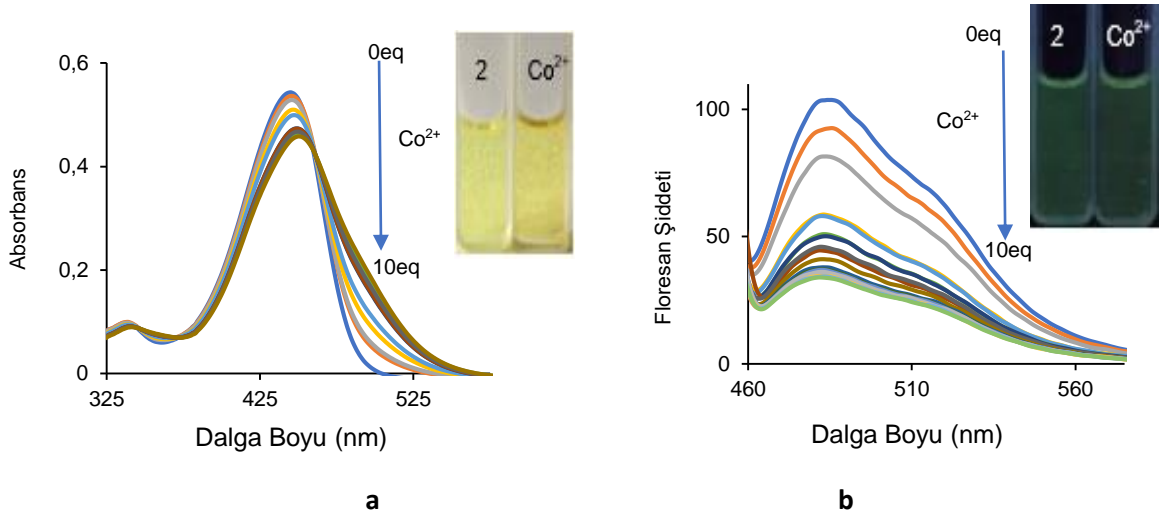
**Şekil 5.35.** 2 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları



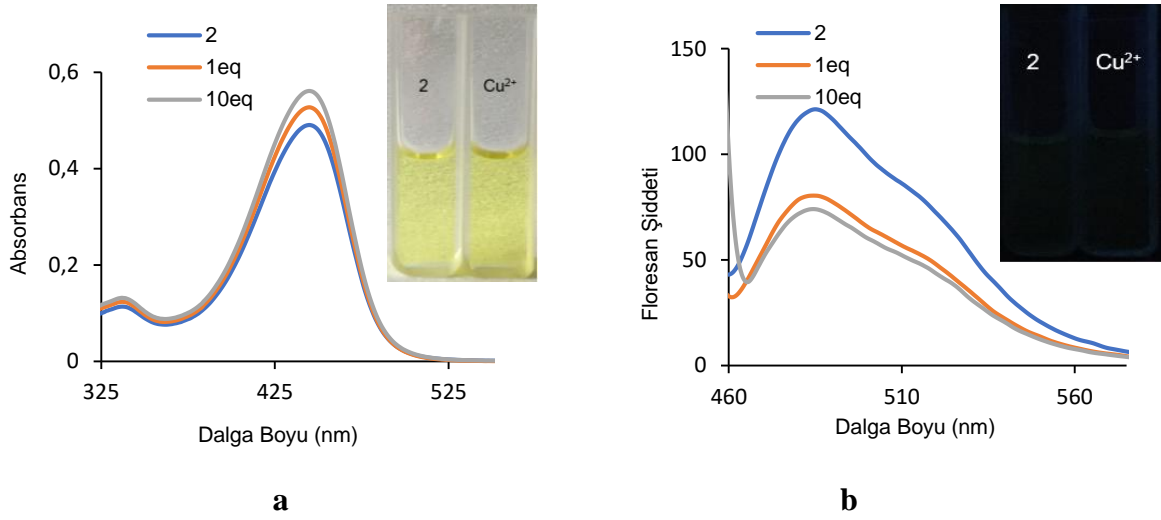
**Şekil 5.36.** 2 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları



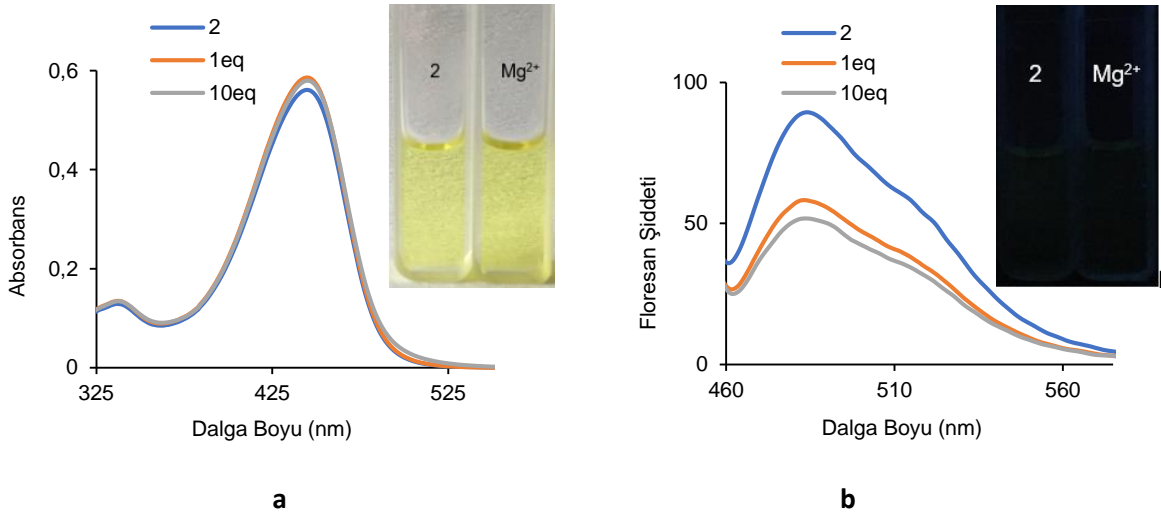
**Şekil 5.37.** 2 nolu bileşiğin  $\text{AlCl}_3$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin  $\text{AlCl}_3$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



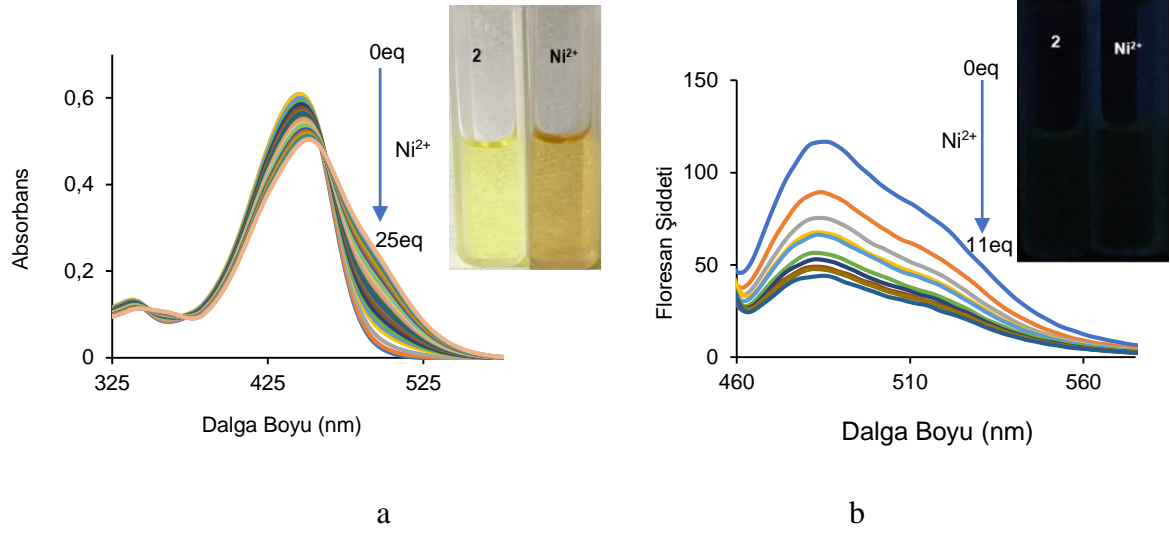
**Şekil 5.38.** 2 nolu bileşiğin  $\text{CoCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin  $\text{CoCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



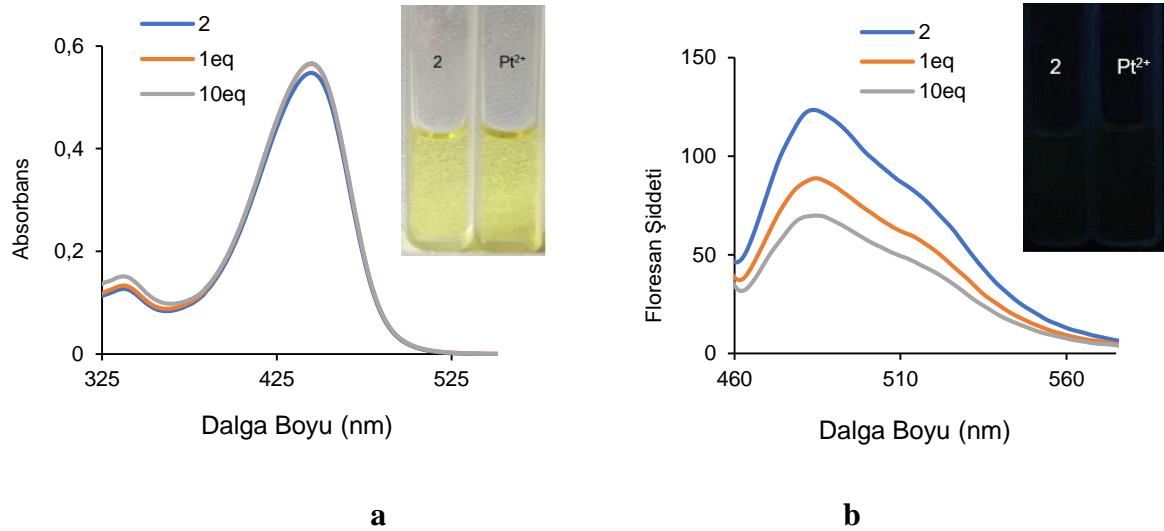
**Şekil 5.39.** 2 nolu bileşiğin  $\text{CuCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin  $\text{CuCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.40.** 2 nolu bileşiğin  $\text{MgCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin  $\text{MgCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



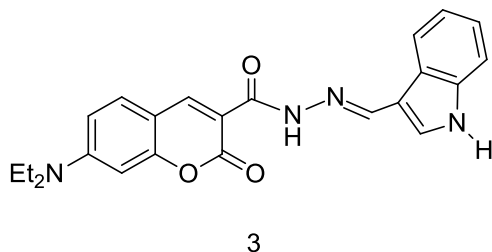
**Şekil 5.41.** 2 nolu bileşiğin  $\text{NiCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin  $\text{NiCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.42.** 2 nolu bileşiğin  $\text{PtCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 2 nolu bileşiğin  $\text{PtCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



### 5.5. (E)-N'-((1 H-indol-3-il) metilen)-7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbohidrazid (3) Nolu Hedef Bileşiğın Fotofiziksel Çalışmaları



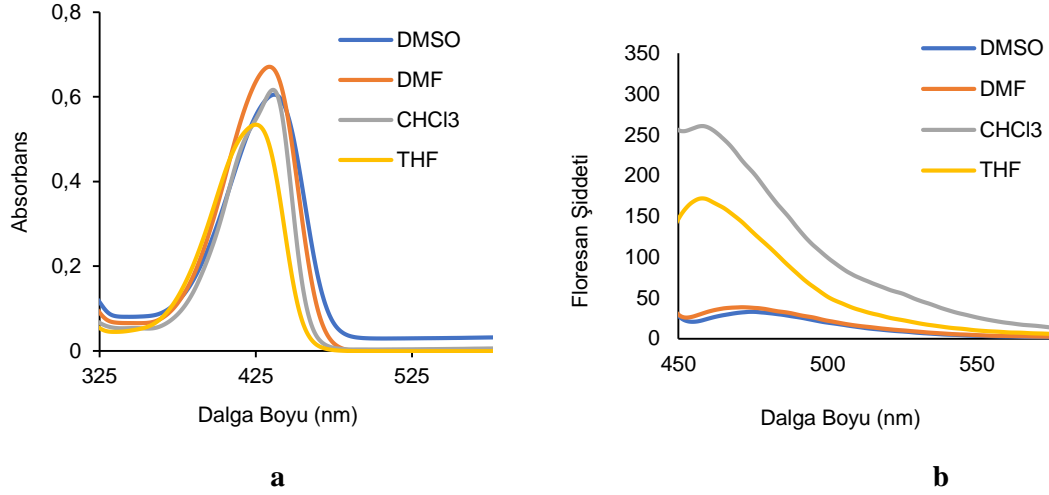
**Çizelge 5.3.** 3 Nolu bileşiğın fotofiziksel verileri

Çözücü	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{-ems}}^{\text{b}}$ (nm)	Stokes Kayma <sup>c</sup> $\Delta\lambda(\text{nm})$	$\epsilon^{\text{d}}$ ( $\lambda_{\text{max}}$ )	$\Phi_{\text{FL}}^{\text{e}}$	Eg (eV)
DMSO	436	475	39	51131	-	2,59
DMF	433	472	39	49587	-	2,6
THF	424	458	34	55582	-	2,64
CHCl <sub>3</sub>	435	458	23	44393	-	2,67

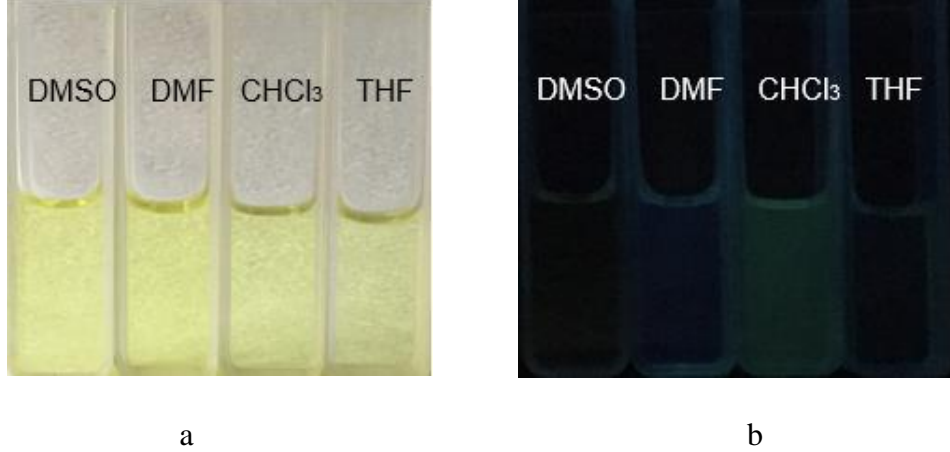
<sup>a</sup> Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \times 10^{-5}$  M. <sup>b</sup> Floresan dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \times 10^{-6}$  M. <sup>c</sup> Stokes kayma nm cinsinden hesaplanır, <sup>d</sup>  $\epsilon =$  molar absorpsiyon katsayısı,  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ . <sup>e</sup> Kuantum Verimi ( $\Phi_{\text{FL}}$ ) değeri 0,01 < den küçük olduğu için yazılmamıştır.

Sentezlenen **3** nolu bileşiğın dört farklı çözücü içerisinde elde edilen fotofiziksel verileri çizelge 5.3 de verilmektedir. Bileşiğın polar çözücü olan DMSO içerisinde daha yüksek absorpsiyon ve emisyon dalga boyunda olduğu (Şekil 5.43), Stokes kaymanın ( $\Delta\lambda$ ) belirgin olarak arttığı gözlenmiştir. Kuantum verimi hesaplanırken emisyon yoğunluğunun düşük olmasından kaynaklanan  $\Phi_{\text{FL}}$  değeri 0,01'den daha küçük sonuçlar elde edildiği için çizelgede yer verilmemiştir. Ayrıca, molar absorptivite katsayısı ( $\epsilon$ ) ve optik bant aralığı (Eg) DMSO  $\rightarrow$  CHCl<sub>3</sub> azalan çözücü polaritesine göre arttığı gözlenmiştir (Çizelge 5.3). Artan çözücü polaritesine CHCl<sub>3</sub>  $\rightarrow$  DMSO göre gün ışığındaki renkleri açık sarıdan koyu sarıya değişmesine, emisyon ışımasında ise DMSO koyu yeşile, DMF koyu maviye, CHCl<sub>3</sub> koyu yeşile, THF ise koyu mavi renklerine değişmesine neden olmuştur (Şekil 5.44).

### 5.5.1. 3 Nolu Bileşğin Çözücü Etkisi



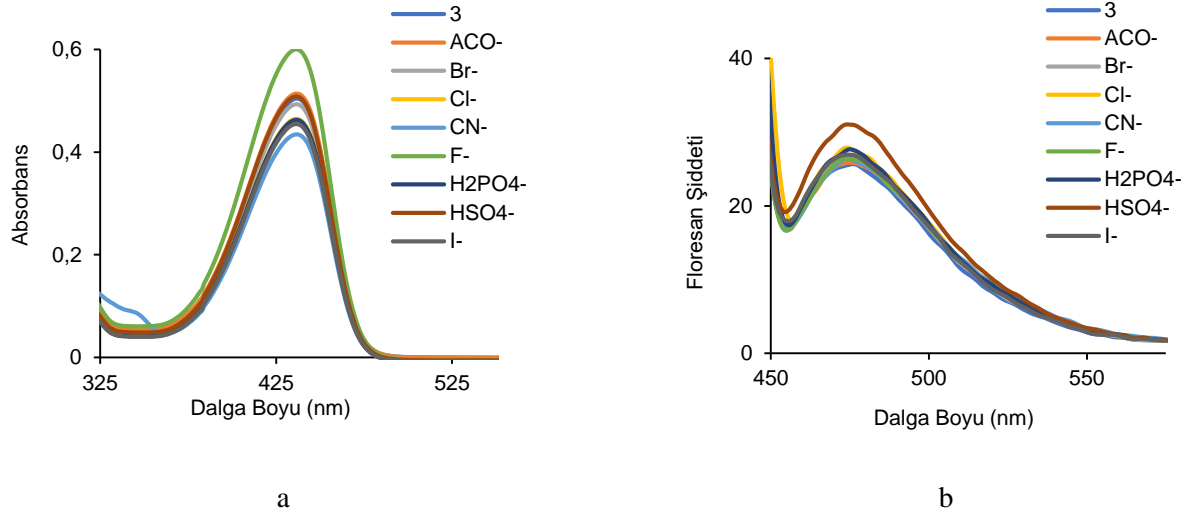
**Şekil 5.43.** 3 nolu bileşğin farklı çözücüler içerisindeki Absorpsiyon (a) ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) ve Emisyon (b) Spektrumları ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde)



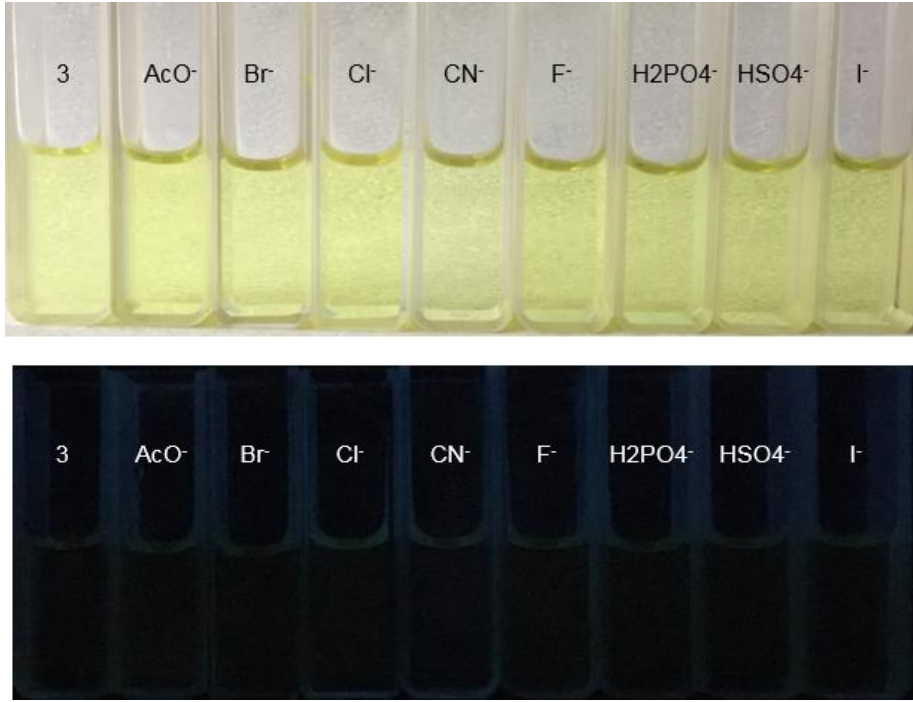
**Şekil 5.44.** 3 nolu bileşğin farklı çözücüler içerisindeki gün ışığında (a) ve UV ışığı (365 nm) altında (b) alınan fotoğrafları

### 5.5.2. 3 Nolu Bileşğin Anyon Duyarlılığı

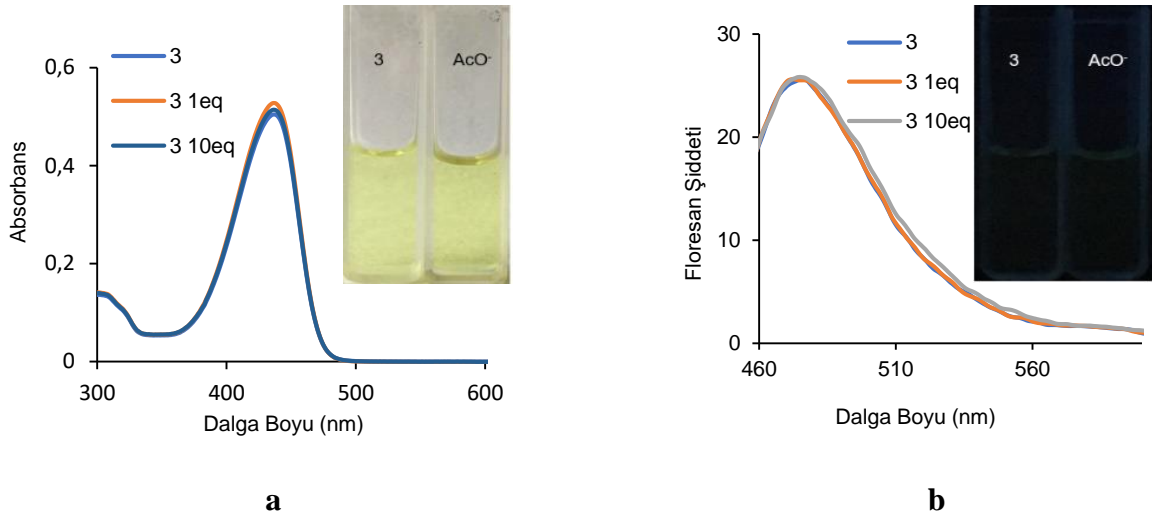
3 nolu bileşğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$  gerçekleştirilen titrasyonunda bileşğın,  $\text{CN}^-$  iyonuna karşı duyarlı olduğu görölmektedir (Şekil 5.46.). 3 nolu bileşğın DMSO saf çözücü içerisinde 436 nm'de görölen maksimum absorpsiyon dalga boyunun  $\text{CN}^-$  anyonuyla etkileşimi sonucu 329 nm'ye hipsokromik kaydığı, absorpsans şiddetinin azaldığı, ayrıca 437 nm deki bandın bu anyon titrasyonu ile yok olduğu görölmektedir. Ayrıca, emisyon spektrumunda  $\text{CN}^-$  titrasyonu ile sönümlendiği görölmektedir (Şekil 5.50). Aynı  $\text{CN}^-$  anyonun eklenmesi bileşğın gün ışığında açık sarı ve emisyon ışımasının koyu yeşil renkte ışıma yaptığı görölmektedir. Diğer anyonlarının eklenmesi ile absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 5.47 – 5.49 ve 5.51-5.54).



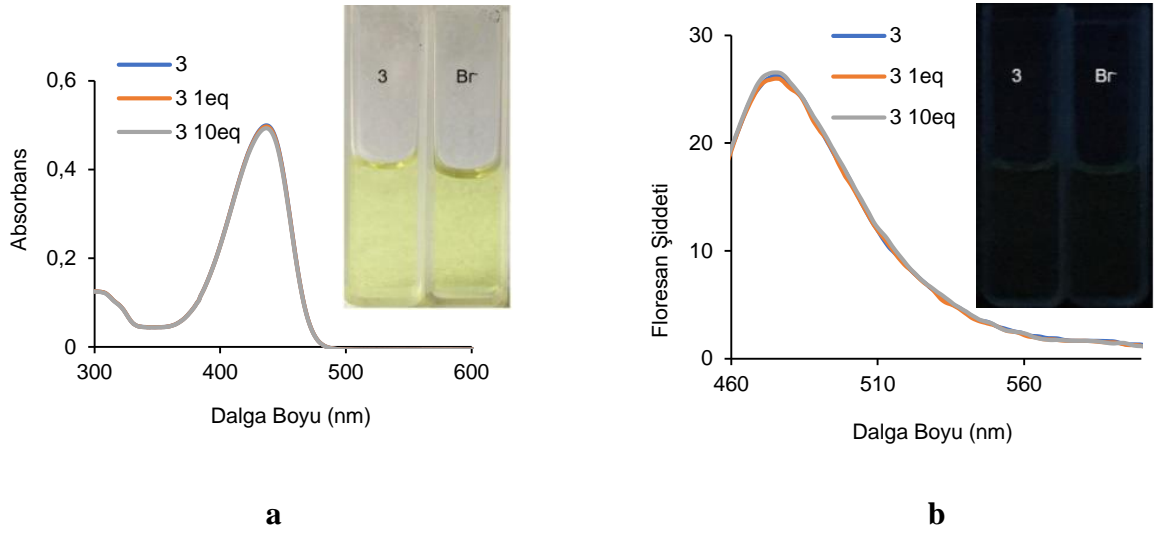
Şekil 5.45. 3 nolu bileşğın çeşitli tetrabutilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon (a) ve emisyon (b) spektrumları



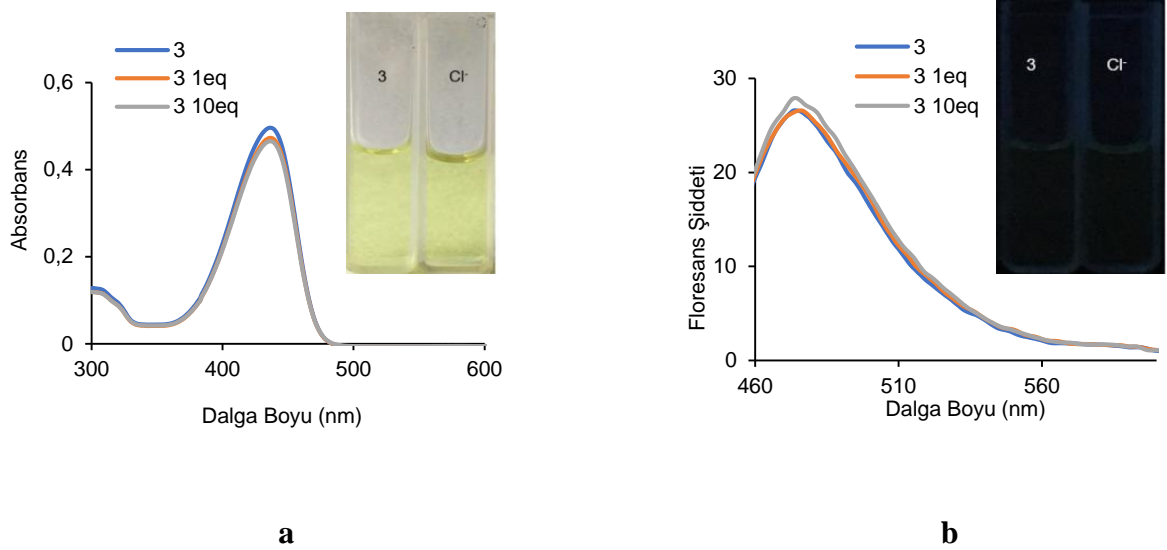
**Şekil 5.46.** 3 nolu bileşiğine tetrabutilamonyum tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları



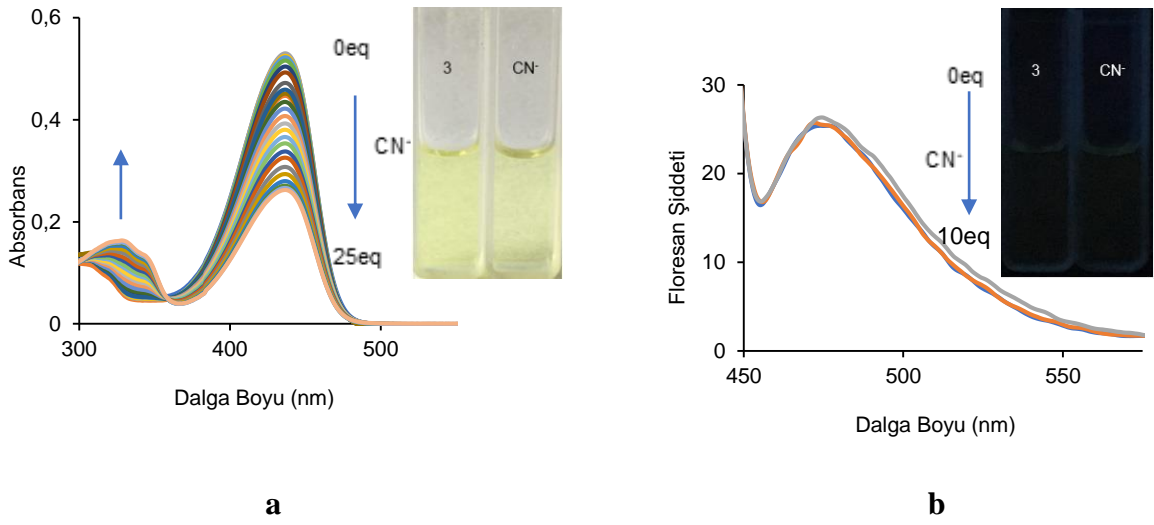
**Şekil 5.47.** 3 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBAAcOH ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



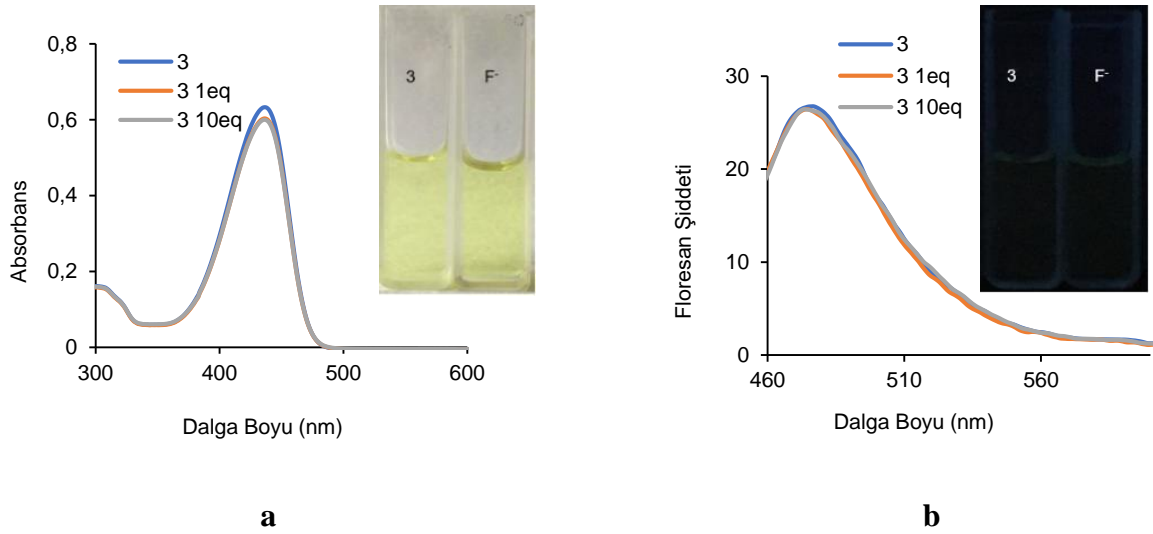
**Şekil 5.48.** **3** nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **3** nolu bileşiğin 60BAB rle titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



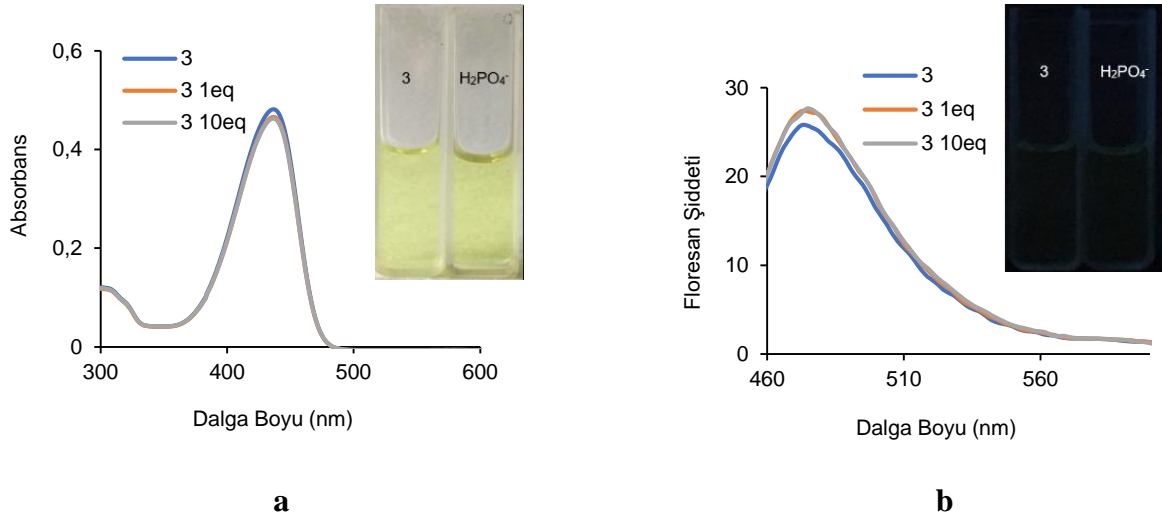
**Şekil 5.49.** **3** nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **3** nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



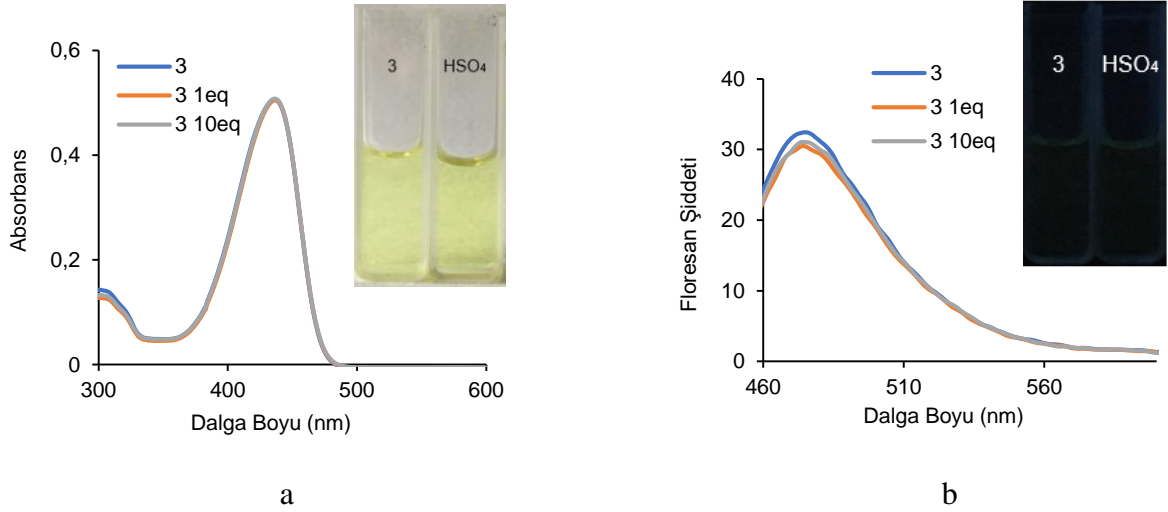
**Şekil 5.50.** 3 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



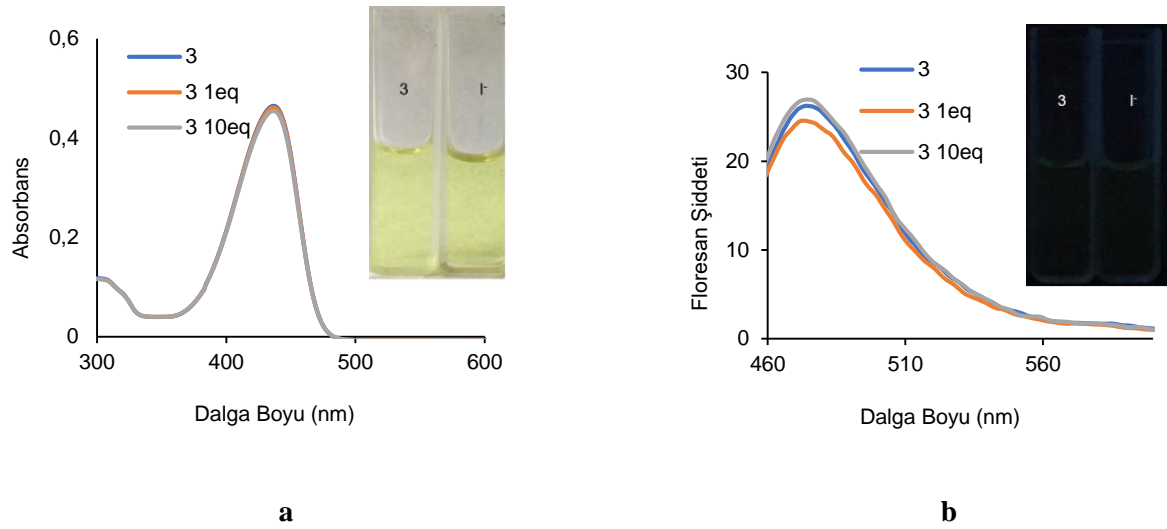
**Şekil 5.51.** 3 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.52.** 3 nolu bileşiğin TBAH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBAH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.53.** 3 nolu bileşiğin TBAHSO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBAHSO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

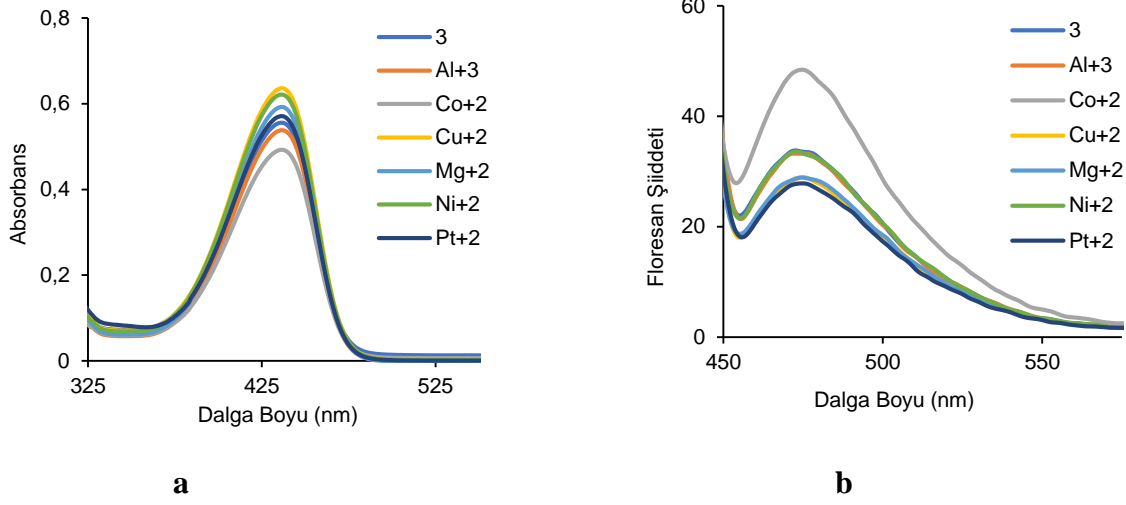


**Şekil 5.54.** 3 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

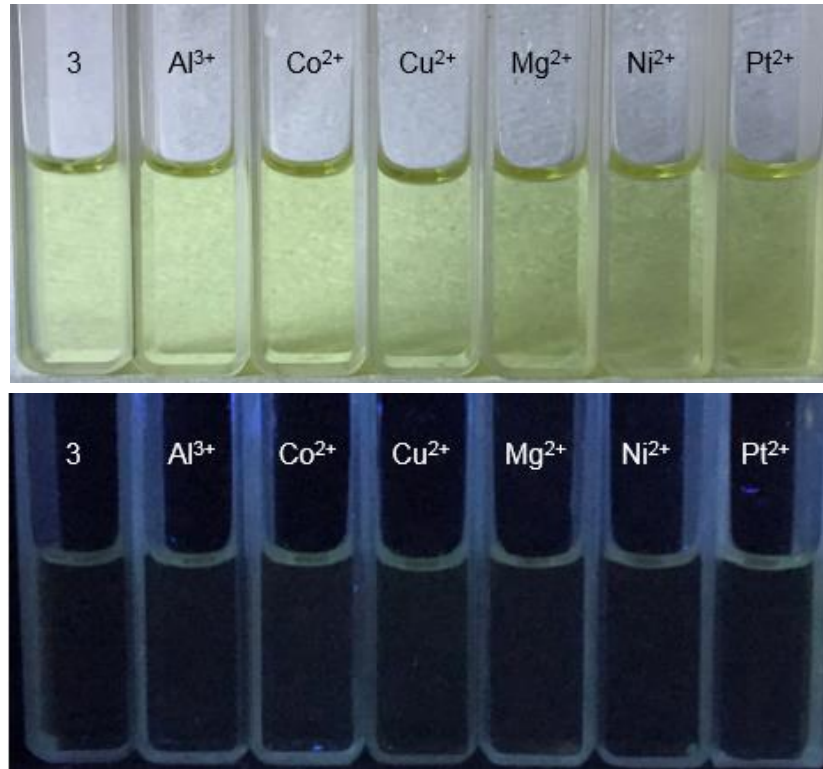
### 5.5.3. 3 Nolu Bileşiğin Katyon Duyarlılığı

3 nolu bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin, bu katyonlarla etkileşiminde absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişiklik göstermemiştir (Şekil 5.56 -5.61). Bu katyonların eklenmesi ile gün ışığı ve emisyon ışımada renk değişikliği göstermemiştir (Şekil 5.57-5.62).

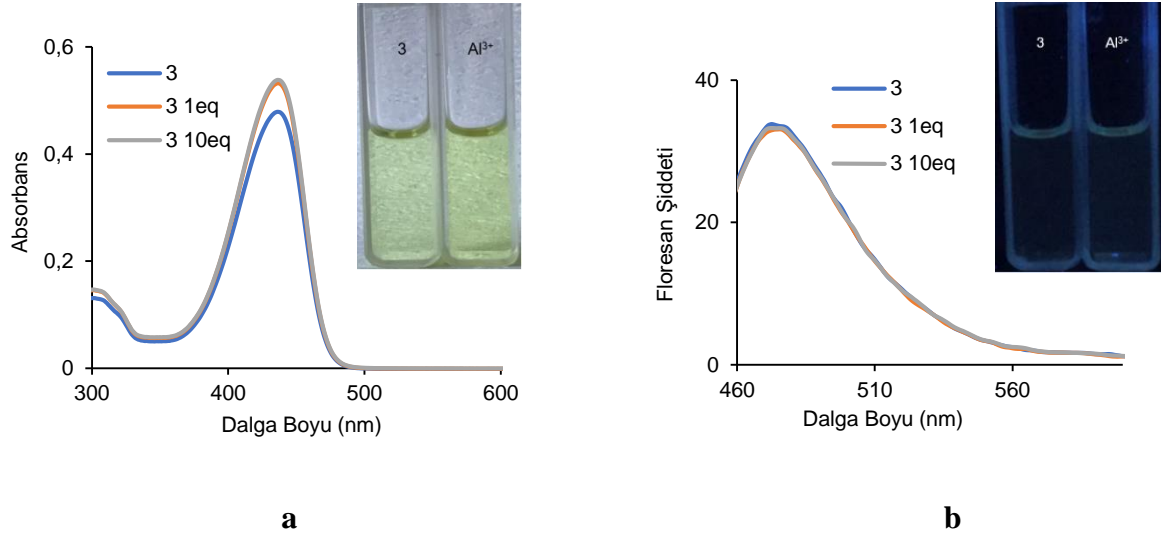




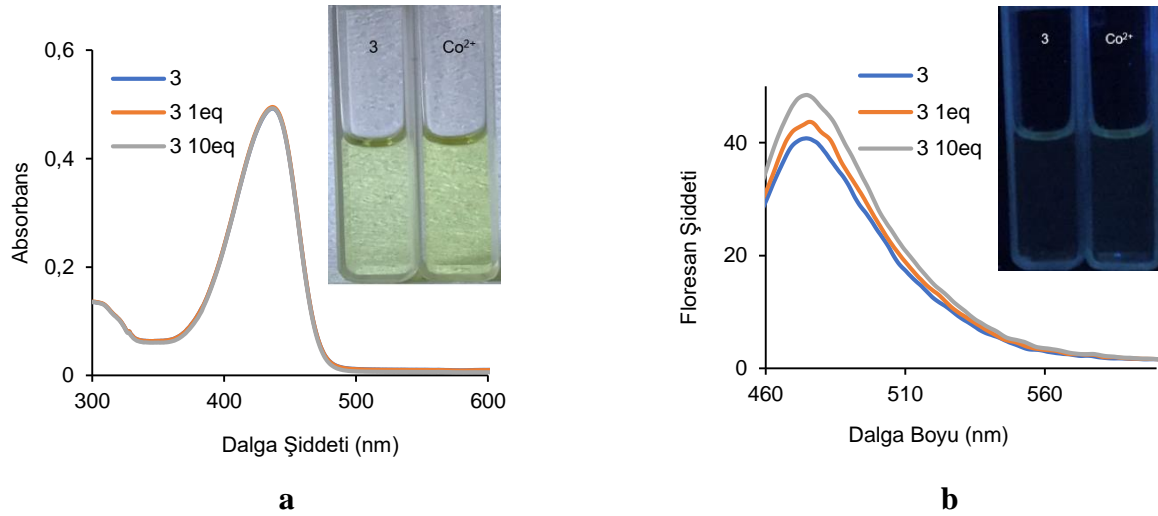
**Şekil 5.55.** 3 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları



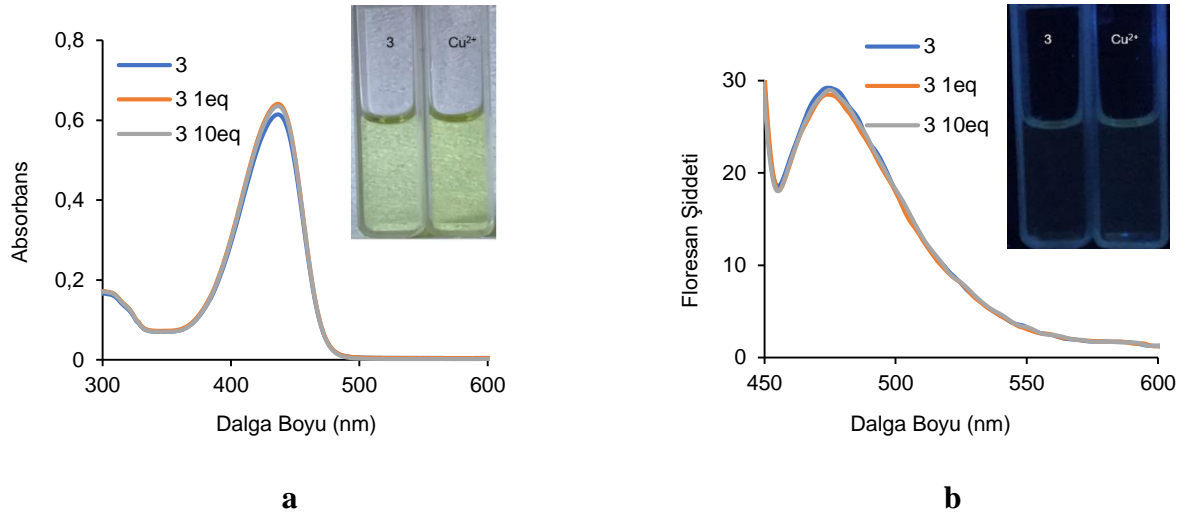
**Şekil 5.56.** 3 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları



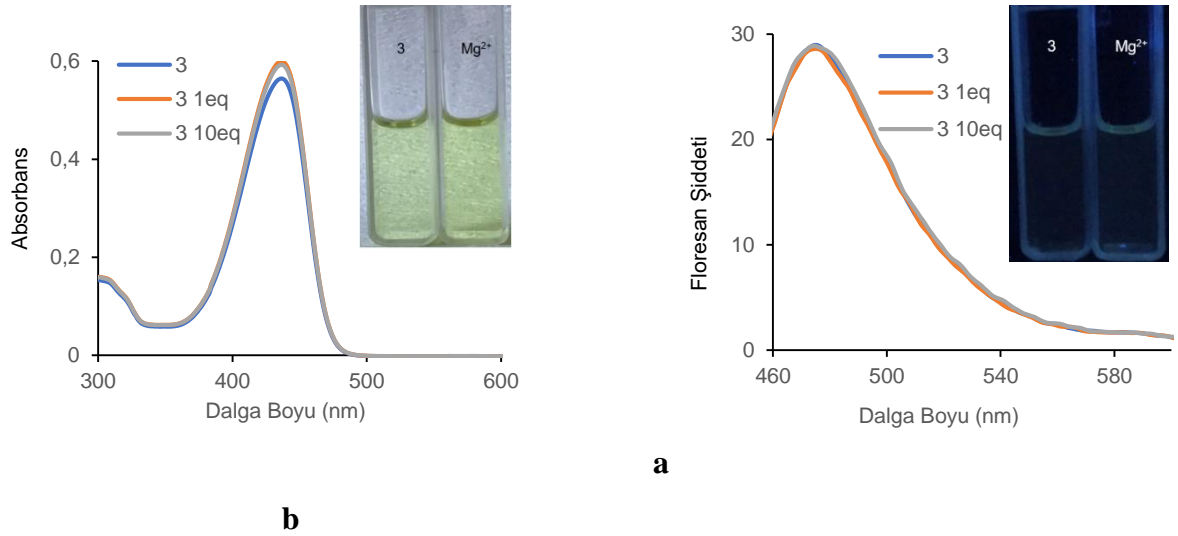
**Şekil 5.57.** **3** nolu bileşiğin  $\text{AlCl}_3$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **3** nolu bileşiğin  $\text{AlCl}_3$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



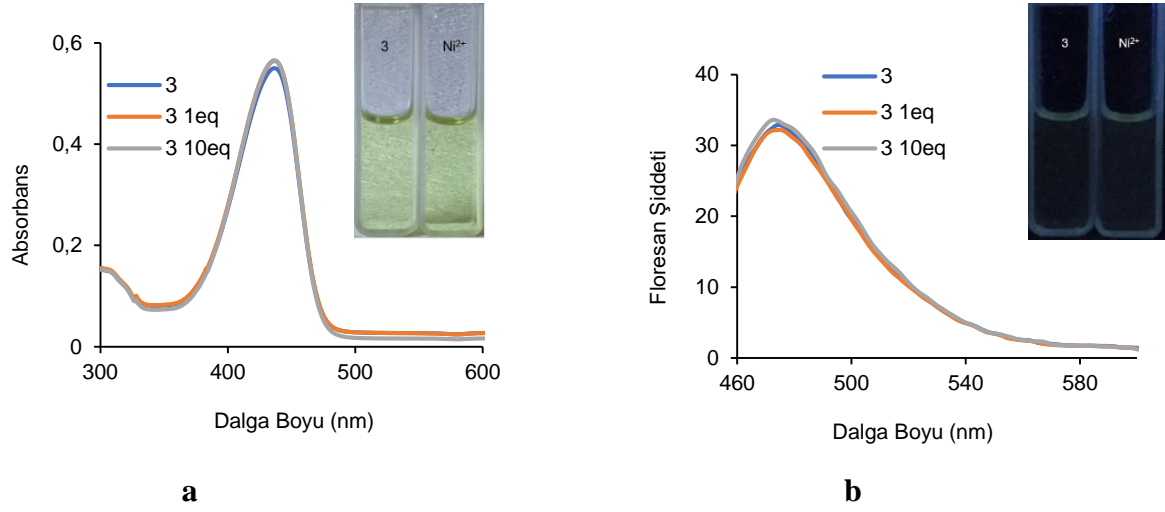
**Şekil 5.58.** **3** nolu bileşiğin  $\text{CoCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **3** nolu bileşiğin  $\text{CoCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



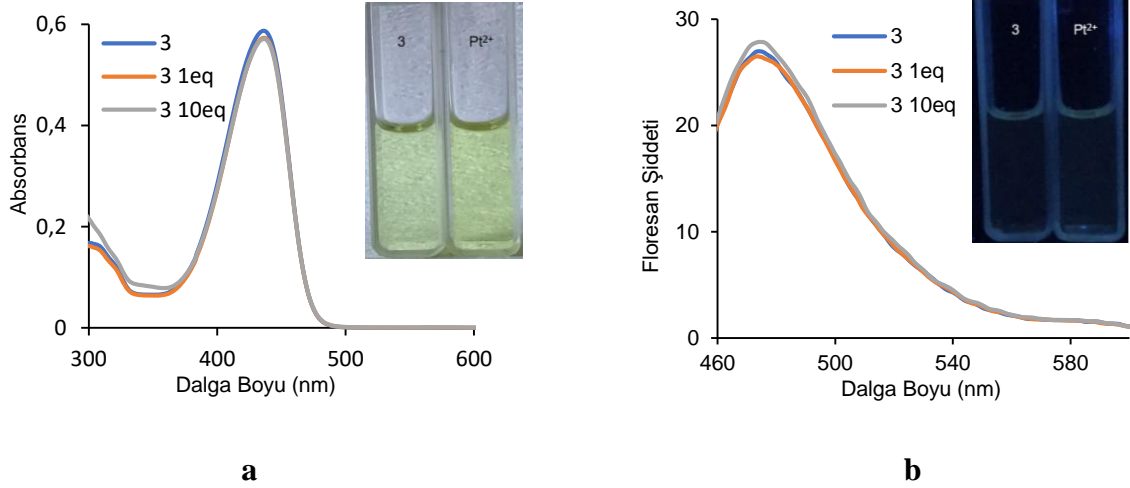
**Şekil 5.59.** 3 nolu bileşiğin CuCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin CuCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.60.** 3 nolu bileşiğin MgCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 3 nolu bileşiğin MgCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

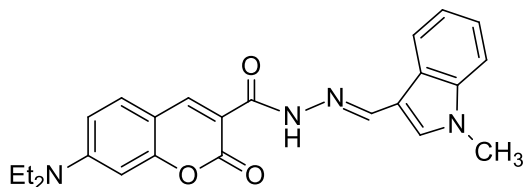


**Şekil 5.61.** **3** nolu bileşiğin  $\text{NiCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **3** nolu bileşiğin  $\text{NiCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.62.** **3** nolu bileşiğin  $\text{PtCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde **3** nolu bileşiğin  $\text{PtCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

**5.6. (E)-7-(diethylamino)-N'-((1-metil-1H-indol-3-il)metilen)-2-okso-2H-kromen-3 karbohidrazid (4) Nolu Hedef Bileşiklerin Fotofiziksel Çalışmaları**



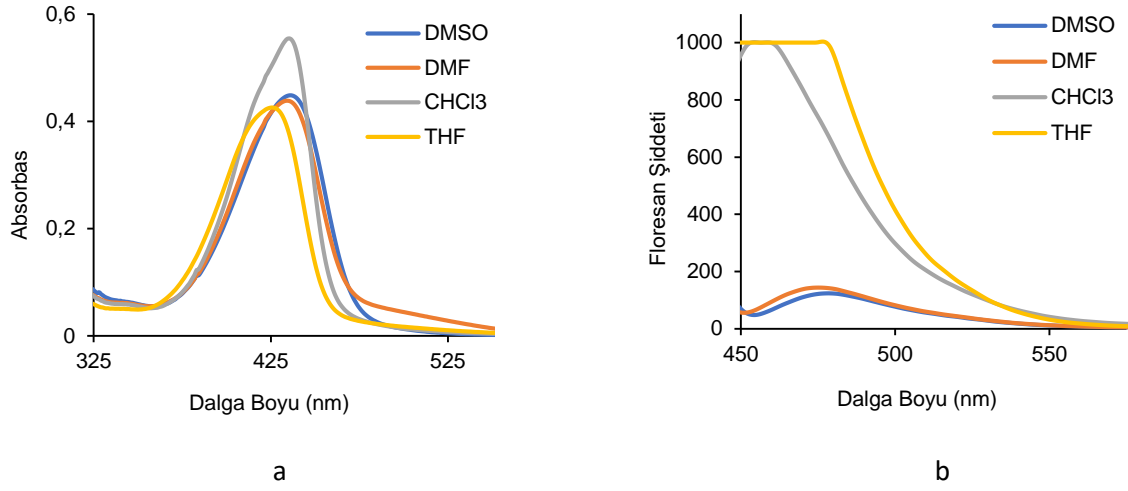
**Çizelge 5.4.** 4 Nolu bileşiğin fotofiziksel verileri

Çözücü	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ems}}^{\text{b}}$ (nm)	Stokes Kayma <sup>c</sup> $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon^{\text{d}}$ ( $\lambda_{\text{max}}$ )	$\Phi_{\text{FL}}^{\text{e}}$	Eg (eV)
DMSO	436	478	42	42510	-	2,56
DMF	434	475	41	39952	-	2,52
THF	425	-	-	51536	-	2,6
CHCl <sub>3</sub>	435	455	20	51880	-	2,65

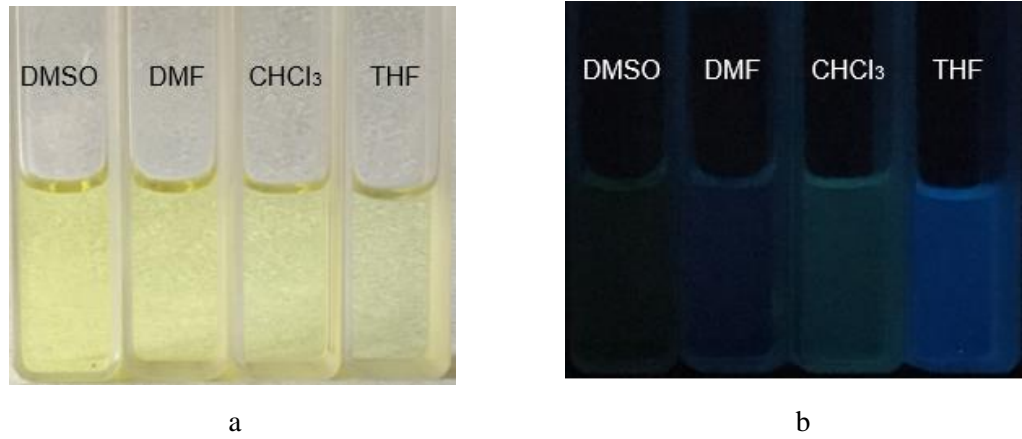
<sup>a</sup> Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \times 10^{-5}$  M. <sup>b</sup> Floresan dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \times 10^{-6}$  M. <sup>c</sup> Stokes kayma nm cinsinden hesaplanır, <sup>d</sup>  $\epsilon =$  molar absorpsiyon katsayısı,  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ . <sup>e</sup> Kuantum Verimi ( $\Phi_{\text{FL}}$ ) değeri  $0,01 <$  den küçük olduğu için yazılmamıştır.

Sentezlenen 4 nolu bileşiğin dört farklı çözücü içerisinde elde edilen fotofiziksel verileri çizelge 5.4 de verilmektedir. Bileşiğin polar çözücü olan DMSO içerisinde daha yüksek absorpsiyon ve emisyon dalga boyunda olduğu (Şekil 5.63), Stokes kaymanın ( $\Delta\lambda$ ) belirgin olarak arttığı gözlenmiştir. Fakat THF çözücüsünde  $\lambda_{\text{ems}}$  değeri çok yüksek çıktığından hesaplanamamıştır. Kuantum verimi hesaplanırken emisyon yoğunluğunun düşük olmasından kaynaklanan  $\Phi_{\text{FL}}$  değeri 0,01'den daha küçük sonuçlar elde edildiği için çizelgede yer verilmemiştir. Ayrıca, molar absorptivite katsayısı ( $\epsilon$ ) ve optik bant aralığı (Eg) DMSO  $\rightarrow$  CHCl<sub>3</sub> azalan çözücü polaritesine göre arttığı gözlenmiştir (Çizelge 5.4). Artan çözücü polaritesine CHCl<sub>3</sub>  $\rightarrow$  DMSO göre gün ışığındaki renkleri açık sarıdan koyu sarıya değişmesine, emisyon ışımasında ise DMSO koyu yeşile, DMF koyu maviye, CHCl<sub>3</sub> açık yeşile, THF ise mavi renklerine değişmesine neden olmuştur (Şekil 5.64).

### 5.6.1. 4 Nolu Bileşiğin Çözücü Etkisi



**Şekil 5.63.** 4 nolu bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki Absorpsiyon (a) ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) ve Emisyon (b) Spektrumları ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde)

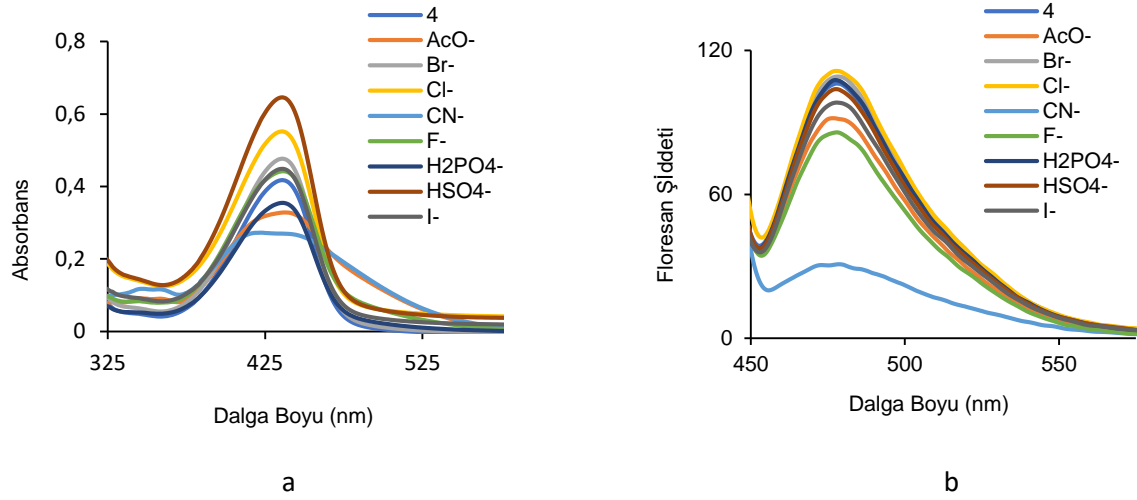


**Şekil 5.64.** 4 nolu bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki gün ışığında (a) ve UV ışığı (365 nm) altında (b) alınan fotoğrafları

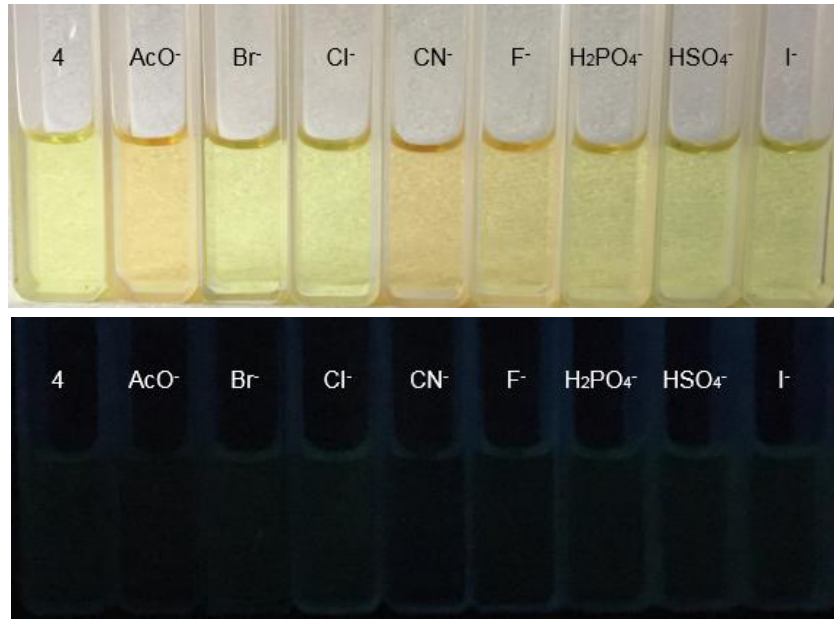
### 5.6.2. 4 Nolu Bileşiğin Anyon Duyarlılığı

4 nolu bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla AcO<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup> gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin, CN<sup>-</sup> iyonuna karşı duyarlı olduğu görülmektedir (Şekil 5.66.). 4 nolu bileşiğin DMSO saf çözücü içerisinde 436 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun CN<sup>-</sup> anyonuyla etkileşimi sonucu 358 nm'ye hipsokromik kaydığı, absorpsiyon şiddetinin azaldığı, ayrıca 423 nm deki bandın

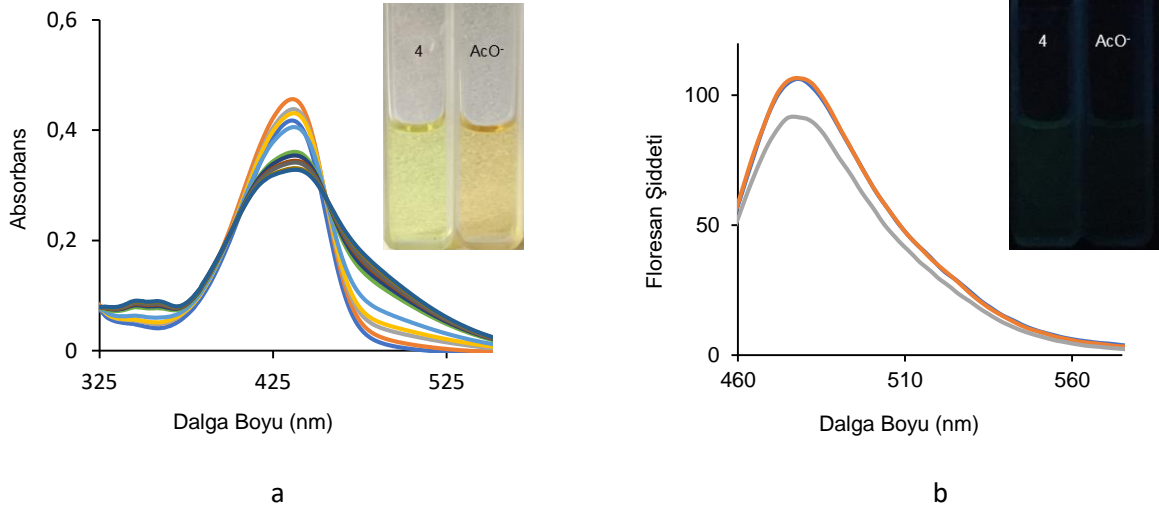
bu anyon titrasyonu ile yok olduğu görülmektedir. Ayrıca, emisyon spektrumunda CN<sup>-</sup> titrasyonu ile sönümlendiği görülmektedir (Şekil 5.70). Aynı CN<sup>-</sup> anyonun eklenmesi bileşiğin gün ışığında turuncu ve emisyon ışımalarının koyu yeşil renkte ışımaya yaptığı görülmektedir. Diğer anyonlarının eklenmesi ile absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 5.67 - 5.69 ve 5.71-5.74).



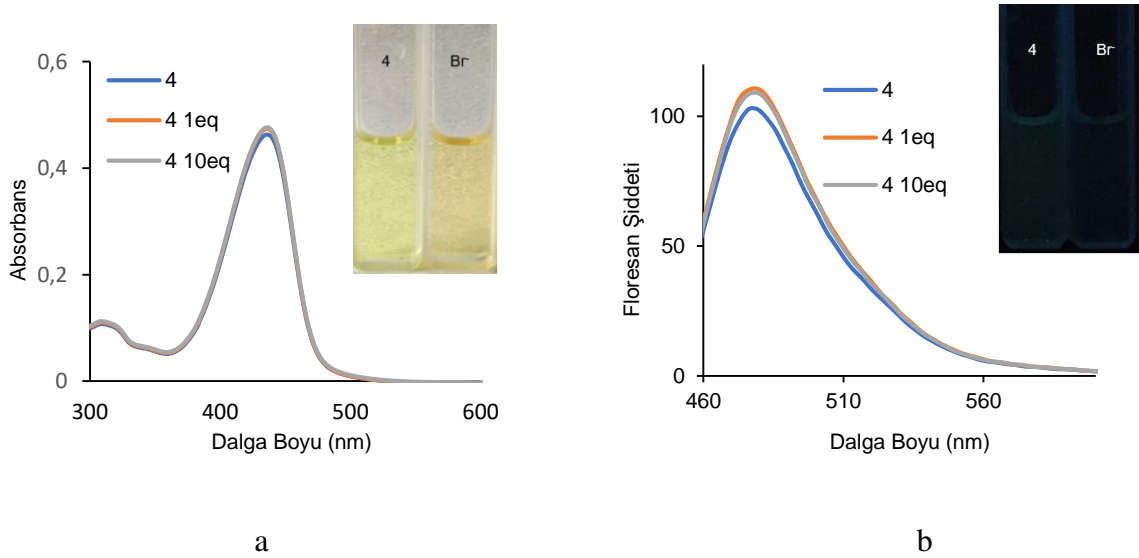
**Şekil 5.65.** 4 nolu bileşiğine çeşitli tetrabutülamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları



**Şekil 5.66.** 4 nolu bileşiğine tetrabutülamonyum tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (üst) gözlenen fotoğrafları

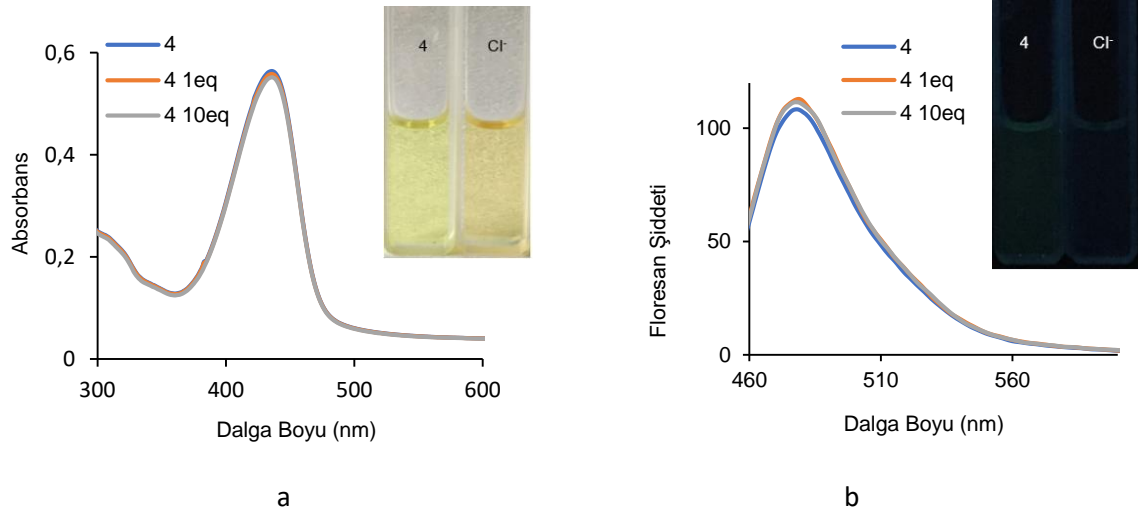


**Şekil 5.67.** 4 nolu bileşiğin TBAcOH ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 1 nolu bileşiğin TBAcOH ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

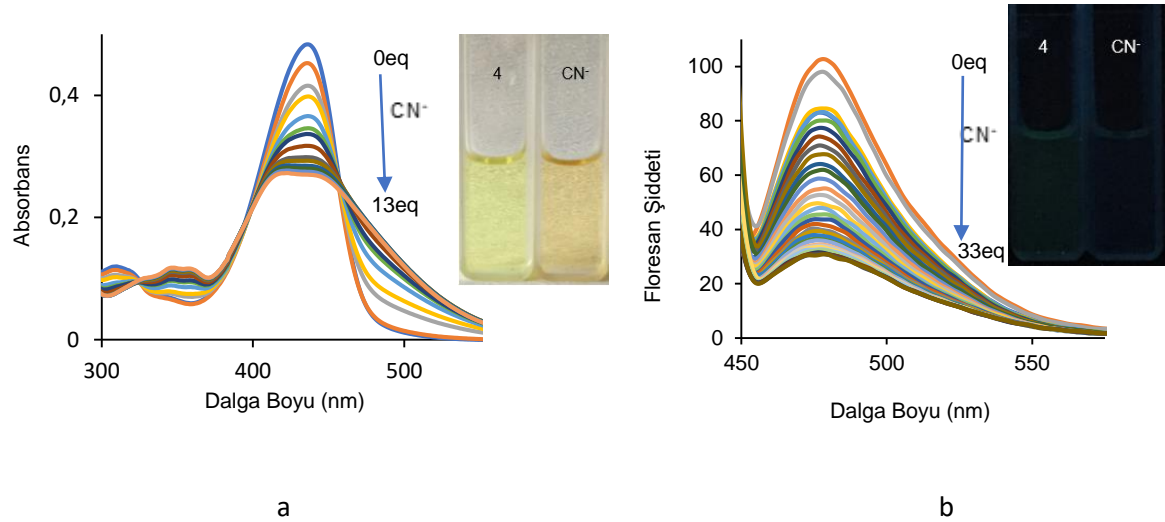


**Şekil 5.68.** 4 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

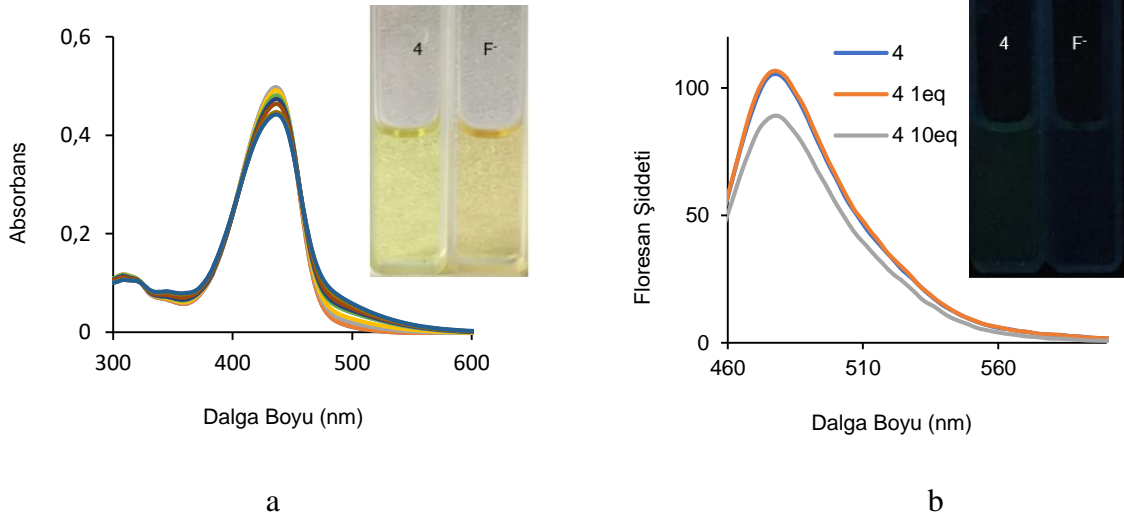




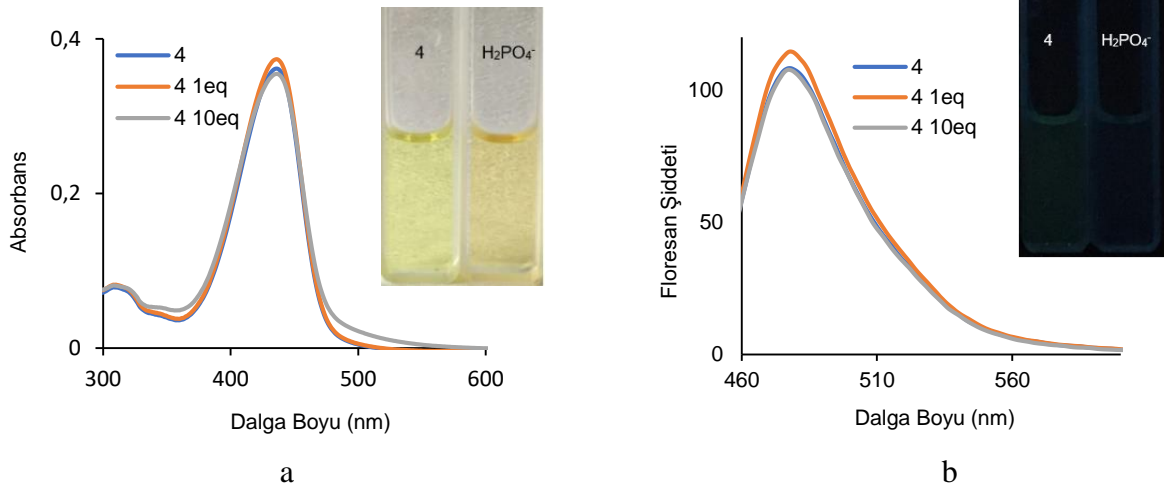
**Şekil 5.69.** 4 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



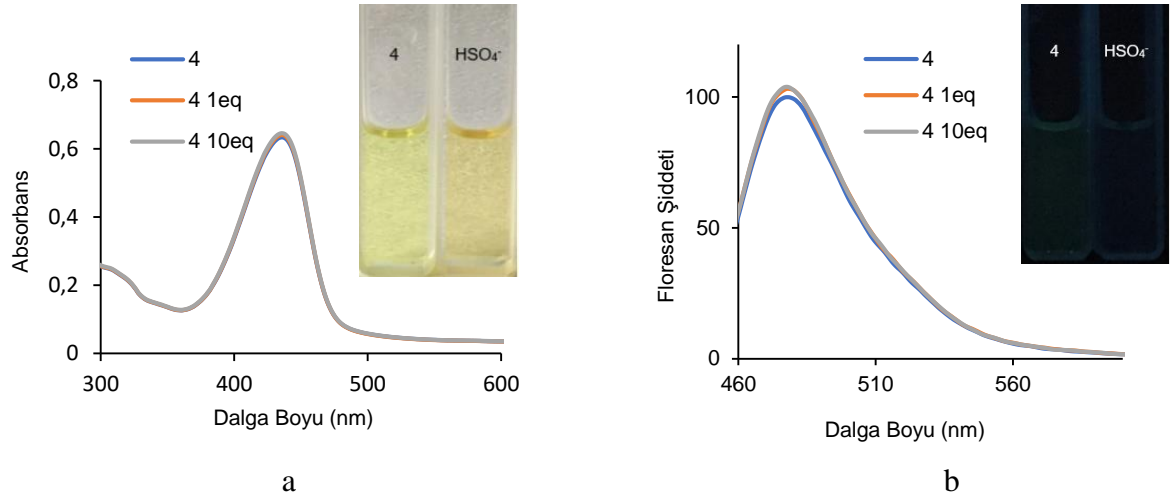
**Şekil 5.70.** 4 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



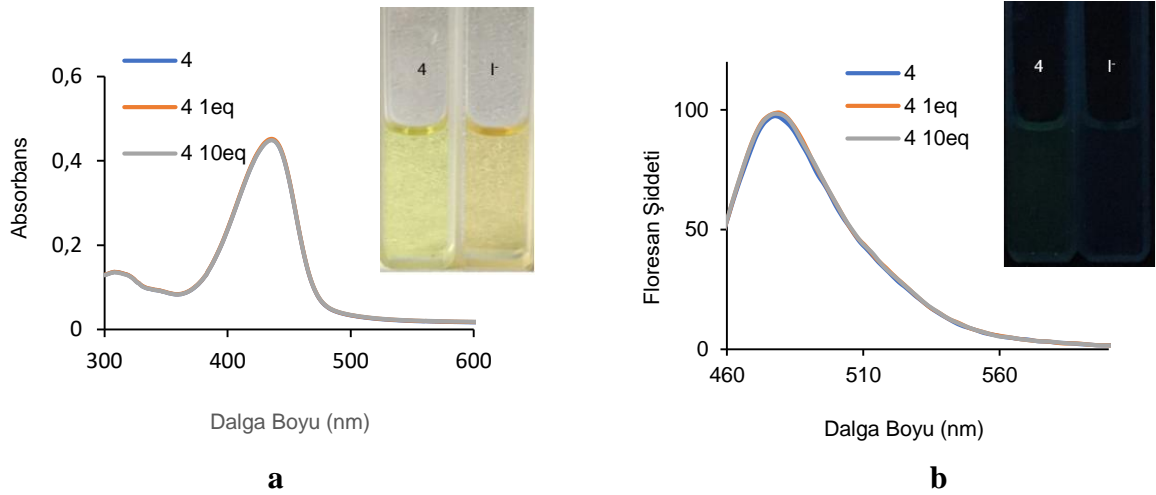
**Şekil 5.71.** **4** nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde **4** nolu bileşiğin TBAF ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.72.** **4** nolu bileşiğin TBAH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde **4** nolu bileşiğin TBAH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



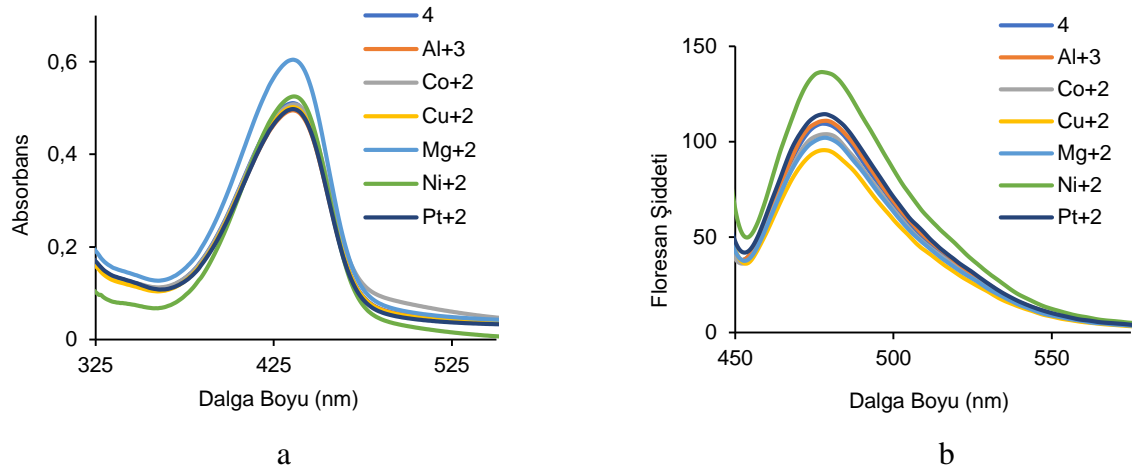
**Şekil 5.73.** 4 nolu bileşiğin TBAHSO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBAHSO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



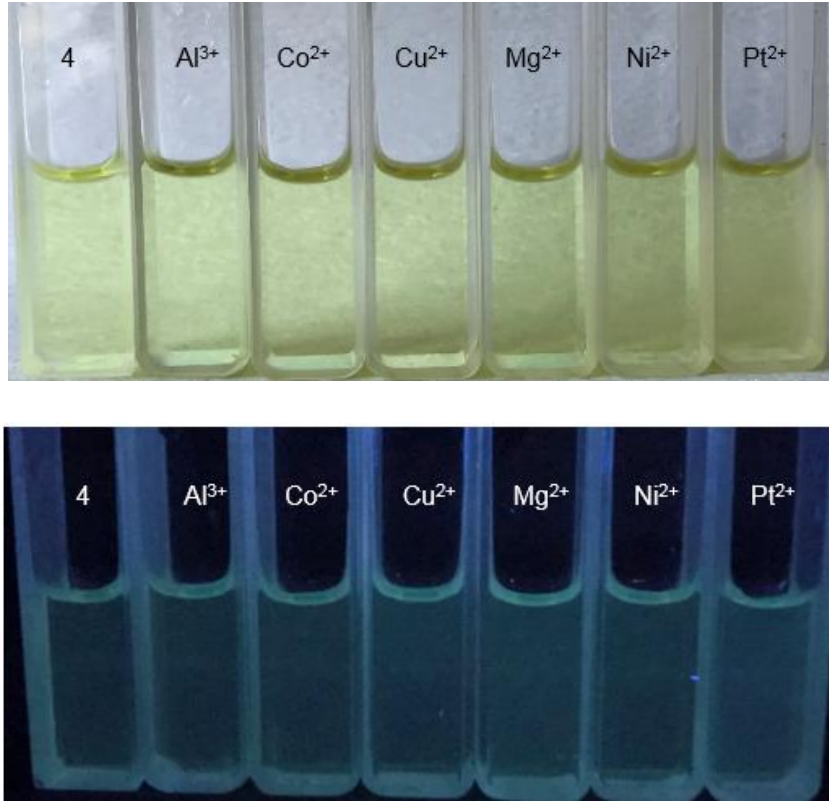
**Şekil 5.74.** 4 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

### 5.6.3. 4 Nolu Bileşiğin Katyon Duyarlılığı

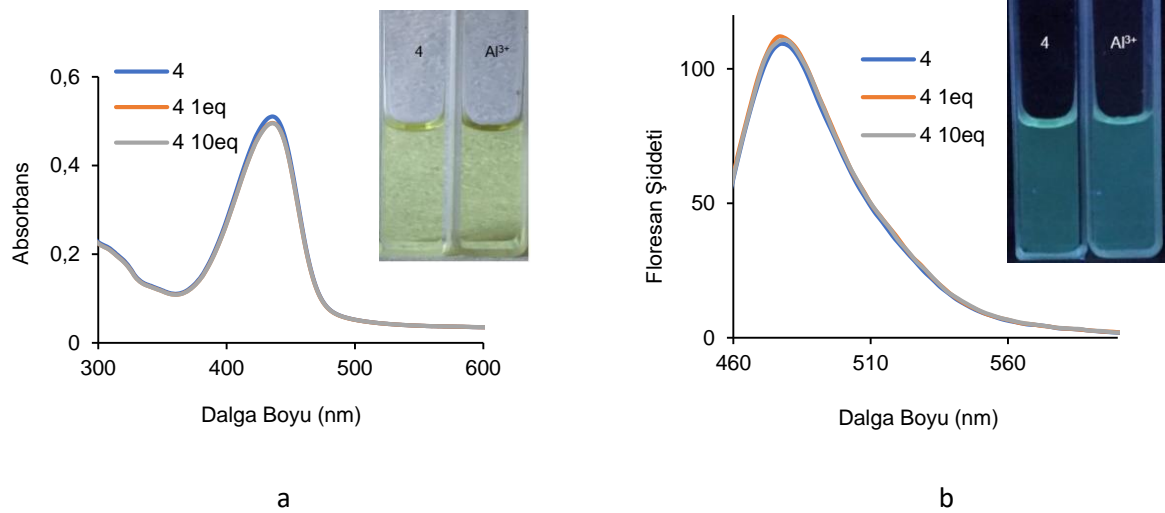
4 nolu bileşiğin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla  $Al^{+3}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin, bu katyonlarla etkileşiminde absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişiklik göstermemiştir (Şekil 5.77 -5.82). Bu katyonların eklenmesi ile gün ışığı ve emisyon ışımada renk değişikliği göstermemiştir (Şekil 5.76).



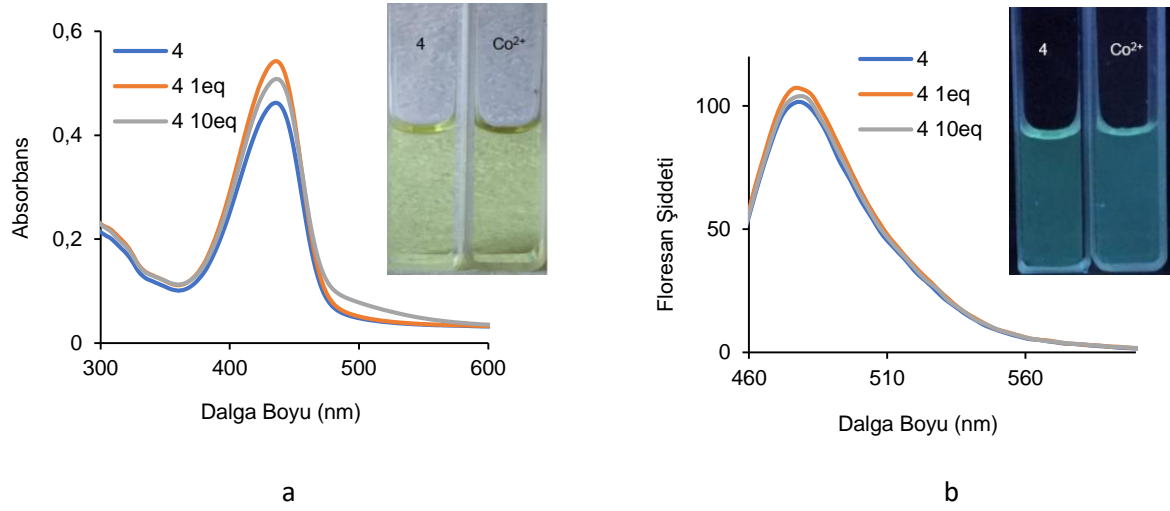
**Şekil 5.75.** 4 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5} M$  DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6} M$  DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440 nm$ ) (b) spektrumları



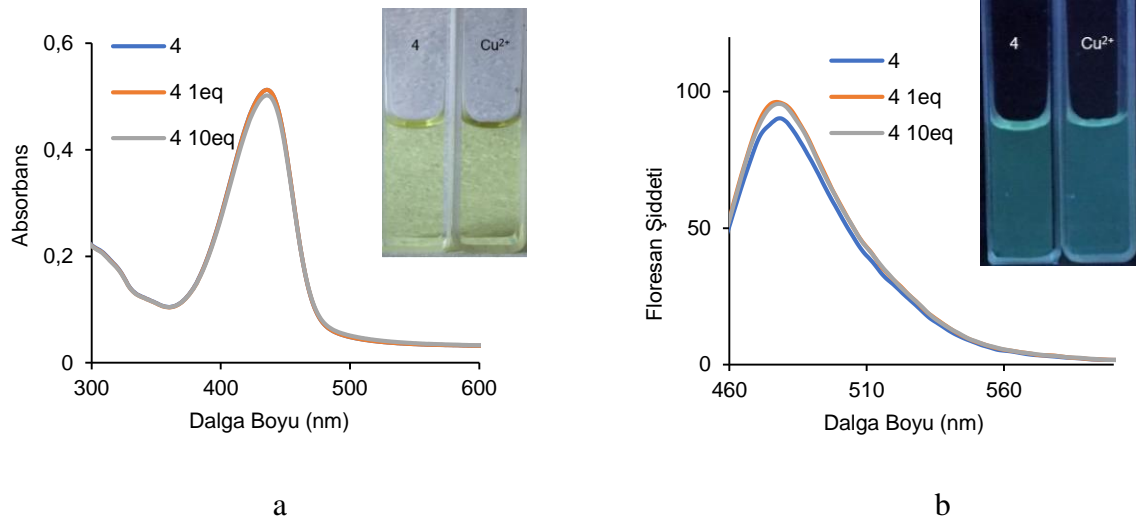
**Şekil 5.76.** 4 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları



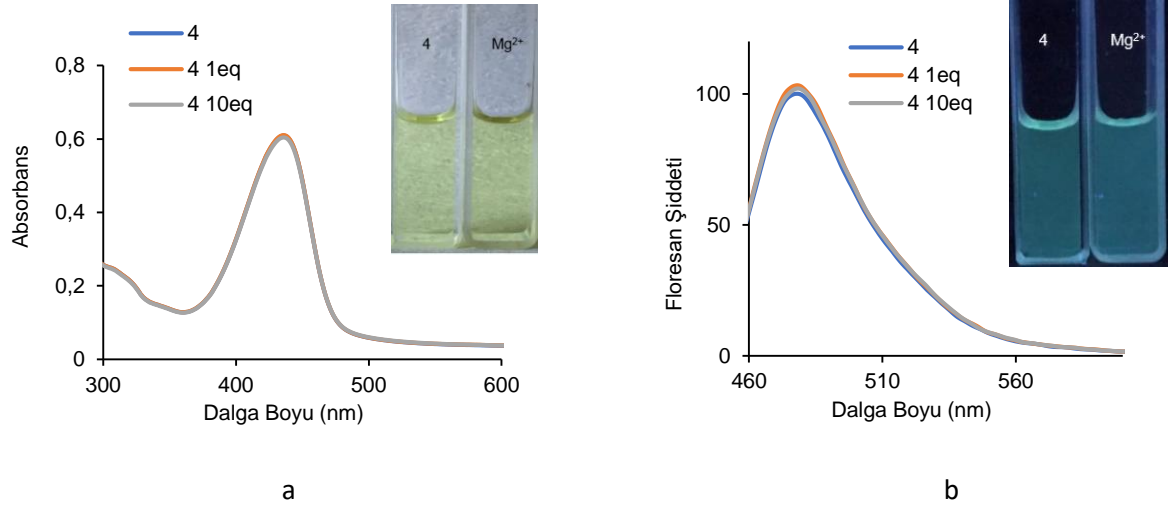
**Şekil 5.77.** 4 nolu bileşiğin  $\text{AlCl}_3$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin  $\text{AlCl}_3$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



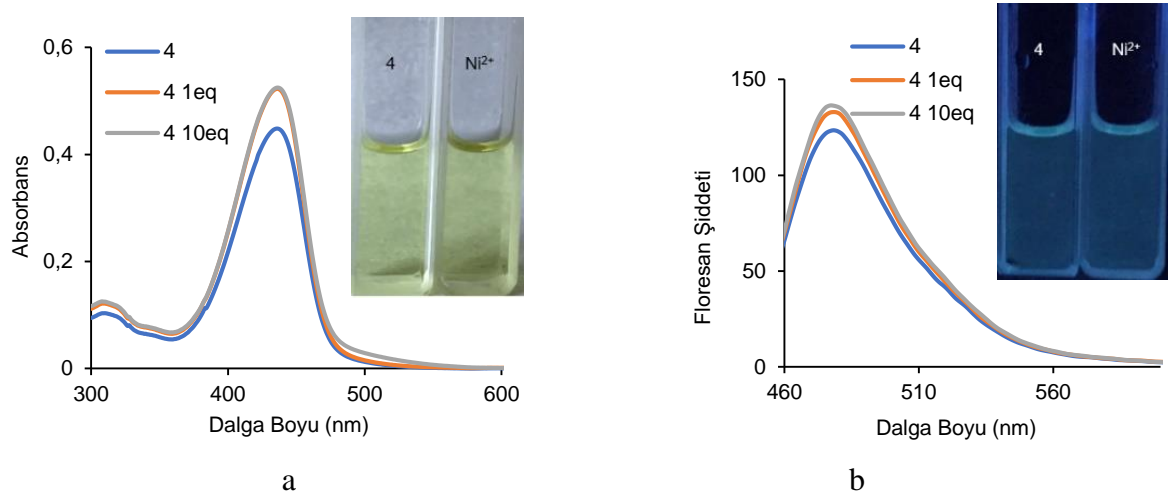
**Şekil 5.78.** 4 nolu bileşiğin  $\text{CoCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin  $\text{CoCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



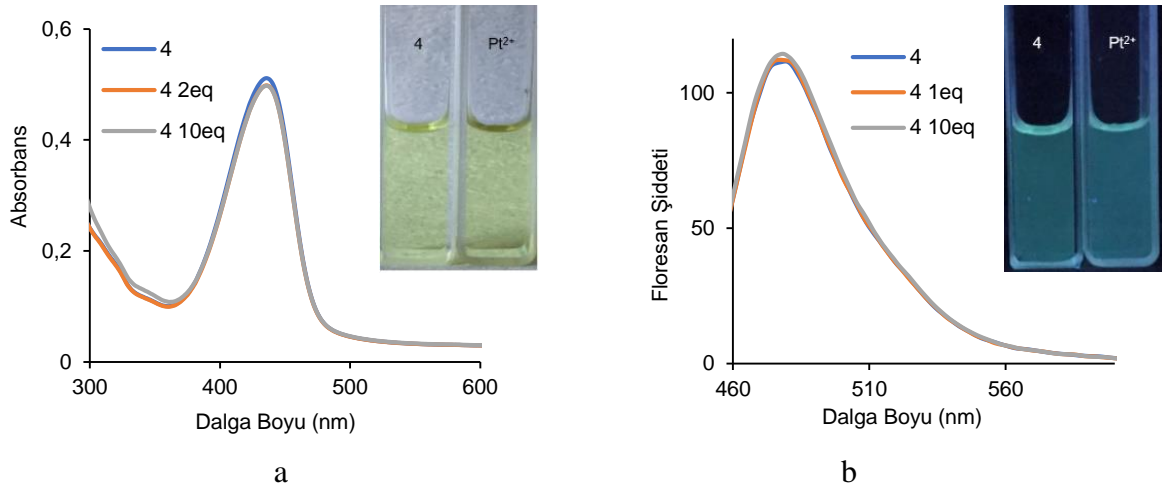
**Şekil 5.79.** 4 nolu bileşiğin  $\text{CuCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin  $\text{CuCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.80.** 4 nolu bileşiğin  $MgCl_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin  $MgCl_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

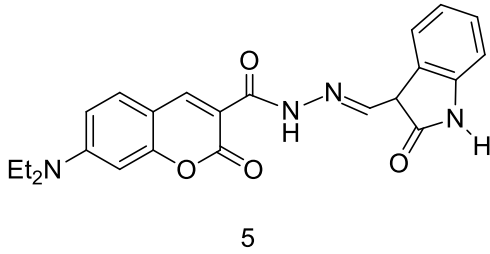


**Şekil 5.81.** 4 nolu bileşiğin  $NiCl_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin  $NiCl_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.82.** 4 nolu bileşiğin PtCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 4 nolu bileşiğin PtCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

### 5.7. (E)-7-(diethylamino)-2-okso-N'-((2-oksoindolin-3-il)metilen)-2H-kromen-3-karbohidrazid (5) Nolu Hedef Bileşiğin Fotofiziksel Çalışmaları



**Çizelge 5.5.** 5 Nolu bileşiğin fotofiziksel verileri

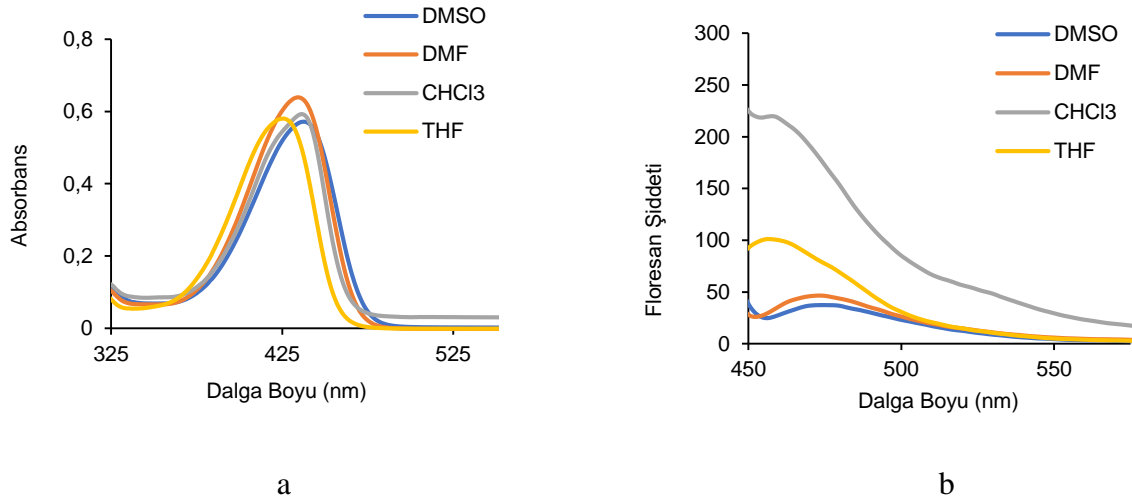
Çözücü	$\lambda_{abs}^a$ (nm)	$\lambda_{ems}^b$ (nm)	Stokes Kayma <sup>c</sup> $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon^d$ ( $\lambda_{max}$ )	$\Phi_{FL}^e$	Eg (eV)
DMSO	437	475	38	47702	-	2,59
DMF	434	473	39	55472	-	2,62
THF	425	457	32	56959	-	2,61
CHCl <sub>3</sub>	436	458	22	55325	-	2,66

<sup>a</sup> Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \times 10^{-5}$  M. <sup>b</sup> Floresan dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \times 10^{-6}$  M. <sup>c</sup> Stokes kayma nm cinsinden hesaplanır, <sup>d</sup>  $\epsilon$  = molar absorpsiyon katsayısı,  $cm^{-1}M^{-1}$ . <sup>e</sup> Kuantum Verimi ( $\Phi_{FL}$ ) değeri  $0,01 <$  den küçük olduğu için yazılmamıştır.

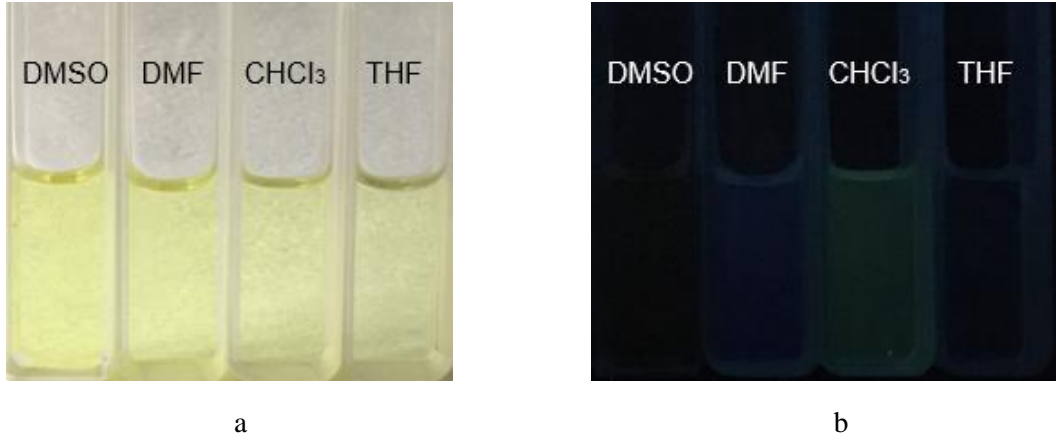


Sentezlenen 5 nolu bileşiğin dört farklı çözücü içerisinde elde edilen fotofiziksel verileri çizelge 5.5 de verilmektedir. Bileşiğin polar çözücü olan DMSO içerisinde daha yüksek absorpsiyon ve emisyon dalga boyunda olduğu (Şekil 5.83), Stokes kaymanının ( $\Delta\lambda$ ) belirgin olarak arttığı gözlenmiştir. Kuantum verimi hesaplanırken emisyon yoğunluğunun düşük olmasından kaynaklanan  $\Phi_{FL}$  değeri 0,01'den daha küçük sonuçlar elde edildiği için çizelgede yer verilmemiştir. Ayrıca, molar absortivite katsayısı ( $\epsilon$ ) ve optik bant aralığı ( $E_g$ ) DMSO  $\rightarrow$  CHCl<sub>3</sub> azalan çözücü polaritesine göre arttığı gözlenmiştir (Çizelge 5.5). Artan çözücü polaritesine CHCl<sub>3</sub>  $\rightarrow$  DMSO göre gün ışığındaki renkleri açık sarıdan koyu sarıya değişmesine, emisyon ışımada ise DMSO koyu yeşile, DMF koyu maviye, CHCl<sub>3</sub> koyu yeşile, THF ise koyu mavi renklerine değişmesine neden olmuştur (Şekil 5.84).

### 5.7.1. 5 Nolu Bileşiğin Çözücü Etkisi



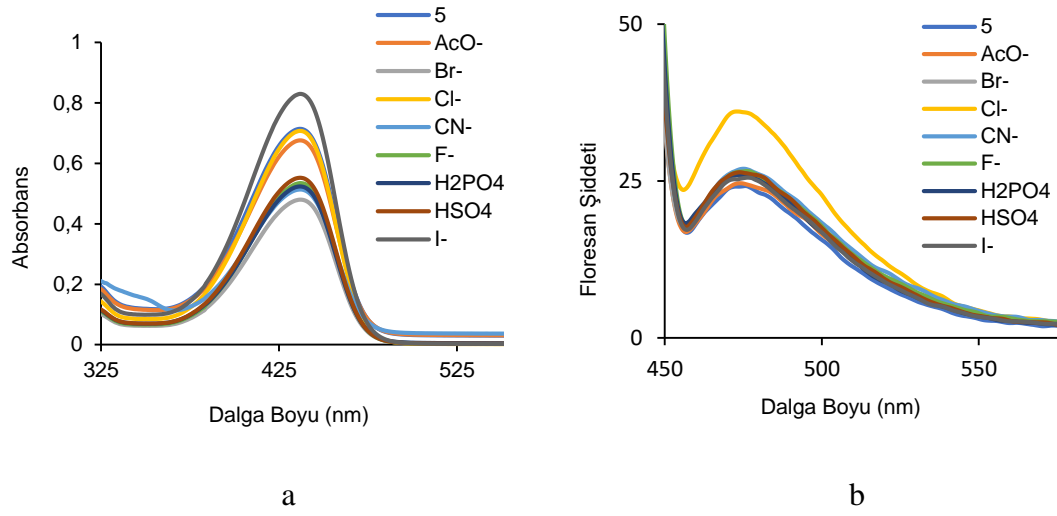
**Şekil 5.83.** 5 nolu bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki Absorpsiyon (a) ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) ve Emisyon (b) Spektrumları ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde)



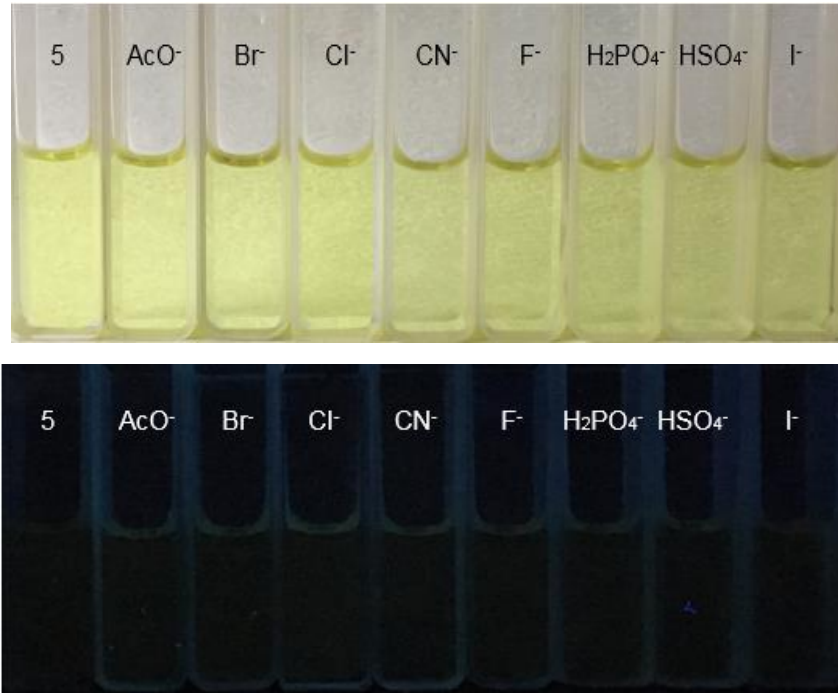
**Şekil 5.84.** 5 nolu bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki gün ışığında (a) ve UV ışığı (365 nm) altında (b) alınan fotoğrafları

### 5.7.2. 5 Nolu Bileşiğin Anyon Duyarlılığı

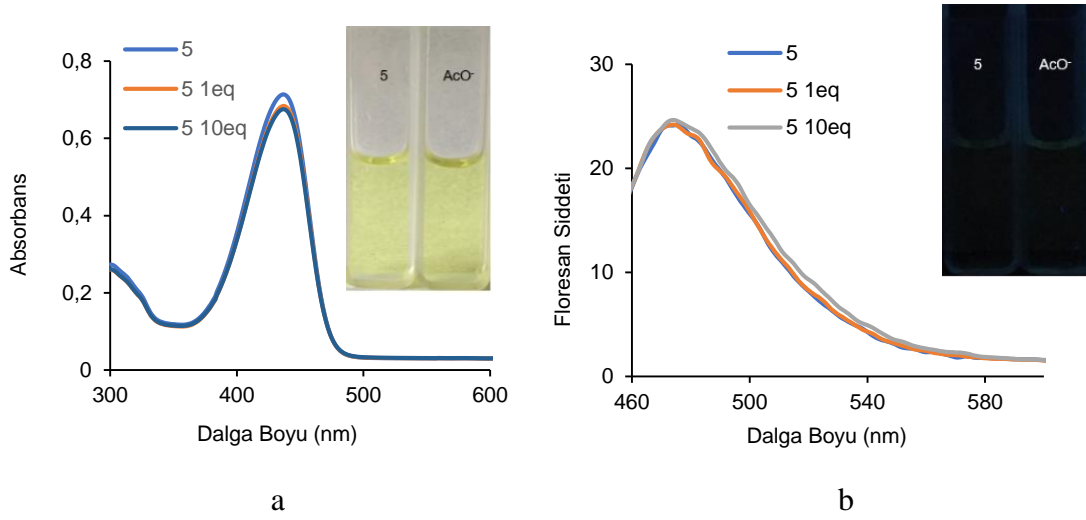
5 nolu bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$  gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin,  $\text{CN}^-$  iyonuna karşı duyarlı olduğu görülmektedir (Şekil 5.86.). 5 nolu bileşiğin DMSO saf çözücü içerisinde 437 nm’de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun  $\text{CN}^-$  anyonuyla etkileşimi sonucu 328 nm’ye hipsokromik kaydığı, absorbans şiddetinin azaldığı, ayrıca 437 nm deki bandın bu anyon titrasyonu ile yok olduğu görülmektedir. Ayrıca, emisyon spektrumunda  $\text{CN}^-$  titrasyonu ile sönümlendiği görülmektedir (Şekil 5.90). Aynı  $\text{CN}^-$  anyonun eklenmesi bileşiğin gün ışığında turuncu ve emisyon ışımalarının koyu yeşil renkte ışımaya yaptığı görülmektedir. Diğer anyonlarının eklenmesi ile absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 5.87 – 5.89 ve 5.91-5.94).



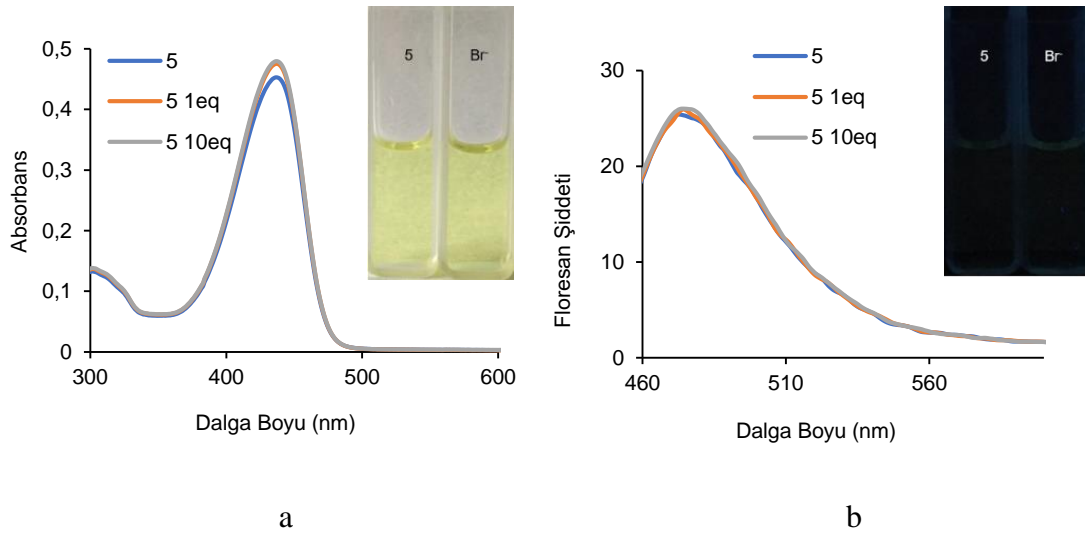
**Şekil 5.85.** 5 nolu bileşiğine çeşitli tetrabutülamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon (Molarite= $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları



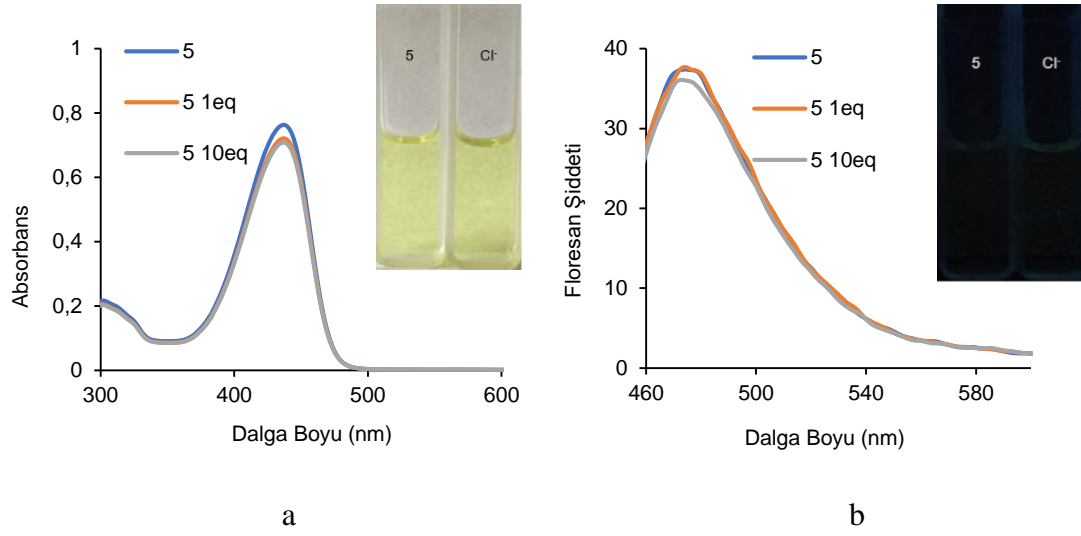
**Şekil 5.86.** 5 nolu bileşiğine tetrabutülamonyum tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (üst) ve UV ışığında (365 nm) (alt) gözlenen fotoğrafları



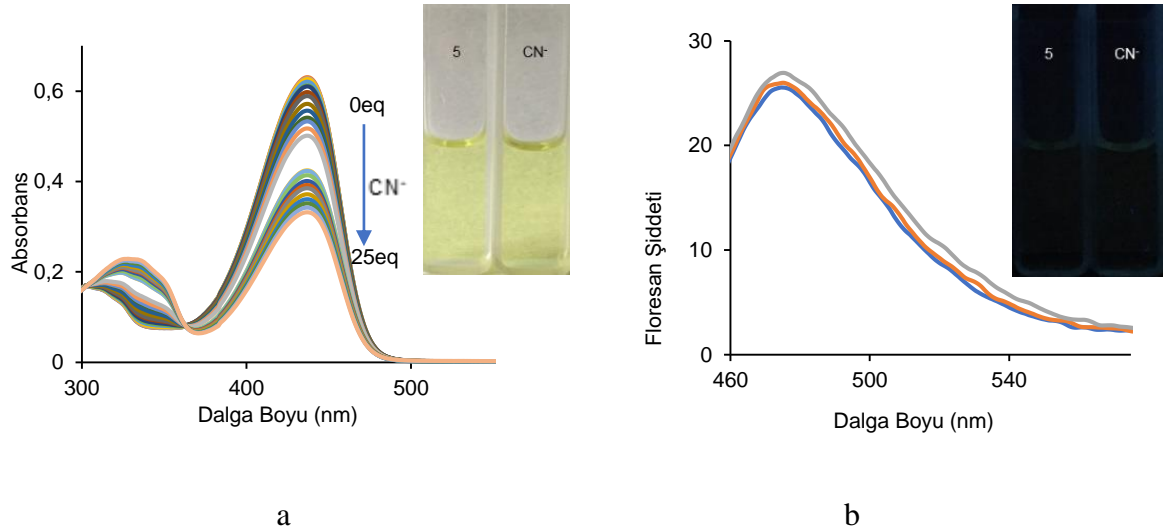
**Şekil 5.87.** 5 nolu bileşiğin TBAcOH ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBAcOH ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



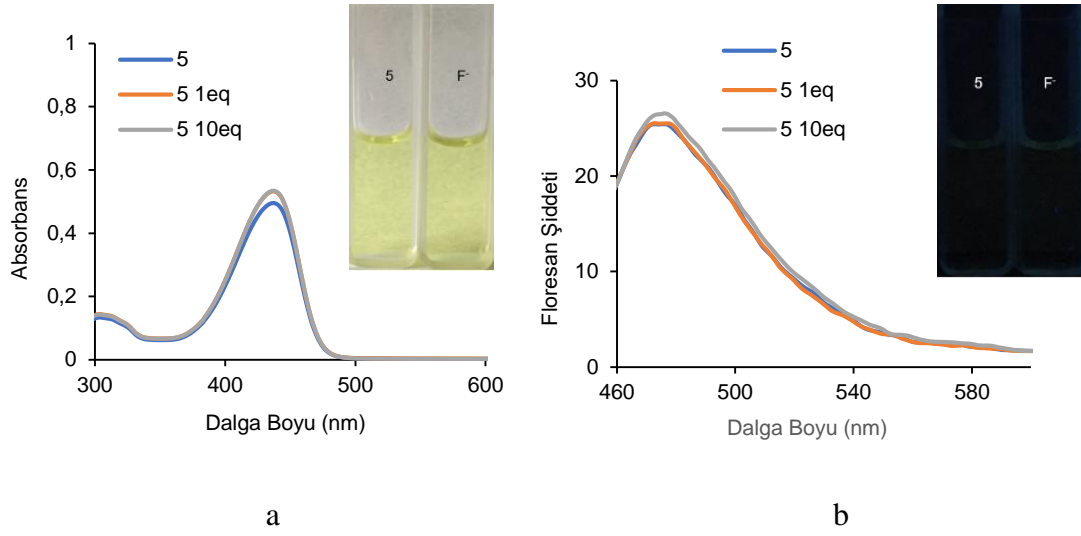
**Şekil 5.88.** 5 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBABr ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



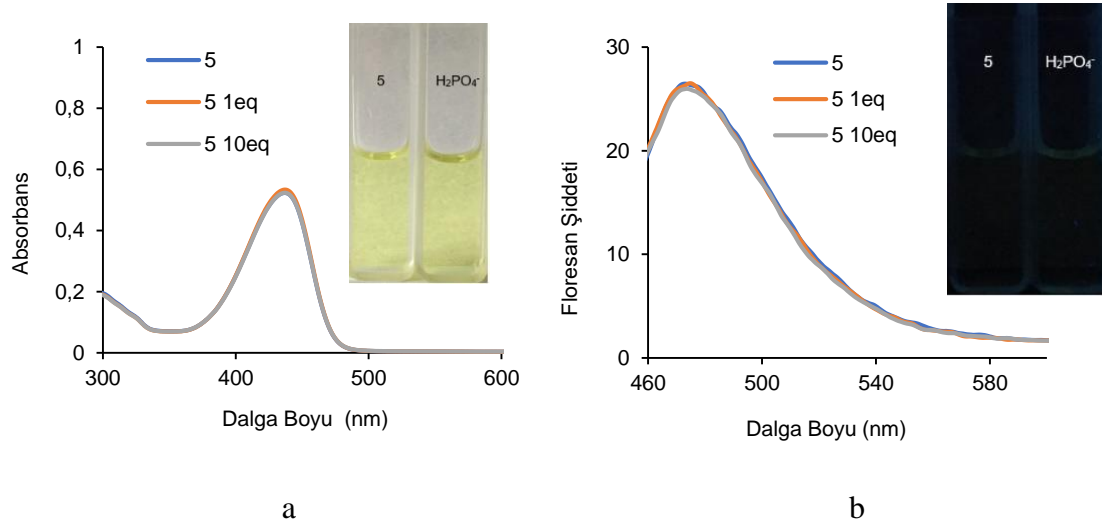
**Şekil 5.89.** 5 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBACl ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



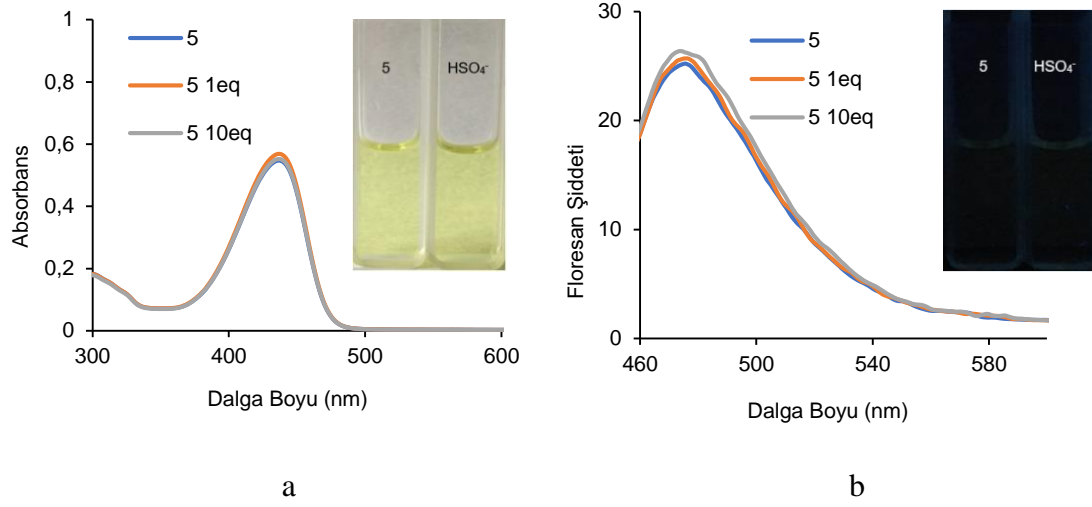
**Şekil 5.90.** 5 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



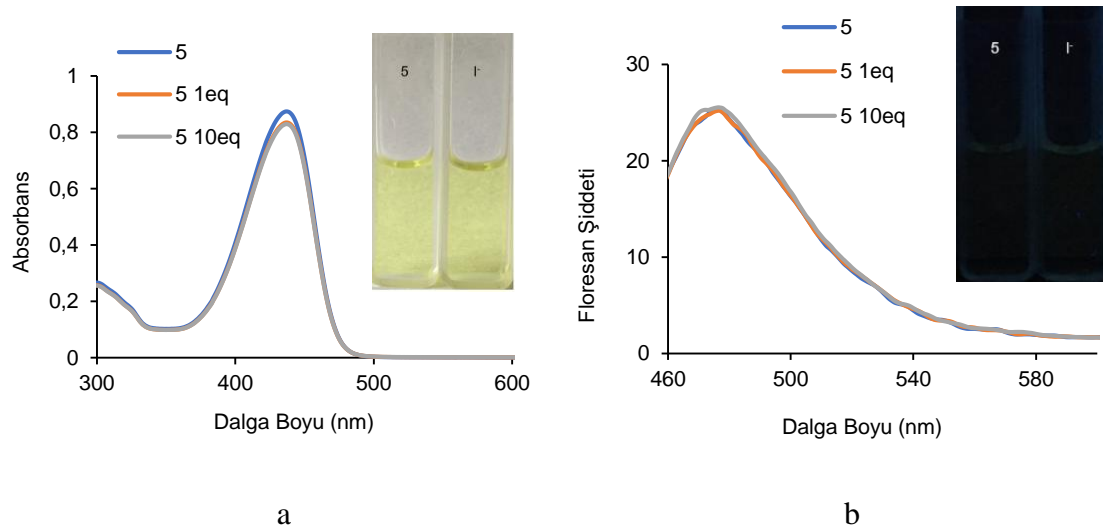
**Şeki 5.91.** **5** nolu bileşiğin TBAF<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde **5** nolu bileşiğin TBAF<sup>-</sup> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.92.** **5** nolu bileşiğin TBAH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde **5** nolu bileşiğin TBAH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



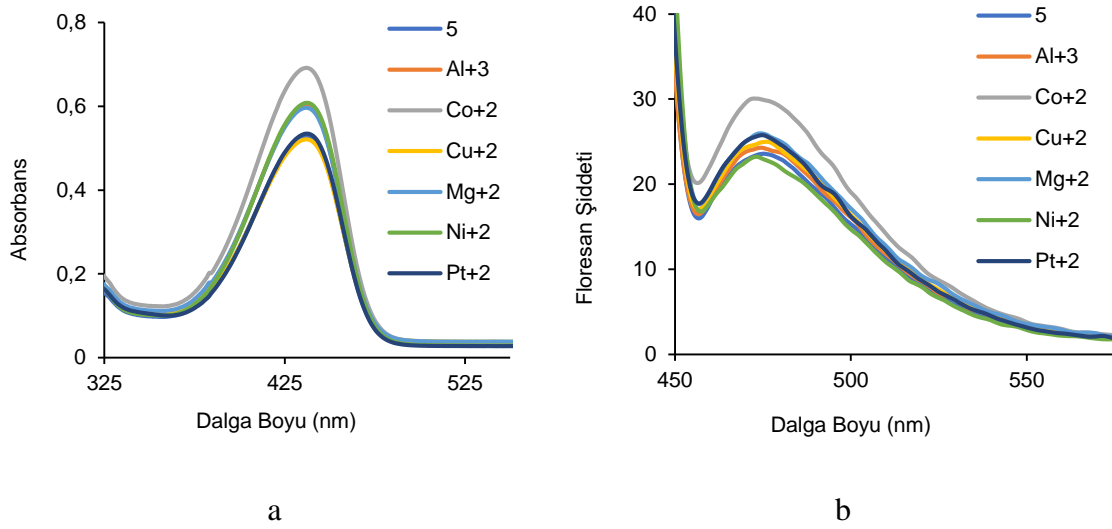
**Şekil 5.93.** 5 nolu bileşiğin TBAHSO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBAHSO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.94.** 5 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin TBAI ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

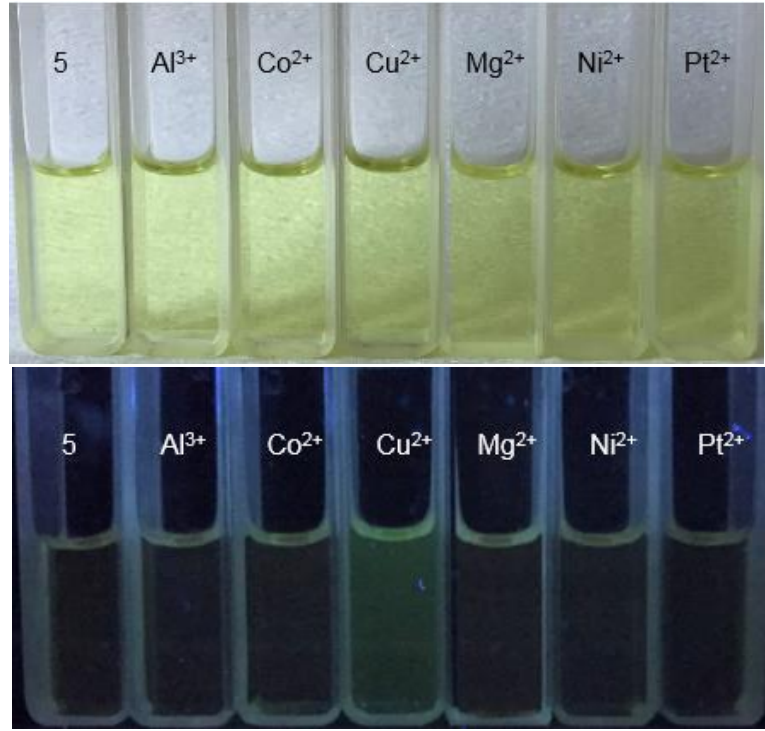
### 5.7.3. 5 Nolu Bileşiğin Katyon Duyarlılığı

5 nolu bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin, bu katyonlarla etkileşiminde absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişiklik göstermemiştir (Şekil 5.97 -5.102). Bu katyonların eklenmesi ile gün ışığı ve emisyon ışımada renk değişikliği göstermemiştir (Şekil 5.96).

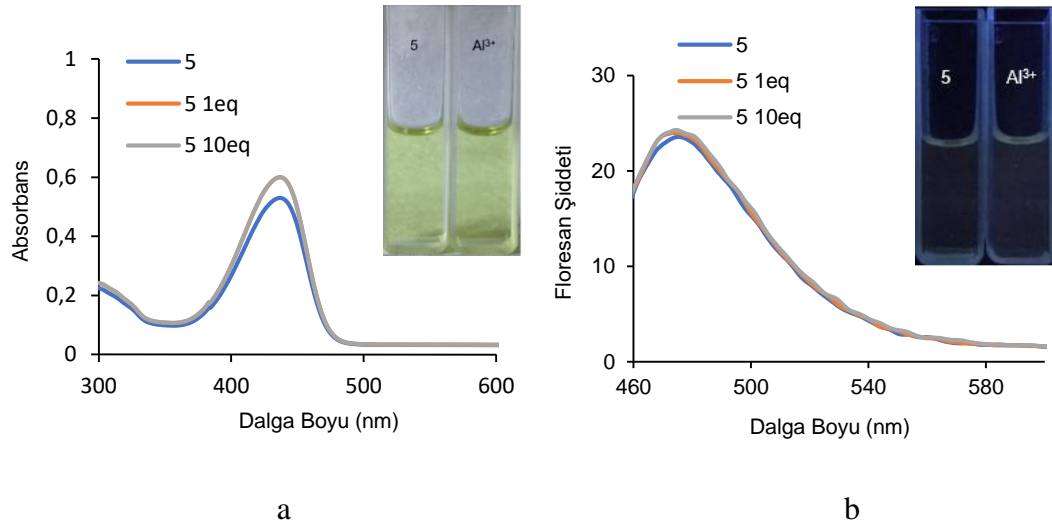


**Şekil 5.95.** 5 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5} M$  DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6} M$  DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları

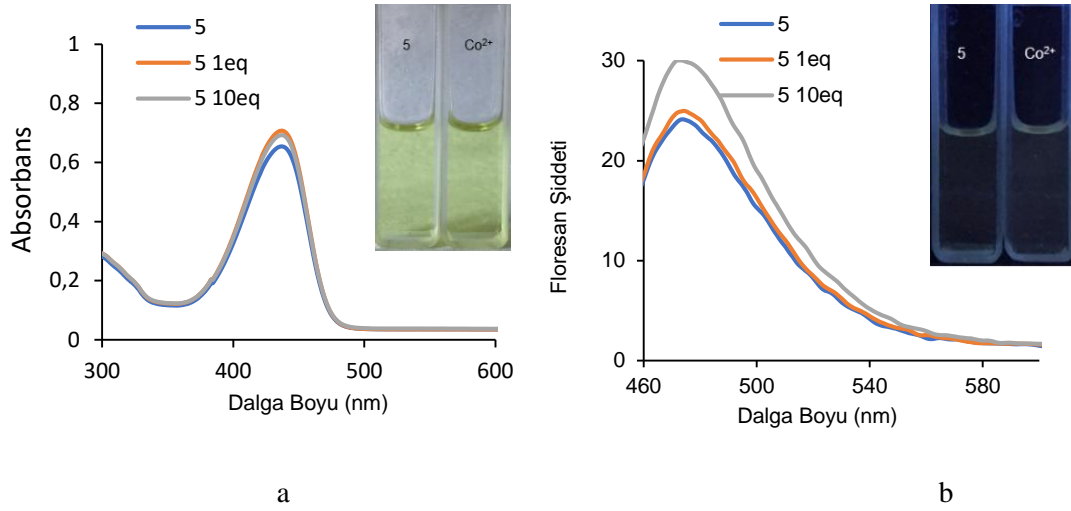




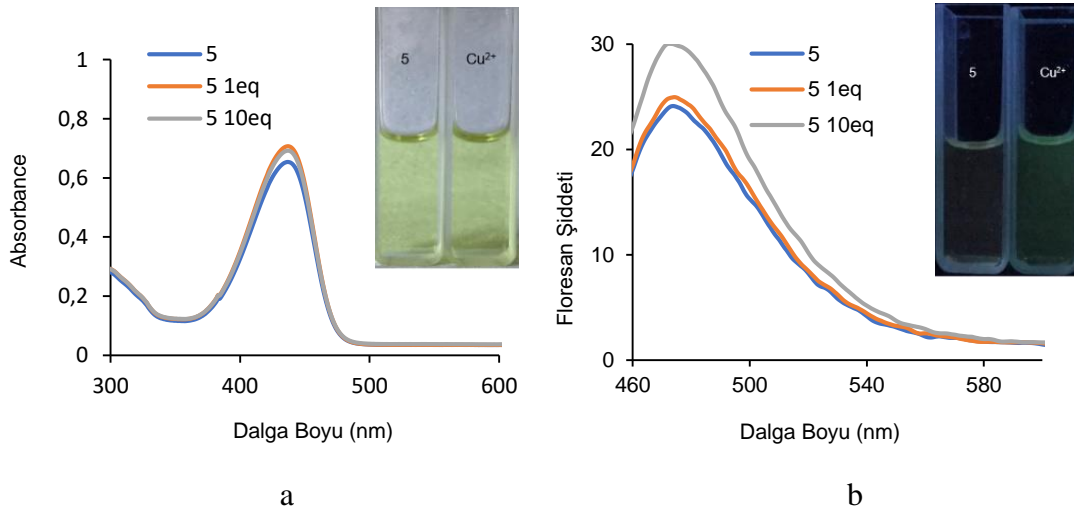
**Şekil 5.96.** 5 nolu bileşiğine çeşitli katyon klorür tuzlarının eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları



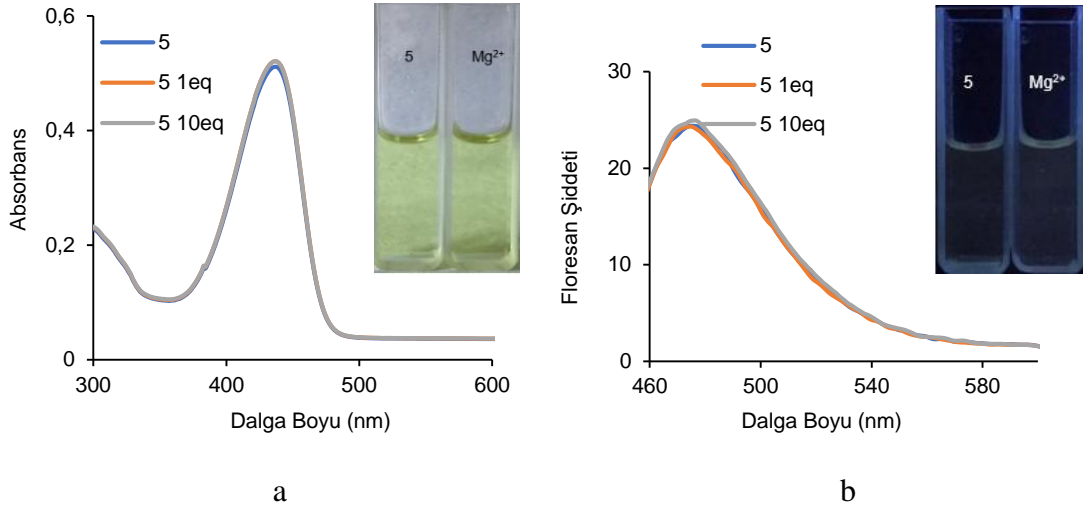
**Şekil 5.97.** 5 nolu bileşiğin  $\text{AlCl}_3$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin  $\text{AlCl}_3$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



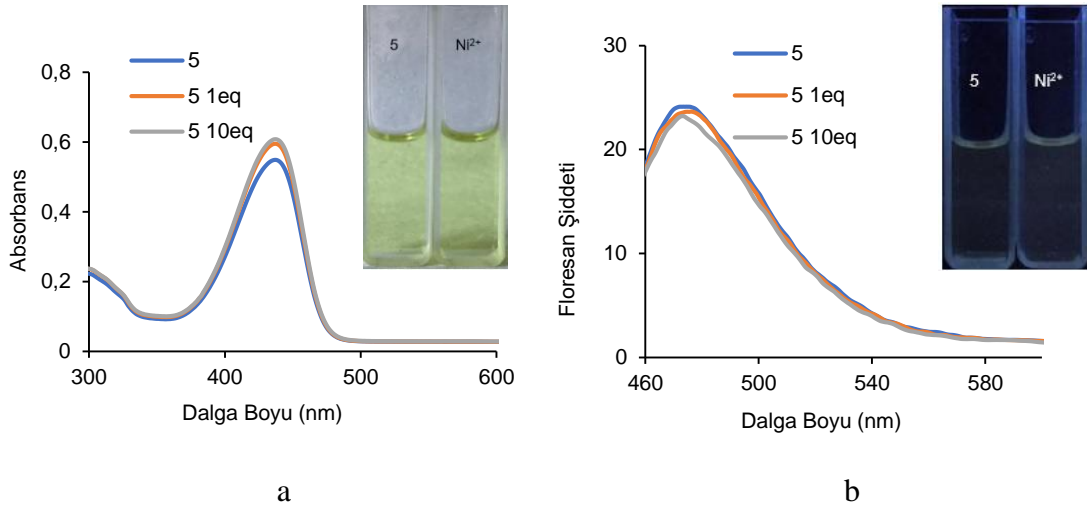
**Şekil 5.98.** 5 nolu bileşiğin  $\text{CoCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin  $\text{CoCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



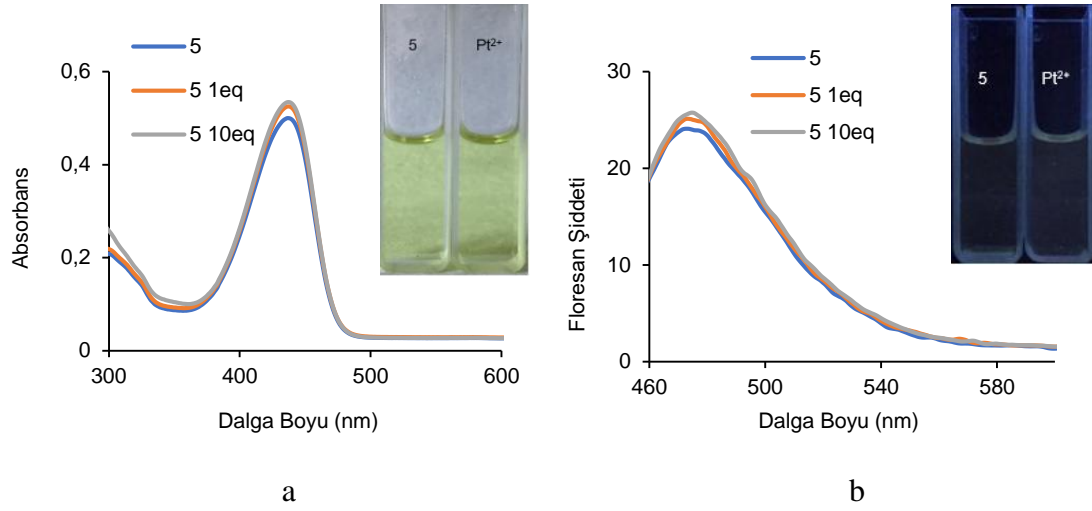
**Şekil 5.99.** 5 nolu bileşiğin  $\text{CuCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin  $\text{CuCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



**Şekil 5.100.** 5 nolu bileşiğin MgCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin MgCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



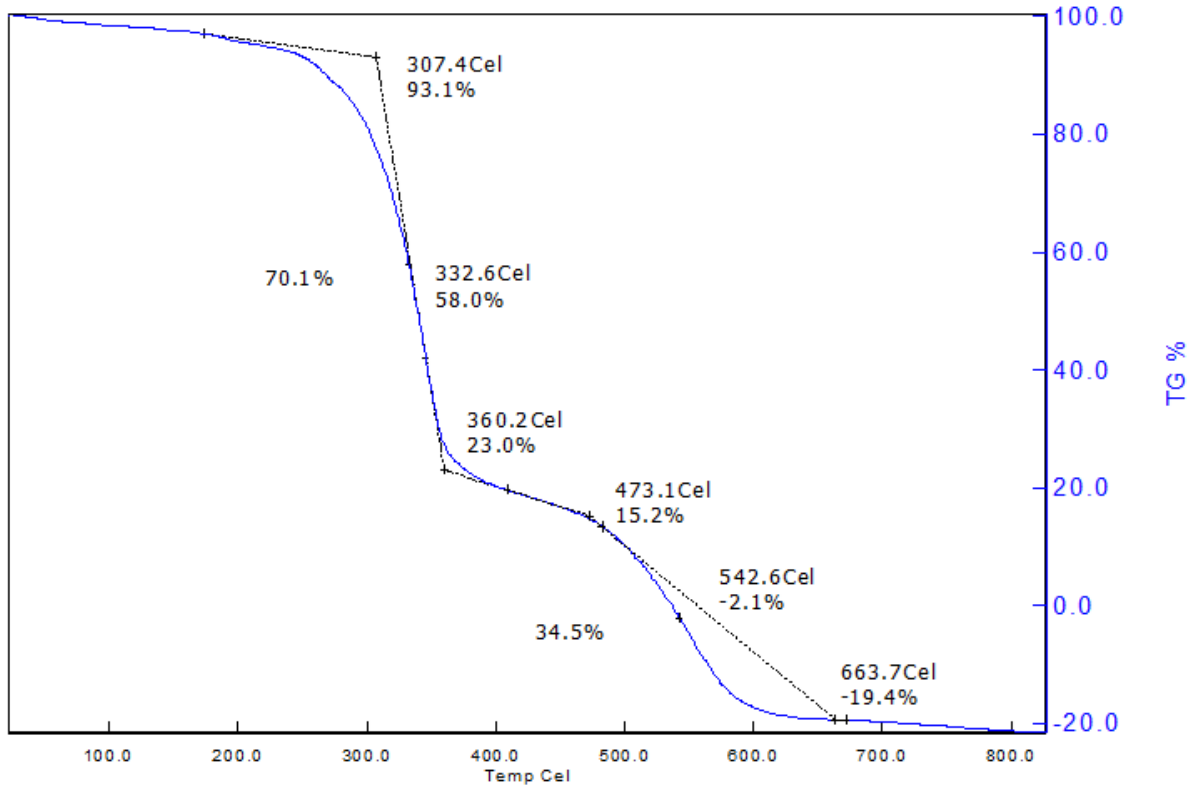
**Şekil 5.101.** 5 nolu bileşiğin NiCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{ex} = 440$  nm) (b) spektrumları. (Grafiklerin içerisinde 5 nolu bileşiğin NiCl<sub>2</sub> ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)



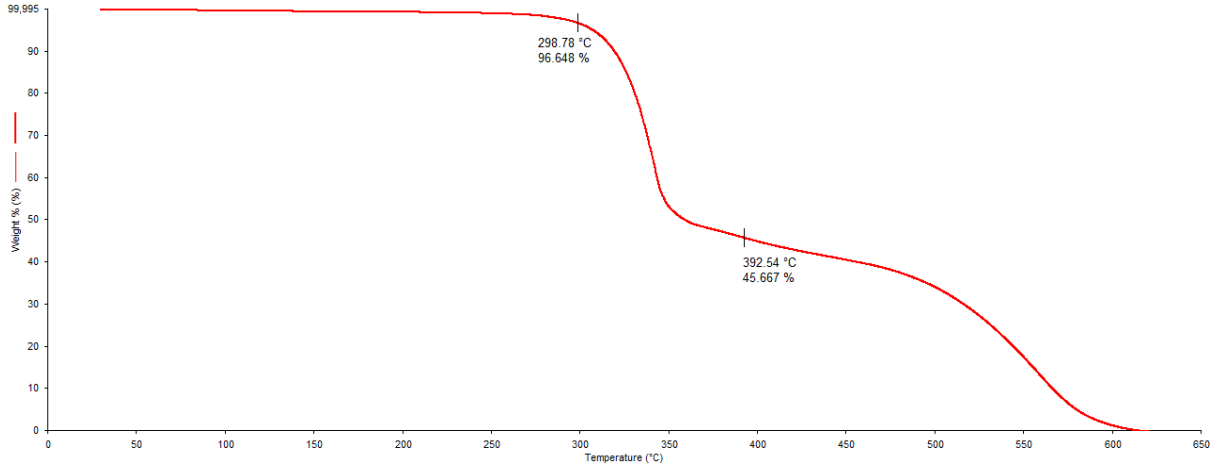
**Şekil 5.102.** **5** nolu bileşiğin  $\text{PtCl}_2$  ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) (a) ve emisyon ( $1 \times 10^{-6}$  M DMSO çözücüsünde,  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm) (b) spektrumlar. (Grafiklerin içerisinde **5** nolu bileşiğin  $\text{PtCl}_2$  ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında (a) ve UV ışığında (365 nm) (b) gözlenen fotoğrafları)

## Hedef Bileşiklerin TGA Analizi Sonuçları

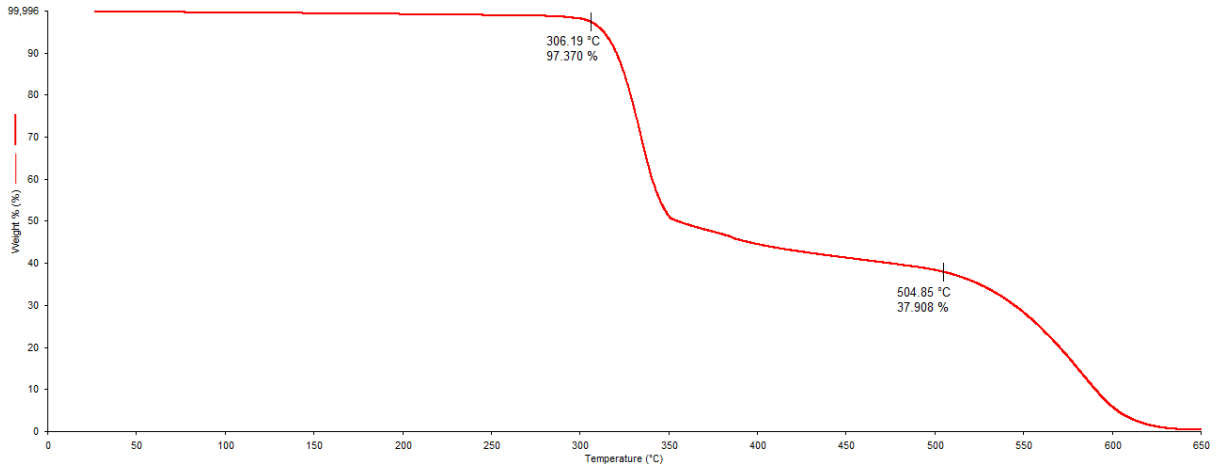
Tez kapsamında sentezlenen Schiff bazı floresans kemosensör bileşiklerin termal kararlılıklarının belirlenmesi için termogravimetrik analizleri (TGA) yapıldı. Bu bileşiklerdeki sıcaklık artışı sonrasında meydana gelen termal ve gravimetrik değişimler incelendi ve belirlenen termal bozunma sıcaklıkları ( $T_d$ ) Çizelge 5.6'de görülmektedir. Sentezlenen bileşiklerin TGA grafikleri aşağıda sırasıyla verilmiştir (Şekil 5.103-5.107).  $T_d$  değerlerine göre sentezlenen tüm bileşiklerin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmektedir.  $T_d$  değerleri incelendiğinde yaklaşık 300 °C'ye kadar kararlı oldukları bulunmuştur. Özellikle 3 nolu bileşiğin 306°C'de yaklaşık %3'lük bir kütle kaybına uğraması diğer bileşiklerden daha kararlı olduğu görülmüştür.



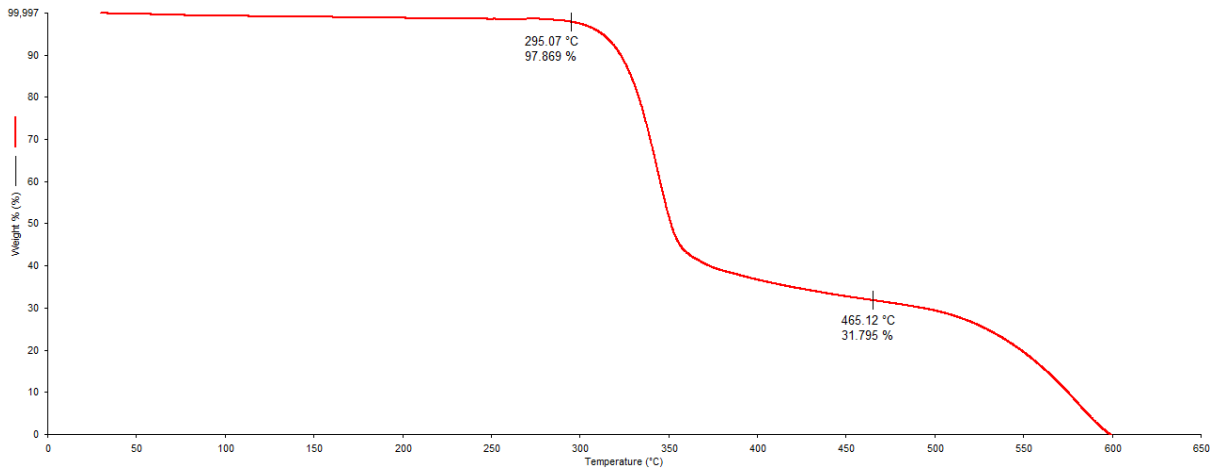
Şekil 5.103. 1 Nolu Bileşiğin Termogravimetrik Bozunma Grafiği



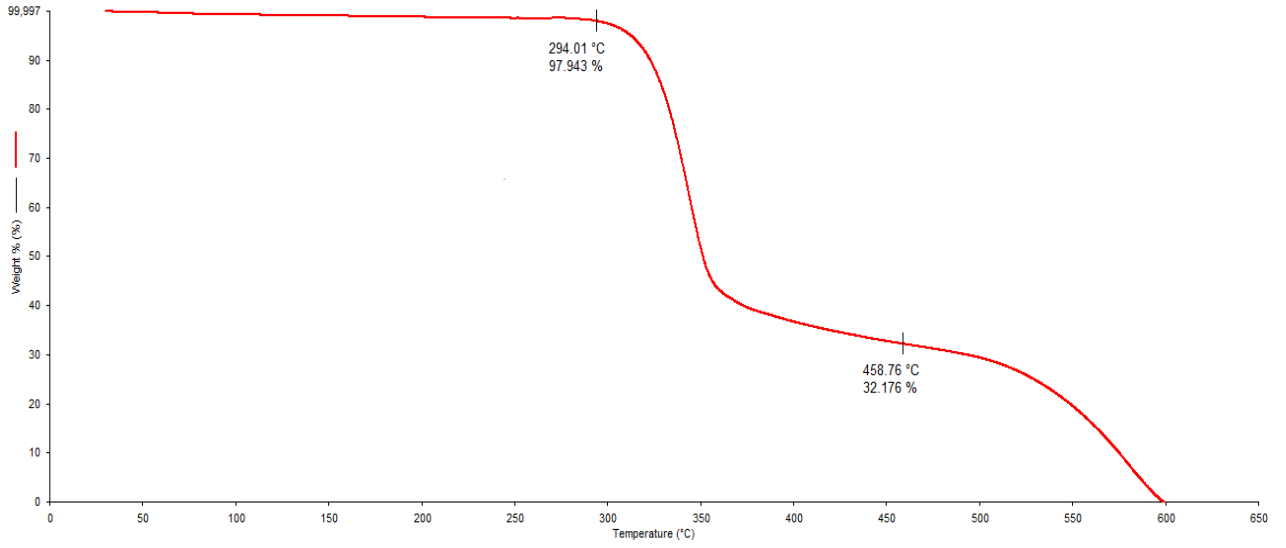
Şekil 5.104. 2 Nolu Bileşiğin Termogravimetrik Bozunma Grafiği



Şekil 5.105. 3 Nolu Bileşiğin Termogravimetrik Bozunma Grafiği



Şekil 5.106. 4 Nolu Bileşiğin Termogravimetrik Bozunma Grafiği



Şekil 5.107. 5 Nolu Bileşiğin Termogravimetrik Bozunma Grafiği

Çizelge 5.6. Sentezlenen bileşiklerin bozunma ( $T_d$ ) sıcaklıkları

Bileşik	$T_d$ (°C)
1	265
2	284
3	300
4	248
5	292

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

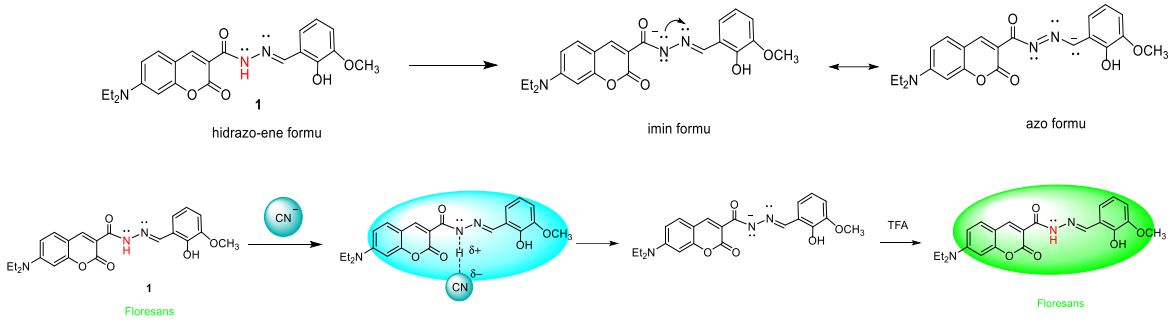
Tez kapsamında yeni kumarin temelli açıl hidrazonların floresan kemosensörleri literatürde bilenen genel yöntemlerle ve iyi verimlerle sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin Stokes kayma değerleri ve kuantum verimleri incelendiğinde artan çözücü polaritesi ile belirgin bir korelasyon göstermektedir. Özellikle, **1** nolu bileşik DMSO çözücüsü içerisinde en yüksek Stokes kaymasına sahiptir. DMSO içerisindeki kuantum verimlerinin ve emisyon şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir. En iyi sonuç 0,12 kuantum verimi ile **1** nolu bileşikte görülmüştür.

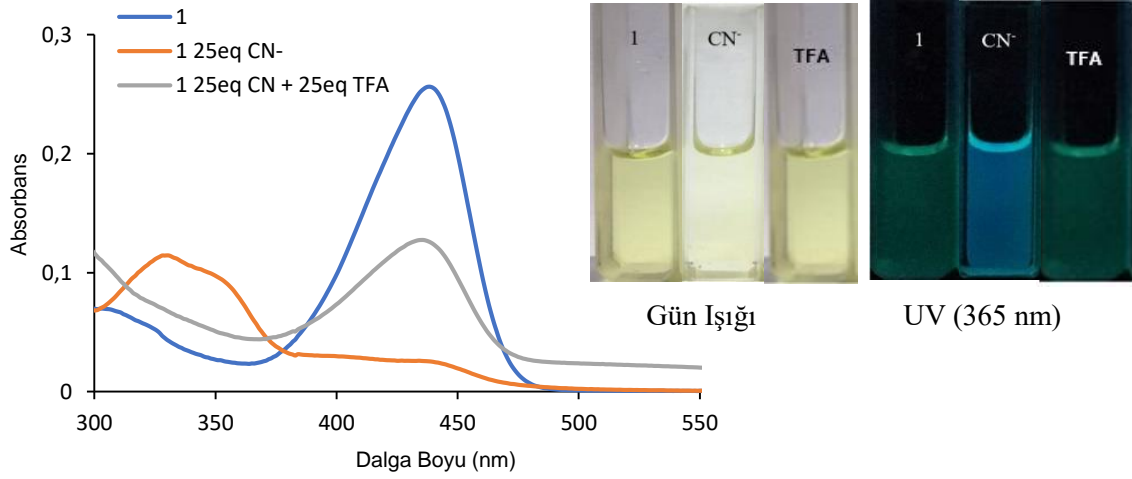
Optik bant aralığı hesaplanan bileşiklerin (Eg) değerleri DMSO çözücü içerisinde genelde hepsi 2,5 eV üzerinde değer vermesi önemli derecede optik malzeme sistemlerinde floresan boyar madde olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

**1** ve **2** nolu bileşiklerde, CN<sup>-</sup> anyonun ile olası iki yerden etkileşme mekanizmasıyla deprotonasyon olabilir. Bunlar kumarinin üç konumundaki reseptör grup olan açıl hidrazonun asidik NH ve vanilin ve *N,N*-diethylsalisil aldehitte bulunan fenolik hidroksil gruplarındaki protonun deprotonasyonu sonucu olası anyonik formlar oluşabilir. CN<sup>-</sup> anyonu ile etkileştirildiğinde absorpsiyon maksimum dalga boyunda belirgin bir hipsokromik kayma gözlemlendiği ve UV ışığı altında mavi renkli floresan gösterdiği görülmüştür. Ayrıca, **1** ve **2** nolu bileşikler TBACN ile florimetrik titrasyonda ise sönümlenme görülmüştür. Kumarindeki reseptörük bölge olan açıl hidrazonun asidik protonu -NH TBACN ile titrasyonu sonucu oluşan anyonik form TFA ile asitlendirdiğimizde tekrar nötr formu olan yeşil floresan rengine dönmektedir (Bkz. Şekil 6.1 ve 6.2). **1** ve **2** nolu bileşiklerin sadece CN<sup>-</sup> anyonu ile etkileşmesi sonucunda floresan kemosensör özelliği göstermektedir. Sentezlenen **1** ve **2** nolu bileşiklere CN<sup>-</sup> anyonu ile olası etkileşme mekanizmalarını açıklamak için KCN ile spektrofotometrik titrasyonu ile belirledik. Kumarinin 4-konumuna CN<sup>-</sup> anyonun nükleofilik katılması ile absorpsiyon maksimum dalga boyunda belirgin bir hipsokromik kayma gözlemlendiği ve UV ışığı altında mavi renkli floresan gösterdiği görülmüştür (Bkz. Şekil 6.3).

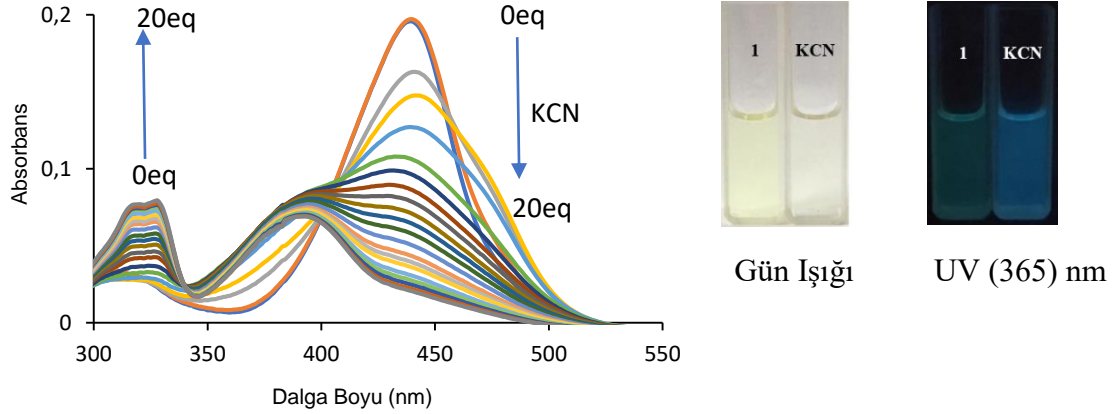




**Şekil 6.1.** 1 nolu bileşiğin olası rezonans formları ve siyanürün katılma mekanizması

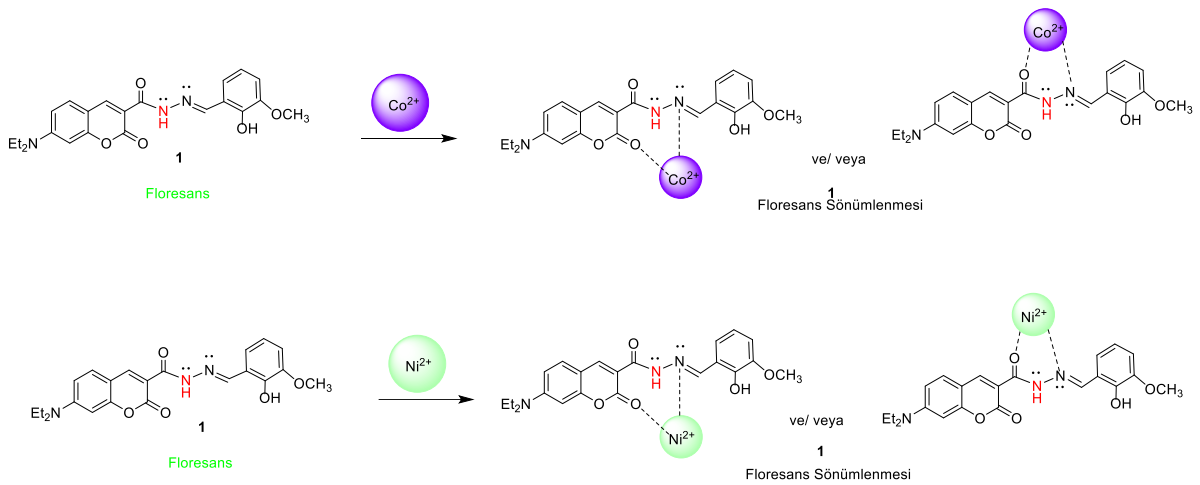


**Şekil 6.2.** 1 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde) ve TFA ile yapılan spektrumu; 1 nolu bileşiğin TBACN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında ve UV ışığında (365 nm) gözlenen fotoğrafları



**Şekil 6.3.** 1 nolu bileşiğin KCN ile titrasyonu sonucu elde edilen absorpsiyon ( $1 \times 10^{-5}$  M DMSO çözücüsünde); 1 nolu bileşiğin KCN ile titrasyonu sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler gün ışığında ve UV ışığında (365 nm) gözlenen fotoğrafları

1 ve 2 nolu bileşiklerin  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  katyonlarına karşı duyarlı olduğu ve spektrofotometrik titrasyon yönteminde belirgin şekilde batokromik kayma olduğu görülmüştür. Ayrıca, bu bileşiklerin  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  katyonlarına karşı florimetrik titrasyon yönteminde ise emisyon ışınması sonucunda floresan sönümlenmesi görülmüştür. Ancak 3, 4 ve 5 nolu bileşiklerin katyonlara karşı etkileşimi görülmemektedir (Bkz. Şekil 6.4).



**Şekil 6.4.** 1 nolu bileşiğin  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  ile olası etkileşim mekanizması

**3, 4 ve 5** nolu bileşiklerde ise anyonlarda sadece  $\text{CN}^-$  ile etkileşiminde duyarlılığı olduğu bulunmuştur. Çalışılan katyonlara karşı herhangi bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Sentezlenen bileşiklerin ısısal kararlılıkları incelendiğinde **3** nolu bileşiğin ısısal bozunma sıcaklıkları  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde olduğu görülmüştür. Özellikle kumarin temelli floresan boyaların ısısal kararlılıkları yüksek olduğundan, optik sistemlerde kullanılabilme potansiyellerinin olduğunu göstermektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

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.

Han, F., Bao, Y., Yang, Z., Fyles, T. M., Zhao, J., Peng, X., ... & Sun, S. (2007). Simple Bisthiocarbonohydrazones as Sensitive, Selective, Colorimetric, and Switch-On Fluorescent Chemosensors for Fluoride Anions. *Chemistry—A European Journal*, 13(10), 2880-2892.

Ewing, G. W. (1975). *Instrumental methods of chemical analysis*.

Sözmen F., (2012). "Terpiridin ve fenantrolin içerin yeni bodipy türevlerinin sentezi, metallo supra moleküler komplekslerinin hazırlanması ve enerji transferi", Doktora Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 23-28.

Saini, S., Singh, H., & Bagchi, B. (2006). Fluorescence resonance energy transfer (FRET) in chemistry and biology: Non-Förster distance dependence of the FRET rate. *Journal of Chemical Sciences*, 118(1), 23-35.

Gale, P. A. (2006). Structural and molecular recognition studies with acyclic anion receptors. *Accounts of chemical research*, 39(7), 465-475.

Sessler, J. L., Camiolo, S., & Gale, P. A. (2003). Pyrrolic and polypyrrolic anion binding agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 240(1-2), 17-55.

Bondy, C. R., & Loeb, S. J. (2003). Amide based receptors for anions. *Coordination Chemistry Reviews*, 240(1-2), 77-99.

Choi, K., and Hamilton, A. D. (2003). Macrocyclic anion receptors based on directed hydrogen bonding interactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 240(1-2), 101-110.

Davis, A. P. (2006). Anion binding and transport by steroid-based receptors. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(23-24), 2939-2951.

Best, M. D., Tobey, S. L., & Anslyn, E. V. (2003). Abiotic guanidinium containing receptors for anionic species. *Coordination chemistry reviews*, 240(1-2), 3-15.

Llinares, J. M., Powell, D., and Bowman-James, K. (2003). Ammonium based anion receptors. *Coordination Chemistry Reviews*, 240(1-2), 57-75.

Schug, K. A., and Lindner, W. (2005). Noncovalent binding between guanidinium and anionic groups: focus on biological-and synthetic-based arginine/guanidinium interactions with phosph [on] ate and sulf [on] ate residues. *Chemical Reviews*, 105(1), 67-114.

Yoon, J., Kim, S. K., Singh, N. J., and Kim, K. S. (2006). Imidazolium receptors for the recognition of anions. *Chemical Society Reviews*, 35(4), 355-360.

Blondeau, P., Segura, M., Pérez-Fernández, R., and de Mendoza, J. (2007). Molecular recognition of oxoanions based on guanidinium receptors. *Chemical Society Reviews*, 36(2), 198-210.

Xu, Z., Kim, S. K., and Yoon, J. (2010). Revisit to imidazolium receptors for the recognition of anions: highlighted research during 2006–2009. *Chemical Society Reviews*, 39(5), 1457-1466.

García-España, E., Díaz, P., Llinares, J. M., and Bianchi, A. (2006). Anion coordination chemistry in aqueous solution of polyammonium receptors. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(23-24), 2952-2986.

Schmuck, C. (2006). How to improve guanidinium cations for oxoanion binding in aqueous solution?: The design of artificial peptide receptors. *Coordination chemistry reviews*, 250(23-24), 3053-3067.

Katayev, E. A., Ustynyuk, Y. A., and Sessler, J. L. (2006). Receptors for tetrahedral oxyanions. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(23-24), 3004-3037.

Suksai, C., and Tuntulani, T. (2003). Chromogenic anion sensors. *Chemical Society Reviews*, 32(4), 192-202.

Kim, S. K., Lee, D. H., Hong, J. I., and Yoon, J. (2008). Chemosensors for pyrophosphate. *Accounts of Chemical Research*, 42(1), 23-31.

Xiang, Y. and Tong, A. J. O. L. (2006). A new rhodamine-based chemosensor exhibiting selective FeIII-amplified fluorescence, 8(8), 1549-1552.

Lin, H.-Y., Cheng, P.-Y., Wan, C.-F., and Wu, A.-T. J. A. (2012). A turn-on and reversible fluorescence sensor for zinc ion, 137(19), 4415-4417.

Han, T., Feng, X., Tong, B., Shi, J., et al. (2012). A novel “turn-on” fluorescent chemosensor for the selective detection of Al<sup>3+</sup> based on aggregation-induced emission, 48(3), 416-418.

He, B., Dai, J., Zherebetsky, D., Chen, T. L., et al. (2015). A divergent route to core- and peripherally functionalized diazacoronenes that act as colorimetric and fluorescence proton sensors, 6(5), 3180-3186

Xiang, D., Zhang, W., Dong, Z., Chen, W., Wang, J., Xu, H., & Lu, H. (2020). A novel on-off fluorescent probe with rapid response for the selective and sensitive detection of Co<sup>2+</sup>. *Inorganic Chemistry Communications*, 111, 107582.

Zhu, T., Wang, Y., Ding, W., Xu, J., Chen, R., Xie, J., ... & Ma, T. (2015). Anticancer Activity and DNA-Binding Investigations of the Cu(II) and Ni(II) Complexes with Coumarin Derivative. *Chemical biology & drug design*, 85(3), 385-393.

Chen, H., Yang, P., Li, Y., Zhang, L., Ding, F., He, X., & Shen, J. (2020). Insight into triphenylamine and coumarin serving as copper (II) sensors with “OFF” strategy and for bio-imaging in living cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 224, 117384.

Zhao, C., Chen, J., Cao, D., Wang, J., & Ma, W. (2019). Novel coumarin-based containing denrons selective fluorescent chemosensor for sequential recognition of Cu<sup>2+</sup> and PPI. *Tetrahedron*, 75(13), 1997-2003.

Sethna, S. M., & Shah, N. M. (1945). The Chemistry of Coumarins. *Chemical Reviews*, 36(1), 1-62.

Yanar U. (2014), “Yeni Floresan Kumarin-Tiyofen Hibrit Moleküllerin Sentezi Ve Çeşitli Anyonlara Karşı Duyarlılığının İncelenmesi”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Sethna, S. M., & Shah, N. M. (1945). The Chemistry of Coumarins. *Chemical Reviews*, 36(1), 1-62.

Hepwarh J. D., Boulton A. J. and Killop A. (1984). "Pyrans and Fused Pyrans: Synthesis and Applications", *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 3, 799-809.

Molnar, M., Komar, M., Brahmabhatt, H., Babić, J., Jokić, S., & Rastija, V. (2017). Deep Eutectic Solvents as convenient media for synthesis of novel coumarinyl schiff bases and their QSAR studies. *Molecules*, 22(9), 1482.

Li, H., Cai, L., & Chen, Z. (2012). Coumarin-derived fluorescent chemosensors. *Advances in chemical sensors*, 6, 121-150.

Wagner B. D., (2009), "The Use of Coumarins as Environmentally-Sensitive Fluorescent Probes of Heterogeneous Inclusion Systems", *Molecules*, 14: 210-237.

Musa M. A. (2002), "Application of the Baylis-Hillman Reaction in the Synthesis of Coumarin Derivates", *Doktora Tezi*, Department of Chemistry Rhodes University, Grahamstown, 23-31

Shen, W., Mao, J., Sun, J., Sun, M., & Zhang, C. (2013). Synthesis and biological evaluation of resveratrol–coumarin hybrid compounds as potential antitumor agents. *Medicinal Chemistry Research*, 22(4), 1630-1640.

Venugopala, K. N., Rashmi, V., & Odhav, B. (2013). Review on natural coumarin lead compounds for their pharmacological activity. *BioMed research international*.

Hagberg D. (2009), "Synthesis of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells", *Doktora Tezi*, KTH Chemical Science and Engineering, Stockholm, 1-5.

McCarthy, P. K., & Blanchard, G. J. (1993). AM1 study of the electronic structure of coumarins. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(47), 12205-12209.

Christie, R. M., & Lui, C. H. (2000). Studies of fluorescent dyes: part 2. An investigation of the synthesis and electronic spectral properties of substituted 3-(2'-benzimidazolyl) coumarins. *Dyes and pigments*, 47(1-2), 79-89.

Christie, R. M., & Lui, C. H. (1999). Studies of fluorescent dyes: part 1. An investigation of the electronic spectral properties of substituted coumarins. *Dyes and Pigments*, 42(1), 85-93.

Lopez Arbeloa, T., Lopez Arbeloa, F., Tapia, M. J., & Lopez Arbeloa, I. (1993). Hydrogen-bonding effect on the photophysical properties of 7-aminocoumarin derivatives. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(18), 4704-4707.

Dahiya, P., Kumbhakar, M., Mukherjee, T., & Pal, H. (2005). Effect of protic solvents on twisted intramolecular charge transfer state formation in coumarin-152 and coumarin-481 dyes. *Chemical physics letters*, 414(1-3), 148-154.

El-Kemary, M., & Rettig, W. (2003). Multiple emission in coumarins with heterocyclic substituents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(23), 5221-5228.

Christie, R. M., & Lui, C. H. (2000). Studies of fluorescent dyes: part 2. An investigation of the synthesis and electronic spectral properties of substituted 3-(2'-benzimidazolyl) coumarins. *Dyes and pigments*, 47(1-2), 79-89.

Schiff, H. (1869). Untersuchungen über salicinderivate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 150(2), 193-200.

Serin, S., & Gök, Y. (1988). Hidroksi Schiff bazı metal komplekslerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi. *T. Kimya DC*, 12(3), 325-331.

He, G., Hua, X., Yang, N., Li, L., Xu, J., Yang, L., ... & Ji, L. (2019). Synthesis and application of a "turn on" fluorescent probe for glutathione based on a copper complex of coumarin hydrazide Schiff base derivative. *Bioorganic chemistry*, 91, 103176.

Uppal, G., Bala, S., Kamboj, S., & Saini, M. (2011). Therapeutic review exploring antimicrobial potential of hydrazones as promising lead. *Der Pharma Chemica*, 3(1), 250-268.

Scior, T., & Garces-Eisele, S. J. (2006). Isoniazid is not a lead compound for its pyridyl ring derivatives, isonicotinoyl amides, hydrazides, and hydrazones: a critical review. *Current medicinal chemistry*, 13(18), 2205-2219.

Patai, S. (1968). *Chemistry of the amino group*.

Overberger, C. G., Anselme, J. P., & Lombardino, J. G. (1966). *Organic compounds with nitrogen-nitrogen bonds*.

Belskaya, N. P., Dehaen, W., & Bakulev, V. A. (2010). Synthesis and properties of hydrazones bearing amide, thioamide and amidine functions.



Wang, Y., Zhang, W., Dong, J., & Gao, J. (2020). Design, synthesis and bioactivity evaluation of coumarin-chalcone hybrids as potential anticancer agents. *Bioorganic Chemistry*, 95, 103530.

Valizadeh, H., & Vaghefi, S. (2009). One-pot Wittig and Knoevenagel reactions in ionic liquid as convenient methods for the synthesis of coumarin derivatives. *Synthetic Communications*, 39(9), 1666-1678.

Long, L., Zhang, D., Li, X., Zhang, J., Zhang, C., & Zhou, L. (2013). A fluorescence ratiometric sensor for hypochlorite based on a novel dual-fluorophore response approach. *Analytica Chimica Acta*, 775, 100-105.

Ma, W., Xu, Q., Du, J., Song, B., Peng, X., Wang, Z., ... & Wang, X. (2010). A Hg<sup>2+</sup>-selective chemodosimeter based on desulfurization of coumarin thiosemicarbazide in aqueous media. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 76(2), 248-252.

He, G., Li, J., Wang, Z., Liu, C., Liu, X., Ji, L., ... & Wang, Q. (2017). Synthesis of a fluorogenic probe for thiols based on a coumarin schiff base copper complex and its use for the detection of glutathione. *Tetrahedron*, 73(3), 272-277.

Ramulu, B. J., Chanda, T., Chowdhury, S., Nandi, G. C., & Singh, M. S. (2013). Organocatalyzed straightforward synthesis of highly fluorescent 3, 5-disubstituted 2, 6-dicyanoanilines via domino annulation of  $\alpha$ -enolicdithioesters with malononitrile. *RSC advances*, 3(16), 5345-5349.

Valeur, B. (2001). *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Publisher Wiley.

Çapan, A. (2008). 3-hidroksiflavon Türevlerinin Sentezi Ve Mikroheterojenik Sistemlerle Etkileşimlerinin Floresan Spektroskopi Yöntemi İle İncelenmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Khan SA, Asiri AM, Basisi HM, Asad M, Zayed MEM, Sharma K, Wani MY. (2019), "Synthesis and evaluation of quinoline-3-carbonitrile derivatives as potential antibacterial agents" *Bioorg Chem*, 88:102968.

Ekti, S. F. (2016). "OLED bileşiklerinin sentezi ve bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi", Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

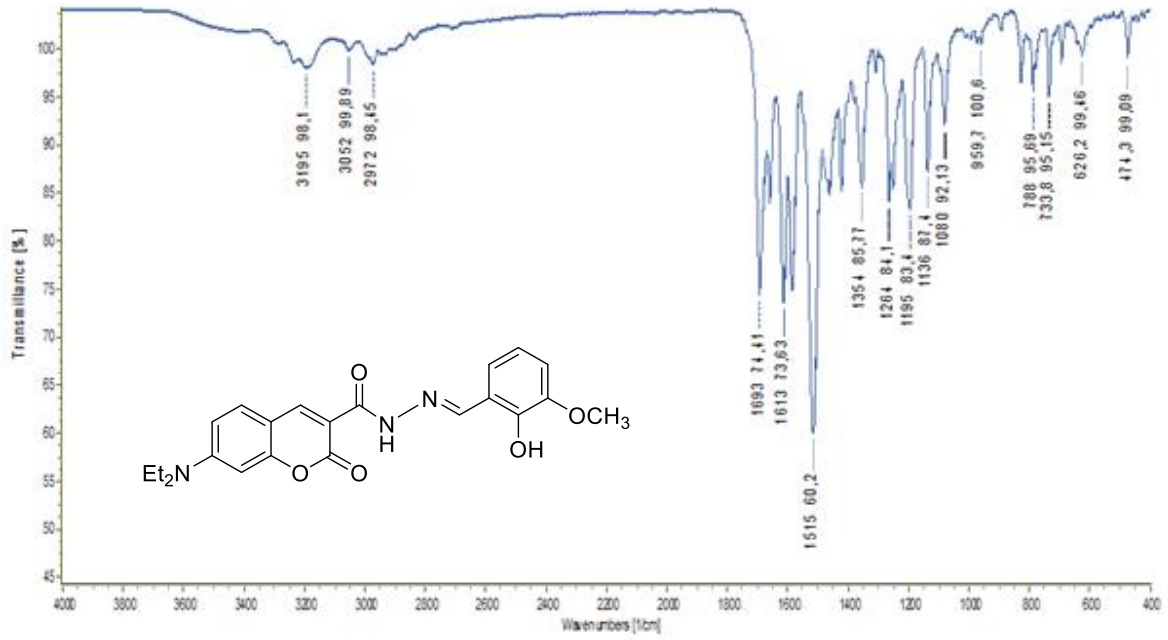
El-Mossalamy, E. H., Al-Thabati, S. A., Al-Nowaiser, F. M., & Al-Sulami, Q. A. (2005). Solvent Effects On The Electronic Absorption Spectra And Dissociation Constants Of Some Sulfa Drugs. *Communications Series B Chemistry & Chemical Engineering*, 51(2).

Shafiee, A., Salleh, M. M., & Yahaya, M. (2011). Determination of HOMO and LUMO of [6, 6]-phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly (3-octylthiophene-2, 5-diyl) through voltametry characterization. *Sains Malaysiana*, 40(2), 173-176.

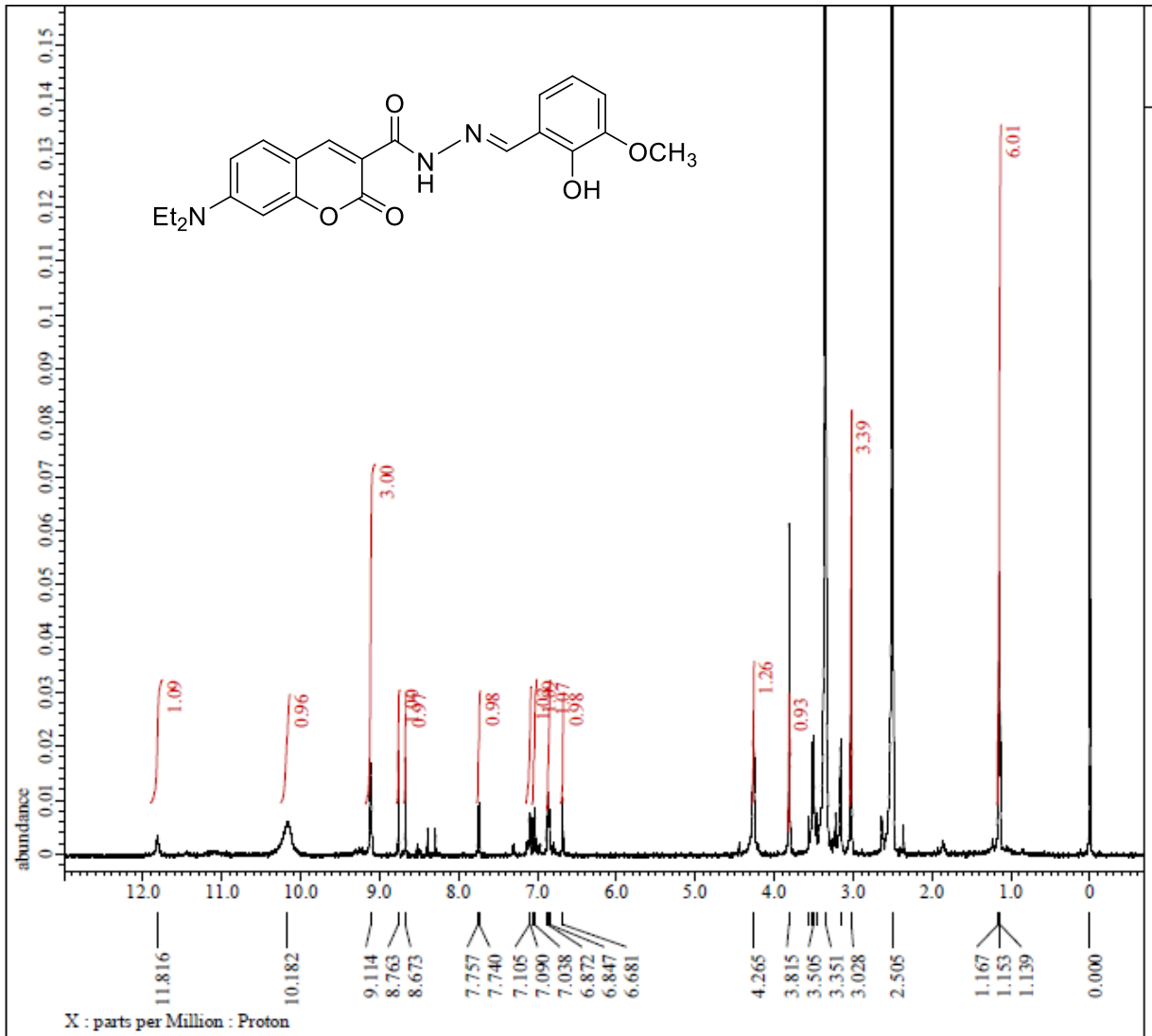
Costa, J. C., Taveira, R. J., Lima, C. F., Mendes, A., & Santos, L. M. (2016). Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Optical Materials*, 58, 51-60.

## EK AÇIKLAMALAR

### EK AÇIKLAMA-A: Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, LC-MS, TGA Spektrumları

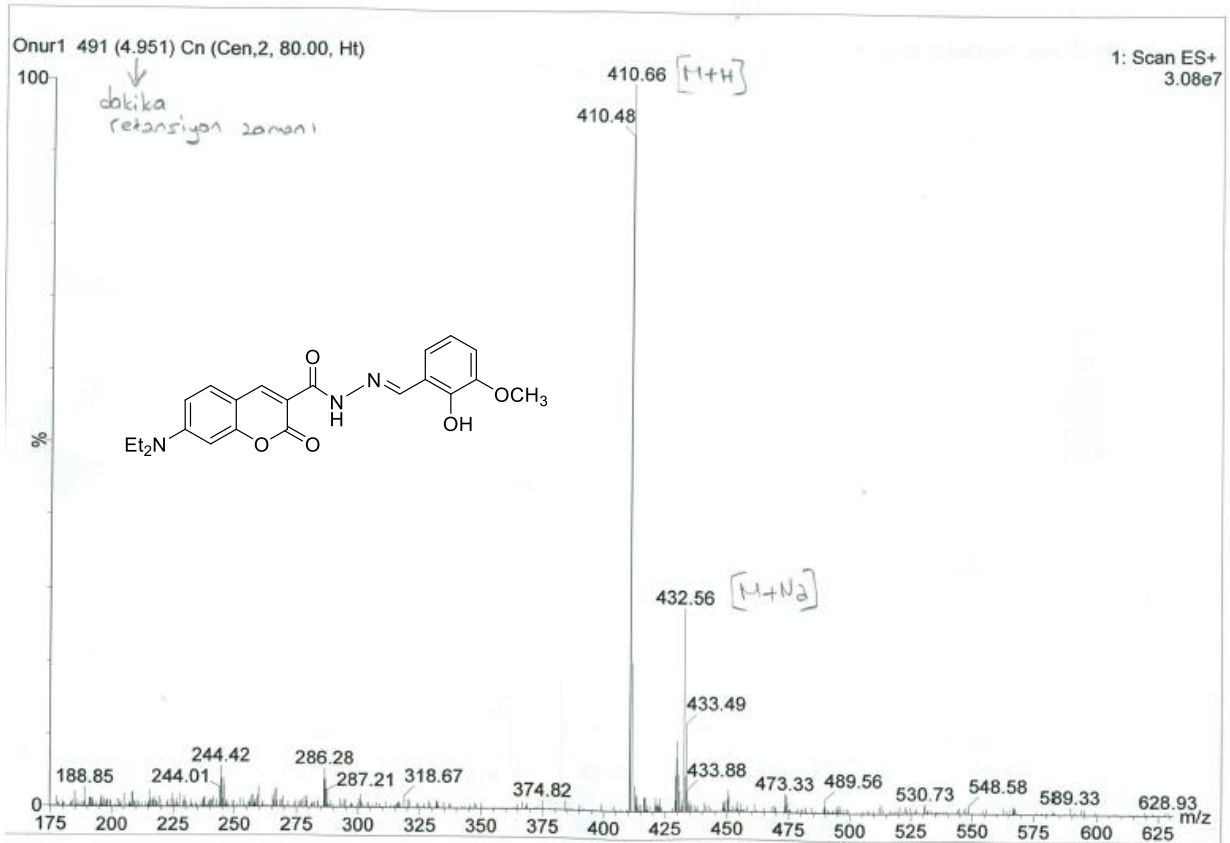


A1. 1 Nolu Bileşiğin FT-IR Spektrumu

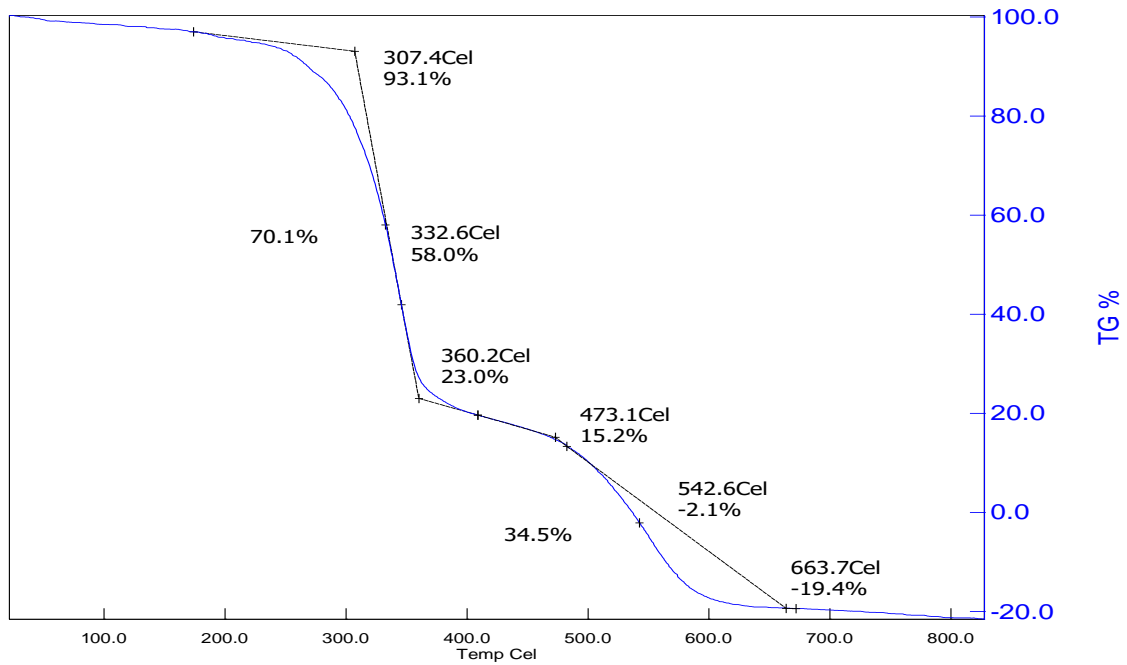


**A2.** 1 Nolu Bileşğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu DMSO-d<sub>6</sub> Çözücüsünde

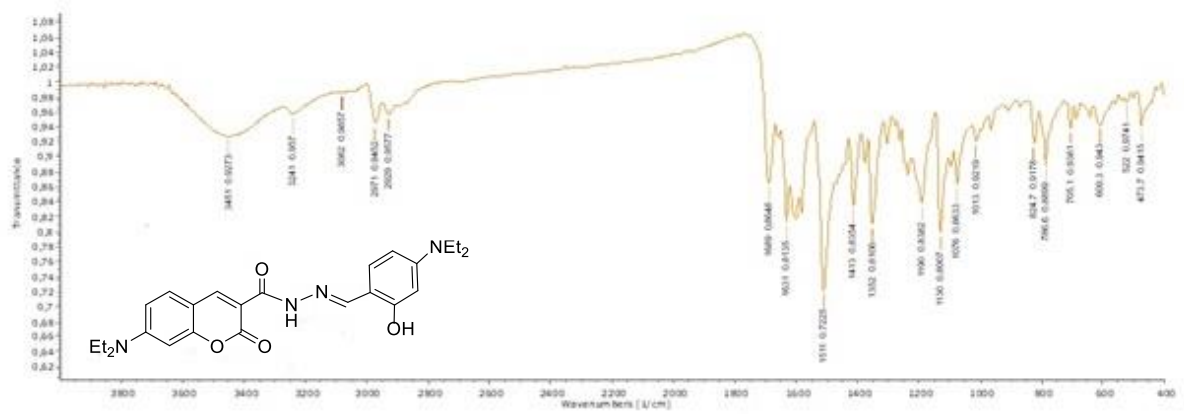
**A3.** 1 nolu bileşğin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu : Durulma zamanından kaynaklanan etkisi üzerine karbon pikleri net olarak gözlenememiştir.



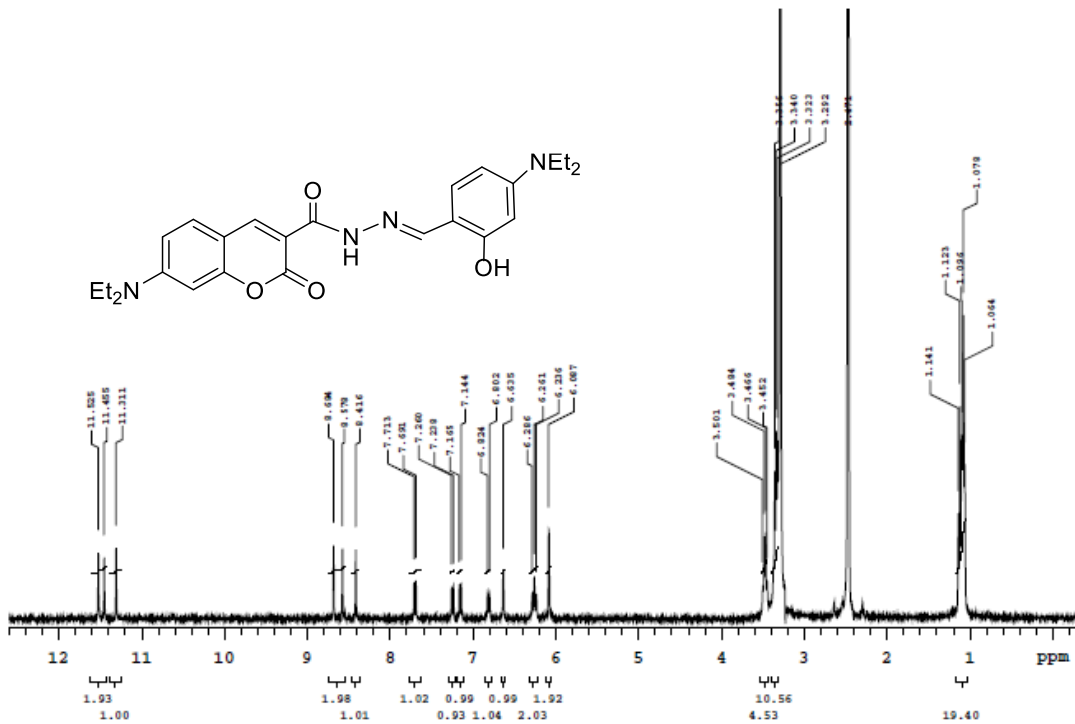
A4. 1 Nolu Bileşğin LC-MS Spektrumu



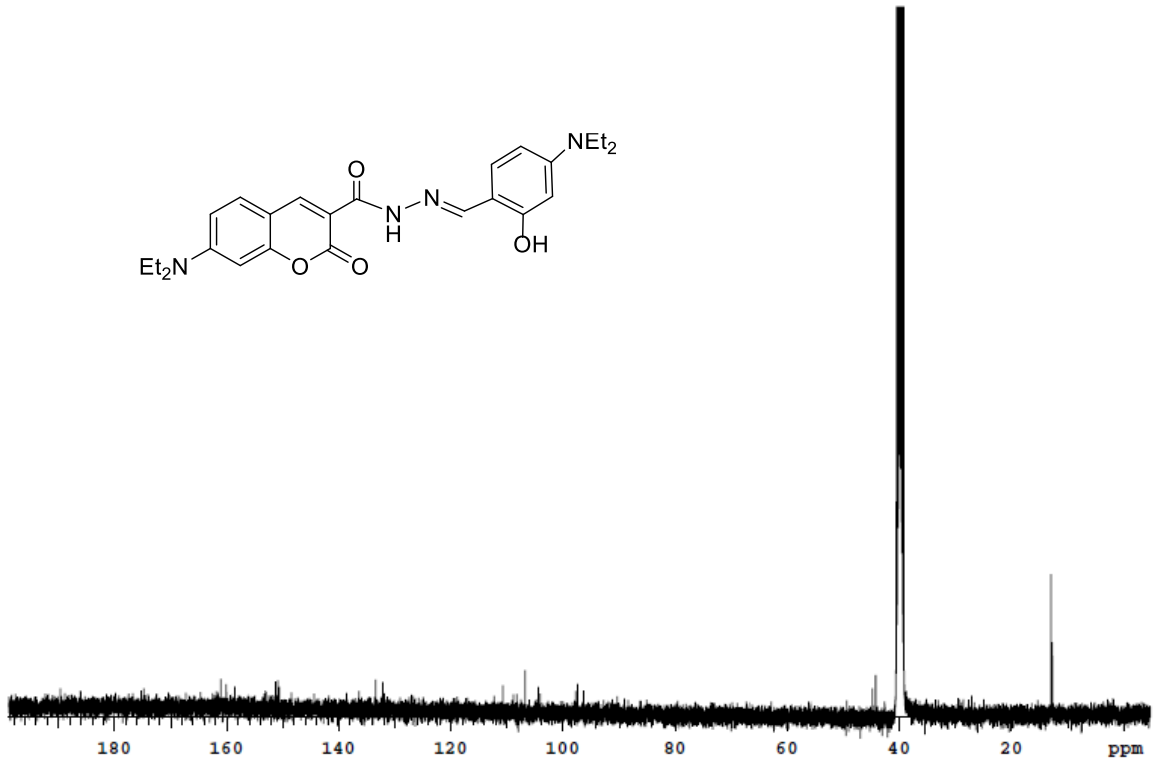
A5. 1 Nolu Bileşğin TGA Spektrumu



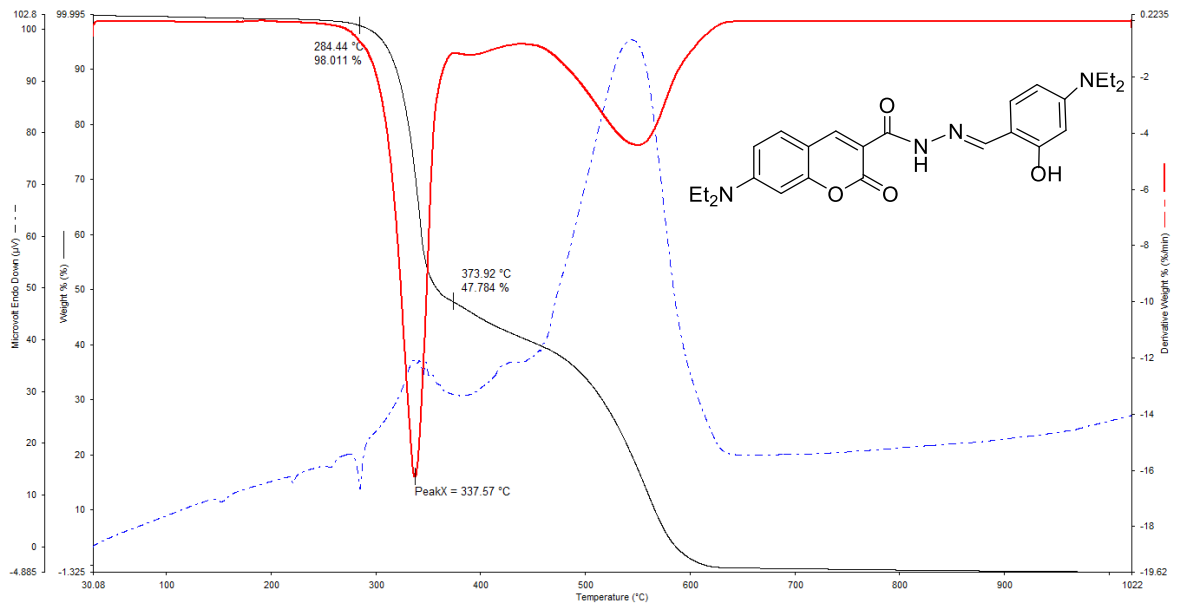
A6. 2 Nolu Bileşiğin FT-IR (KBr) Spektrumu



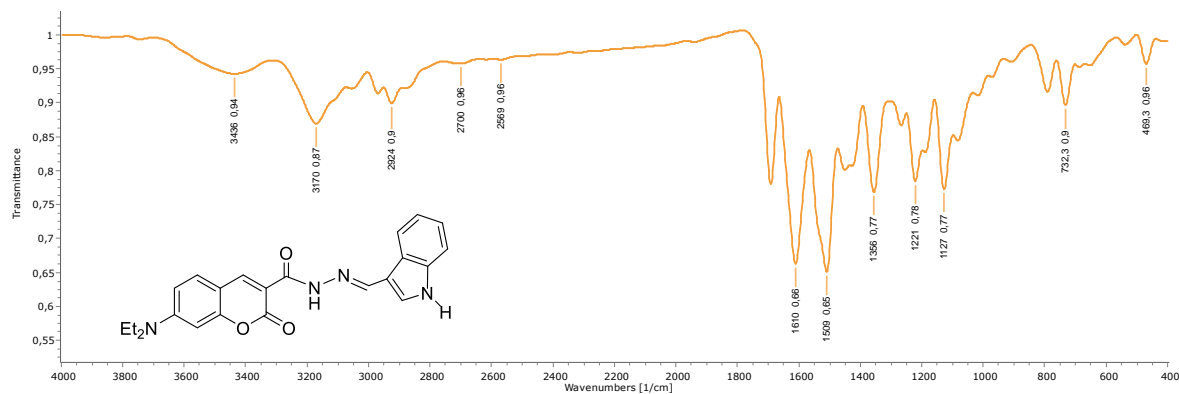
A7. 2 Nolu Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu DMSO-d<sub>6</sub> Çözücüsünde



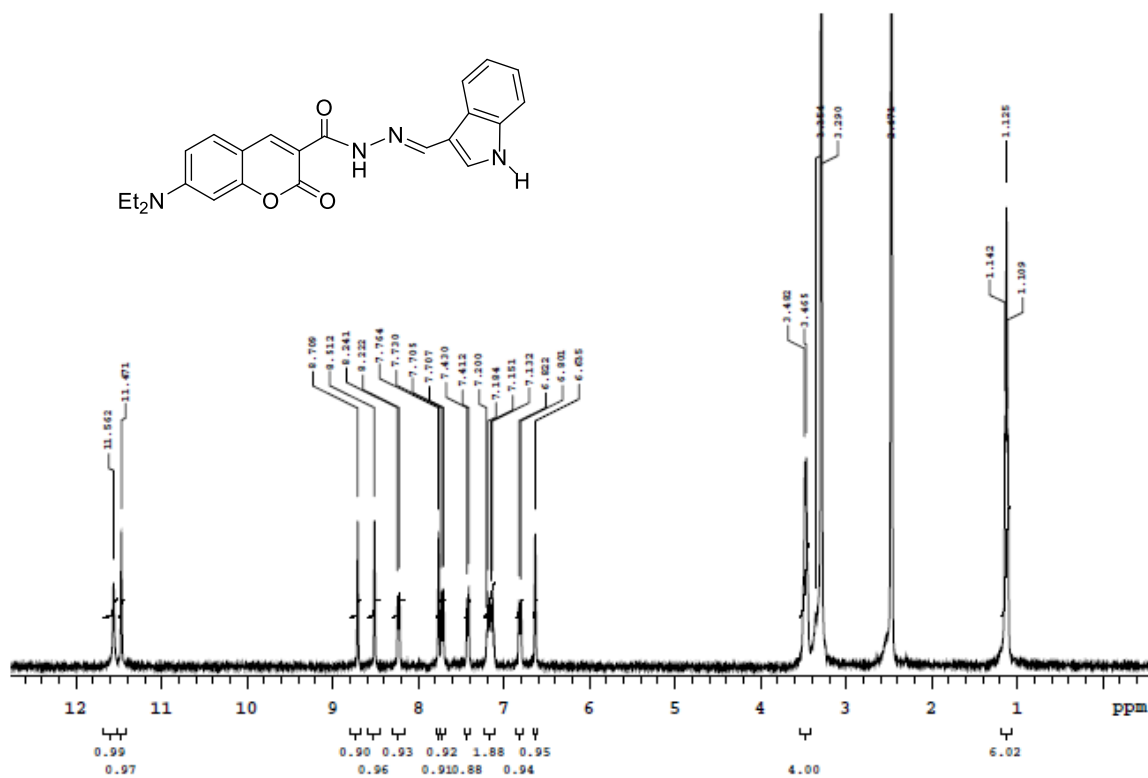
A8. 2 Nolu Bileşğin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu DMSO  $d_6$  Çözücüsünde



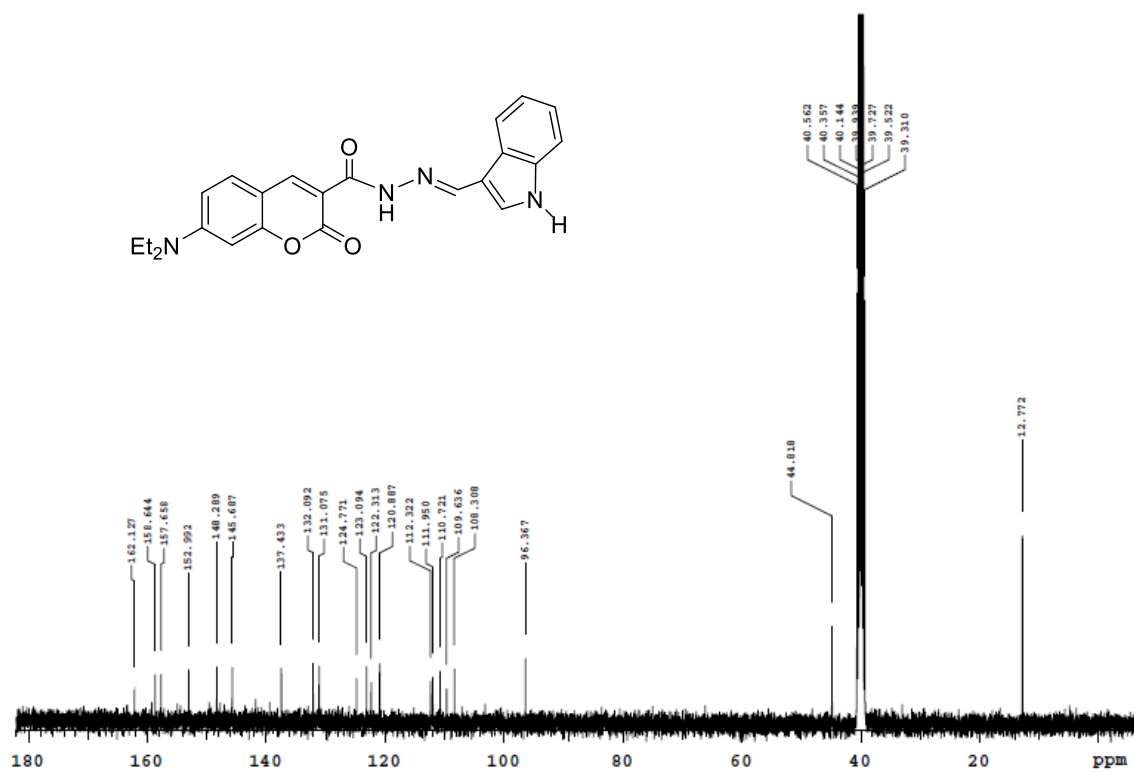
A9. 2 Nolu Bileşğin TGA Spektrumu



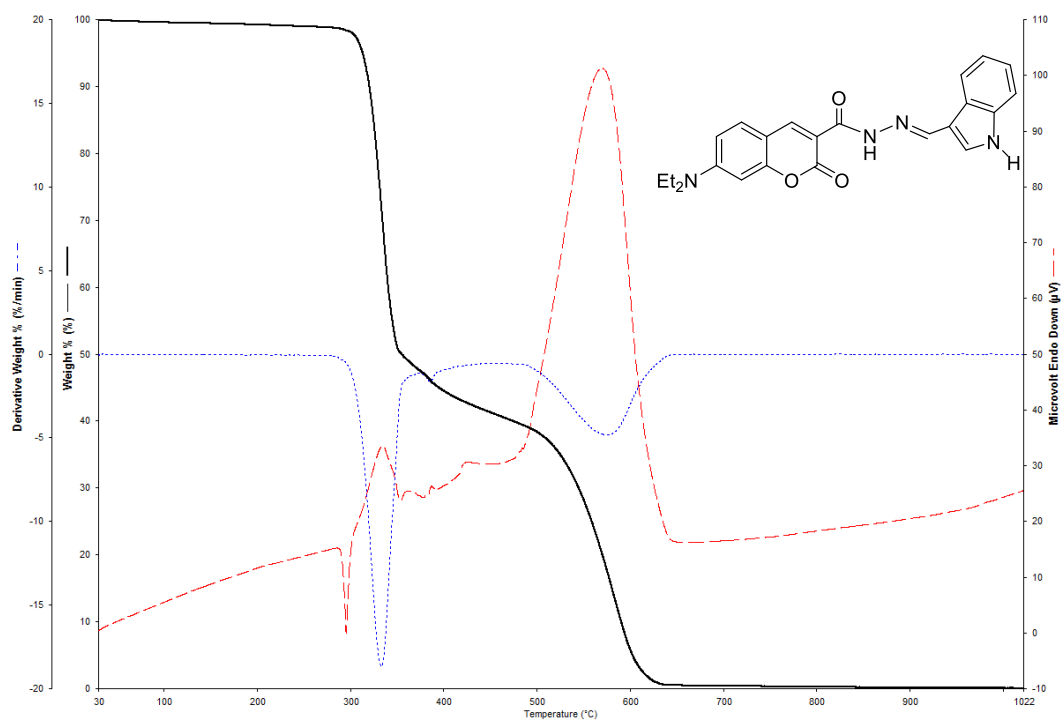
A10. 3 Nolu Bileşğin FT-IR Spektrumu

A11. 3 Nolu Bileşğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu DMSO d<sub>6</sub> Çözücüsünde

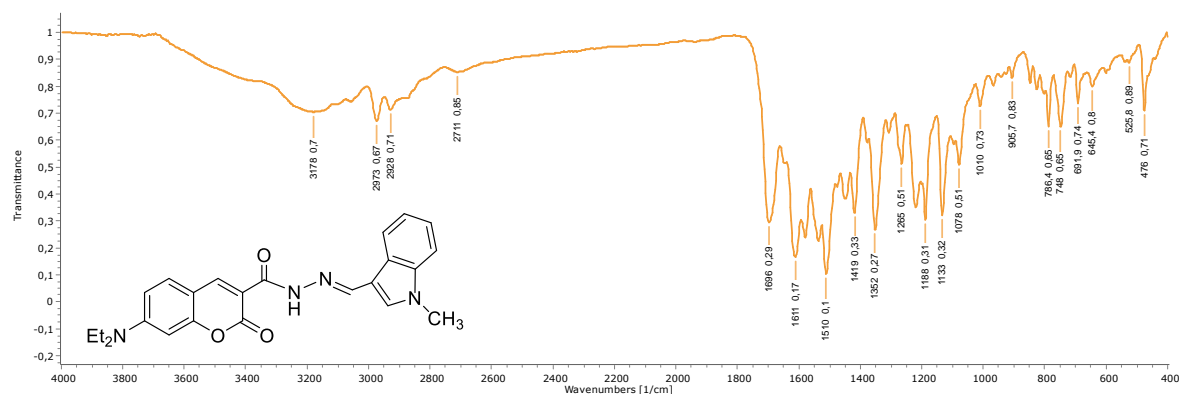




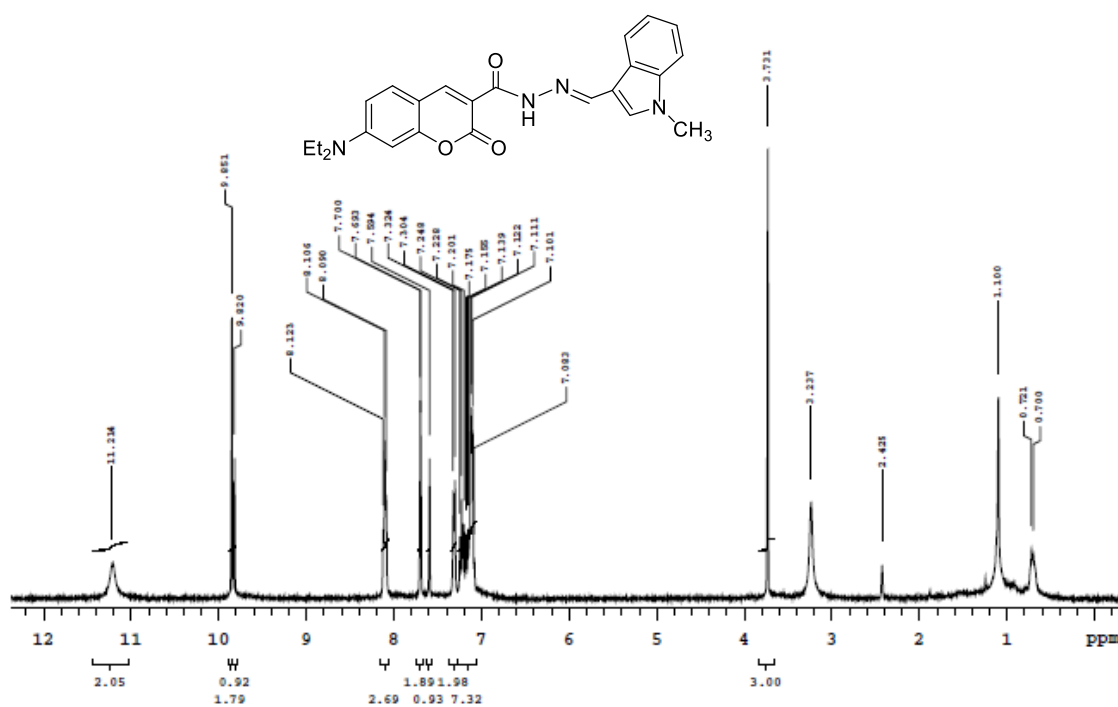
A12. 3 Nolu Bileşğin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu DMSO d<sub>6</sub> Çözücüsünde



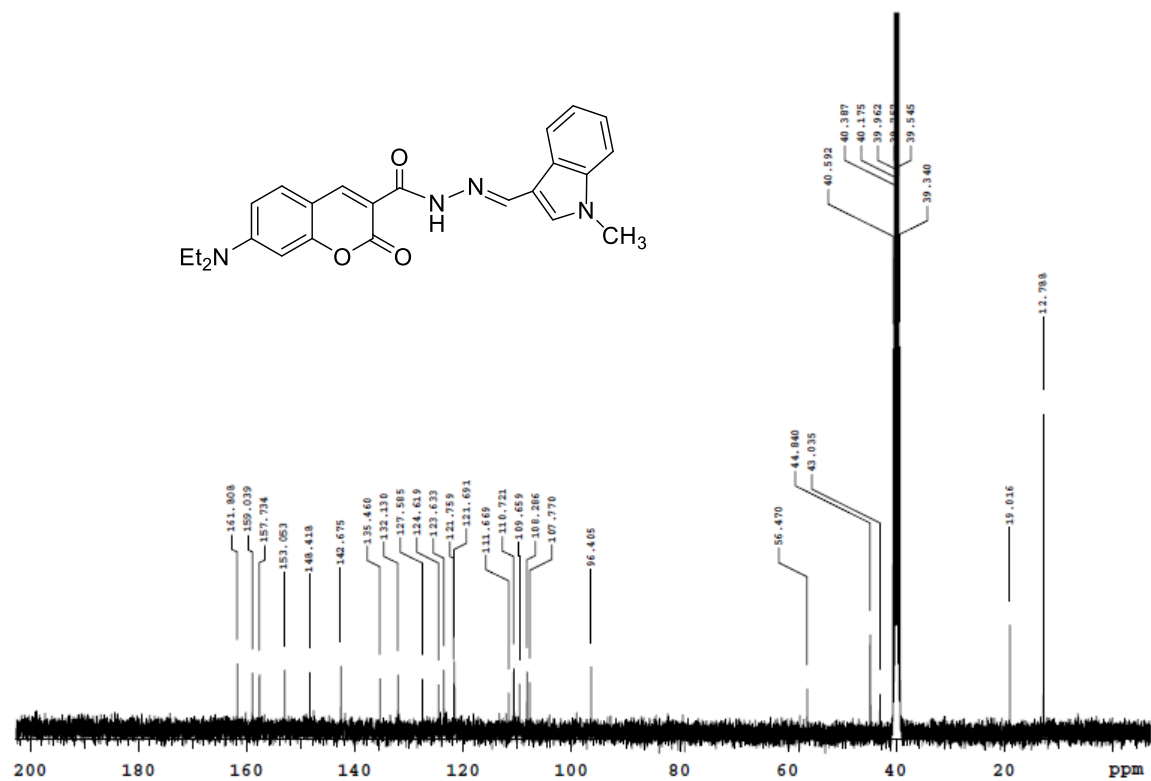
A13. 3 Nolu Bileşğin TGA Spektrumu



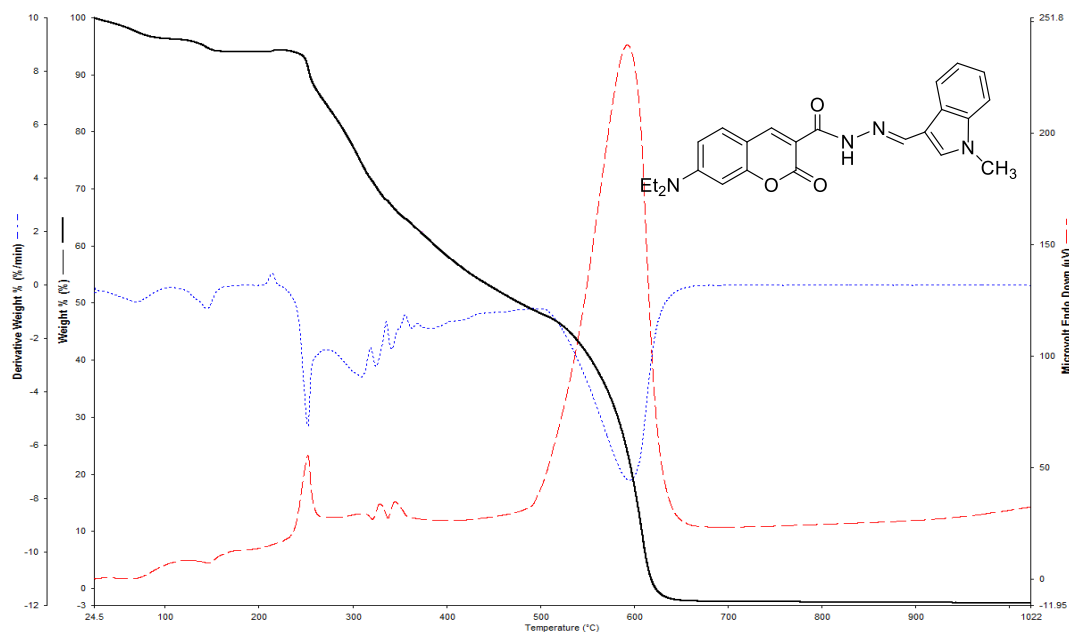
A14. 4 Nolu Bileşğin FT-IR Spektrumu



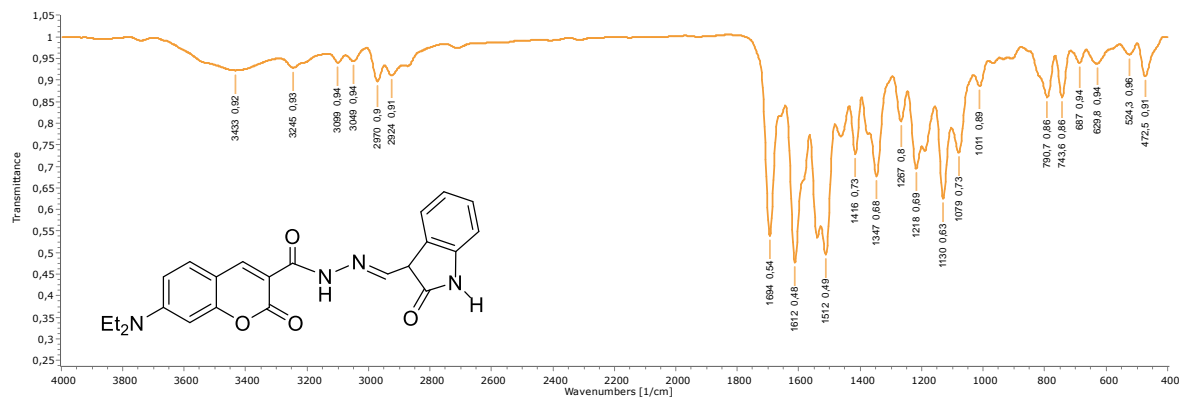
A15. 4 Nolu Bileşğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu DMSO d<sub>6</sub> Çözücüsünde



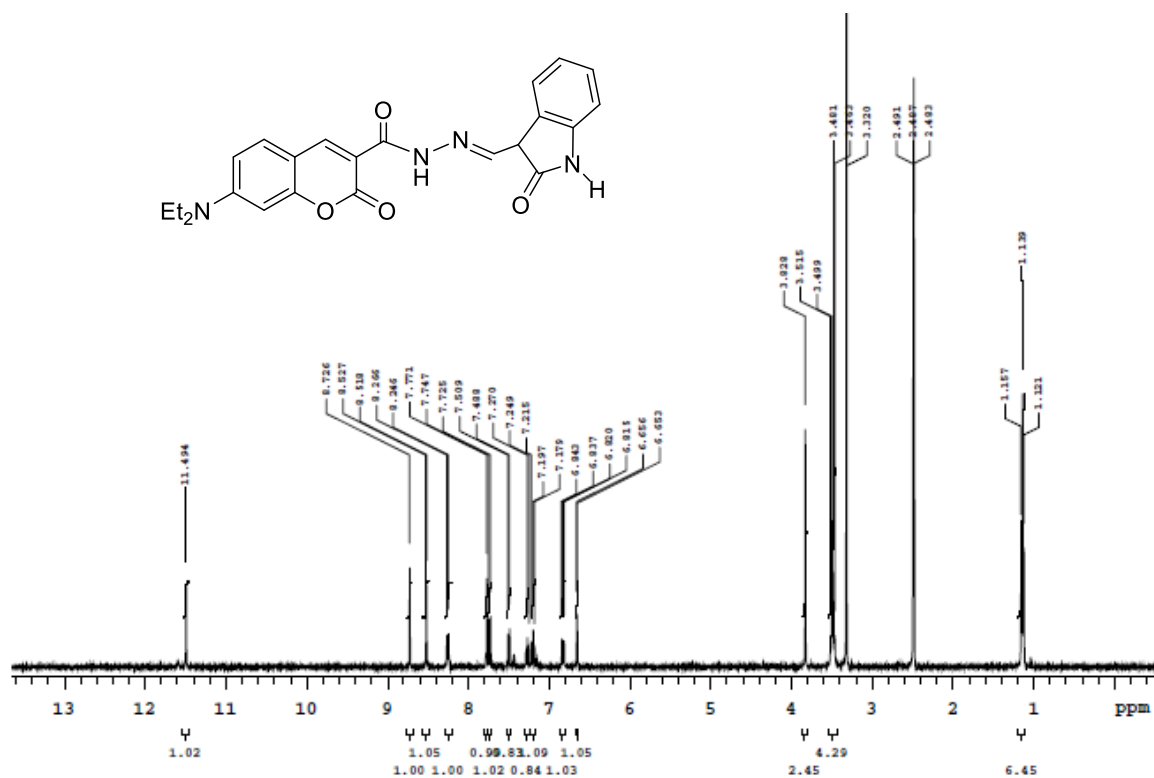
A16. 4 Nolu Bileşğin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu DMSO d<sub>6</sub> Çözücüsünde

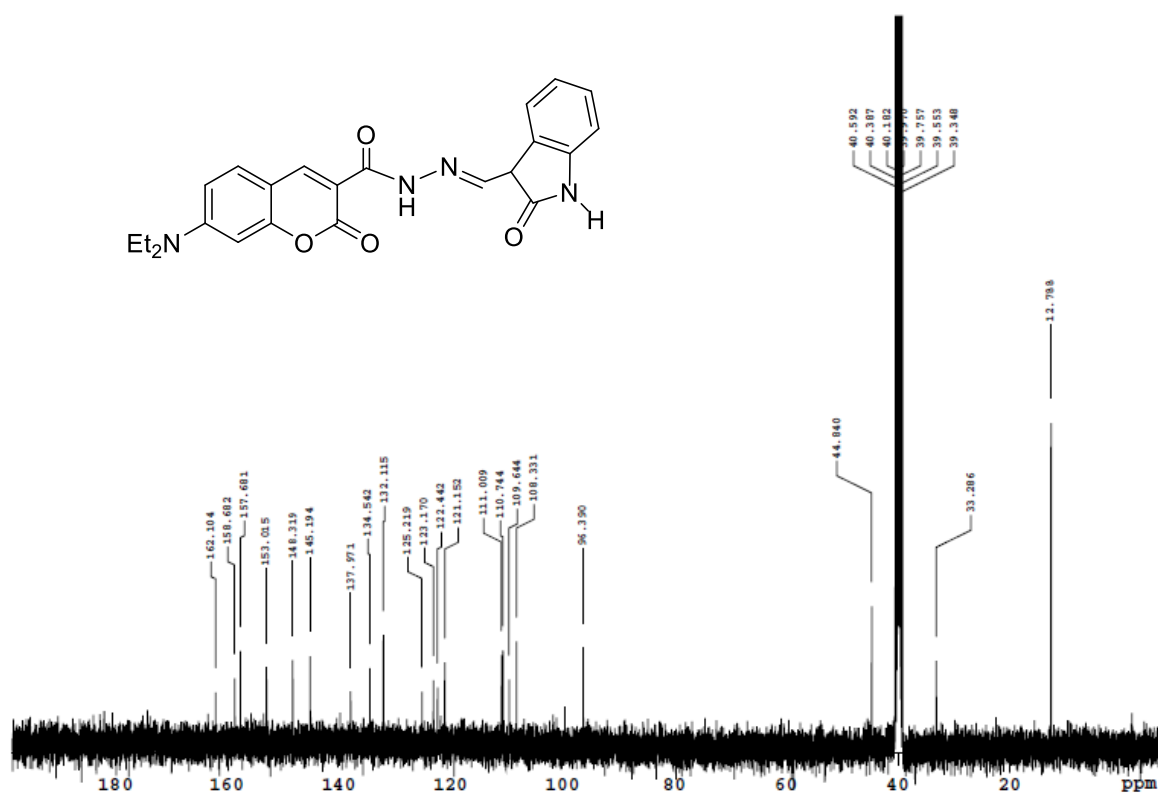


A17. 4 Nolu Bileşğin TGA Spektrumu

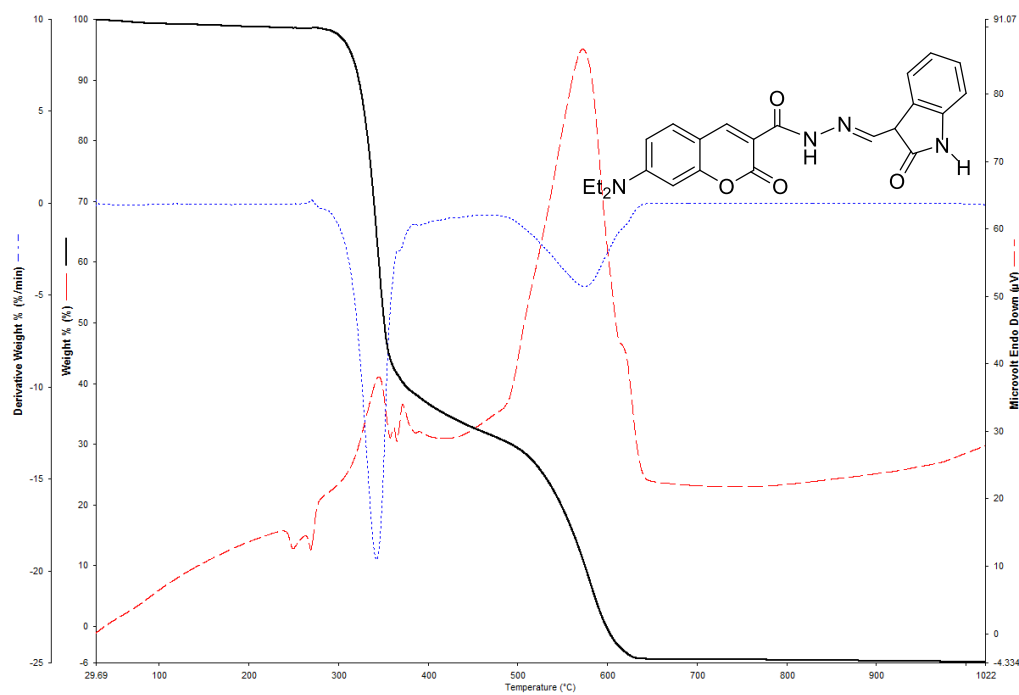


A18. 5 Nolu Bileşğin FT-IR Spektrumu

A19. 5 Nolu Bileşğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu DMSO d<sub>6</sub> Çözücüsünde



A20. 5 Nolu Bileşğin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu DMSO d<sub>6</sub> Çözücüsünde



A21. 5 Nolu Bileşğin TGA Spektrumu