

Kumarin içeren floresan hidrazon bileşiklerinin sentezi ve çeşitli anyonlarla etkileşimlerinin spektroskopik yöntemlerle belirlenmesi

Wiem BOUALI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Haziran 2021

Synthesis of fluorescent hydrazone compounds containing coumarin and  
determination of their interactions with various anions by spectroscopic methods

Wiem BOUALI

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemistry

June 2021

Kumarin içeren floresan hidrazon bileşiklerinin sentezi ve çeşitli anyonlarla etkileşimlerinin spektroskopik yöntemlerle belirlenmesi

Wiem BOUALI

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Bilim Dalı  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK

Haziran 2021

## ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzunu dikkate alarak Doç. Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK danışmanlığında hazırladığım “ Kumarin içeren floresan hidrazon bileşiklerinin sentezi ve çeşitli anyonlarla etkileşimlerinin spektroskopik yöntemlerle belirlenmesi” 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. 14/06/2021

Wiem BOUALI

İmza

## ÖZET

Anyonların ve katyonların tanınması ve algılanması, çok çeşitli biyolojik, çevresel ve kimyasal süreçlerdeki önemli rolleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Floresan probları yüksek hassasiyet, seçicilik, basit uygulamalar, düşük maliyet, hızlı yanıt oranı, gerçek zamanlı algılama, çözünürlük ve kolay görselleştirme gibi birçok olağanüstü özelliğe sahiptir. Kumarin bileşiğinin 7-konumunda elektron verici substitüentlerin bulunmasıyla molekül içi yük aktarımı (ICT) olamasıyla floresan özelliğinin artmasına neden olur. Bunun yanında anyonlarla veya katyonlarla etkileştiğinde ise floresan artışı ve/veya sönümlenmesi meydana gelir. Tez kapsamında, floresan özelliğe sahip yeni organik boyaların sentezlenmesi ve çeşitli floresan prob uygulamalarında kullanılabilme potansiyeli amaçlanmıştır. Bu amaçla, florofor grup olarak kumarin temelli hidrazon fonksiyonel grubuna sahip farklı benzaldehit türevleri ile kondensasyon reaksiyonu sonucunda kumarin hidrazid türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HR-MS/LC-MS gibi spektroskopik yöntemler kullanarak karakterizasyonları yapılmıştır. Bileşiklerin farklı polariteye sahip çözücüler içinde kuantum verimleri, molar absorptivite ve Stokes kayma değerleri hesaplanmıştır. Bileşiklerin, anyonlarla ve katyonlarla olan etkileşimleri sırasındaki renk ve floresan değişimlerini izleyebilmek amacıyla gün ışığındaki ve UV lambası (365 nm) altında fotoğrafı alınmıştır. Bileşiklerin etkili olan anyonlara ve katyonlara karşı belirlenebilme sınırı olan LOD değerleri hesaplanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Kumarin, Siyanür, Hidrazon, Anyon belirlenmesi, Floresan kemosensörler

## SUMMARY

The recognition for anions and cations have received increasing attention because of their important roles in biological, environmental and chemical processes. Fluorescent probes have several advantages such as remarkable sensitivity, prominent selectivity, simplicity of implementation, low cost, fast response times, real-time detection and solubility. The presence of electron-donating substituents in the 7-position of the coumarin compound causes an increase in fluorescence due to intramolecular charge transfer (ICT). In addition, when it interacts with anions or cations, they possess intrinsic emission decrease/increase properties. In this study, it is aimed to synthesize new organic dyes with fluorescent properties and potential to be used in various fluorescent probe applications. For this purpose, coumarin hydrazide derivatives were synthesized as a result of condensation reaction with different benzaldehyde derivatives having coumarin-based hydrazone functional group as fluorophore group. the structure of these compounds characterized with using FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, HR-MS/LC-MS. Absorption and emission spectra were investigated in solvents with different polarities, molar absorptivity, quantum yields and Stokes shifts were calculated. Photographs were taken in the sunlight and under UV lamp (365 nm) in order to determine the color and fluorescence changes of the compounds during their interaction with anions and cations. The limit of detection (LOD) of the compounds against the effective anions and cations was calculated.

**Keywords:** Coumarin, Cyanide, Hydrazone, Anion determination, Fluorescent chemosensors

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET .....	vi
SUMMARY .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Kumarin Bileşikleri .....	4
2.1.1. Kimyasal yapı ve sınıflandırma .....	4
2.1.2. Kumarinlerin farklı alanlarda yararı .....	7
2.1.3. Kumarinlerin fizikokimyasal özellikleri.....	9
2.1.4. Kumarin sentezinin genel yöntemleri.....	10
2.1.5. Kumarinin floresan problemler olarak kullanımı .....	13
2.2. Schiff Bazları.....	17
2.3. Anyon Tayininde Floresan Problemler.....	23
2.3.1. Anyonlar ve önemi .....	24
2.3.2. Anyon-floresan prob etkileşimi .....	25
2.4. Katyon Tayininde Floresan Problemler.....	27
2.4.1. Katyonlar ve önemi.....	28
2.4.2. Katyon-floresan prob etkileşimi .....	30
2.5. Sulu veya yarı sulu ortamlarda anyon ve katyon tespiti için floresan sensörler.....	32
3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	35
4. MATERYAL VE YÖNTEM .....	37
4.1. Kullanılan Cihazlar.....	37
4.2. Kullanılan Kimyasallar .....	37
4.3. Sentezlenen Bileşikler .....	38
4.3.1. Başlangıç bileşiği olan etil 7-(dietilamino)-2-oks-2-H-kromen-3-karboksilat (A).....	38
4.3.2. Başlangıç bileşiği olan 7-(dietilamino)-oks-2H-kromen-3-karbohidrazid (B) ..	38

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3.3. (E)-N <sup>7</sup> -4-siyanobenzilidene-7-( dietilamino)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (1) Sentezi.....	39
4.3.4. (E)-7-(dietilamino)-N <sup>7</sup> -4-dimetilaminobenzilidene-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (2) Sentezi.....	40
4.3.5. (E)-7-(dietilamino)-N <sup>7</sup> -(2,5-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (3) Sentezi.....	41
4.3.6. (E)-7-(dietilamino)-N <sup>7</sup> -(2,4-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (4) Sentezi.....	42
4.3.7. (E)-7-(dietilamino)-N <sup>7</sup> -(2-hidroksi-5-nitrobenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (5) Sentezi.....	43
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
5.1. Fotofiziksel Çalışmalar.....	44
5.2. (E)-N <sup>7</sup> -(4-siyanobenzilidene)-7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (1) Nolu probun Spektroskopik Verileri.....	45
5.2.1. Sentezlenen Bileşik 1'in Çözücü Etkisi .....	45
5.2.2. 1 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları.....	47
5.2.3. 1 Nolu Hedef Bileşiğin Katyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları .....	52
5.2.4. 1 Nolu Hedef Bileşiğin sulu ortamda anyon etkileşimi.....	53
5.2.5. 1 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlar ile Kağıt Test Şerit Uygulaması .....	54
5.3. (E)-7-(dietilamino)-N <sup>7</sup> -(4-(dietilamino)-2-hidroksibenziliden)-2-oxo-2H-kromen-3-karbohidrazid (2) Nolu probun Spektroskopik Sonuçları .....	55
5.3.1. Sentezlenen Bileşik 2'in Çözücü Etkisi .....	55
5.3.2. 2 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları.....	56
5.3.3. 2 Nolu Hedef Bileşiğin Katyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları .....	60
5.3.4. 2 Nolu Hedef Bileşiğin sulu ortamda anyon etkileşimi.....	61
5.4. (E)-7-(dietilamino)-N <sup>7</sup> -(2,5-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (3) Nolu probun Spektroskopik Sonuçları.....	62
5.4.1. Sentezlenen Bileşik 3'ün Çözücü Etkisi .....	62
5.4.2. 3 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları.....	63
5.4.3. 3 Nolu Hedef Bileşiğin Katyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları .....	68
5.4.4. 3 Nolu Hedef Bileşiğin sulu ortamda anyon etkileşimi.....	72
5.4.5. 3 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlar ve Katyonlar ile Kağıt Test Şerit Uygulaması .....	74
5.5. (E)-7-(diethylamino)-N <sup>7</sup> -(2,4-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (4) Nolu Hedef Bileşiğin Özellikleri ve Spektroskopik Sonuçları .....	75



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
5.5.1. Sentezlenen Bileşik 4'ün Çözücü Etkisi .....	75
5.5.2. 4 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları.....	76
5.5.3. 4 Nolu Hedef Bileşiğin Katyon Duyarlılığı.....	81
5.5.4. 4 Nolu Hedef Bileşiğin sulu ortamda anyon etkileşimi.....	85
5.5.5. 4 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlar ve Katyonlar ile Kağıt Test Şerit Uygulaması .....	86
5.6. (E)-7-(dietilamino)-N'-(2-hidroksi-5-nitrobenziliden)-2-oxo-2H-kromen-3- karbohidrazid (5) Nolu probun Spektroskopik Sonuçları.....	87
5.6.1. Sentezlenen Bileşik 5'in Çözücü Etkisi .....	87
5.6.2. 5 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları.....	89
5.6.3. 5 Nolu Hedef Bileşiğin Katyon Duyarlılığı.....	96
5.6.4. 5 Nolu Hedef Bileşiğin sulu ortamda anyonlar ve katyonlar etkileşimi.....	101
5.6.5. 5 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlar ve Katyonlar ile Kağıt Test Şerit Uygulaması .....	105
5.7. Sentezlenen bileşiklerin TGA analiz sonuçları .....	106
6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	108
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	110

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kumarin genel yapısı ve izomerleri.....	4
2.2. Basit Kumarinler .....	5
2.3. Furanokumarinler .....	5
2.4. Hidroksi Kumarinler.....	6
2.5. Alkil ve Aril Kumarinler .....	6
2.6. Benzokumarinler .....	6
2.7. Piranokumarinler .....	7
2.8. Dimerkumarinlerden Demetildafnoretin ve Dikumarol .....	7
2.9. Su kirliliğini izlemek için kullanılabilir sentezlenen kumarin.....	8
2.10. GSH'yi saptamak için kullanılabilceğini sentezlenen kumarin .....	8
2.11. Bir sistein sülfhidril grubu taşıyan biyoaktif küçük bir peptidi etiketlemek için sentezlenen kumarin.....	9
2.12. Aminokumarin iki geometrisi için uyarılmış durumda rezonans formları .....	10
2.13. Perkin kondenzasyonu ile kumarin sentez mekanizması .....	11
2.14. Pechmann kondenzasyonu ile Kumarinin sentez mekanizması .....	12
2.15. Knoevenagel kondenzasyonu ile Kumarinin sentez mekanizması.....	12
2.16. Reformatsky kondenzasyonu ile Kumarinin sentez mekanizması .....	13
2.17. Wittig kondenzasyonu ile Kumarinin sentez mekanizması.....	13
2.18. Zn <sup>2+</sup> için algılama prensibinin şematik diyagramı .....	15
2.19. Sentezlenen proton transfer sinyalleme moduna dayalı olarak florür iyonu tespiti için yeni bir kolorimetrik ve floresan kumarin probu. ....	15
2.20. Sentezlenen KCN'nin tespiti için bir kolorimetrik ve floresan indol konjuge kumarin probu. ....	16
2.21. Sentezlenen Michael alıcı tipi kolorimetrik olarak kumarinil aldehit ve sudaki siyanür için floresan prob.....	16
2.22. Sentezlenen floresan probunun Pb <sup>2+</sup> ile önerilen etkileşim mekanizması.....	17
2.23. Biyotiyol tespiti için yeni bir floresan açma kumarin-pirazolon bazlı monometin probu .....	17
2.24. Yeni kumarin ikameli hidrazid hidrazon türevlerinin antikanser aktivitesi .....	19
2.25. Antikanser aktivite gösteren pirol schiff bazlarına dayalı yeni Paladyum(II) ve Platin(II) kompleksleri (C1-C5).....	20
2.26. Co <sup>2+</sup> iyon algılama için kolorimetrik probun şematik gösterimi .....	21
2.27. Floresan topluluk L- Cu <sup>2+</sup> tarafından Cys algılama için önerilen mekanizması .....	21
2.28. Bileşiklerin Cu <sup>2+</sup> ve CN <sup>-</sup> 'ya önerilen reaksiyon mekanizması.....	22
2.29. Bileşik ile Al <sup>3+</sup> tespiti için önerilen mekanizma ve DMSO-d <sub>6</sub> içinde Al <sup>3+</sup> ile bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumları .....	23
2.30. Anyon koordinasyonunun ilk örnekleri: Park ve Simmons'ın makrosiklik amonyum kafesi .....	24
2.31. NH protonunun uzaklaştırılması ve kumarinin anyonik formunun oluşumu .....	25
2.32. Florür floresan probu .....	26
2.33. DMSO-d <sub>6</sub> içindeki probun (altta) üzerine TBAF eklenerek (üstte) alınan <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	26
2.34. CN <sup>-</sup> 'ün önerilen Michael katılması,sözde konjuge moleküler probu parçaladı ve hibridizasyon değişikliği nedeniyle delokalizasyonu bozması .....	27

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.35. Sensörün $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ve $\text{Cd}^{2+}$ 'ya olası bağlanma modları ve metal iyonlarının varlığında gözlenen renk değişiklikleri.....	29
2.36. Sentezlenen $\text{Cu}^{2+}$ sensörleri olarak ve canlı hücrelerde biyo-görüntüleme için hizmet veren Trifenilamin ve kumarin bileşiklerdir. ....	30
2.37. Proben $\text{Cu}^{2+}$ katyonu ile etkileştirilmesiyle önerilen mekanizması. ....	31
2.38. Kumarin-pürin bileşiğine $\text{Co}^{2+}$ eklenmesiyle çözeltilerdeki floresans sönümlenmesi..	31
2.39. Kumarin bileşiğine $\text{Al}^{3+}$ ile etkileşimi ile oluşan mekanizması, $^1\text{H}$ NMR spektrumu ve floresan aydınlatması. ....	32
2.40. DMSO/sulu çözelti içinde $\text{CN}^-$ iyonunun tespiti için floresan probu.....	33
2.41. Gerçek su örneğinde $\text{Hg}^{2+}$ 'yı tespit etmek için uygulanan, saf sulu çözeltide $\text{Hg}^{2+}$ ya karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet gösteren probu.....	34
2.42. Suda $\text{Cu}^{2+}$ için son derece hassas ve seçici floresan probu .....	34
3.1. Tez kapsamında sentezlenen bileşikler ve sentez yöntemi.....	36
4.1. Başlangıç bileşiği olan etil 7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromen-3-karboksilat ( <b>A</b> ).....	38
4.2. Başlangıç bileşiği olan 7-(dietilamino)-okso-2H-kromen-3-karbohidrazid ( <b>B</b> ).....	39
4.3. (E)-N'-4-siyanobenzilidene-7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromen-3-karbohidrazid ( <b>1</b> ) bileşiğinin sentez şeması. ....	39
4.4. (E)-7-(dietilamino)-N'-4-dimetilaminobenzilidene-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid ( <b>2</b> ) bileşiğinin sentez şeması. ....	40
4.5. (E)-7-(dietilamino)-N'-(2,5-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid ( <b>3</b> ) bileşiğinin sentez şeması. ....	41
4.6. (E)-7-(dietilamino)-N'-(2,4-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid ( <b>4</b> ) bileşiğinin sentez şeması. ....	42
4.7. (E)-7-(dietilamino)-N'-(2-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid ( <b>5</b> ) bileşiğinin sentez şeması.....	43
5.1. Bileşik <b>1</b> 'in farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon (a) (10 $\mu\text{M}$ ) ve emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları.....	46
5.2. <b>1</b> bileşiğine DMSO çözücüsü içinde TBAX tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları.....	48
5.3. <b>1</b> bileşiğine DMSO çözücüsü içinde $\text{CN}^-$ anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları.....	48
5.4. <b>1</b> bileşiğine DMSO çözücüsü içinde KCN eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları.....	49
5.5. DMSO- $\text{d}_6$ içindeki (c=0.01 M) <b>1</b> floresan probu üzerine 0.5 eşdeğer mol ve 1 eşdeğer mol $\text{CN}^-$ eklenerek alınan $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	50
5.6. <b>1</b> bileşiğin olası rezonans formları ve siyanürün katılma mekanizması.....	50
5.7. <b>1</b> bileşiğine DMSO çözücüsü içinde $\text{CN}^-$ anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları.....	51
5.8. <b>1</b> 'in $\text{CN}^-$ anyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği.....	51
5.9. <b>1</b> bileşiğine DMSO çözücüsü içinde katyon klorür tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları.....	52
5.10. <b>1</b> bileşiğine farklı DMSO/Su oranlarında absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları.....	53

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.11. Bileşik 1'in farklı anyonlarla kağıt test şeritlerdeki uygulaması.....	54
5.12. Bileşik 2'in farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon (a) (10 µM) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	55
5.13. 2 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde TBAX tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	57
5.14. 2 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde CN <sup>-</sup> anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	57
5.15. 2 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde KCN anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	58
5.16. Bileşik 2'in olası rezonans formları ve siyanürün katılma mekanizması.....	59
5.17. 2 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde CN anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları .....	59
5.18. 2'in CN <sup>-</sup> anyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği.....	60
5.19. 2 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde katyon klorür tuzlarının eklenmesi ile (absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	60
5.20. 2 bileşiğine farklı DMSO/Su oranlarında absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	61
5.21. Bileşik 3'in farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon (a) (10 µM) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumlar.....	63
5.22. 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde TBAX tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	64
5.23. 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde CN <sup>-</sup> anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları .....	64
5.24. 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde CN <sup>-</sup> anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları .....	65
5.25. 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde KCN anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	66
5.26. Bileşik 3'ün DMSO-d <sub>6</sub> içindeki (c=10 mM) üzerine 0,5 eşdeğer mol ve 1 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> eklenerek alınan <sup>1</sup> H NMR spektrumu. ....	67
5.27. Bileşik 3'ün olası deprotonasyon ve siyanürün katılma mekanizması.....	67
5.28. 3'ün CN <sup>-</sup> anyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği.....	68
5.29. 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde katyon klorür tuzlarının eklenmesi ile (absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	69
5.30. 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde Co <sup>2+</sup> katyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	70
5.31. 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde Cu <sup>2+</sup> katyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	70
5.32. 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde Ni <sup>2+</sup> katyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	70
5.33. 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde Zn <sup>2+</sup> katyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	71
5.34. 3 bileşiğin ile Cu <sup>+2</sup> olası etkileşim mekanizması .....	71
5.35. 3'ün Cu <sup>2+</sup> katyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği.....	72

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.36. 3 bileşiğine farklı DMSO/Su oranlarında absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları .....	73
5.37. Bileşik 3'ün farklı anyonlarla kağıt test şeritlerdeki uygulaması .....	75
5.38. Bileşik 3'ün farklı katyonlarla kağıt test şeritlerdeki uygulaması .....	75
5.39. Bileşik 4'ün farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon (a) (10 $\mu$ M) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	76
5.40. 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde TBAX tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	77
5.41. 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde CN <sup>-</sup> anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	77
5.42. 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde CN <sup>-</sup> anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları .....	78
5.43. 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde KCN anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	79
5.44. Bileşik 4'ün DMSO-d <sub>6</sub> içindeki (c=10 mM) üzerine 0,5 eşdeğer mol ve 1 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> eklenerek alınan <sup>1</sup> H NMR spektrumu. ....	80
5.45. Bileşik 4'ün olası deprotonasyon ve siyanürün katılma mekanizması.....	80
5.46. 4'ün CN <sup>-</sup> anyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği.....	81
5.47. 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde katyon klorür tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları .....	82
5.48. 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde Co <sup>2+</sup> katyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	83
5.49. 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde Cu <sup>2+</sup> katyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	83
5.50. 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde Ni <sup>2+</sup> katyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	83
5.51. 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde Zn <sup>2+</sup> katyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	84
5.52. 4 nolu bileşiğin Cu <sup>+2</sup> ile olası etkileşim mekanizması .....	84
5.53. 4'ün Cu <sup>2+</sup> katyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği.....	85
5.54. 4 bileşiğine farklı DMSO/Su oranlarında absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	85
5.55. Bileşik 4'ün farklı anyonlarla kağıt test şeritlerdeki uygulaması .....	87
5.56. Bileşik 4'ün farklı katyonlarla kağıt test şeritlerdeki uygulaması .....	87
5.57. Bileşik 5'in farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon (a) (10 $\mu$ M) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	89
5.58. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde TBAX tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	90
5.59. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde AcO <sup>-</sup> anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	91
5.60. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde CN <sup>-</sup> anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 $\mu$ M) (a) ve emisyon (1 $\mu$ M, $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları.....	91

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.61. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde F <sup>-</sup> anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	91
5.62. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	92
5.63. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde AcO <sup>-</sup> anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları .....	92
5.64. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde CN <sup>-</sup> anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları .....	93
5.65. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde F <sup>-</sup> anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları .....	93
5.66. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları .....	93
5.67. 1 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde KCN anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	94
5.68. Bileşik 5'in DMSO-d <sub>6</sub> içindeki (c=10 mM) üzerine 0,5 eşdeğer mol ve 1 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> eklenerek alınan <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	95
5.69. 5 Bileşik 5'in olası deprotonasyon ve siyanürün katılma mekanizması.....	95
5.70. 5'in CN <sup>-</sup> anyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği.....	96
5.71. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde kation klorür tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları .....	97
5.72. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü Ag <sup>+</sup> kationun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	97
5.73. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü Cd <sup>2+</sup> kationun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	98
5.74. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü Co <sup>2+</sup> kationun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	98
5.75. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü Cu <sup>2+</sup> kationun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	98
5.76. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü Mg <sup>2+</sup> kationun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	99
5.77. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü Ni <sup>2+</sup> kationun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	99
5.78. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü Zn <sup>2+</sup> kationun eklenmesi ile absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	99
5.79. 5 nolu bileşiğin Cu <sup>+2</sup> ile olası etkileşim mekanizması .....	100
5.80. 5'in Cu <sup>2+</sup> kationuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği .....	101
5.81. 5 bileşiğine farklı DMSO/Su oranlarında absorpsiyon (10 µM) (a) ve emisyon (1 µM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları.....	102
5.82. Bileşik 5'in farklı anyonlarla kağıt test şeritlerdeki uygulaması .....	105
5.83. Bileşik 5'in farklı kationlarla kağıt test şeritlerdeki uygulaması.....	106
5.84. 1, 2, 3, 4 ve 5 Nolu Bileşiklerin Termogravimetrik Bozunma Grafiği.....	106

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Cizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
5.1. Bileşik 1'in fotofiziksel sonuçları .....	47
5.2. Bileşik 1'in anyonlara karşı duyarlık sonuçları.....	49
5.3. Bileşik 1'in katyonlara karşı duyarlık sonuçları.....	52
5.4. Bileşik 1'in sulu ortamda anyonlara karşı duyarlık sonuçları .....	54
5.5. Bileşik 2'in fotofiziksel sonuçları .....	56
5.6. Bileşik 2'in anyonlara karşı duyarlık sonuçları.....	58
5.7. Bileşik 2'in anyonlara karşı duyarlık sonuçları.....	61
5.8. Bileşik 2'in sulu ortamda anyonlara karşı duyarlık sonuçları .....	62
5.9. Bileşik 3'ün fotofiziksel sonuçları .....	62
5.10. Bileşik 3'ün anyonlara karşı duyarlık sonuçları .....	65
5.11. Bileşik 3'ün anyonlara karşı duyarlık sonuçları .....	68
5.12. Sentezlenen bileşik 3'ün sulu ortamda anyonlar ve katyonlara karşı duyarlık sonuçları .....	73
5.13. Bileşik 4'ün fotofiziksel sonuçları.....	76
5.14. Bileşik 4'ün anyonlara karşı duyarlık sonuçları .....	78
5.15. Bileşik 4'ün katyonlara karşı duyarlık sonuçları.....	82
5.16. Bileşik 4'ün sulu ortamda anyonlara karşı duyarlık sonuçları .....	86
5.17. Bileşik 5'in fotofiziksel sonuçları .....	88
5.18. Bileşik 5'in anyonlara karşı duyarlık sonuçları.....	90
5.19. Bileşik 5'in katyonlara karşı duyarlık sonuçları.....	100
5.20. Bileşik 5'in sulu ortamda anyonlara karşı duyarlık sonuçları .....	103
5.21. Bileşik 5'in sulu ortamda kanyonlara karşı duyarlık sonuçları .....	104

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

Hz

*J***Açıklama**

Hertz

Eşleşme sabiti

**Kısaltmalar**

DMSO

DMF

E.N.

FT-IR

HR-MS

LC-MS

NMR

TBA

TGA

THF

UV-GB

**Açıklama**

Dimetilsülfoksit

Dimetilformamit

Erime Noktası

Fourier Dönüşümlü-Kızılötesi Spektroskopisi

Yüksek Çözünürlüklü-Kütle Spektroskopisi

Sıvı Kromatografi -Kütle Spektrometresi

Nükleer Manyetik Rezonans

Tetrabütülamonyum

Termogravimetrik Analiz

Tetrahidrofur

Ultraviyole-Görünür Bölge



## 1. GİRİŞ

Son zamanlarda, floresan problemleri ile analitlerin algılanması, tanınması ve saptanması, konakçı/konuk ve supramoleküler kimyada sıcak bir ilgi konusu haline gelmiştir. Anyon algılama, son yıllarda özellikle önemli bir araştırma alanı haline geldi. Bu nedenle, anyonlar/katyonların seçici tespiti için yeni kromojenik boya sensörlerinin veya reseptörlerin geliştirilmesi, çevresel, biyolojik ve kimyasal süreçlerde oldukça çekici hale gelmiştir. Florür, asetat, siyanür, klorür, iyodür ve fosfat anyonları gibi anyonların insan sağlığı açısından önemli olduğu bilinmektedir (Cao, Liu vd. 2019). Bu anyonların yanı sıra siyanür, yüksek toksisitesinden dolayı çevre ve insan yaşamı için en önemli olanıdır. Bunu yanında siyanür iyonu elektro kaplama, plastik üretimi, altın ve gümüş çıkarma, tabaklama ve metalürji gibi endüstriyel işlemlerde hammadde olarak hayati önem taşımaktadır (Yanar, Babür vd. 2016). Siyanürün toksisite seviyesini bir kirletici olarak doğru bir şekilde belirlemek için hassas sensörlerin geliştirilmesini gerekmektedir (Cao, Liu vd. 2019).

Aslında, floresan problemler, anyonların veya nötr türlerin tespitinden ziyade esas olarak kationların tespitinde araştırmacıların dikkati çekmiştir. Bunun nedeni, kationların sudaki seçici bağlanmasının, anyonlardan veya nötr türlerden önemli ölçüde daha kolay olmasıdır (Wu, Sedgwick vd. 2017). Geçiş kationları çok çeşitli alanlarda önemli bir rol oynar. Ayrıca, yüksek düzeyde geçiş kationları biyolojik sistemler için toksik olabilir (Lin, Yuan vd. 2008).

Bakır hemopoez, metabolizma, büyüme ve bağışıklık sistemi için çok önemli bir geçiş elementtir (Yang, Zhao vd. 2013). Bakır miktarının fazla olması toksik olabilir ve oksidatif strese ve Alzheimer, Parkinson, Menke, Wilson ve prion hastalıkları dahil nörodejeneratif hastalıklarla ilişkili bozukluklara neden olabilir (Gaggelli, Kozlowski vd. 2006).

Anyonların ve kationların belirlenmesi, spektroskopik, kromatografik, elektrokimyasal ve analitik teknikler dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, anyonların ve kationların basit hazırlama teknikleri ile tespiti, pratik uygulamalar için uygundur. Kolorimetrik ve florimetrik sensörler, anyon ve

katyonların belirlenmesi için geleneksel yöntemlere göre önemli alternatiflerdir. Bu nedenle, yeni ek floresan problemlerin sentezi hala gereklidir (Yanar, Babür vd. 2016). Yüksek verimlilik, hızlı tepki süresi, yüksek hassasiyet, yüksek seçicilik ve kolay hazırlanmasının avantajları ile anyonlar ve katyonlarının tespiti için floresan problemler yaygın olarak kullanılmaktadır (Xiang, Zhang vd. 2020).

Kumarinler, IUPAC terminolojisine göre bilindiği üzere benzersiz 2*H*-kromen-2-on yapısını içeren çok geniş bir bileşik ailesindedir. Kumarin türevleri doğada, özellikle bitkilerde yaygın olarak bulunur ve çeşitli uçucu yağların bileşenleridir. Şimdiye kadar, kimyagerler tarafından binlerce kumarin türevi doğadan izole edilmiş veya sentezlenmiştir (Cao, Liu vd. 2019). Kumarin türevleri, yüksek verimlilik, hızlı tepki süresi, yüksek hassasiyet, yüksek seçicilik ve kolay hazırlanması (Xiang, Zhang vd. 2020), mükemmel foto kararlılıkları, düşük sitotoksiteleri, büyük Stokes kayması ve yüksek floresan kuantum verimleri nedeniyle floresan problemlerde, lazer boyalarda, optik materyallerde ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Puthiyedath and Bahulayan 2018) (Zhu, Huang vd. 2019) (Li, Li vd. 2017)

Kumarin türevleri, yüksek floresan kuantum verimi, mükemmel ışık kararlılığı ve daha az toksisite gibi olağanüstü fotofiziksel özellikleri nedeniyle ideal bir florofor özelliği göstermektedir. Özellikle, kumarinin modifikasyonu ile 7. konumunda elektron veren grup ve 3. konumunda elektron çekme grubunun modifikasyonu, ICT etkisini yaratmak için etkili bir elektronik itme-çekme sistemi oluşturabilir. Bu, hidrozon içeren kumarin türevlerinin, uygun bir floresan probu tasarlamak için kullanılabileceğini belirtir (Long, Zhou vd. 2013).

Schiff bazları, kolay sentetik yöntemleri, iyi verimleri, yüksek saflıkları veya kolayca saflaştırılmaları ve olabilen elektrofilik bir imin karbonu taşımaları nedeniyle sulu ve yarı sulu ortamlarda anyon seçici tespiti için aday olabilirler. Ek olarak, imin'deki nitrojen atomu, metal iyonları ile iyi koordine edilmiştir. O nedenle Schiff bazlarının metal iyonları için iyi bir floresan prob olarak kabul edilmektedir. (Şahin, Özdemir vd. 2016).

Bu tez kapsamında, bazı anyon/katyonların hızlı tespiti için hidrazid grubu içeren kumarin temelinde çeşitli floresan problemleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin

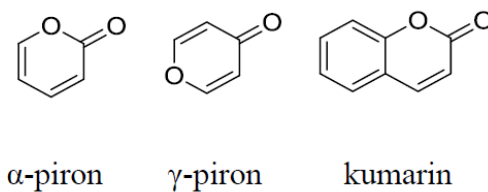
kristallendirme yöntemleri kullanılarak saflaştırılmış ve bunların yapıları spektroskopik teknikleri ile (FT-IR (ATR),  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve HR-MS) aydınlatılmıştır. Bileşiklerin anyon duyarlılıkları spektrofotometrik ve florimetrik titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Anyon/katyonlarla etkileşimleri sırasında renk ve floresan değişimlerini izleyebilmek amacıyla gün ışığındaki ve UV lambası (365 nm) altında fotoğrafları çekilmiştir. Sentezlenen tüm türevlerin çalışılan farklı çözücü ortamlarında ve DMSO/Su içerisinde maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyu değerleri ve tüm spektral özellikleri belirlenmiştir. Kuantum verimleri, molar absorptivite, Stokes kaymaları ve LOD değerleri da hesaplandı. Ayrıca, sentezlenen bileşiklerin ısıl kararlılıkları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemiyle belirlendi.

Tez kapsamında, sentezlenen floresan problarda, DMSO ve DMSO/Su çözeltilerinde  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{CN}^-$  'ye karşı oldukça hassas, seçici ve hızlı bir yanıt gösterdi. Floresan probun  $\text{CN}^-$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarıyla olan etkileşiminde çözücü içerisinde çıplak gözle ve UV ışığı altında renklerinde değişikliklerin meydana geldiği gözlemlendi. Dahası, bu problemlerin anyon ve katyon belirlenebilme sınırı değerleri (LOD) hesaplandı. Burada,  $\text{CN}^-$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  'nın hızlı ve çıplak gözle tanınması değerli araştırma aracı olarak kullanılan bu yeni floresan problemlerin sonuçları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Kumarin Bileşikleri

Tarihsel olarak kumarin adı, Amazon dilindeki adı olan "cumaru" dan gelmektedir. Kumarin ilk kez 1820 yılında izole edilmiştir (Kai, Shimizu vd. 2006). Kumarin doğada çok çeşitli bitkilerde, özellikle tonka fasulyesinde (*Dipteryx odorata*) yüksek konsantrasyonda bulunur. Diğerlerinin yanı sıra, tatlı odun kepeği (*Galium odoratum*), vanilya otu (*Anthoxanthum odoratum*) ve tatlı otlarda (*Hierochloe odorata*) da bulunabilir ve bunların ekstraksiyon, karakterizasyon ve sentezi kumarine olan büyük ilgiyi açıklamaktadır (Carneiro, Matos vd. 2021). Uluslararası isimlendirmede 1-benzopiran-2-on veya 1,2-benzopiron ( $\alpha$ -benzopiron) olarak bilinen ham formül  $C_9H_6O_2$ 'ye sahip doğal bir organik bileşiktir. Kumarinler, bir benzopiron halkası ile oksijen beş adet  $sp^2$  hibridizasyonu yapmış karbon atomları içeren bir doğal heterohalkalı sınıfındadır.  $\alpha$ - ve  $\gamma$ - pironlar olmak üzere iki çeşit olmakla birlikte kumarin olarak bilinen bileşikler  $\alpha$  izomerleridir (Şekil 2.1). Konjuge çift halka sistemleri, onları farklı araştırma alanları için ilginç moleküller haline getirir. Kumarinler endüstride kozmetik ve parfüm bileşenleri olarak, gıda katkı maddeleri olarak ve özellikle ilaç endüstrisinde çok sayıda sentetik farmasötik ürünün sentezinde bulunabilirler (Yang, Shi vd. 2021).



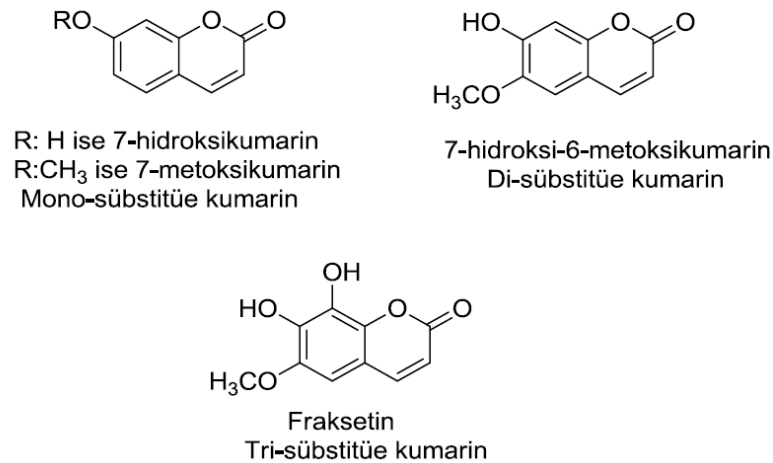
**Şekil 2.1.** Kumarin genel yapısı ve izomerleri

#### 2.1.1. Kimyasal yapı ve sınıflandırma

Kumarinler, C-6 ya da C-7'de bir veya daha fazla hidroksil ile substitüe edilir. Kumarinler substitüenlerin doğasına ve yapılarına göre başlıca, basit kumarinler,

furanokumarinler, piron halkasında sübstitüent taşıyan kumarinler, piranokumarinler ve dimerkumarinler olmak üzere sınıflandırılırlar.

1. Basit kumarinler, benzen halkasının farklı konumlar üzerinde değişik sübstitüentler (hidroksi, alkoksi ve alkil grupları gibi) taşıyan kumarinler, sübstitüentlere göre monosubstitue, di-substitue ve tri-substitue olarak üç gruba ayrılmaktadırlar (Şekil 2.2) (Çamur 2005).



**Şekil 2.2.** Basit Kumarinler

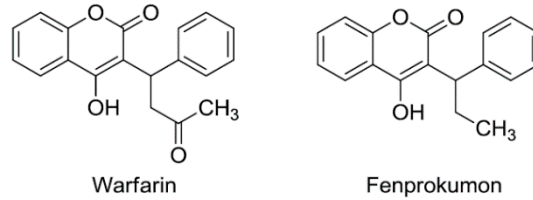
2. Furanokumarinler ana yapısına beş üyeli furan halkasının kondenzasyonu sonucunda furanokumarinler meydana gelmektedir. Furan halkasının bağlanma şekline göre lineer (psoralen) ve açısıl tip olarak iki gruba ayrılmaktadırlar (Şekil 2.3).



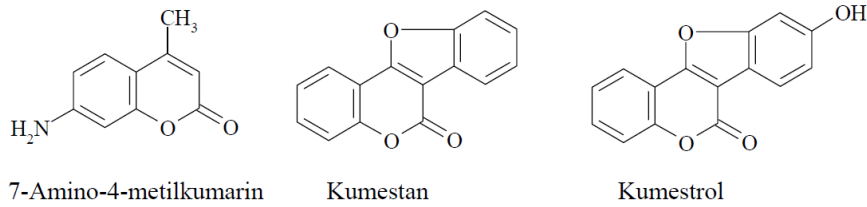
**Şekil 2.3.** Furanokumarinler

Analjezik, antibakteriyel, antiviral ve antikoagulan gibi çeşitli biyolojik etkinliğe sahip olan furanokumarinlerin fotosensitizing etkisi da söz konusudur (Çamur 2005).

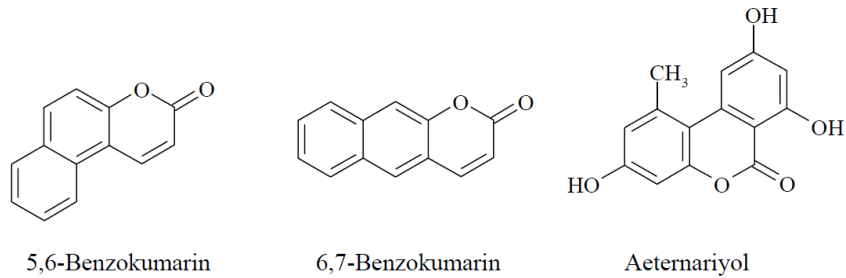
3. Kumarin halkasının 3. ve 4. pozisyonunda sübstitüentlere göre hidroksi, alkil ve aril ve benzokumarinler kumarinler olarak üç gruba ayrılmaktadırlar (Şekil 2.4-2.6). 4-hidroksi grubu içeren warfarin ve fenprokumon örnekler olarak verilebilir. Bunlardan warfarin, insanlarda az miktarda kan sulandırıcı özelliğiyle kullanılmaktadır. Fenprokumon'un ise HIV-1 proteaza engel olduğu bilinmektedir (Şekil 2.4) (Çamur 2005).



**Şekil 2.4.** Hidroksi Kumarinler

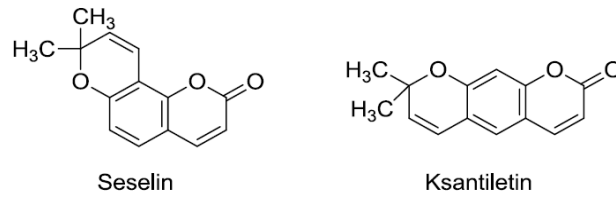


**Şekil 2.5.** Alkil ve Aril Kumarinler



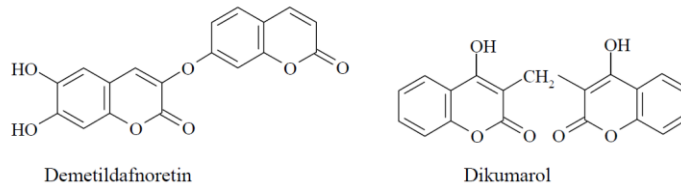
**Şekil 2.6.** Benzokumarinler

4. Piron halkasının kumarindeki benzen halkasıyla kondenzasyonu sonucu pironokumarinler oluşmaktadır. Bu türevlerin furanokumarinler gibi lineer ve açılal tip olarak iki gruba ayrılmaktadırlar. Lineer yapıyı ksantiletin açılal yapıyı ise seselin temsil eder (Şekil 2.7) (Çamur 2005).



**Şekil 2.7.** Piranokumarinler

5. Dimerkumarinler, iki kumarinin Demetildafnoretin ve dikumarol gibi biskumarinler birbirlerine bağlanmasıyla oluşmaktadır. Dafnoretin ve kumarol bu sınıfın dikkat çeken türevlerindedir (Şekil 2.8) (Çamur 2005).

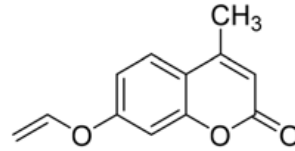


**Şekil 2.8.** Dimerkumarinlerden Demetildafnoretin ve Dikumarol

### 2.1.2. Kumarinlerin farklı alanlarda yararı

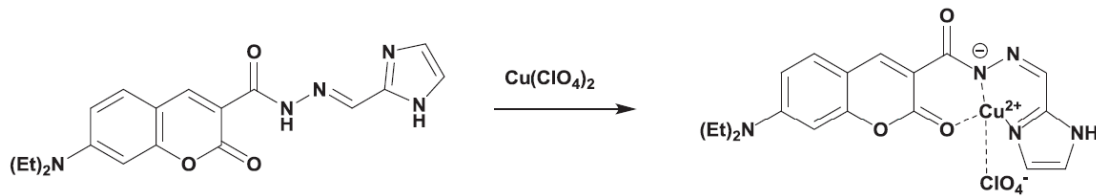
Kumarinler organik, fiziksel ve tıbbi kimyada oldukça fazla çalışılmış heterosiklik bileşiklerin kapsamlı bir grubunu oluştururlar. (Dubonosov and Bren 2020). Kumarinlerin yapısal ve fizikokimyasal özellikleri ve çok çeşitli türevlerini elde etmek için sentetik yöntemleri geliştirilmiştir (Carneiro, Matos vd. 2021). Bu bileşikler antikoagülan, antikanser, antifungal, anti-HIV, antimikrobiyal, anti-osteoporoz, antioksidan ve anti-inflamatuar aktiviteler gibi çok sayıda biyolojik aktiviteleri nedeniyle büyük ilgi görmüşlerdir. (Duangdee, Mahavorasirikul vd. 2020). Benzopiran halkasının yapısı değiştirilerek sentezlenen çeşitli kumarin türevleri, farklı farmakolojik aktiviteler göstermekte ve tıp alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kumarin türevleri, oldukça değişken boyutları, hidrofobiklikleri ve şelasyonlarından dolayı metal iyonları için floresan problemler olarak kullanılabilir. Kumarin floresan problemleri çevre koruma ve tıp gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, Jun-Wu Chen vd. bir florofor olarak kumarin oluşturan sentezlenmiş, floresan prob (Şekil 2.9) ve sudaki  $Hg^{2+}$  konsantrasyonunu saptamak için tanıma birimi olarak bir vinil eter grubu. Bu prob,  $Hg^{2+}$  konsantrasyonu 2

ppm'den (ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından belirlenen içme suyu için  $Hg^{2+}$  konsantrasyon limitleri) (Oh, Jeong vd. 2012) düşük olsa bile güçlü bir floresan oluşturmak için  $Hg^{2+}$  ile reaksiyona girer. Böylece su kirliliğini izlemek için kullanılabilir (Wu, Wang vd. 2017).



**Şekil 2.9.** Su kirliliğini izlemek için kullanılabilir sentezlenen kumarin

Guangjie He vd. 2019 yılında yaptıkları çalışmada, yeni bir floresan bileşik, kumarin hidrazin ve imidazol-2-formaldehit ile tasarlanmış ve sentezlenmiştir.  $Cu^{2+}$  kasyonları ile 1:1 oranında seçici olarak koordine edilmiş ve yeni bir floresans prob  $Cu^{2+}$  kompleksi oluşturmuştur. Probu farklı amino asitler ile floresan deneyleri, glutatyon (GSH)'ye karşı iyi bir seçiciliğe ve duyarlılığa sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 2.10). Parietinin (HepG2) hücreleri floresans görüntü testleri, fizyolojik koşullar altında endojen GSH'yi saptamak için kullanılabileceğini de göstermiştir. Bu prob, GSH biyolojik moleküler tespiti için bir alternatif sağlamıştır (He, Hua vd. 2019).

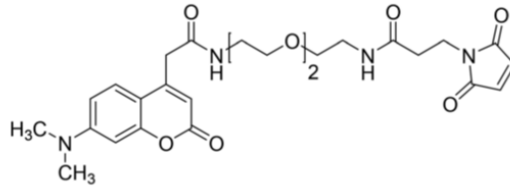


**Şekil 2.10.** GSH'yi saptamak için kullanılabileceğini sentzlenen kumarin

Tıpta ise, kumarin floresan problemleri hücre içi biyolojik görüntüleme için kullanılabilir ve bunlar daha sonra bazı kanserleri tespit etmek için de kullanılabilir. Bugüne kadar, tıbbi görüntüleme tümör lezyonlarının yerini belirlemede ve ayırt etmede büyük ilerlemeler kaydetmiştir. Hong Y. Song, bir sistein sülfhidril grubu taşıyan biyoaktif küçük bir peptidi etiketlemek için kumarin floresan probu sentezlediler (Şekil 2.11). Arginin-glisin-aspartik asit (Arg-Gly-Asp; RGD) ligandı, bazı tümör hücre zarlarında yukarı regüle



edilen integrin avb3 reseptörü ile yüksek bir afiniteye sahiptir ve metastazda önemli bir rol oynar.



**Şekil 2.11.** Bir sistein sülfhidril grubu taşıyan biyoaktif küçük bir peptidi etiketlemek için sentezlenen kumarin

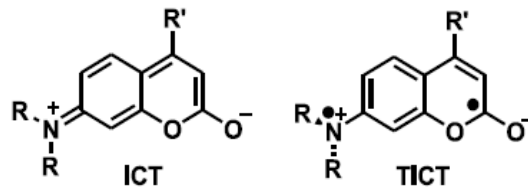
Ek olarak, kumarin türevleri pestisitlerin (Crombie 1971), alelopatik ajanların (Razavi 2011), gıda katkı maddelerinin (Wang, Avula vd. 2013), kozmetiklerin (Stiefel, Schubert vd. 2017), parfüm sabitleyicilerinin (Floc'h, MAUGER vd. 2002) ve uçucu yağların arttırıcılarının (Salleh and Ahmad 2017), tütünde koku stabilizatörlerinin ve boya ve kauçuklarda koku maskeleyicilerinin aktif bileşenleri olarak kullanılmıştır (Decottignies, Filippi vd. 2007).

### 2.1.3. Kumarinlerin fizikokimyasal özellikleri

Kumarinler tipik olarak mükemmel spektroskopik özellikler, yüksek kararlılıkları ve düşük toksisite (Sarih, Ciupa vd. 2020) iyi suda çözünürlükleri, yüksek kuantum verimleri ve mükemmel işlevsellikleri nedeniyle floresan kemosensörlerin tasarımında ideal alıcılar olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Zhu, Huang vd. 2019). 7-pozisyonunda bir elektron veren grup ve 3-pozisyonunda bir elektron çeken grubun dahil edilmesiyle ortaya çıkan kumarin türevlerinin, etkili intramoleküler yük transferinin (ICT) elektron itme-çekme sistemi tarafından indüklenir (Gocmen, Bulut vd. 1993). Kumarin bazlı benzen veya  $\alpha$ -piron halka yapısı, mükemmel floresan özelliklerine sahiptir ve türevler, boyalar, lazerler ve doğrusal olmayan optik kromoforlar için renklendiriciler olarak kullanım için uygundur (Zhu, Yang vd. 2020).

Kumarin sıfır veya çok zayıf floresan sergilemesine rağmen, uygun şekilde konumda birçok kumarin türevi, görünür ışık aralığında yeterli floresan verir. 1980'lerden başlayarak, kumarin boyaları üzerine yapılan araştırmalar, elde edilen dalga boyunda yüksek bir lazer etkinliğini sürdürmek için oldukça ilgi görmüştür. Kumarin bazlı boyaların fotofiziksel

özelliklerini incelemek, anlamak ve optimize etmek için çok sayıda kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Yüzlerce kumarin boyası, optik parlaticılarda, dağılmış floresan boyalarda ve lazer boyalarda aktif bileşenler olarak geliştirilmiştir, çünkü birçok kumarin yüksek floresan kuantum verimleri, ayarlanabilir emisyon dalga boylarına sahiptir ve mikro ortamlarının polaritesine duyarlıdır. Floresan kumarinlerin fotofiziksel özellikleri üzerine yapılan geçmiş kapsamlı çalışmalar, floresan kemosensörlerin tasarımına rehberlik etmek için önemli olan önemli yapı-özellik ilişkilerini ortaya çıkarmıştır. Kumarine bağlı farklı gruplar, mavi veya kırmızıya kaymış floresan ile sonuçlandı. 6- veya 7-pozisyonundaki elektron verici grupların veya 3- veya 4-pozisyonundaki elektron çeken grupların tümü bir batokromik emisyonla sonuçlanır. 7-Aminokumarin bileşiklerinde, amino grubunun alkilasyon derecesinin artması ve alkil grubunun indüktif etkisi, molekül içi yük transferine katkı sağladığından absorpsiyon ve emisyon değerlerinde batokromik kayma gözlenmektedir. Bileşiğin Şekil de moment yüksek olduğundan geniş Stokes kayması göstermektedir.. Düzlemsel yapısı molekül içi yük aktarımının (ICT), floresan olmayan bükülmüş bir ICT durumu Şekil 2.12'deki gösterilen bükülmüş molekül içi yük aktarımı (TICT), uyarılmış durum iki rezonans formların geometrisi önerildi, bu nedenle bu bükülmenin önlenmesi floresan kuantum verimini önemli ölçüde artırır (Cao, Liu vd. 2019).



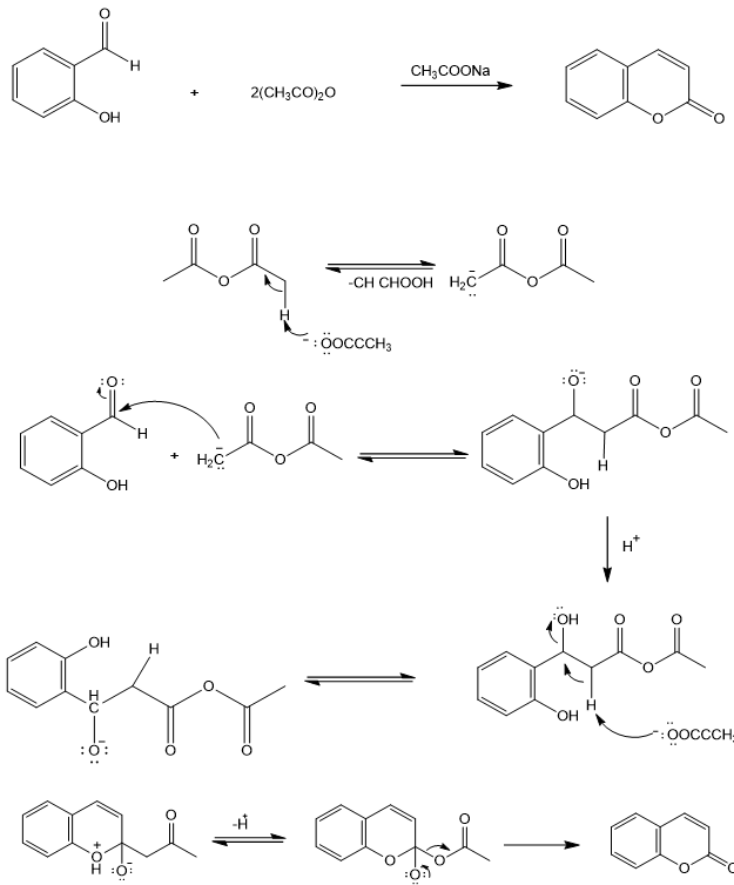
**Şekil 2.12.** Aminokumarin iki geometrisi için uyarılmış durumda rezonans formları

#### 2.1.4. Kumarin sentezinin genel yöntemleri

Kumarin türevlerinin biyolojik önemi ve güçlü kimyasal potansiyelleri göz önüne alındığında, literatürde Perkin, Pechmann, Knoevenage, Reformatsky ve Wittig reaksiyonu dahil olmak üzere çeşitli sentetik yollar açıklanmıştır. Bunların içinde en yaygın olarak kullanılanları, Perkin, Pechmann ve Knoevenagel reaksiyonudur (Giri 2004).

### Perkin Kondenzasyonu

William Perkin tarafından, Perkin tepkimesi ile kumarini(2H-1-benzo-piran-2-on) ilk kez sentezlemiştir. Perkin sentezinde salisil aldehyt ile iki eşdeğer asetik anhidritin aldol kondenzasyonu ile piron halkası oluşmaktadır (Gülşen 2018) (Şekil 2.13). Perkin tepkimesi veriminin düşük olmasına rağmen bu yöntem kumarinlerin sentezinde hala kullanılmaktadır.

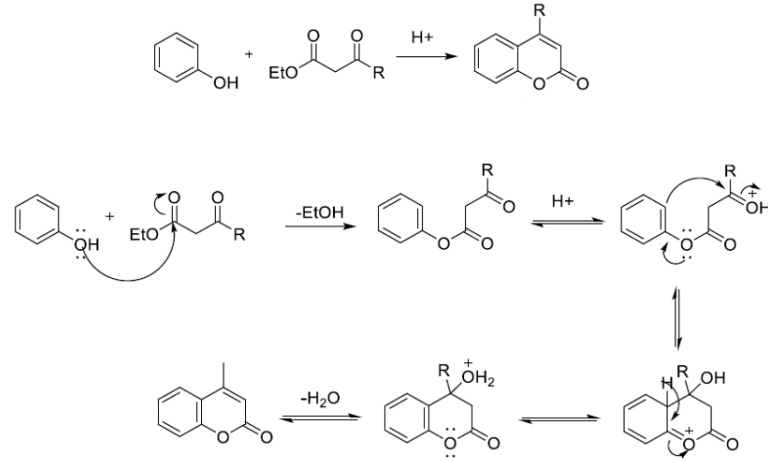


**Şekil 2.13.** Perkin kondenzasyonu ile kumarin sentez mekanizması

### Pechmann Kondenzasyonu

Pechmann reaksiyonu kumarinlerin sentezi için kullanılan en kolay metodlardan biridir. 4-konumunda kumarin sentezlemenin ana yöntemi, Von Pechmann tarafından 1883'te geliştirilen yöntemdir; fenolik türevlerin  $\beta$ -ketoesterler veya doymamış  $\alpha$ ,  $\beta$  karboksilik asitler üzerinde kondenzasyonu içerir. Bu reaksiyon hem aromatik halkada hem

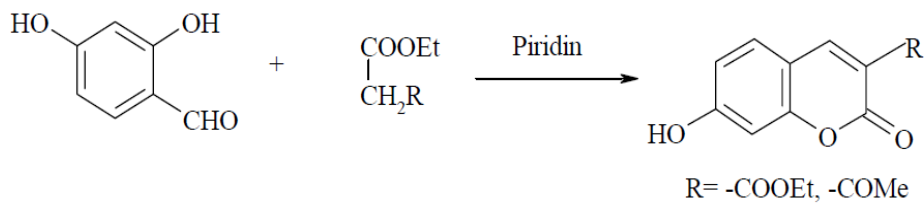
de piron halkasında sübstitüent bulunan kumarinlerin sentezinde kullanılmaktadır. Bu sentez sırasında birkaç asidik ajan kullanılabilir (Çamur 2005) (Gülşen 2018) (Şekil 2.14).



**Şekil 2.14.** Pechmann kondenzasyonu ile Kumarinin sentez mekanizması

#### *Knoevenagel Kondenzasyonu*

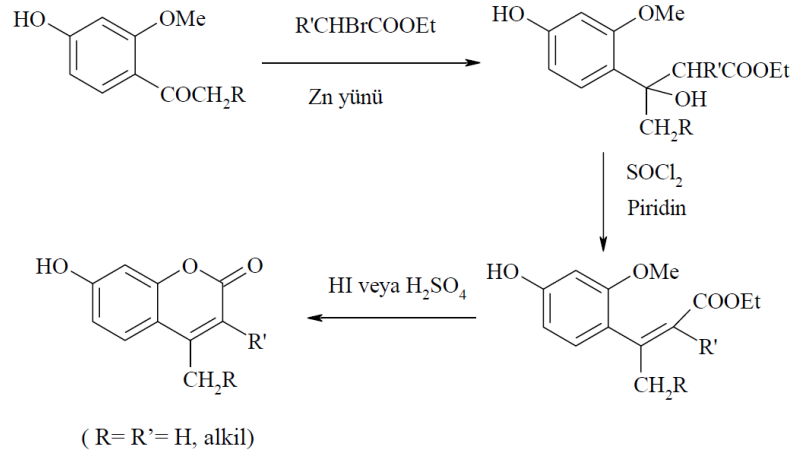
Orto hidroksibenzaldehit ve türevlerinden reaktif metilen grubu içeren etil malonat, etilasetoasetat ve etilsiyanoasetat gibi bileşiklerle piridin veya piperidin gibi organik bazların varlığında alkol çözeltilisinde ısıtılması ile birçok kumarin bileşikleri sentezlenmektedir (Çamur 2005) (Şekil 2.15). Bu tepkime iki basamaktan oluşmaktadır. Etil malonat ile salisilaldehitin kondenzasyonu sonucu suyun ayrılma işlemi ve molekül içinde oluşan ikinci bir kondenzasyon ile etanolün eliminasyonu kumarin halka oluşmaktadır (Gülşen 2018).



**Şekil 2.15.** Knoevenagel kondenzasyonu ile Kumarinin sentez mekanizması

### Reformatsky reaksiyonu

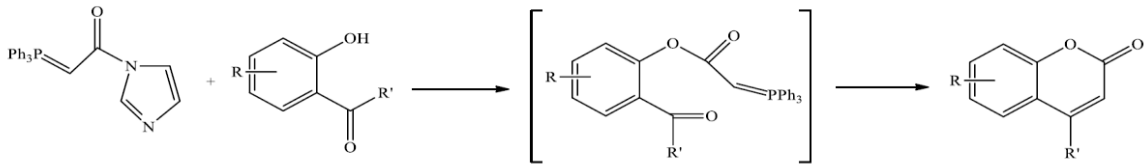
Reformatsky reaksiyonu 3,4-dialkil sübstitüentli kumarinlerin sentezi için kullanılan bir metottür. Reformatsky sentezinde o-hidroksiaril alkil ketonlardan kumarin türevi oluşmaktadır (Çamur 2005) (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Reformatsky kondenzasyonu ile Kumarinin sentez mekanizması

### Wittig reaksiyonu

Wittig reaksiyonu sentezinde, o-hidroksibenzaldehitler, *N,N*-diötilanilin içinde metoksikarbonilmetilentrifenilfosforandan uygun kumarin türevi yüksek verimle dönüştürülür (Çamur 2005) (Şekil 2.17).



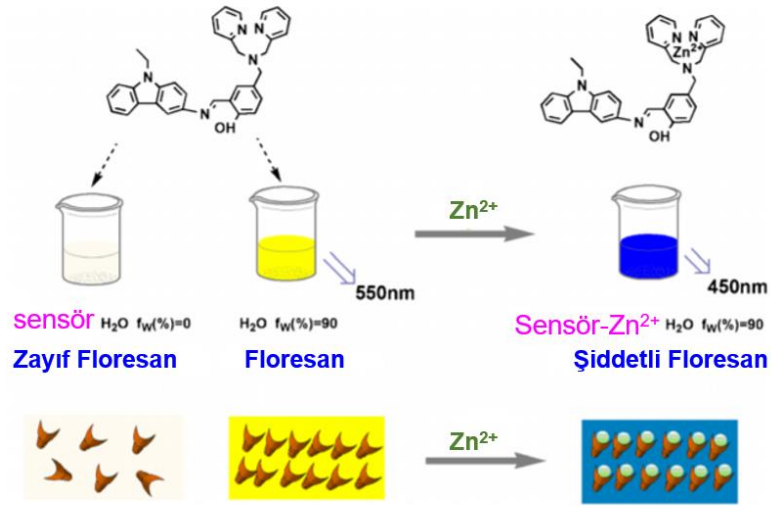
Şekil 2.17. Wittig kondenzasyonu ile Kumarinin sentez mekanizması

### 2.1.5. Kumarinin floresan problemler olarak kullanımı

Organik moleküllerin floresansı, yerleştirilmiş elektronik yapılarıyla yakından bağlantılıdır. UV veya görünür ışık, konjuge pi yapıları tarafından emilir. Renk algımız, farklı soğurulmuş dalga boylarının yansıyan görünür ışıktan uzaklaştırılmasından kaynaklanır. Bununla birlikte, konjuge sistemlerin yalnızca küçük bir yüzdesi, emilen

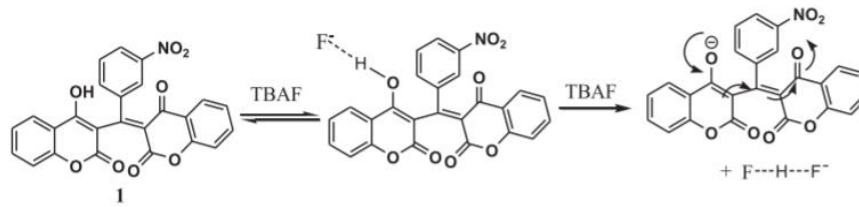
enerjiyi ışık-floresan yeniden emisyonuna dönüştürür (Fu and Finney 2018). Floresan probu, başlangıç sisteminin fiziksel özelliklerinde karşılık gelen değişikliklere neden olan analit ile seçici etkileşime girebilen abiyotik kökenli bir moleküldür (Wang and Anslyn 2011). Genel yöntemlerin aksine, floresans analizleri fizyolojik koşullar altında yüksek hassasiyet veya seçicilik, basit uygulamalar, düşük maliyet, hızlı yanıt oranı, gerçek zamanlı algılama, uzay-zamansal çözünürlük ve kolay görselleştirme gibi birçok olağanüstü özelliğe sahiptir (Sun, Liu vd. 2020). Kemosensor, başlangıç sisteminin fiziksel özelliklerinde karşılık gelen değişikliklere neden olan analit ile seçici etkileşime girebilen abiyotik kökenli bir moleküldür. Etki mekanizmalarına göre iki ana optik kemosensör türü vardır: kromojenik ve florojeniktir. Analitin bağlanmasıyla kromojenik kemosensörler söz konusu olduğunda, ilk bileşiklerin elektronik absorpsiyon spektrumlarında bir değişiklik meydana gelir. Bu değişiklik insan gözüyle görülebiliyorsa, "çıplak gözle" bir kemosensör geliştirildiği ortaya çıkmaktadır. Florojenik kemosensörler, analitin reseptörle etkileşiminden sonra floresans spektrumlarını değiştirebilir. Bu sürece aynı zamanda bir "çıplak göz" etkisinin eşlik etmesi çok arzu edilir. Kromojenik ve florojenik kemosensör sistemleri organik, biyolojik ve tıbbi kimyada ve çevre bilimlerinde katyonları ve anyonları izlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Geleneksel olarak bu amaç için kullanılan atomik absorpsiyon, atomik emisyon ve XRF spektrometreleri gibi hacimli, pahalı, taşınamayan teknik cihazlara gerçek bir alternatif oluştururlar. (Dubonosov and Bren 2020).

Li Yan vd.nın 2019 yılında yaptıkları çalışmada,  $Zn^{2+}$  'yı tespit etmek için agrega kaynaklı emisyon (AIE) dayalı olarak büyük bir Stokes kaymasına sahip yeni bir gelişmiş floresan prob tasarlandı.  $Zn^{2+}$  için yüksek seçicilik sergiledi (Şekil 2.18). Biyolojik sistemlerde  $Zn^{2+}$  'yı tespit etmek için probun yüksek seçicilik, yüksek su bazlı ortam ve büyük Stokes kayması çok avantajlıydı ve prob, hücrelerde  $Zn^{2+}$  görüntüleme için başarıyla kullanıldı (Yan, Wen vd. 2020).

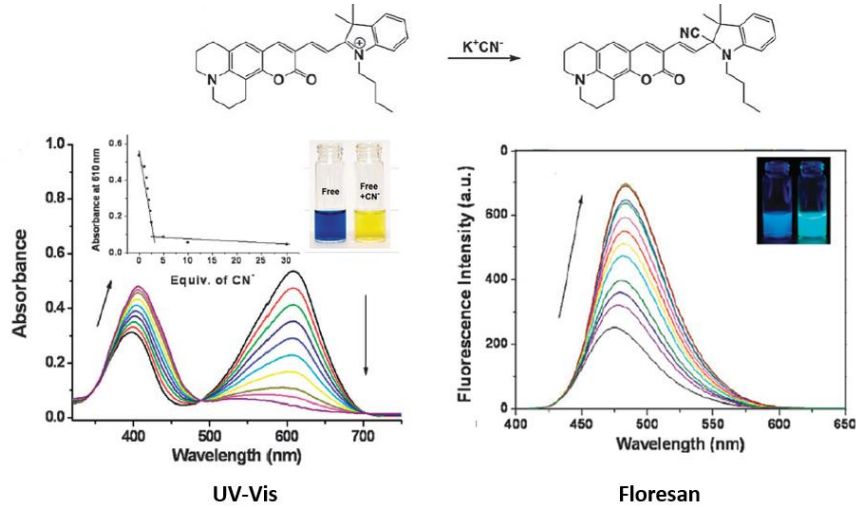


**Şekil 2.18.**  $Zn^{2+}$  için algılama prensibinin şematik diyagramı

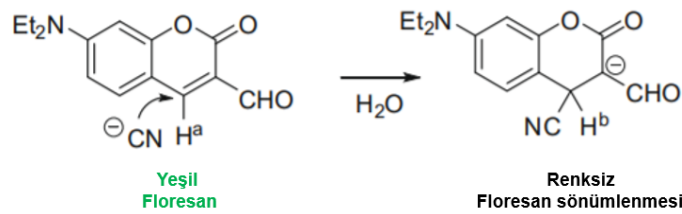
Son yıllarda, floresan probalar üzerine yapılan araştırmalar hızla gelişti. Kumarin floresan problemlerinin sentezi ve uygulaması için büyük ilerleme kaydedilmiştir. Kumarin floresan problemleri biyokimya, çevre koruma ve hastalıkların önlenmesinde gittikçe daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve geniş beklentilere sahiptir (Sun, Liu vd. 2020). Ayrıca, kumarinler, mükemmel spektroskopik özellikler, yüksek stabilite ve düşük toksisite gösterdiği için, floresan problemleri kullanıma potansiyeline sahip olabilir (Sarih, Ciupa vd. 2020). Sonuçta, kolorimetrik ve floresan problemler olarak çok sayıda kumarin temelli moleküler problemler tasarlanmıştır (Mahapatra, Maiti vd. 2013) (Şekil 2.19) (Kim, Ko vd. 2011) (Şekil 2.20) (Kim and Kim 2010) (Şekil 2.21).



**Şekil 2.19.** Sentezlenen proton transfer sinyalleme moduna dayalı olarak florür iyonu tespiti için yeni bir kolorimetrik ve floresan kumarin probu.



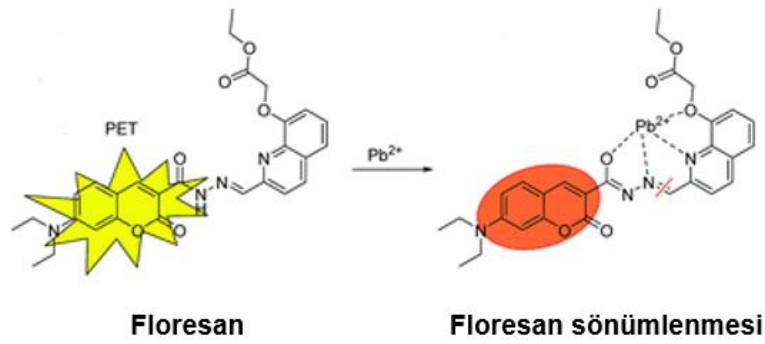
**Şekil 2.20.** Sentezlenen KCN'nin tespiti için bir kolorimetrik ve floresan indol konjuge kumarin probu



**Şekil 2.21.** Sentezlenen Michael alıcı tipi kolorimetrik olarak kumarinil aldehit ve sudaki siyanür için floresan prob

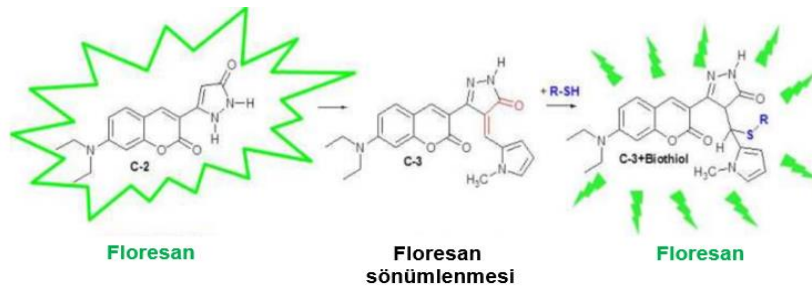
Xianjiao Meng vd.nin 2018 yılında yaptıkları çalışmada,  $Pb^{2+}$  tespiti için floresans grubu olarak kumarin ve tanımlama grubu olarak C=N bağı ve kinolin içeren yeni, oldukça duyarlı ve seçici bir floresan probu sentezlemişlerdir. hidroksil grubu esnek dizine eklenmesi, metal iyonlarının stabilitesinde ve seçiciliğinde bir gelişme ile sonuçlandı. Sonuçlar, sensörün  $CH_3CN/HEPES$  tampon ortamında diğer birçok metal iyonuna göre  $Pb^{2+}$ 'ya karşı daha yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdiğini göstermişlerdir. (Şekil 2.22) (Meng, Cao vd. 2018).





**Şekil 2.22.** Sentezlenen floresan probunun  $Pb^{2+}$  ile önerilen etkileşim mekanizması

Banu Babür vd.'nin 2016 yılında yaptıkları çalışmada ilk kez biyotiyollerin seçici tespiti için yeni bir kumarin-pirazolon monometin bazlı kolorimetrik ve açılma fluoesan oran ölçüm probu başarıyla sentezlemişlerdir. (Babür, Seferoğlu vd. 2016) (Şekil 2.23).



**Şekil 2.23.** Biyotiyol tespiti için yeni bir floresan açma kumarin-pirazolon bazlı monometin probu

## 2.2. Schiff Bazları

Schiff bazları önemli bir organik bileşik sınıfıdır. İlk olarak 1864'te Hugo Schiff tarafından rapor edilmiştir. Schiff bazları, birincil aminlerin karbonil bileşikleri ile kondenzasyon ürünleridir. Bu bileşiklerin ortak yapısal özelliği, genel formülü (-C=N-) olan azometin grubudur. Schiff bazlarının ayrıca antifungal, antibakteriyel, antimalaryal, antiproliferatif, anti-inflamatuar, antiviral ve antipiretik özellikler dahil olmak üzere geniş bir biyolojik aktivite gösterilmiştir.

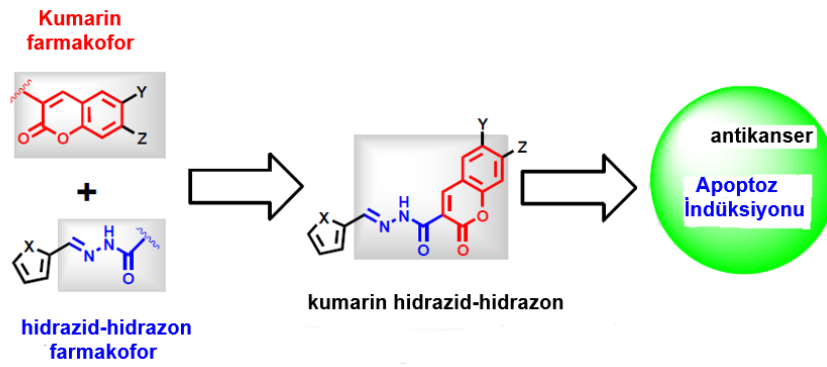
Daha uzun yıllardan beri, Schiff bazları, esas olarak koordinasyon bileşiklerinin sentezindeki ve katalizdeki kapsamlı uygulamaları nedeniyle çok ilgi gördü (Labisbal, Rodríguez vd. 2006) (Yu, Su vd. 2006) (Imen and Lassad 2012). Bunun nedeni, Schiff

bazlarının substrat kiralitesini indüklemek için fırsatlar sunması, metal merkezli elektronik kongfigürasyonu ve homojen veya heterojen katalizörlerin çözünürlüğünü ve kararlılığını iyileştirmesidir (Opstal ve Verpoort 2003) (De Clercq, Lefebvre vd. 2003).

Schiff bazları özellikle biyolojik aktivite özelliklerinden dolayı tıbbi ve farmasötik alanda oldukça fazla kullanılmaktadır (Kajal, Bala vd. 2013). Schiff bazları, çeşitli tıbbi ajanlar için ortak bir integral özelliğe sahip en önemli kimyasal bileşik sınıflarından biridir. Bu bileşikler, sahip oldukları anti-inflamatör (iltihap ilacı), analjezik (ağrı kesici ilaç), anti-mikrobiyal, anti-konvülsan, anti-tüberküloz, anti-kanser, anti-oksidan, antelmintik gibi biyolojik aktivite özelliklerinden dolayı tıbbi ve farmasötik alanlarında sıklıkla kullanılmıştır. Kumarin Schiff baz türevlerinin bir ya da birden fazla anyon tayininde kemosensör olarak kullanıldığına ilişkin literatürde oldukça fazla kaynak bulunmaktadır (Ma, Xu vd. 2015). Ayrıca, Schiff bazları en yaygın olarak kullanılan organik bileşiklerden bazılarıdır. Pigmentler ve boyalar, katalizörler, organik sentezde ara ürünler ve polimer stabilizatörleri olarak kullanılmaktadır.

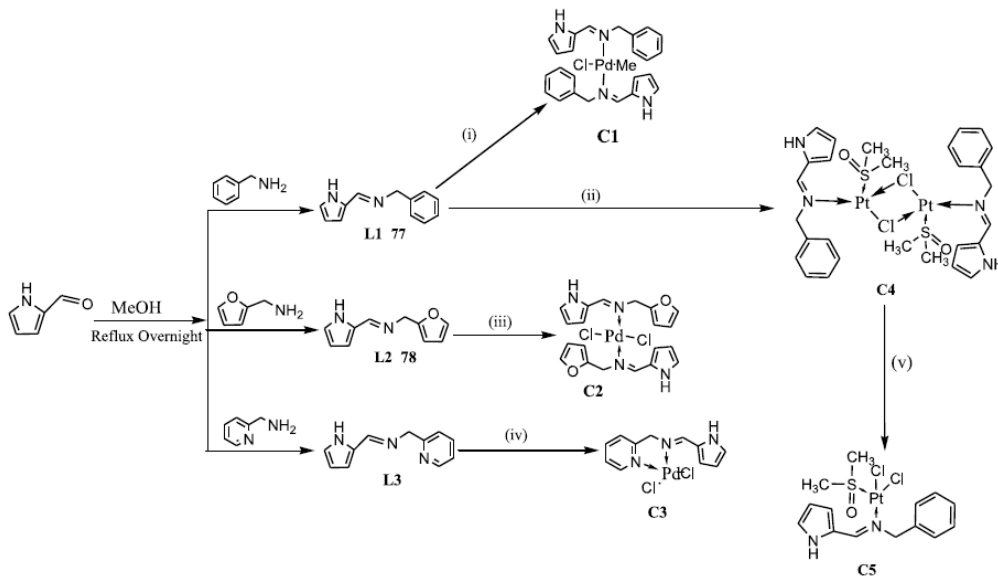
Çeşitli yöntemler Schiff baz türevleri, yeni çevre dostu teknolojinin geliştirilmesi için yeni Schiff bazlarının tasarlanması için araştırmacıları öncelik vermiştir (Kajal, Bala vd. 2013).

İlaç direnci, kanser tedavisi için önemli bir engeldir. Bu amaçla Tamer Nasr vd.nin 2014 yılında yaptıkları çalışmada, hidrazid-hidrazon parçası taşıyan on altı kumarin tasarlanmış ve sentezlenmiş ve bunları, in vitro olarak insan ilaca dirençli pankreas karsinom hücrelerine ve ilaca duyarlı hücre dizilerine karşı değerlendirilmiş (Şekil 2.24) (Nasr, Bondock vd. 2014).



**Şekil 2.24.** Yeni kumarin ikameli hidrazid hidrazon türevlerinin antikanser aktivitesi

Schiff bazları, kolay sentetik prosedürleri, iyi verimleri, yüksek saflıkları veya kolayca saflaştırılmaları ve katılma reaksiyonları için kullanılabilen elektrofilik bir imin karbonu taşıyıcılarıdır. Bu nedenle, Schiff bazları sulu ve yarı sulu ortamda  $\text{CN}^-$  'ün anyonun belirlenmesi için seçicilik gösteren sensör adayları olabilirler. 2-hidroksi grubu taşıyan aldehit türevlerinden türetilen Schiff bazları, hidrojen bağı etkileşimleri veya elektrofilik katılma yoluyla anyonların ve katyonların tespiti için büyük ilgi görmektedir (Pati 2016) (Barare, Yıldız vd. 2015). Bununla birlikte,  $\text{CN}^-$  'ün saptanması için kemosensör olarak "açık" olarak kullanılan bu tip moleküller nadiren bildirilmiştir. Bunun nedeni, bu moleküllerin, hidrojen bağlarına veya anyon ile Schiff bazı arasındaki nükleofilik katılma ile metal iyonu ve Schiff bazı arasındaki daha güçlü etkileşimlerle bağlanmasıdır (Rudbari, Iravani vd. 2016) (Zhu, Zhang vd. 2016). Bu molekülleri, Schiff bazlarının sensör kompleksleri olarak kullanılmasının yanı sıra, komplekslerin merkezi metalleri olan paladyum (Pd) ve platin (Pt), antikanser etkiler gibi önemli biyolojik aktivite göstermesidir (Şekil 2.25) (Mbugua, Sibuyi vd. 2020).



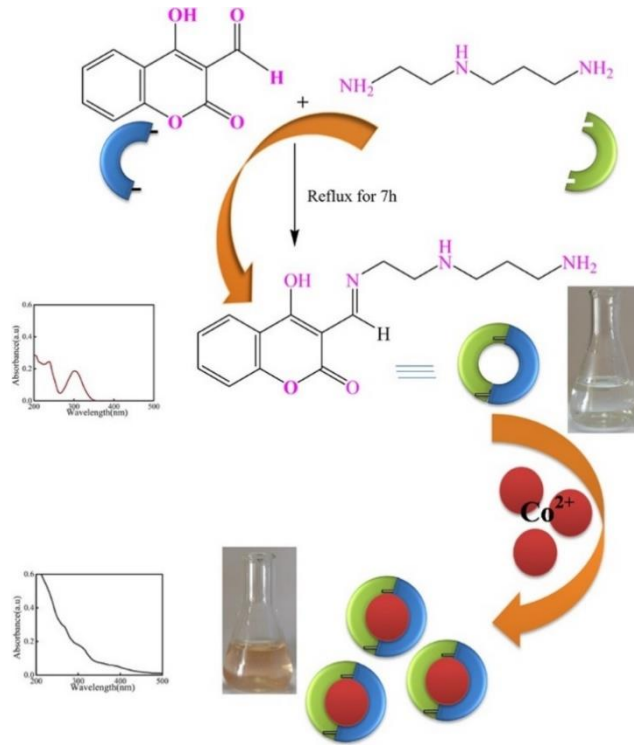
**Şekil 2.25.** Antikanser aktivite gösteren pirol schiff bazlarına dayalı yeni Paladyum(II) ve Platin(II) kompleksleri (C1-C5)

Yukarıda belirtilen özelliklerinden dolayı, Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, bu nedenle yaşam bilimlerinde ve özel kimyasalların sentezinde önemli roller oynamaktadır. Schiff bazları özellikle anti-kanserojen, antibakteriyel ve anti-fungal etkileri için ve anyon ve katyon kemosensör potansiyeli olarak araştırılmaktadır (Şahin, Özdemir vd. 2016). Ayrıca, asimetrik kataliz için kullanılan kiral diaminler ve kompleksler gibi yeni kiral ligandların doğrudan hazırlanması alanında da önemli ilerlemeler sağlanmıştır (Desimoni, Faita vd. 2006).

Kumarinin farklı konumlarında farklı elektron çeken ve elektron veren grupların varlığı, elektromanyetik spektrumun karşılık gelen bölgesindeki emilimi değiştirmektedir. Kumarin temelli schiff bazının azometin bağı (-C=N-), geçiş metal iyonları ile ayırt edici bağlanma özelliğinden dolayı, çıplak gözle tespit edilebilen renk değişimi üretebilen kemosensörler geliştirmek için kullanılabilir.

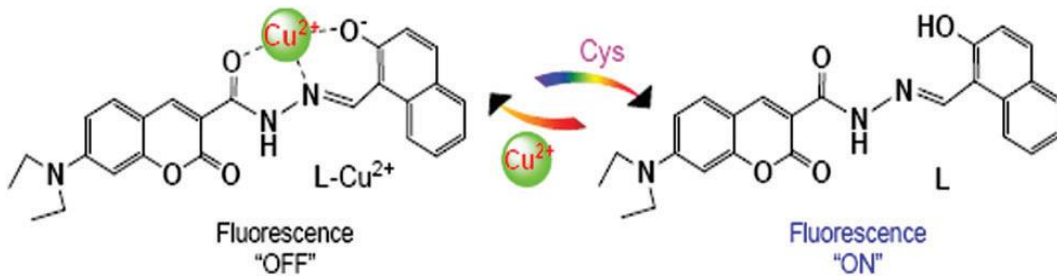
Vashisht vd. tarafından 2019 yılında floresan prob olarak tasarlanan kumarin Schiff bazı sentezlenmiştir. Neredeyse sulu ortama Co<sup>2+</sup> iyonu ilave edildikten sonra, molekül içi yük transferine (ICT) bağlı olarak açık sarıdan sarımsı kırmızıya bir renk değişimi gözlemlendiği söylenmektedir. Farklı kaynaklardan toplanan gerçek su örneklerinde Co<sup>2+</sup>

iyonlarını tespit etmek için mükemmel bir prob tasarlamışlardır (Şekil 2.26) (Vashisht, Kaur vd. 2019).



**Şekil 2.26.**  $\text{Co}^{2+}$  iyon algılama için kolorimetrik probun şematik gösterimi

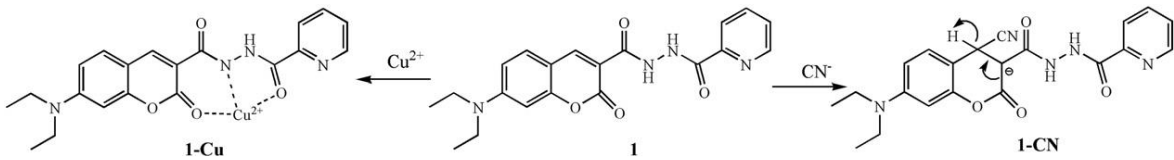
2018 yılında Yue Wang vd. tarafından yayınlanan bir çalışmada ise, ilk olarak bir kumarin-salisilaldehit hidrazon floresan ligandı kullanılarak sulu ortamda  $\text{Cu}^{2+}$  ve canlı hücrelerde sistein Cys tespiti için yeni bir prob sentezlemiştir (Şekil 2.27) (Wang, Meng vd. 2018).



**Şekil 2.27.** Floresan topluluk L-  $\text{Cu}^{2+}$  tarafından Cys algılama için önerilen mekanizması

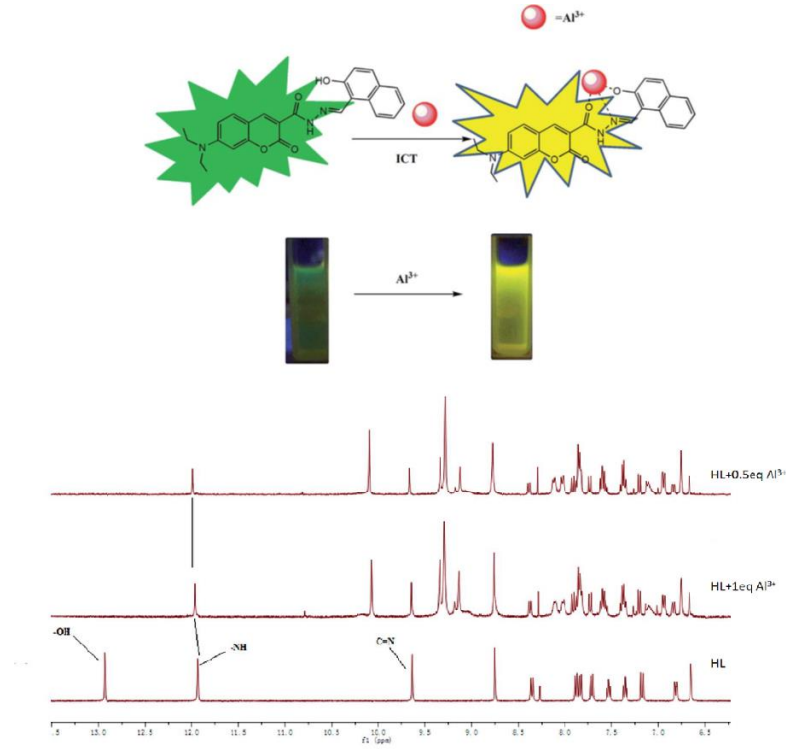
Lin Ma vd.nın 2015 yılında yaptıkları çalışmada, iki kumarin hidrazit bileşiği, 7-*N,N* dietilaminkumarin-3-formil klorür ve 2-piridinkarboksilik asit hidrazit veya benzoilhidrazin ile sentezlenmiştir (Ma, Xu vd. 2015). Bileşiklerinin bakır ve siyanür anyonlarını karşı etkili

olduğu görülmüştür (HEPES tamponunda metanol (3:7, v/v, pH = 7,3 veya asetonitril çözücüsünde). Bakır ve siyanür iyonları ile etkileştirildiğinde konsantrasyonun artması ile floresan yoğunluğu giderek azaldığı ve floresansın sönümlenmesi gözlenmiştir. Floresanstaki azalma, uyarılmış florofordan kompleksteki merkezi bakır iyonuna intramoleküler Foto indüksiyonlu Elektron Transferi (PET) den türetilir. Mekanizma çalışmaları, bileşik ile bakır ve siyanür formları arasındaki kompleksleşmenin kumarinin 4 konumuna bağlanabileceğini önerilmektedir (Şekil 2.28) (Ma, Xu vd. 2015).



**Şekil 2.28.** Bileşiklerin  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{CN}^-$ 'ya önerilen reaksiyon mekanizması

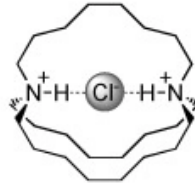
Jing-can Qin ve Zheng-yin Yang 2015 yılında yaptıkları çalışmada, kumarin ve naftalin grupları içeren bileşiğin  $\text{Al}^{3+}$  kationun tespit eden yeni bir ratiometrik kemosensör sentezlenmiştir. Bileşiğin  $\text{Al}^{3+}$  tayininde iyi bir floresan sensör olduğunu ortaya koymuşlardır.  $\text{Al}^{3+}$  ilavesiyle elde edilen kumarin türevi, molekül içi yük transferi (ICT) arttığında, floresans davranış eğiliminin arttığı görülmüştür. Ayrıca bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumuna bakıldığında 13 ppm'deki  $-\text{OH}$  proton sinyali kaybolduğu ve  $-\text{NH}-$  proton sinyalinin azaldığı ve kaydığı gözlenmiştir. Aynı zamanda 10,06 ppm'de yeni bir pik ortaya çıktığı gözlenmiştir (Şekil 2.29) (Qin and Yang 2015).



**Şekil 2.29.** Bileşik ile  $Al^{3+}$  tespiti için önerilen mekanizma ve DMSO- $d_6$  içinde  $Al^{3+}$  ile bileşiğin  $^1H$  NMR spektrumları

### 2.3. Anyon Tayininde Floresan Problar

Anyon seçici floresan problar gelişimi, anyonların kuvvetli hidrasyonu nedeniyle katyon kemosenörlerinin gerisinde kalmıştır. Bununla birlikte, anyon algılama alanı artık katyon algılama alanıyla uyumlu olarak nispeten olgun bir bilimdir. Bu, anyonların biyolojik ve endüstriyel süreçlerde oynadığı önemli rollerin yanı sıra çevredeki anyonik kirlenmeleri algılamak için yeni yöntemler üretme ihtiyacından kaynaklanıyordu. Geçtiğimiz birkaç on yılda, konukçu-konuk etkileşimlerini veya kimyasal reaksiyonları kullanan anyonların tespiti için geliştirilmiş bir dizi floresan problar geliştirildi (Wu, Sedgwick vd. 2017). İlk sentetik anyon reseptörünün 1968'de Park ve Simmons tarafından bildirilmesinden bu yana neredeyse 40 yıl geçti (Şekil 2.30).



**Şekil 2.30.** Anyon koordinasyonunun ilk örnekleri: Park ve Simmons'ın makrosiklik amonyum kafesi

O zamandan beri, bu alana olan ilgi arttı ve dünya çapındaki birçok grup, anyonların bağlanmasında var olan zorluklarla mücadele ediyor. Sensör geliştirme, çevresel iyileştirme ve kimyasal türlerin seçici olarak ayrılması ve ekstraksiyonu dahil olmak üzere yeni seçici anyon reseptör sistemlerinin geliştirilmesinin önemli bir hedef olmaya devam etmesinin birçok nedeni vardır. Gale vd. tarafından 2006 yayınlanan bir çalışmada ise, özellikle anyon komplekslerinin yapısal karakterizasyonuna odaklanarak, anyon tanıma için yeni basit hidrojen bağı donör sistemlerinin sentezine odaklanmıştır (Gale 2006).

### 2.3.1. Anyonlar ve önemi

Anyonlar günlük yaşamımızda her yerde bulunur ve fizyolojik ve endüstriyel süreçlerde önemli rol oynar (Dwivedi, Razi vd. 2019). Florür, asetat, siyanür, klorür, iyodür ve fosfat anyonları gibi anyonların insan sağlığı açısından önemli olduğu bilinmektedir (Şahin, Özdemir vd. 2016). Florür iyonlarının eksikliği diş eti hastalığına ve osteoporozu neden olabilir ve fazlalık nefrotoksik etkisine bağlı olarak flozoza yol açar. Bromür ve iyodür anyonlarının hem fazlalığı hem de eksikliği tiroid bezinin işleyişini etkiler ve ciddi hastalıklara neden olabilir. Asetat anyonu, çeşitli metabolik süreçlerde rol oynar. Siyanür anyonu, sitokrom oksidaz ile güçlü etkileşimi nedeniyle küçük konsantrasyonlarda bile insanlar için oldukça toksiktir. (Dubonosov and Bren 2020). Siyanür iyonu elektrokaplama, plastik üretimi, altın ve gümüş çıkarma, tabaklama ve metalurji gibi endüstriyel işlemlerde hammadde olarak hayati önem taşır (Şahin, Özdemir vd. 2016).

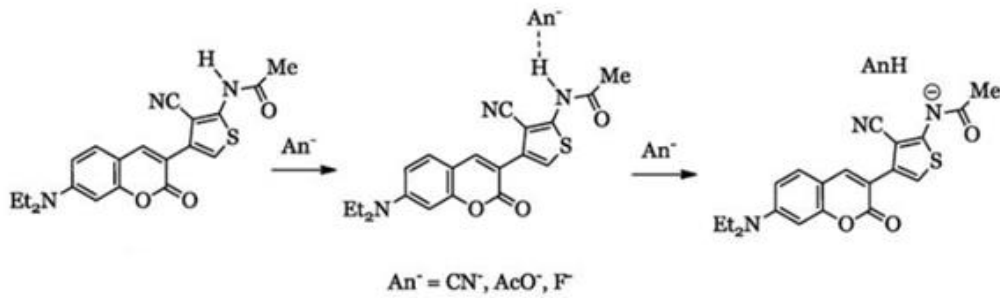
Siyanür ( $CN^-$ ) son derece toksiktir ve gastrointestinal sisteme, akciğerlere ve cilde kolayca absorbe edilerek konvülsiyon, kusma, bilinç kaybı ve hatta kansere neden olabilir.



Siyanürün sitokrom ile etkileşimi, elektron taşıma mekanizmasını kesintiye uğratabilir ve sonuç olarak oksijen eksikliğine ve hücre ölümüne neden olacak şekilde mitokondride oksidatif metabolizmayı azaltabilir. Siyanür toksisitesi ayrıca hücre içerisindeki  $\text{Ca}^{2+}$  iyon konsantrasyonu ve antioksidan savunma mekanizmasını zayıflatan reaktif oksijen türlerinin seviyesini artırır. Bu nedenle, anyonlar gibi analitlerin tespiti önemlidir ve anlamlı kolorimetrik ve florojenik yanıtlar sağlayabilen çıplak göze duyarlı optik iskelelerin ve/veya kemosensörlerin geliştirilmesi umut vericidir. Dahası, kemosensörlerin kullanımı kolay, uygun maliyetli, kullanışlı, seçicidir ve karmaşık teknikler ve enstrümantasyonlar gerektirmezler (Dwivedi, Razi vd. 2019).

### 2.3.2. Anyon-floresan prob etkileşimi

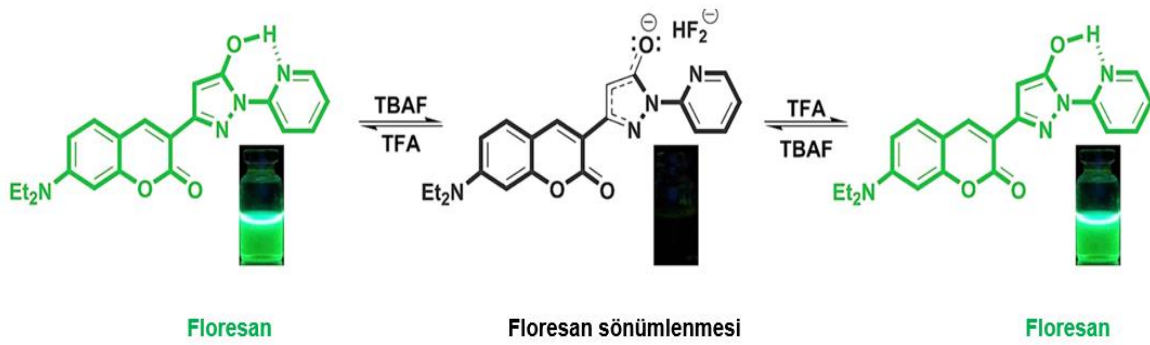
Kumarin bazlı floresan prob analit tespiti için florojenik işlevli bileşikler çok az sayıda geliştirilmiştir. Anyonların hacminin, katyonlardan daha büyük olması, birim hacme düşen yük yoğunluğunun azalmasına ve elektrostatik bağlanma kapasitelerinin katyonlardan düşük olmasına sebep olmaktadır. Sonuç olarak, kumarin çekirdeği ile bağlanan reseptörler, deprotonasyona kadar anyonlarla hidrojen bağları oluşturma veya nükleofilik katılma reaksiyonları oluşturma yeteneğine sahip olmalıdır (Şekil 2.31) (Dubonosov and Bren 2020).



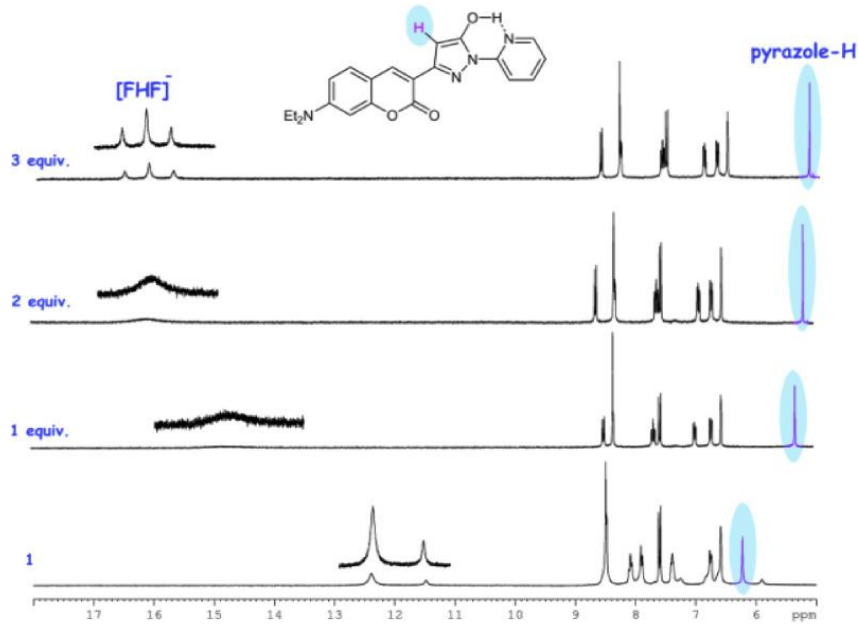
**Şekil 2.31.** NH protonunun uzaklaştırılması ve kumarinin anyonik formunun oluşumu

2017 yılında Meltem Alkış vd. tarafından yayınlanan bir çalışmada ise, florür için kayda değer hassasiyete sahip anyon tespiti için etkili bir kemosensör sağlayan kumarin bazlı tautomer stabilizasyonunun yeni bir örneğini bildirdilmiş. Sensör bir açık-kapalı-açık dizisi sergiler ve foto indüksiyonlu elektron transferi (PET) aracılığıyla verici olarak pirazol ve alıcı olarak kumarin kullanarak çalışır (Şekil 2.32). Ayrıca bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR

spektrumuna bakıldığında, 1 eşdeğer  $F^-$  eklendikten sonra, pirazol halkasının protonu, başlangıçta 6,15 ppm'de, hızlı bir şekilde yukarı-alanı 5,30 ppm'ye kaydırır, bu da pirazol proton çevresinde bir negatif yük birikimi olduğunu düşündürür (Şekil 34). Bu yanıt,  $F^-$ 'nin tek bağ OH işlevi ile etkileşimi üzerine 1'in protosuzlaşmasından kaynaklanmaktadır. En önemlisi, 3 eşdeğer  $F^-$  eklendikten sonra 16,15 ppm'de ( $J_{HF} = 121$  Hz) yeni bir sinyal gözlemlendi, bu da biflorür (FHF) iyonunun oluşumunu gösterdi. Böylelikle FHF proton, OH protonunun aynı anda molekül içi OH – N...H-bağını  $F^-$  iyonu ile etkileşmesiyle meydana gelir (Şekil 2.33) (Alkış, Pekyılmaz vd. 2017).

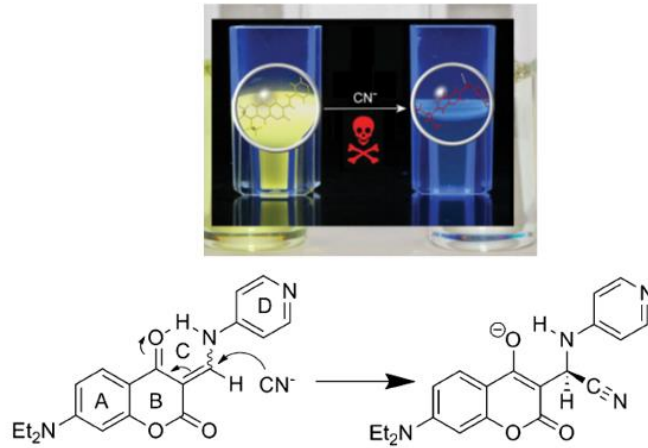


Şekil 2.32. Florür floresan probu



Şekil 2.33. DMSO- $d_6$  içindeki probun (altta) üzerine TBAF eklenerek (üstte) alınan  $^1H$  NMR spektrumu

2014 yılında Aaron B. Davis vd. tarafından yayınlanan bir çalışmada iki kumarin-enamin kemodosimetresi sentezlendi.  $\text{CN}^-$  iyonunu bir floresan yanıt ve DMSO'da yaklaşık 4,2 ppb'lik bir belirlenebilirlik sınırı ile seçici olarak saptadıkları gösterilmiştir (Şekil 2.34) (Davis, Lambert vd. 2014).



**Şekil 2.34.**  $\text{CN}^-$ 'ün önerilen Michael katılması, sözde konjuge moleküler probu parçaladı ve hibridizasyon değişikliği nedeniyle delokalizasyonu bozması

#### 2.4. Katyon Tayininde Floresan Problemler

Günlük fizyolojik yaşamımızda hayati bir rol oynayan bir dizi metal iyonu vardır. Bunlar, diğerleri arasında sodyum ( $\text{Na}^+$ ) potasyum ( $\text{K}^+$ ), kalsiyum ( $\text{Ca}^{2+}$ ), bakır ( $\text{Cu}^+$  ve  $\text{Cu}^{2+}$ ) ve çinko ( $\text{Zn}^{2+}$ ) içerir. Ancak kurşun ( $\text{Pb}^{2+}$ ), kadmiyum ( $\text{Cd}^{2+}$ ) ve cıva ( $\text{Hg}^{2+}$ ) gibi bazı metal iyonları toksiktir ve ciddi sağlık ve çevre sorunlarına neden olur (Wu, Sedgwick vd. 2017).

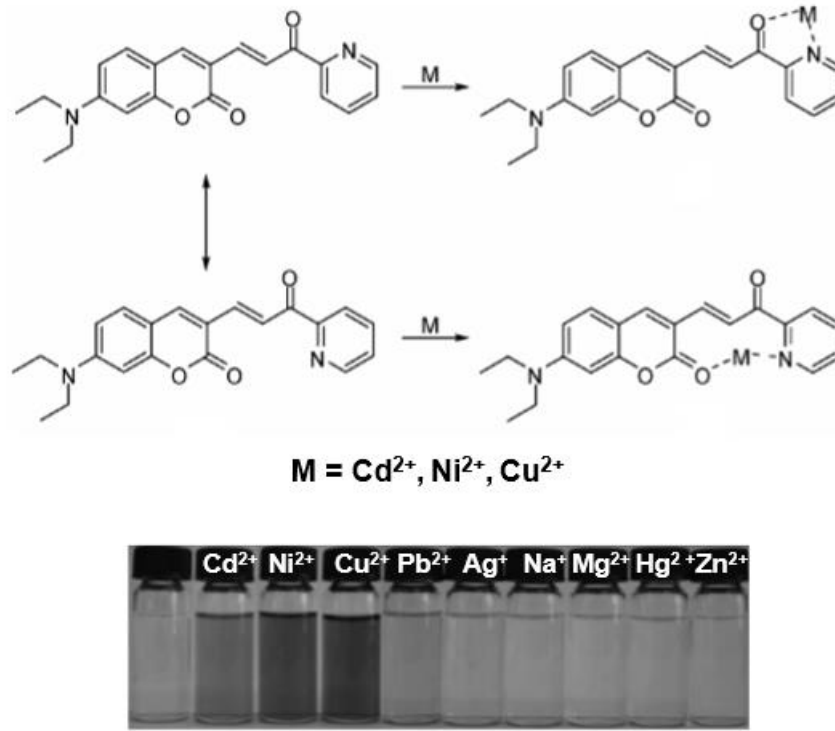
Son yıllarda, metal iyon tespiti için kumarin türevlerinden çok sayıda floresan sensör bildirilmiştir (Cao, Liu vd. 2019). İlk floresan kemosensör, 1867'de F. Goppelsröder tarafından bildirildi ve güçlü bir floresan morin şelatı oluşturarak alüminyum iyonunun ( $\text{Al}^{3+}$ ) belirlenmesi için bir yöntemdi.

Aslında, floresan kemosensörler, anyonların veya nötr türlerin tespitinden ziyade esas olarak metal iyonlarının tespitine odaklanıldı. Ayrıca, katyonların sudaki seçici bağlanmasının anyondan daha kolay olmasıdır. Metal iyon tespiti için floresan problemlerin

incelenmesi, hem ağır metalleri tespit etmenin önemi hem de bu algılama yaklaşımı nispeten basit enstrümantasyon gereksinimleri ile yüksek hassasiyet ve hızlı yanıt süreleri sunabileceği için büyük ilgi çeken canlı bir araştırma alanıdır (Sarih, Ciupa vd. 2020).

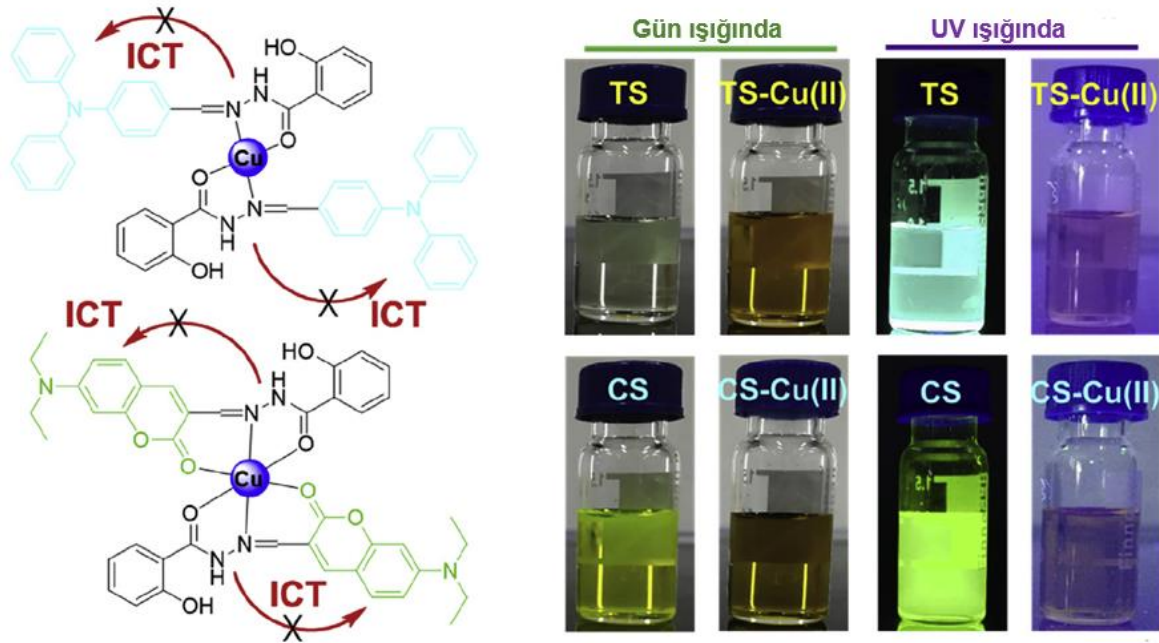
#### 2.4.1. Katyonlar ve önemi

Geçiş katyonları çok çeşitli alanlarda önemli bir rol oynar. Bir yandan,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları gibi geçiş katyonları insan vücudunda gereklidir ve enzimatik katalize ve gen ifadesine katılır. Öte yandan, yüksek düzeyde geçiş katyonları biyolojik sistemler için toksik olabilir. Örneğin,  $\text{Ni}^{2+}$  katyonlarının yüksek konsantrasyonları, klorofil a ve b, sitokrom ve ferrodoksin konsantrasyonlarını azaltarak bitki büyümesinde bir azalmaya neden olabilir. Bu nedenle, geçiş katyonlarının tespiti çevre için, tıpta ve biyolojide önemlidir. Geçiş katyonlarının saptanması için önemli çabalar harcanmıştır. Birçok endüstriyel algılama yöntemi, atomik absorpsiyon/emisyon spektrometrisi ve indüktif olarak birleştirilmiş plazma kütle spektroskopisi gibi zaman alıcı ve karmaşık analitik tekniklere dayanmaktadır. Bunlar, uygun alanda algılama için çok uygun değildir. Bu nedenle, geçiş katyonlarını algılamak için hassas, hızlı ve kullanımı kolay yöntemler geliştirmek çok önemlidir. Bugüne kadar birçok araştırmacı, yeni geçiş metal iyon sensörleri geliştirme umuduyla kolorimetrik, elektrokimyasal ve floresan yöntemlere odaklanmıştır. Bu yöntemler arasında kolorimetrik algılama, geçiş katyonlarını tespit etmek için en çekici yöntem olarak görüldü. Kolorimetrik sensörler normalde metal iyon bağlanması üzerine renk değişiklikleri sergilediğinden, herhangi bir pahalı donanım kullanılmadan basit çıplak göz uygulamaları için kullanılabilirler. Buna ek olarak,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  gibi birçok paramanyetik geçiş metal iyonu, içsel emisyon söndürme özelliklerine sahiptir, bu nedenle genellikle organik florofor emisyonunu söndürürler (Şekil 2.35) (Lin, Yuan vd. 2008).



**Şekil 2.35.** Sensörün Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup>'ya olası bağlanma modları ve metal iyonlarının varlığında gözlenen renk değişiklikleri

Az miktarda bakır iyonu bitki ve hayvanların büyümesini destekler. Bununla birlikte, hayvanlarda ve insanlarda Cu<sup>2+</sup> miktarı sınırı aşarsa, vücut fiziksel bodurluk ve diğer semptomlardan muzdarip olacaktır. Örneğin, Cu<sup>2+</sup> karaciğer lizozomal membranındaki fosfolipidi oksitleyerek karaciğer dokusu nekrozuna yol açabilir. Cu<sup>2+</sup> ortamdaki limitlerin dışına çıktığında, ekosistemin yapısı çökecektir. Bu nedenle Cu<sup>2+</sup> 'nın kalitatif ve kantitatif tespiti biyolojik ve çevresel sistemlerde önemlidir (Zhu, Yang vd. 2020). Bu nedenle, canlı hücrelerde Cu<sup>2+</sup>'nin etkin, hızlı ve uygun tespiti için yöntemlerin araştırılması son derece önemlidir. Bu amaçla, Hong Chen vd. tarafından 2020 yılında molekül içi yük transferini (ICT) bloke ederek floresan "KAPALI" anahtarlama mekanizmasıyla Cu<sup>2+</sup> tespiti için trifenilamin ve kumarin bazlı fonksiyonel sensörler tasarlamak için yeni bir strateji sunmuşlardır (Şekil 2.36) (Chen, Yang vd. 2020).



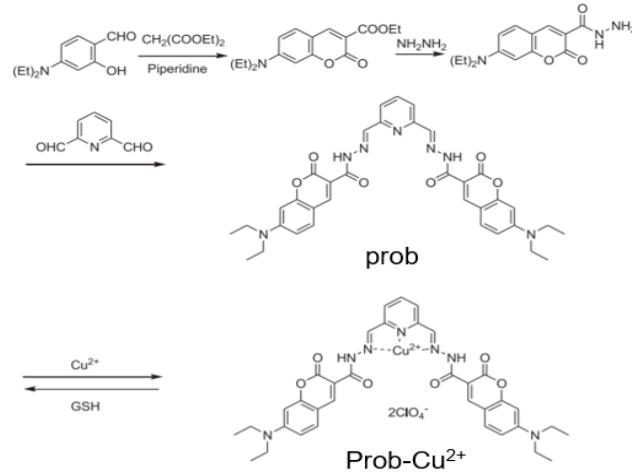
**Şekil 2.36.** Sentezlenen  $\text{Cu}^{2+}$  sensörleri olarak ve canlı hücrelerde biyo-görüntüleme için hizmet veren Trifenilamin ve kumarin bileşiklerdir.

#### 2.4.2. Katyon-floresan prob etkileşimi

Metal katyonların tespiti için floresan çok işlevli sensörler, ışığı emebilen ve yayabilen bir kumarin çekirdeğine bağlı bir metal şelatlama veya bağlama parçası içermelidir. İyonlarla kompleks oluşuğunda, elektronik yapı veya moleküler konformasyonda bir değişiklik oluyor. O nedenle emisyon yoğunluğunda artması veya azalması da olabilir. (Dubonosov and Bren 2020).

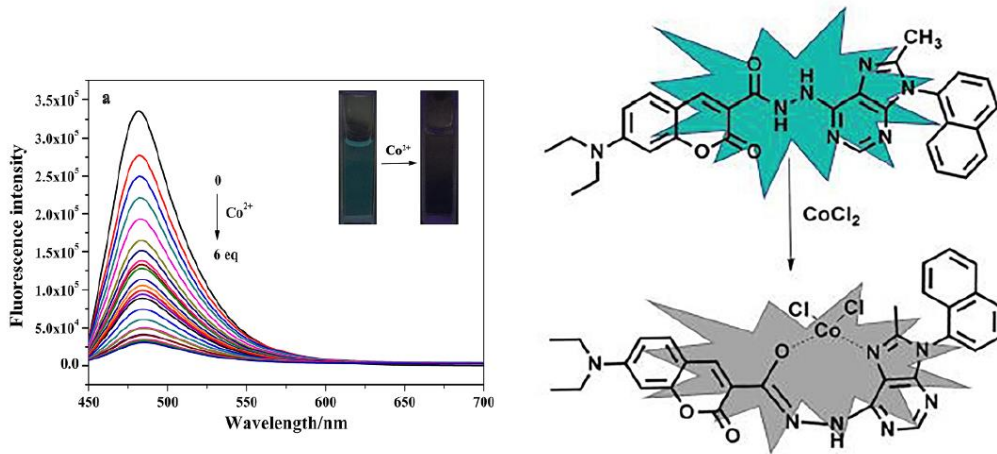
Guangjie He vd. tarafından 2016 yılında floresan kemosensör olarak tasarlanan kumarin Schiff bazı kumarin hidrazid ve 2,6-piridin dikarboksaldehitten sentezlenmiştir, bileşiğinin  $\text{Cu}^{2+}$  katyonuna karşı etkili olduğu görülmüştür. Bileşiğin  $\text{Cu}^{2+}$  anyon etkileştirildiğinde, koordinasyon yapması sonucu, absorbansında belirgin bir batokromik kayma gözleendiği ve floresansının sönmüldüğü görülmüştür. Ayrıca IR spektrumuna bakıldığında  $1582,63 \text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{C}=\text{N}-$  piki daha düşük bir değere kaydığı gözlenmiştir ( $1573,50 \text{ cm}^{-1}$ ). Tiyoller için florojenik prob, bileşiğin bakır iyonları ile koordine edilmesiyle hazırlandı (Şekil 2.37). Probu  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksinin glutatyona karşı etkili olduğu görülmüştür (6 bileşiği, floresan yanıt "açılma" şeklinde glutatyonun saptanması için kullanılabilir). Elde edilen bileşik,  $\text{Cu}^{2+}$  'nın paramanyetizması ve/veya ışıkla indüklenmiş

elektron transferinden dolayı hiç floresansa sahip değildi. Ek olarak, prob iyi hücre zarı geçirgenliği ve hücelere düşük toksisite gösterdi ve canlı hücelerde glutatyonun (GSH) saptanması için kullanılabilirdiği ortaya koymuşlardır (He, Li vd. 2017).



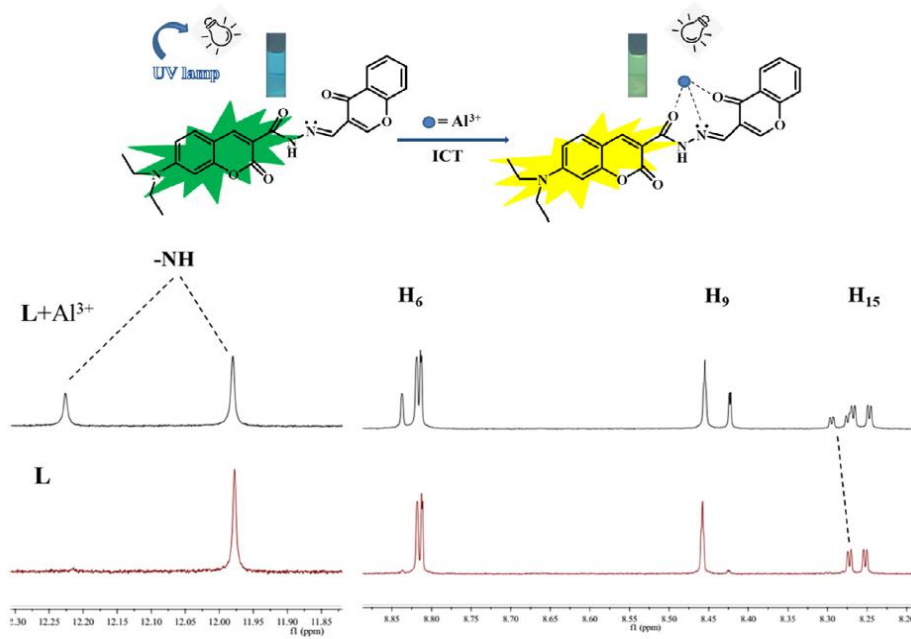
**Şekil 2.37.** Proben  $\text{Cu}^{2+}$  katyonu ile etkileştirilmesiyle önerilen mekanizması

Dongsheng Xiang vd. tarafından 2020 yılında yapılan çalışmada, basit ve verimli bir yeni floresan probu 7-(dietilamino)-N'-(8-metil-9-(naftalin-1-il)-9H-purin-6-il)-2-oxo-2H-kromen-3 karbohidrazid kumarin ve pürin türevlerine dayalı olarak tasarlanmış, sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Kumarin-pürin konjuge sistemlerinin  $\text{Co}^{2+}$  tayininde iyi bir floresans sensör olduğunu ortaya koymuşlardır (Şekil 2.38) (Xiang, Zhang vd. 2020).



**Şekil 2.38.** Kumarin-pürin bileşiğine  $\text{Co}^{2+}$  eklenmesiyle çözeltideki floresans sönümlenmesi

Jia Xue vd.nın 2019 yılında yaptıkları çalışmada, EtOH içerisinde  $Al^{3+}$  'ı tanımak için kromen ve kumarin türevlerini kullanarak basit bir yoğunlaşma reaksiyonu yoluyla oranlı bir floresan probu tasarlanmış ve sentezlenmiş.  $Al^{3+}$  ilavesiyle elde edilen kumarin türevi, molekül içi yük transferi (ICT) arttığından, floresans davranış eğiliminin arttığı görülmüştür. Ayrıca bileşiğin  $^1H$  NMR spektrumuna bakıldığında -NH- ve H6'daki H sinyalleri daraldı ve azaldı aynı zamanda 8,835 ppm'de ve 12,217 ppm'de iki yeni pik ortaya çıktığı gözlenmiştir (Şekil 2.39) (Xue, Tian vd. 2019).



**Şekil 2.39.** Kumarin bileşiğine  $Al^{3+}$  ile etkileşimi ile oluşan mekanizması,  $^1H$  NMR spektrumu ve floresan aydınlatması

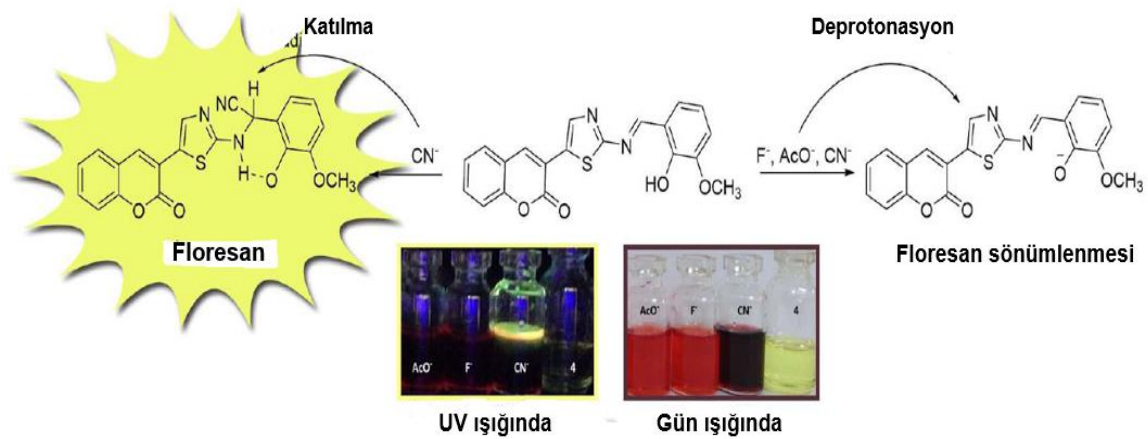
## 2.5. Sulu veya yarı sulu ortamlarda anyon ve katyon tespiti için floresan sensörler

1980'den beri, modern sensörlerin ilham verici ve öncü çalışmaların gelişmesine tanık olmaktayız. Ancak, belirli bir analiz için daha iyi bir floresan sensörler tasarımı, bu alanda çalışan araştırmacılar için hala bir zorluktur. Ayrıca önerilen algılama problemlerinin daha gerçekçi olması için biyolojik bir ortama uygulanabilir olması gerekir. Sudaki analitler için güçlü afinite (güçlü hidrasyon etkileri nedeniyle) ve ayrıca analit tanımayı florometrik ve/veya kolorimetrik sinyallere dönüştürme yeteneği gerektirir. Bu nedenle, organik sistemlere kıyasla sulu sistemlerde analitleri seçici olarak tanımak çok daha zordur. Böylece



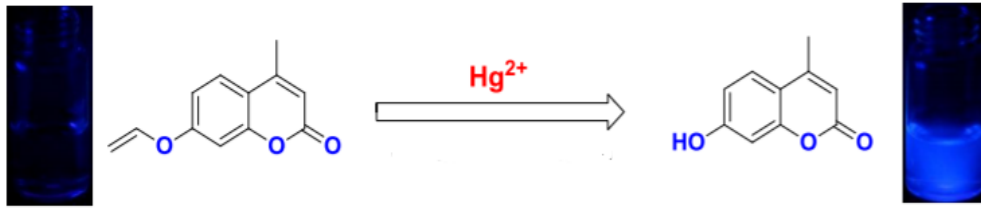
suda, çözünürlük ve analitler tespit etmek gereken önemli engellerden biri haline gelir (Guliyev 2013, Pati 2016).

Ömer Şahin vd.nın 2016 yılında yaptıkları çalışmada, farklı sinyal mekanizmaları aracılığıyla  $F^-$ ,  $AcO^-$  ve  $CN^-$  için aynı çerçevede bir kumarin ve tiyazol heterosiklik halkaları taşıyan bir Schiff bazına dayanan özel bir tek kemosensör 4 geliştirilmiş. Ayrıca, DMSO ve sulu çözelti içinde  $CN^-$  iyonunun kolorimetrik ve florimetrik tespiti için oldukça seçici ve hassas bir floresan probu olduğu belirlenmiştir. (Şekil 2.40) (Şahin, Özdemir vd. 2016).



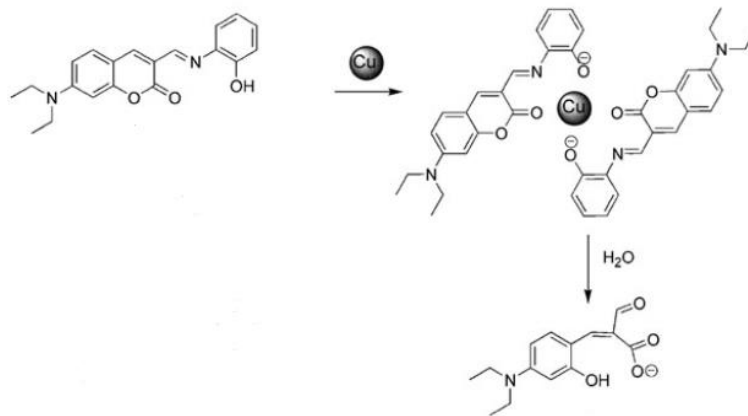
**Şekil 2.40.** DMSO/sulu çözelti içinde  $CN^-$  iyonunun tespiti için floresan probu

Kömür ve altın madenciliği, katı atık yakma ve fosil yakıtların yakılması gibi bazı endüstri süreçleri, insanların yaşam ortamlarında su, hava ve toprakta  $Hg^{2+}$  gibi kanyonlar kirliliğini mümkün kılmaktadır. Bu nedenle, güvenli içme suyu için su kalitesinin tespiti çok önemlidir. Bu nedenle sulu ortamda kanyonların etkin tespiti için tekniklerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, 2017 yılında Wu vd.nın tarafından gerçek su örneğinde  $Hg^{2+}$ 'yı tespit etmek için uygulanan, saf sulu çözeltide  $Hg^{2+}$ 'ya karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet gösteren probu sentezlenmiş (Şekil 2.41) (Wu, Sedgwick vd. 2017).



**Şekil 2.41.** Gerçek su örneğinde  $\text{Hg}^{2+}$ 'yı tespit etmek için uygulanan, saf sulu çözeltide  $\text{Hg}^{2+}$ 'ya karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet gösteren probu.

Az miktarda organik çözücü ile suda çalışabilen kemosensör geliştirmek ile ilgili çalışmalar önem kazanmıştır. Li vd.nın 2010 yılında yayınlan çalışmada, kumarin türevinin lakton parçasının, tamponlu su içinde floresan halkası açılmış bir ürün oluşturmak için  $\text{Cu}^{2+}$  varlığında hidrolize edilebileceğini bulmuşlardır. Bu durum, prob- $\text{Cu}^{2+}$ 'nın bir miktar kimyasal reaksiyona girmiş olabileceğini düşündürdü ve probu, sudaki floresan artış tepkisi ile  $\text{Cu}^{2+}$  için bir kemodozimetre olarak uygulanabilmesi öngörülmüştür (Şekil 2.42) (Li, Xiang vd. 2010).



**Şekil 2.42.** Suda  $\text{Cu}^{2+}$  için son derece hassas ve seçici floresan probu

Floresan problemler esas olarak anyonların veya nötr türlerin tespiti yerine metal iyonlarının tespiti üzerine yoğunlaşmıştır. Karmaşık yapıların zor sentez yolları veya zahmetli saflaştırma işlemleri, düşük verimler, sulu çözeltide çözünürlük sorunları ve bazı iyonlara karşı seçicilikleri nedeniyle bazı dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, sulu ortamda  $\text{CN}^-$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının seçici olarak algılamak için basit bir reseptör tasarlanmıştır.

### 3. ÇALIŞMANIN AMACI

Anyonlar ve katyonlar biyolojik sistemlerde, çevrede ve endüstriyel uygulamalarda birçok önemli rol oynar. Belirli bir anyonik veya katyonik analitin kolorimetrik veya floresan bir molekülle reaksiyona girdiği floresan problemleri geliştirilmesi, nükleofilik analitler için oldukça seçici algılama türleri üretildi. Son yıllarda, kumarin güçlü ve oldukça uyarlanabilir bir alan olarak ortaya çıktı ve bu florofor için floresan algılama alanında önemli bir rol oynamaktadır.

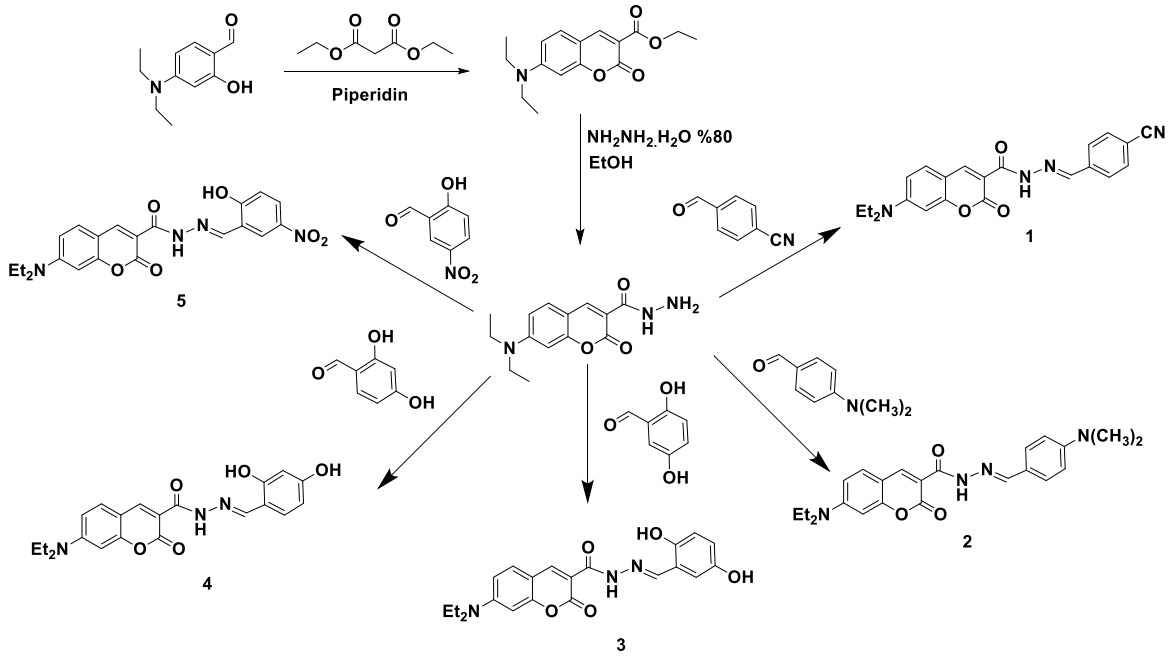
Literatür incelemesine ve bir uygulama perspektifinden bakıldığında, birkaç sorunun çözülmesi gerekir. Tamamen biyoyumlu problemlerin geliştirilmesine öncelik verilmesi çok önemli olacaktır. Bu, büyük oranlarda organik yardımcı çözücülerin varlığından da anlaşılacağı üzere, birçok probun zayıf suda çözünürlüğünün ve sulu çözelti içinde anyonların ve katyonların kolorimetrik ve florimetrik tespiti için ele alınması gerektiği anlamına gelir.

Floresan sensörler, çeşitli ortamlarda anyonlar ve katyonları tespit etmek için kullanılan spektroskopik kromatografik, elektrokimyasal veya analitik yaklaşımlara ek olarak günümüzde çok dikkat çekmektedir. Renk/floresan değişiklikleri kullanarak anyonları ve katyonları belirlemek için başarılı floresan sensörler üretilmiş olmasına rağmen, yeni sensörler gereklidir.

Bu amaçla, Şekil 3.1'de görüldüğü gibi ilk olarak hedeflenen bileşiklerin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, 7-konumunda elektron verici N<sub>Et</sub>2 süstitüenti içeren kumarin halkasının ile farklı substituentler içeren benzaldehit türevleri ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda hedef bileşikler sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin fotofiziksel özellikleri araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında, farklı polaritelere sahip çözücüler içinde sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini incelemek amacıyla; UV-GB ve florimetre spektrofotometreleri ile absorpsiyon ve emisyon spektrumları elde edilmiş ve elde edilen veriler ile tüm bileşiklerin kuantum verimleri, Stokes kayması, molar absorpsiyon katsayısı ve LOD değerleri hesaplanmıştır. Araştırmanın üçüncü aşamasında,

elde edilen bileşiklerin anyon ve kation etkileşimini değerlendirmek için anyonları ile spektrofotometrik ve spektroflorimetrik titrasyonlar, anyonlarla etkileşen bazı bileşiklerin etkileşim mekanizmalarını araştırmak için  $^1\text{H}$  NMR titrasyonları gerçekleştirilmiştir. Araştırmanın dördüncü aşamasında, elde edilen bileşiklerin sulu çözelti içinde anyonlar ve kationların tespitinin belirlenmesi amacıyla ile farklı DMSO/su oranlarında spektrofotometrik ve spektroflorimetrik titrasyonlar yapıldı.

Son olarak, tezin ana amacı, literatüre belirli kumarin-hidrazid temelli yeni bileşikler kazandırmak, anyon ve kation tespiti için floresan prob olarak uygunluklarını değerlendirmektir.



Şekil 3.1. Tez kapsamında sentezlenen bileşikler ve sentez yöntemi

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1. Kullanılan Cihazlar

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz) spektrumları Bruker Ultrashield NMR spektrofotometresi ile çekilmiştir. Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Schmelzpunktbestimmer SMP II apparatus cihazı ile ölçülmüştür. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları Waters 2695 Alliance Micromass ZQ LC/MS cihazı ile alınmıştır. UV-GB absorpsiyon spektrumları Perkin Elmer Lambda 35 UV-GB spektrofotometresi, emisyon spektrumları Perkin Elmer LS 55 spektrofotometresi ile ölçülmüştür. UV ışığında floresan fotoğrafların çekilmesinde CAMAG UV CABINET 4 kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR (ATR) spektrumları Perkin-Elmer FT-IR 2000 spektrofotometresi cihazı ile çekilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri Perkin Elmer Diamond TG/DTA Thermal Analyzer cihazı kullanılarak  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ( $^\circ\text{C min}^{-1}$ ) azot atmosferi altında ( $\text{ml min}^{-1}$ ) alınmıştır.

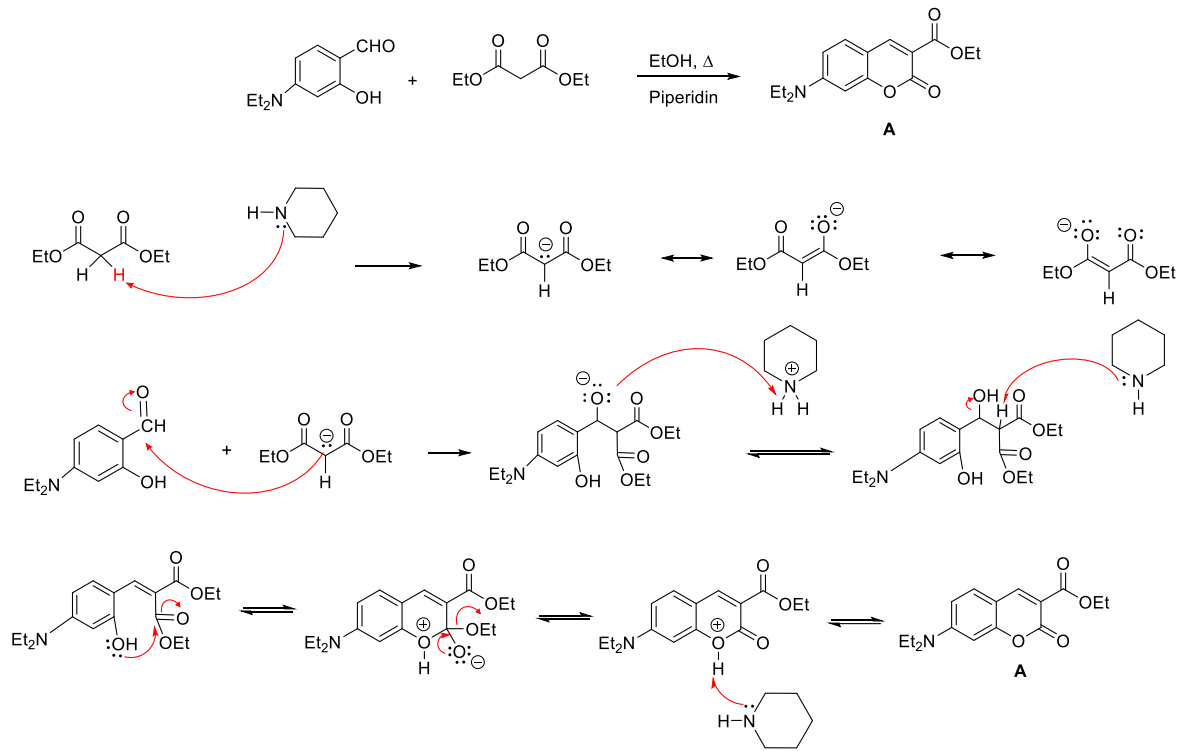
### 4.2. Kullanılan Kimyasalar

Tüm reaktifler ve çözücüler analitik reaktif derecesindeydi ve Sigma Aldrich ABD'den satın alındı. Ayrıca tüm kimyasallar daha fazla saflaştırılmadan kullanıldı. Tüm reaksiyonlar manyetik olarak karıştırıldı ve ince tabakalı kromatografi (İTK) ile izlendi. NMR çalışmaları için döteryumlanmış çözücü ( $\text{DMSO-d}_6$ ) Merck Almanya'dan temin edilmiştir. Anyonlar tetrabütilamonyum (TBAX) ve katyonlar klorür tuzlarından hazırlandı. Çözücüleri, analitik olarak DMSO'da hazırlandı.

### 4.3. Sentezlenen Bileşikler

#### 4.3.1. Başlangıç bileşiği olan etil 7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromen-3-karboksilat (A)

Etil 7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromen-3-karboksilat (A) bileşiği Knoevenagel kondensasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir (He, Li vd. 2017).

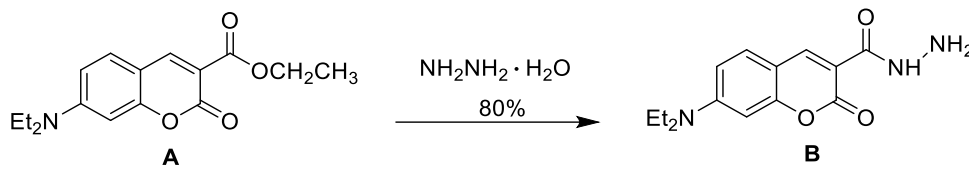


Şekil 4.1. Başlangıç bileşiği olan etil 7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromen-3-karboksilat (A)

Etil 7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromen-3-karboksilat (A) bileşiğinin, daha önce literatürde yayınlanan bir yöntem kullanılarak sentezlendi.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ile yapısı aydınlatılarak literatür ile (He, Li vd. 2017) uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

#### 4.3.2. Başlangıç bileşiği olan 7-(dietilamino)-oxo-2H-kromen-3-karbohidrazid (B)

İkinci aşamasında ise, kumarin bileşiğinin (B) hidrazin monohidrat ile kondensasyonu sonucu hidrazit sentezlendi.

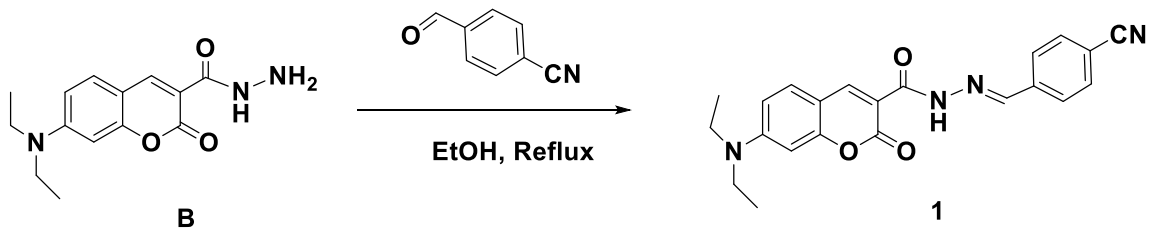


**Şekil 4.2.** Başlangıç bileşiği olan 7-(dietilamino)-oxo-2H-kromen-3-karbohidrazid (**B**)

7-(dietilamino)-oxo-2H-kromen-3-karbohidrazid (**B**) bileşiğinin, daha önce literatürde yayınlanan bir yöntem kullanılarak sentezlendi.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ile yapısı aydınlatılarak literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür (He, Li vd. 2017).

Aşağıda kromofor grup olan kumarin ve benzaldehit halkasının farklı konumlarındaki sübstitüentleri birbirine bağlayan hidrazid grubu ile beş yeni floresan probler sentezlenmiştir.

#### 4.3.3. (*E*)-*N'*-4-siyanobenzilidene-7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (**1**) Sentezi



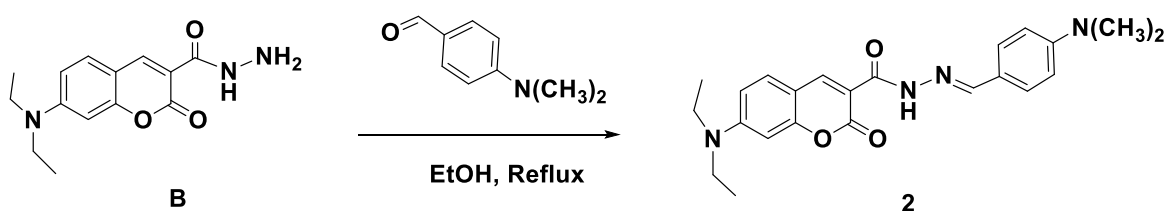
**Şekil 4.3.** (*E*)-*N'*-4-siyanobenzilidene-7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (**1**) bileşiğinin sentez şeması

Floresan prob **1** bileşiğinin sentezi, 7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromen-3-karbohidrazid (**B**) (0,468 g, 1,7 mmol) ve 4-formilbenzonitril (0,196 g, 1,5 mmol) 40 mL etanol içinde çözüldü. Azot atmosferinde 24 saat reflux edildi. İTK ile reaksiyon takip edilip, sonlandırıldı ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra elde edilen sarı çökelti süzülde, etanol ile yıkandı ve kurutularak bileşik **1** elde edildi. Verim: 0,253 g (%44). e.n. 306 °C.

HR-MS (m/z):  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] için hesaplanan: 388,43 g/mol, bulunan: 389,16 g/mol. IR (ATR,  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3218 (NH), 2220 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1690 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1663 (imin  $\text{C}=\text{N}$ ), 1614 ( $\text{C}=\text{O}$  lakton), 1579 ( $\text{C}=\text{C}$ ).  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ , ppm): 11,90 (s, 1H, NH); 8,77

(s, 1H); 8,52 (s, 1H); 7,91 (d,  $J = 1,9$  Hz, 4H, Ph); 7,75 (d,  $J = 9,0$  Hz, 1H); 6,85 (d,  $J = 8,9$  Hz, 1H); 6,67 (d,  $J = 2,1$  Hz, 1H); 3,50 (q,  $J = 6,9$  Hz, 4H,  $N(CH_2CH_3)_2$ ); 1,14 (t,  $J = 6,9$  Hz, 6H,  $N(CH_2CH_3)_2$ ).  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  165.79, 163.81, 157.59, 149.40, 148.17, 146.06, 139.30, 138.19, 137.07, 132.92, 132.44, 131.66, 129.90, 128.08, 125.24, 117.55, 113.41, 102.49, 46.25, 12.19.

#### 4.3.4. (*E*)-7-(dietilamino)-*N'*-4-dimetilaminobenzilidene-2-oxo-2*H*-kromene-3-karbohidrazid (**2**) Sentezi



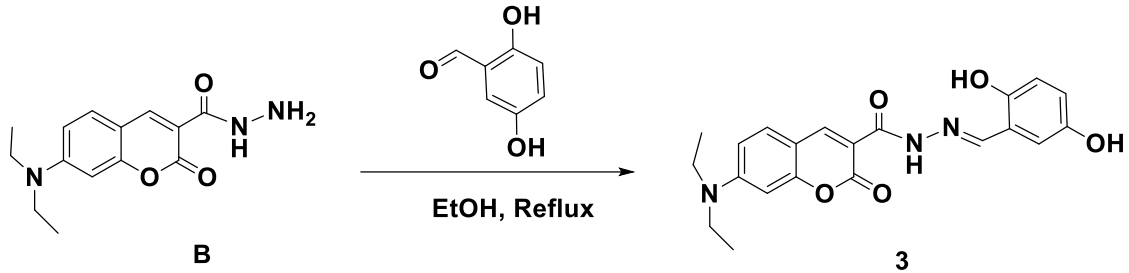
**Şekil 4.4.** (*E*)-7-(dietilamino)-*N'*-4-dimetilaminobenzilidene-2-oxo-2*H*-kromene-3-karbohidrazid (**2**) bileşiğinin sentez şeması

Floresan prob **2** sentezi, 7-(dietilamino)-2-oxo-2*H*-kromen-3-karbohidrazid (**B**) (0,468 g, 1,7 mmol) ve 4-(dimetilamino)benzaldehit (0,223 g, 1,5 mmol), 40 ml etanol içinde çözüldü. Azot atmosferinde 24 saat reflux edildi. İTK ile reaksiyon takip edilip, sonlandırıldı ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra elde edilen sarı çökelti süzülde, etanol ile yıkandı ve kurutularak bileşik **2** elde edildi. Verim: 0,390 g (%64). e.n. 290 °C.

HR-MS (m/z):  $C_{23}H_{26}N_4O_3$  [ $M+H^+$ ] için hesaplanan: 406,49 g/mol, bulunan: 407,21 g/mol. IR (ATR,  $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 3225 (NH), 1677 (C=O hidrazid), 1599 (C=N), 1579 (C=O lakton), 1504 (C=C).  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm) : 11,42 (s, 1H, NH); 8,66 (s, 1H); 8,19 (s, 1H); 7,53-7,51 (d,  $J = 7,52$  Hz, 4H, Ph); 6,79 (d,  $J = 6,78$  Hz, 1H); 6,72 (d,  $J = 6,71$  Hz, 1H); 6,59 (d,  $J = 6,59$  Hz, 1H); 3,46 (q,  $J = 3,25$  Hz, 4H,  $N(CH_2CH_3)_2$ ); 2,93 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ) 1,12 (t,  $J = 1,1$  Hz, 6H,  $-N(CH_2CH_3)_2$ ).  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  162.80, 159.38, 157.69, 152.78, 148.78, 131.30, 129.45, 110.18, 109.43, 108.64, 96.59, 45.17, 12.44.



**4.3.5. (E)-7-(dietilamino)-N'-(2,5-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (3) Sentezi**

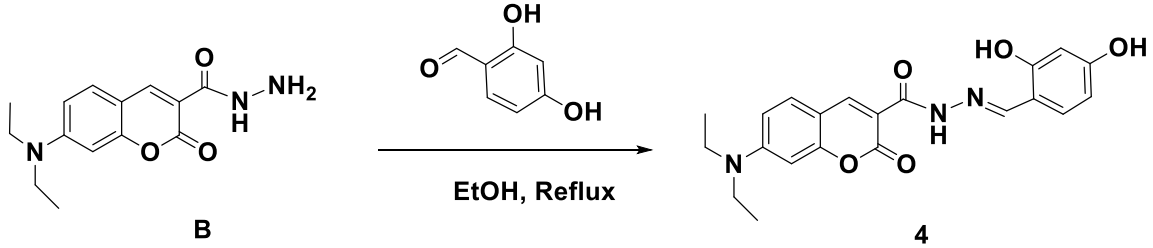


**Şekil 4.5.** (E)-7-(dietilamino)-N'-(2,5-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (**3**) bileşiğinin sentez şeması.

Floresan prob **3** bileşiğinin sentezi, 7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromen-3-karbohidrazid (0,468 g, 1,7 mmol) ve 2,5-dihidroksibenzaldehit (0,207 g, 1,5 mmol), 40 ml etanol içinde çözüldü. Azot atmosferinde 24 saat reflux edildi. İTK ile reaksiyon takip edilip, sonlandırıldı ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra elde edilen sarı çökelti süzüldü, etanol ile yıkandı ve kurutularak bileşik **3** elde edildi. Verim: 0,4 g (%60). e.n. 310 °C.

HR-MS (m/z): C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> [M+H<sup>+</sup>] için hesaplanan: 395,41 g/mol, bulunan: 396,16 g/mol. IR (ATR,  $\nu_{\max}$ /cm<sup>-1</sup>): 3238 (OH), 2976 (NH), 1612 (C=O hidrazid), 1635 (C=N imin), 1612 (C=O lakton), 1587 (C=C). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  11,75 (s, 1H), 10,45 (s, 1H), 9,02 (s, 1H), 8,74 (s, 1H), 8,55 (s, 1H), 7,73 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H), 6,93 (d, *J* = 2,2 Hz, 1H), 6,84 (d, *J* = 9,0, d, *J* = 2,4 Hz, 1H), 6,73 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H), 6,67 (d, *J* = 2,2 Hz, 1H), 3,50 (q, *J* = 7,0 Hz, 4H), 1,14 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  161.84, 159.35, 157.90, 153.32, 150.78, 150.31, 149.02, 148.99, 132.34, 119.53, 119.19, 117.54, 114.76, 110.87, 108.70, 108.35, 96.44, 44.91, 12.80.

**4.3.6. (E)-7-(dietilamino)-N'-(2,4-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (4) Sentezi**

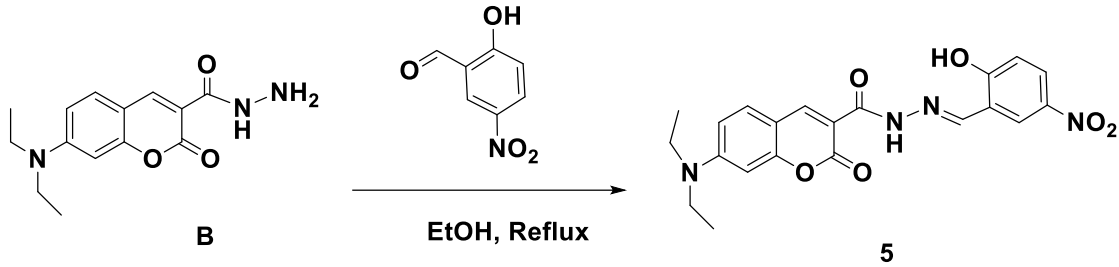


**Şekil 4.6.** (E)-7-(dietilamino)-N'-(2,4-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (4) bileşiğinin sentez şeması

Floresan prob 4 bileşiğinin sentezi, 7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromen-3-karbohidrazid (0,468 g, 1,7 mmol) ve 2,4-dihidroksibenzaldehit (0,207 g, 1,5 mmol), 40 ml etanol içinde çözüldü. Azot atmosferinde 24 saat reflux edildi. İTK ile reaksiyon takip edilip, sonlandırıldı ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra elde edilen sarı çökelti süzüldü, etanol ile yıkandı ve kurutulularak bileşik 4 elde edildi. Verim: 0,36 g (%60). e.n. 308 °C.

HR-MS (m/z): C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> [M+H<sup>+</sup>] için hesaplanan: 395,41 g/mol, bulunan: 396,16 g/mol. IR (ATR,  $\nu_{\max}$ /cm<sup>-1</sup>): 3149 (OH), 2969 (NH), 1694 (C=O hidrazid), 1625 (C=N imin), 1582 (C=O lakton), 1541 (C=C).<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 11,65 (s, 1H), 11,42 (s, 1H), 10,01 (s, 1H), 8,73 (s, 1H), 8,53 (s, 1H), 7,74 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,27 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 6,84 (d, *J* = 9,2, d, *J* = 2,3 Hz, 1H), 6,66 (d, *J* = 2,2 Hz, 1H), 6,36 (d, *J* = 8,4, d, *J* = 2,4 Hz, 1H), 6,30 (s, 1H), 3,50 (q, *J* = 7,0 Hz, 4H), 1,14 (t, *J* = 6,8 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 161.31, 159.99, 159.02, 157.85, 156.91, 154.09, 153.29, 150.35, 148.82, 133.66, 132.29, 132.05, 110.85, 108.34, 108.21, 103.10, 96.45, 44.89, 12.80.

**4.3.7. (E)-7-(dietilamino)-N'-(2-hidroksi-5-nitrobenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (5) Sentezi**



**Şekil 4.7.** (E)-7-(dietilamino)-N'-(2-dihidroksibenzylidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (5) bileşiğinin sentez şeması

Floresan prob 5 bileşiğinin sentezi, 7-(dietilamino)-2-oxo-2H-kromen-3-karbohidrazid (0,468 g, 1,7 mmol) ve 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehyd (0,25 g, 1,5 mmol), 40 ml etanol içinde çözüldü. Azot atmosferinde 24 saat reflux edildi. İTK ile reaksiyon takip edilip, sonlandırıldı ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra elde edilen sarı çökelti süzülde, etanol ile yıkandı ve kurutularak bileşik 5 elde edildi. Verim: 0,35 g (%55). e.n. 212 °C.

LC-MS (m/z): C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> [M+H<sup>+</sup>] için hesaplanan: 424,41 g/mol, bulunan: 425,67 g/mol. IR (ATR,  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3250 (OH), 2974 (NH), 1689 (C=O hidrazid), 1615 (C=N imin), 1583 (C=O lakton), 1513 (N-O), 1336 (N-O), 1418 (C=C). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  11,94 (s, NH), 9,09 (s, OH), 8,74 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H), 8,51 (d, *J* = 2,9 Hz, 1H), 8,18 (d, *J* = 9,2, d, *J* = 2,9 Hz, 1H), 7,74 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H), 7,14 (dd, *J* = 12,8, 9,1 Hz, 1H), 6,85 (d, *J* = 9,1, d, *J* = 2,4 Hz, 1H), 6,66 (d, *J* = 2,2 Hz, 1H), 3,51 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 1,15 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  163.94, 161.04, 159.78, 158.04, 149.53, 147.62, 140.32, 139.65, 131.72, 127.46, 126.93, 126.63, 124.25, 122.20, 118.04, 117.59, 112.48, 45.53, 12.43.

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmamızda, kumarin-karbohidrazit türevlerini sentezlemek için kondensasyon yöntemi kullanılmıştır. Knoevengel kondensasyon reaksiyonu yöntemiyle 4-(dietilamino)-2-hidroksibenzaldehit ve etilasetoasetat ile halka kapanması sonucunda etil 7-(dietilamino)-2-oxo-2*H*-kromen-3-karboksilat sentezlendi. Literatürde bilinen genel yöntemlerle 7-(dietilamino)-2-oxo-2*H*-kromen-3 karboksilat ile hidrazin monohidrat reaksiyonu sonucunda 7-(dietilamino)-2-oxo-2*H* kromen-3-karbohidrazidin sentezlendi. Son aşamada ise, 7-(dietilamino)-2-oxo-2*H*-kromen-3 karbohidrazidin, beş farklı aldehit grubu ile etanol çözeltisi içinde kondensasyon reaksiyonları ile beş yeni floresan prob sentezlendi. Bu floresan problemler genel spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edildi (IR (ATR), <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C NMR ve HR-MS/LC-MS).

### 5.1. Fotofiziksel Çalışmalar

Sentezlenen bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için farklı polariteye sahip çözücüler dimetilsülfoksit (DMSO), dimetilformamit (DMF), asetonitril (ACN), kloroform (CHCl<sub>3</sub>), diklorometan (DCM), ve tetrahidrofuran (THF) seçilmiştir. Bu çözücüler içerisinde bileşiklerin maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyları, Stokes kayma değerleri, molar absorpsiyon katsayısı (ε), kuantum verimleri (Φ) ve belirlenebilme sınırı (LOD) değerleri hesaplanmıştır. Absorpsiyon spektrumları 20 µM stok çözeltiler içinde ve floresan spektrumları ise emisyon spektrumları 2 µM çözeltiler içinde alınmıştır.

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

A: Absorpsiyon maksimum dalga boyu

ε: Molar absorptivite katsayısı

C: Çözeltinin derişimi

I: Kuartz küvetin ışık yolu (cm)

Floresansın kuantum verimi belirlerken silit aralıkları ex:8 nm, em:5 nm ve λ<sub>ex</sub>: 420 nm olarak ayarlanmıştır. Φ<sub>s</sub>, aşağıdaki denklemle elde edildi; Floresan kuantum verimi, standart olarak EtOH (Φ<sub>r</sub> = 0,38) içinde kumarin 153 kullanılarak belirlendi ve kuantum

verimi, denklem (a) kullanılarak hesaplandı: burada s ve r, sırasıyla numune ve referans olarak tanımlanır. A, emilimin uyarılma dalga boyunun kısaltmasıdır, I emisyon yoğunluğunun yüksekliğidir ve n kırılma indeksidir, numune ve referans için mevcut çözücüye bağlıdır (nDMSO: 1,479, nEtOH: 1,36168)

$$\Phi_s = [ArIs(ns)^2 / AsIr(nr)^2] * \Phi_r$$

Kuantum verimi hesaplama formülü;

$\Phi$ : Kuantum verimi

A: Uyarılmış dalga boyundaki absorptans

I: İntegrasyonu alınmış emisyon alanı

n: Örneğin ve referans standartı içeren çözücünün kırılma indeksi

s: Örnek

r: Referans standart

### **Belirlenebilme sınırı belirlenmesi (LOD: Limit of Detection)**

Belirlenebilme sınırı belirlemek minimum konsantrasyon sınırı dahilinde belirli bir yöntemle tespit edebilen en düşük madde miktarıdır. LOD değeri belirlemek için floresan problemleri seçicilik gösteren anyonlar ile titrasyon yapılmıştır. Probun anyon ile titrasyonu üzerine, floresan yoğunluğu kademeli olarak düşer. LOD değeri, floresan titrasyonuna dayalı olarak hesaplanır ve aşağıdaki denklemle hesaplanır:

$$\text{Belirlenebilme sınırı (LOD)} = 3\sigma / k \cdot \Sigma$$

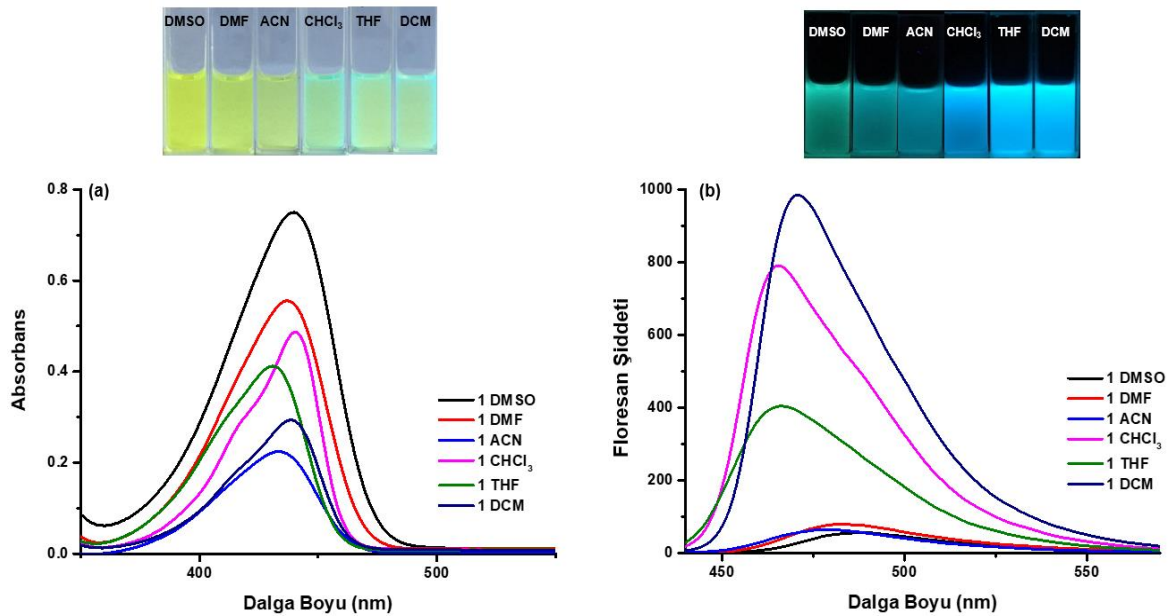
“k” boş ölçümün standart sapması olduğundan, floresans yoğunluğu ile anyon konsantrasyonu arasındaki eğimdir.

## **5.2. (E)-N'-(4-siyanobenzilidene)-7-(diethylamino)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (1) Nolu probun Spektroskopik Verileri**

### **5.2.1. Sentezlenen Bileşik 1'in Çözücü Etkisi**

Kumarin halkasının 7 konumunda diethylamino grubunu ve aldehitin 4 konumunda siyanür ile kondenzasyon sonucu 1 nolu prob sentezlenmiştir. 1 bileşiğin fotofiziksel özellikleri 6 farklı polariteye sahip çözücü içerisinde (DMSO, DMF, ACN, CHCl<sub>3</sub>, THF, DCM) incelenmiştir ve elde edilen fotofiziksel verileri çizelge 5.1'de verilmektedir.

Bileşğin absorpsiyon ve emisyon maksimum dalga boyu kullanılan çözücülerin polaritesindeki artışla aynı oranda değişmektedir. DMF, DMSO ve THF gibi yaygın organik çözücüler içinde iyi çözünürlük göstermiştir. Ayrıca çalışılan bileşğin DMSO içerisinde kuantum veriminde ve emisyon şiddetinde belirgin bir düşmenin olduğu görülmüştür. Yüksek polariteye sahip olan DMSO'nun uyarılmış halden temel hale geçişteki durulma olayını yavaşlattığı düşünülmektedir. Azalan çözücü polaritesine göre (DMSO → DCM) gün ışığındaki renkleri koyu sarıdan açık maviye değişmesine, emisyon ışıması ile yeşilden maviye doğru renklerinde değişim gözlenmiştir (Şekil 5.1). CHCl<sub>3</sub>, THF, DCM çözümleri içerisinde gün ışığında fluoresan yanmaktadır. Molar absorpsiyon katsayısı ( $\epsilon$ ) Beer-Lambert Kanununa göre hesaplanmış ve 40145 - 55030 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> arasında bulunmuştur. Ayrıca artan çözücü polaritesine göre (DCM → DMSO) azaldığı gözlenmiştir.



**Şekil 5.1.** Bileşik 1'in farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon (a) (10 μM) ve emisyon (1 μM,  $\lambda_{ex} = 420$  nm) (b) spektrumları

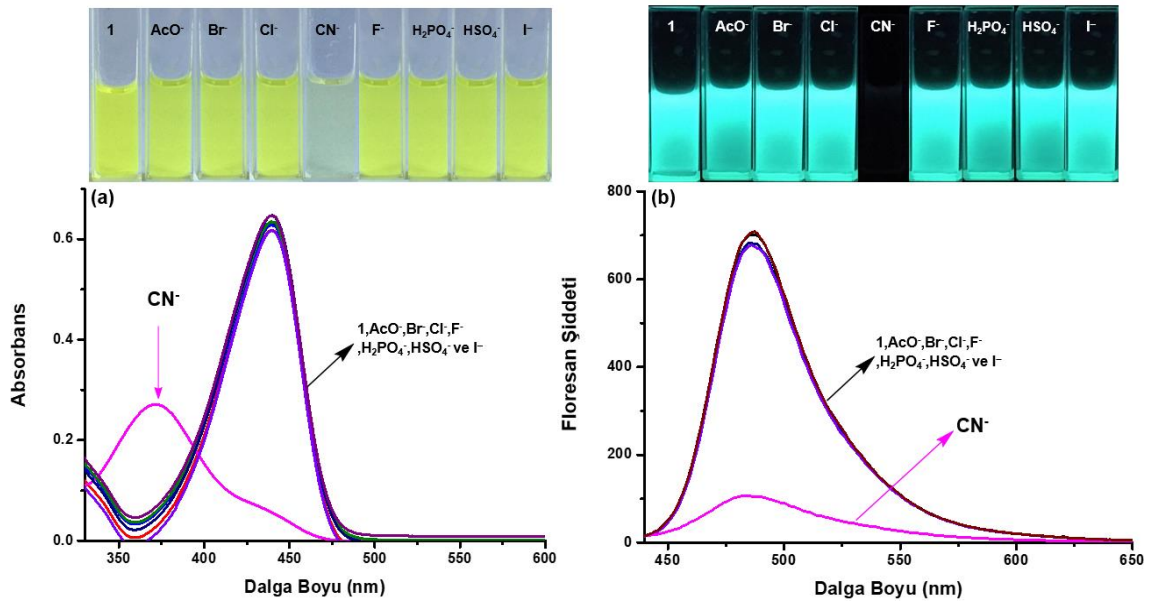
**Çizelge 5.1.** Bileşik 1'in fotofiziksel sonuçları

Çözücü	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{-ems}}^{\text{b}}$ (nm)	Stokes Kayma <sup>c</sup> $\Delta\lambda(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon^{\text{d}}$ ( $\lambda_{\text{max}}$ )	$\Phi_{\text{FL}}^{\text{e}}$
DMSO	440	488	2235	35406	0.024
DMF	437	483	2179	48679	0.055
ACN	433	479	2218	36966	0.414
CHCl <sub>3</sub>	440	461	1035	52396	0.317
THF	431	464	1550	53572	0.350
DCM	439	468	1412	71932	0.133

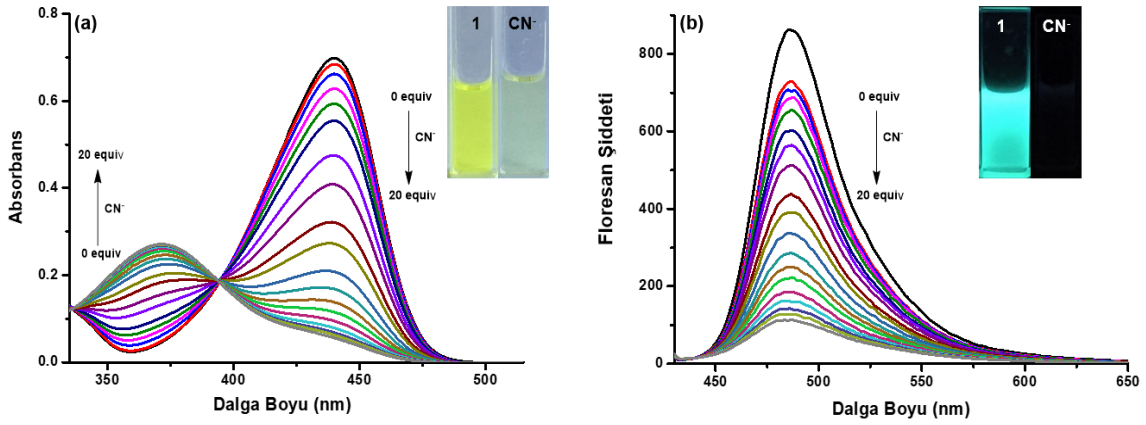
<sup>a</sup> Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak;  $c = 10 \mu\text{M}$ . <sup>b</sup> Floresan dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \mu\text{M}$ , burada tüm FL emisyon şiddeti yüksek olduğu ve maksimum dalga boylarının gözlenebilmesi için ölçümler plaka konularak alınmıştır; <sup>c</sup> Stokes kayma  $\text{cm}^{-1}$  olarak; <sup>d</sup>  $\epsilon =$  molar absorpsiyon katsayısı,  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  olarak; <sup>e</sup> Kuantum Verimi ( $\Phi_{\text{FL}}$ ) değeri.

### 5.2.2. 1 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları

Floresan prob 1'e 20 eşdeğer mol  $\text{CN}^-$  anyonunun eklenmesi ile absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişim gözlenmiştir. 1'nin 440 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun 371 nm'ye hipsokromik kaydığı spektrumdan görülmektedir. 381 nm'de yeni bir absorpsiyon omuz bandı titrasyon sonucunda gözlemlenmiştir (Şekil 5.3). Bu durum çözelti içerisinde yeni bir türün oluştuğunu ve molekülün anyonik forma veya katılmanın olabileceği öngörülmektedir. Ayrıca,  $\text{CN}^-$  anyonu eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki renginin sarıdan renksiz değişmesine neden olmuştur. Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen anyon ile yapılan florimetrik titrasyonunda,  $\text{CN}^-$  anyonunun eklenmesi ile floresan şiddetinin düştüğü görülmüştür (Şekil 5.3). Diğer  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  ve  $\text{I}^-$  anyonların 1 nolu bileşik ile titrasyonu sonucunda herhangi bir etkileşim ve renk değişimi görülmemiştir (Şekil 5.2). Çizelge 5.2' de 1 Sentezlenen bileşiğin anyonlara karşı duyarlık verileri verilmiştir.



**Şekil 5.2.** 1 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde TBAX tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon (10 μM) (a) ve emisyon (1 μM, λ<sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları



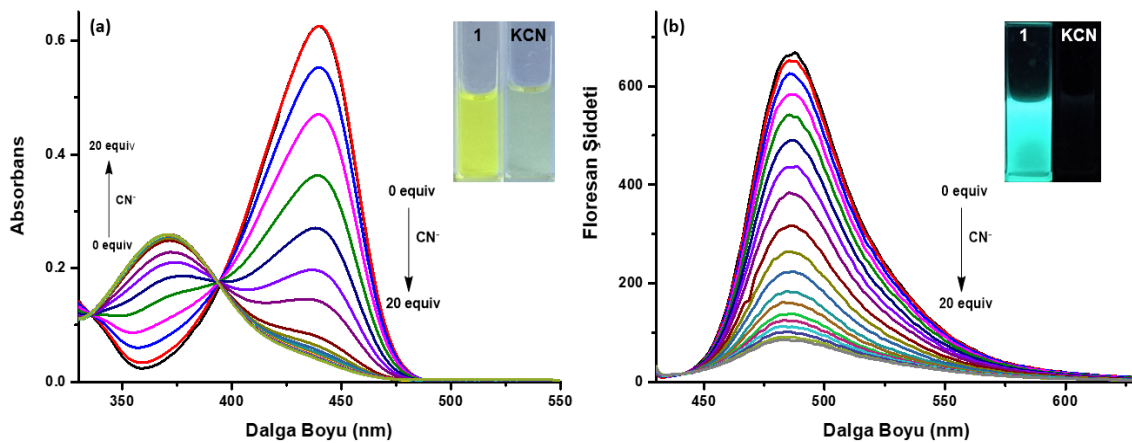
**Şekil 5.3.** 1 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde CN<sup>-</sup> anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10 μM) (a) ve emisyon (1 μM, λ<sub>ex</sub> = 420 nm) (b) spektrumları



**Çizelge 5.2.** Bileşik **1**'in anyonlara karşı duyarlık sonuçları

Floresan Prob	Anyonlar	$\lambda_{\text{absmax}}$ (nm) (20 eşdeğer mol anyonlar eklendikten sonra)
<b>1</b> ( $\lambda_{\text{abs}} = 440$ nm)	$\text{AcO}^-$	439
	$\text{Br}^-$	440
	$\text{Cl}^-$	439
	$\text{CN}^-$	371, 381
	$\text{F}^-$	439
	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	440
	$\text{HSO}_4^-$	440
	$\text{I}^-$	439

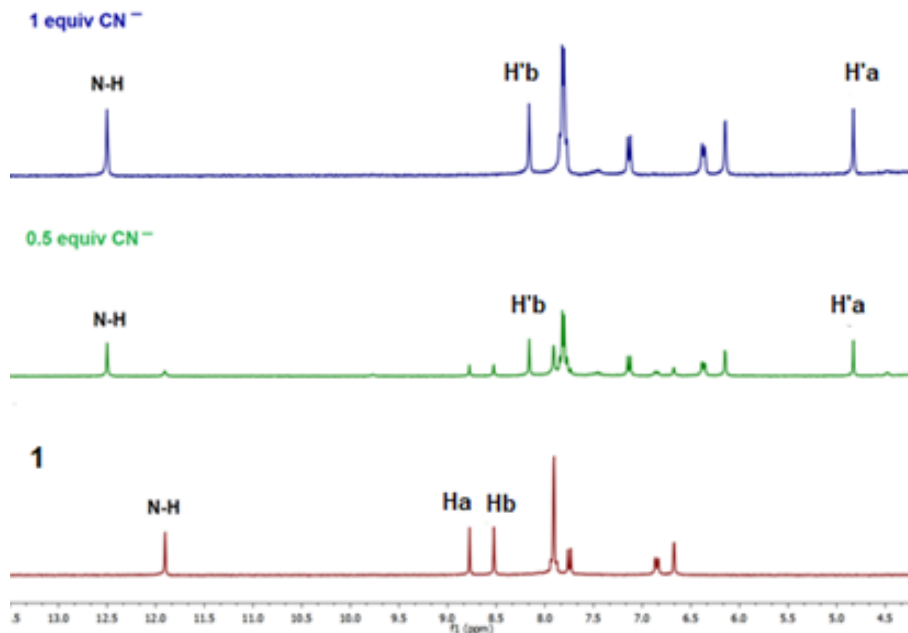
Sentezlenen bileşik **1**'in  $\text{CN}^-$  anyonu ile olası etkileşim mekanizmasını açıklamak için KCN ile absorpsiyon ve emisyon titrasyon ölçümleri gerçekleştirildi.  $\text{CN}^-$  ölçümleri ile absorpsiyon ve emisyon titrasyonuna benzer sonuçlar gösterdiği görüldü (Şekil 5.4). Absorpsiyon maksimum dalga boyunda belirgin bir hipsokromik kayma gözlemlendiği ve 371 nm'de yeni absorpsiyon pikinin ortaya çıktığı görüldü. Ayrıca  $\text{CN}^-$  konsantrasyonu artırdığında **1**'in emisyon yoğunluğunun azaldığı gözlemlendi. Aynı zamanda, sarıdan renksizleşmeye belirgin kolorimetrik değişiklikler gözlemlendi ve UV ışığı altında floresan sönümlenmesi gösterildi.



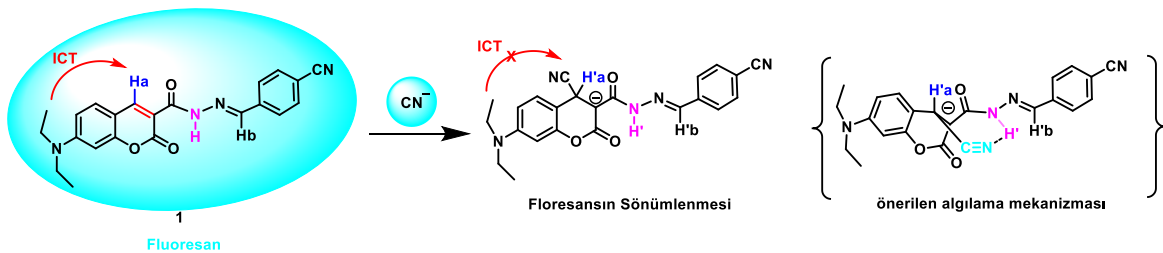
**Şekil 5.4.** **1** bileşiğine DMSO çözücüsü içinde KCN eklenmesi ile absorpsiyon (10  $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1  $\mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420$  nm) (b) spektrumları

Floresan prob **1**'in ve  $\text{CN}^-$  anyonun arasındaki etkileşim mekanizmasını ve bağlanma özelliklerinin belirlenebilmesi için bu anyonu ile  $^1\text{H}$  NMR titrasyonu yapılmıştır.

Şekil 5.5’de gösterildiği gibi, siyanür anyonun 1 equiv. eklenmeden önce, Ha ve N-H protonlarının  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kaymaları sırasıyla 8,78 ppm ve 11,90 ppm’de görülmektedir.  $\text{CN}^-$  anyonun kademeli olarak eklenmesiyle, N-H protonu  $\delta$  12,51 ppm ve Ha  $\delta$  4,83 ppm’e kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca,  $\delta$  8,53 ppm’deki Hb protonu ise kaybolurken,  $\delta$  8,16 ppm’de yeni sinyal gösterdi (Şekil 5.5). Bu sonuçlar, kumarinin 4-konumuna  $\text{CN}^-$  anyonun nükleofilik katılması ve aynı zamanda  $\text{CN}^-$  anyonun N—H taki proton ile hidrojen bağı oluşturduğu düşünülmektedir (Şekil 5.6). Literatürde benzer bileşikler için nükleofilik katılmanın gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Park and Kim 2012) (Cakmaz, Özarslan vd. 2020).

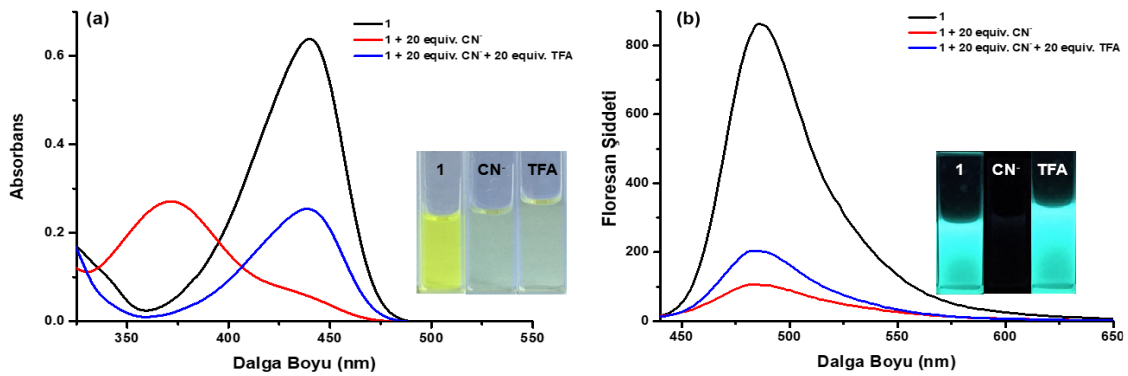


Şekil 5.5. DMSO- $d_6$  içindeki ( $c=0.01$  M) **1** floresan probu üzerine 0,5 eşdeğer mol ve 1 eşdeğer mol  $\text{CN}^-$  eklenerek alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



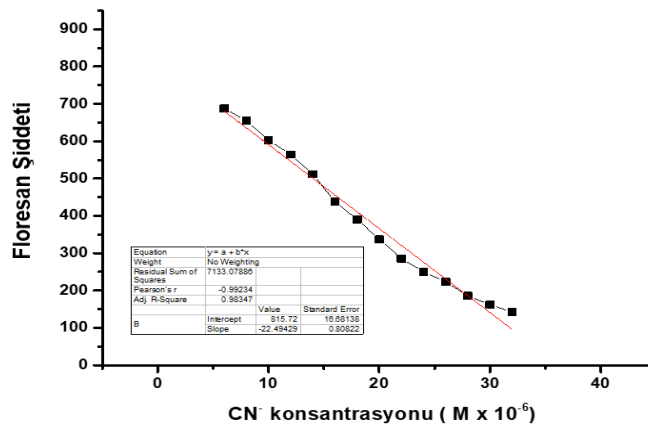
Şekil 5.6. **1** bileşiğin olası rezonans formları ve siyanürün katılma mekanizması

Kumarinlerin geri dönüşümlü olup olmadığının belirlenmesi absorpsiyon spektroskopisi, emisyon spektroskopisi ve kolorimetrik değişiklikler ile araştırılmıştır. **1** Floresan prob **1**'e 20 eşdeğer mol  $\text{CN}^-$  anyonun ilave edildikten sonra görünür 440 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun 371 nm'ye hipsokromik kaydığı spektrumdan görülmektedir. Ayrıca, bu bileşiğe 20 eşdeğer mol  $\text{CN}^-$  anyonun üzerine 20 eşdeğer mol TFA ilave edildikten sonra 440 nm'deki absorpsiyon bandı tekrar görülmüştür. Floresan probunun emisyon maksimum bandının şiddetinde azalma olduğu ve UV (365 nm) ışığı altında mavi renk tekrardan görülmektedir (Şekil 5.7). Floresan probu **1**'in  $\text{CN}^-$  anyonu ile etkileşimine TFA eklendiğinde tersine çevrilebileceğini göstermektedir.



**Şekil 5.7.** **1** bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{CN}^-$  anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10  $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1  $\mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

DMSO çözücüsü içerisinde  $\text{CN}^-$  belirlenebilme sınırı (LOD),  $\text{LOD} = 3\delta/S$  denklemine göre hesaplandı, burada  $\delta$  yanıtın standart sapmasıdır,  $S$  ise  $\text{CN}^-$ 'nin emisyon kalibrasyon eğrisinin eğimidir (Şekil 5.8). **1** nolu floresan probun  $\text{CN}^-$  anyonuna karşı LOD değeri 0,25  $\mu\text{M}$  olarak bulundu.



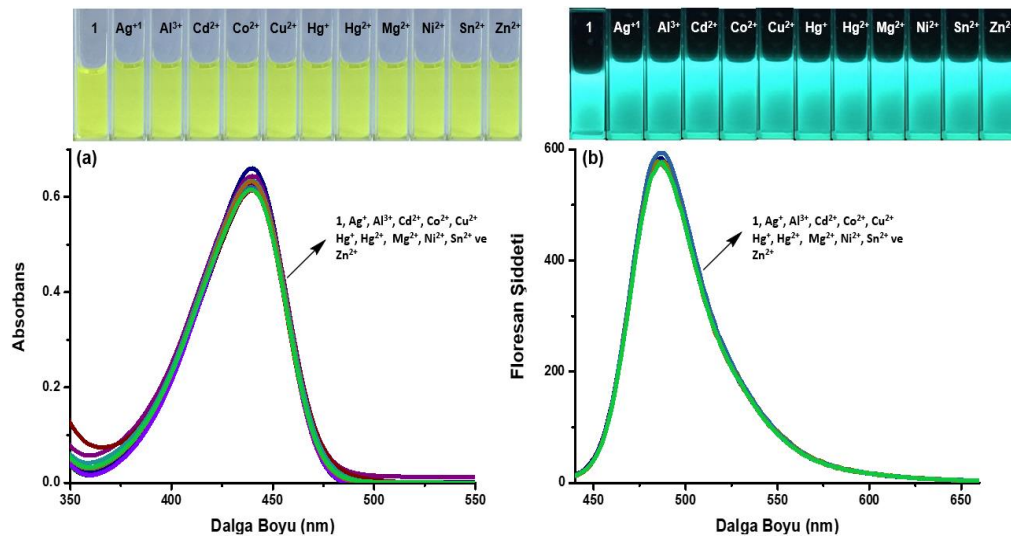
**Şekil 5.8.** **1**'in  $\text{CN}^-$  anyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için  $S$  grafiği

### 5.2.3. 1 Nolu Hedef Bileşiğin Katyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları

1 nolu bileşiğine 20 eşdeğer mol katyonlarının eklenmesi ile bileşiğin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında ve görsel sonuçlarında değişim gözlenmemiştir (Şekil5.9). Çizelge 5.3'de 1 Sentezlenen bileşiğin katyonlara karşı duyarlık sonuçları verilmiştir.

**Çizelge 5.3.** Bileşik 1'in katyonlara karşı duyarlık sonuçları

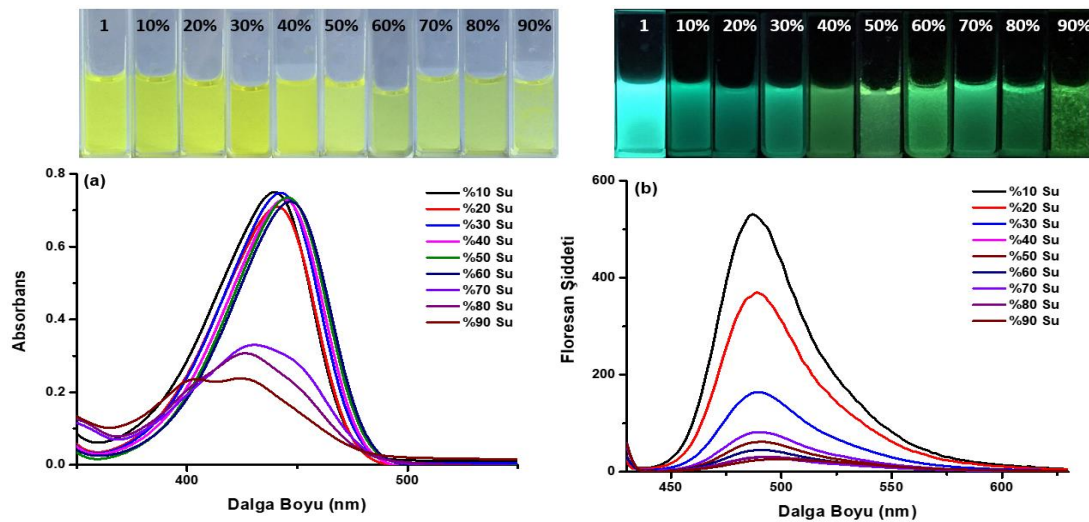
Floresan prob	Katyonlar	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)
1 ( $\lambda_{\text{abs}} = 440$ nm)	$\text{Ag}^+$	440
	$\text{Al}^{3+}$	440
	$\text{Cd}^{2+}$	440
	$\text{Hg}^+$	440
	$\text{Hg}^{2+}$	440
	$\text{Co}^{2+}$	440
	$\text{Cu}^{2+}$	440
	$\text{Mg}^{2+}$	440
	$\text{Ni}^{2+}$	440
	$\text{Sn}^{2+}$	440
	$\text{Zn}^{2+}$	440



**Şekil 5.9.** 1 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde katyon klorür tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon (10  $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1  $\mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420$  nm) (b) spektrumları

#### 5.2.4. 1 Nolu Hedef Bileşiğin sulu ortamda anyon etkileşimi

Anyonlar ve katyonlar kaynaklanan zehirlenmeler ve çevresel kirliliklerin tespiti için sulu ortamda çalışmaların yapılması gerekmektedir. Bu nedenle, suda çalışabilen sensörler çok talep edilmektedir. Mevcut sudaki anyonları test etmek için **1** sentezlenen bileşiğin algılama testini gerçekleştirdik. Çünkü aynı deney sulu ortamda yapılırsa anyonların hidrasyonu nedeniyle anyon afinitesi değişebilir. Bu çalışmada gerçek numunelerde anyonların tespiti DMSO/Su ikili çözelti kullanılarak oluşturulmuştur. Şekil 5.10'de görüldüğü gibi **1** sentezlenen bileşiğin DMSO/Su ikili çözeltideki yüzde derişimlerine göre absorpsiyon ve emisyon spektrumları verilmiştir.



**Şekil 5.10.** **1** bileşiğine farklı DMSO/Su oranlarında absorpsiyon (10  $\mu$ M) (a) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları

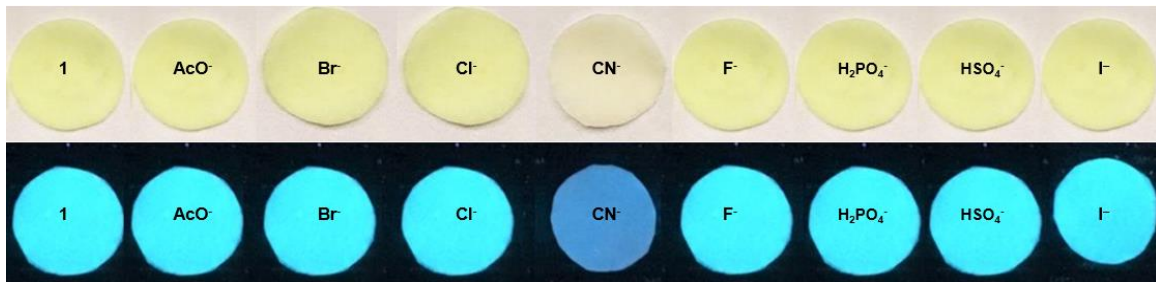
Floresan prob **1**, DMSO/Su ikili çözücü karışımında  $CN^-$  anyon (40 eşdeğ.) ile muamele edildiğinde (DMSO/Su (5/5) hariç), UV-GB ve floresan spektrumlarında DMSO çözücüsü içersinde benzer yanıt elde edilmedi. DMSO/Su (5/5)'de çökmeye başladığı görülmektedir (Ek Açıklama-B.1 ve B.2). Çizelge 5.4'da **1** Sentezlenen bileşiğin sulu ortamda anyonlara karşı absorpsiyon ve emisyon maximum dalga boyu verilmiştir.

**Çizelge 5.4.** Bileşik 1'in sulu ortamda anyonlara karşı duyarlık sonuçları

Floresan prob	DMSO/H <sub>2</sub> O	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (20 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> eklendikten sonra)
<b>1</b> ( $\lambda_{\text{abs}} = 440$ nm)	9:1	441	440
	8:2	442	443
	7:3	444	445
	6:4	446	446
	5:5	447	444
	4:6	430	430
	3:7	428	426
	2:8	406,426	404, 425
	1:9	402,423	403, 424

### 5.2.5. 1 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlar ile Kağıt Test Şerit Uygulaması

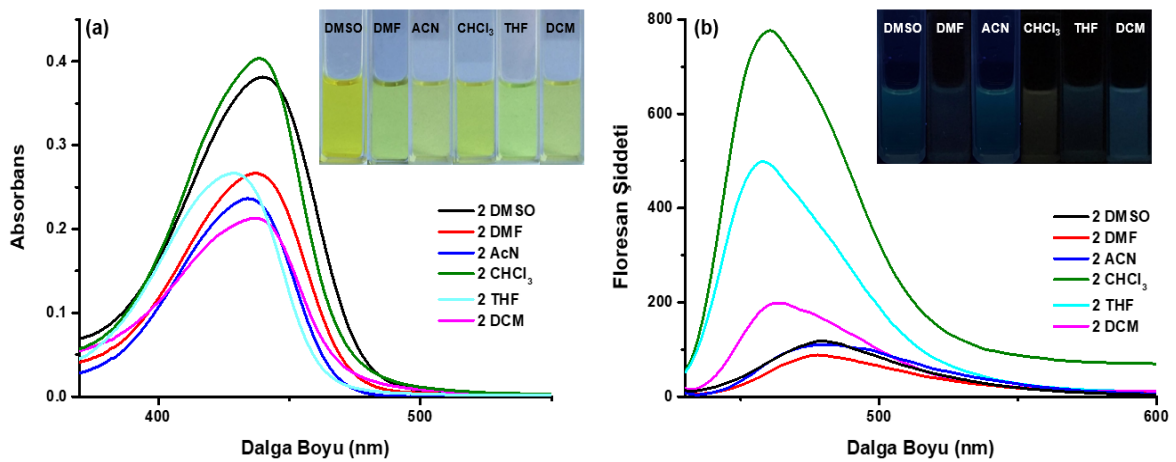
Floresan prob 1'in yerinde test kiti olarak uygulanması, mevcut kağıt test şeritleri ile görüntülendi. Bu yöntem, prob 1 (10  $\mu$ M, DMSO çözeltisi) içeren filtre kağıtları batırılarak yapıldı. Havada kurutuldu, önce 20 eşdeğer mol farklı anyonlar içeren çözeltilere batırıldı (AcO<sup>-</sup>, Br<sup>-</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> 100 mM DMSO içinde). Anyonlar ile muamele edilmiş kağıt şeritler içerisinde CN<sup>-</sup> anyonu eklenmiş olan gün ışığında sarıdan çok beyaza doğru renk değişimi gözlemlenmiştir. Ayrıca, UV 365 nm ışık altında (Şekil 5.11) kağıt test şeritlerin belirgin floresan renk değişiklikleri elde edildi. Dikkat çekici bir şekilde, CN<sup>-</sup> eklendiğinde renk değişimi parlak turkuaz renginin koyu mavi renkte olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, CN<sup>-</sup> anyonunun hızlı ve “çıplak gözle” tanınmasını sağlayabilen yüzeysel ve yerinde floresan prob olarak 1'in yeteneğini göstermektedir. Floresan 1'in çevre kirliliğinde veya biyolojik zehirlenmelerde CN<sup>-</sup> anyonunu hızlı bir şekilde tespit etmek için pratik bir yöntem olabileceğini göstermiştir.

**Şekil 5.11.** Bileşik 1'in farklı anyonlarla kağıt test şeritlerdeki uygulaması

### 5.3. (E)-7-(diethylamino)-N'-(4-(diethylamino)-2-hidroksibenziliden)-2-oxo-2H-kromen-3-karbohidrazid (2) Nolu probun Spektroskopik Sonuçları

#### 5.3.1. Sentezlenen Bileşik 2'in Çözücü Etkisi

Kumarin halkasının 7 konumunda diethylamino grubunu, 4-diethylamino benzaldehit içeren **2** nolu bileşik sentezlenmiştir. Fotofiziksel özellikleri 6 farklı polariteye sahip çözücü içerisinde (DMSO, DMF, ACN, CHCl<sub>3</sub>, THF, DCM) incelenmiştir ve elde edilen fotofiziksel sonuçları çizelge 5.5'de verilmektedir. Bileşiğin absorpsiyon ve emisyon maksimum dalga boyu kullanılan çözücülerin polaritesindeki artışla aynı oranda değişmektedir. DMF, DMSO ve THF gibi yaygın organik çözücüler içinde iyi çözünürlük gösterildi. Ayrıca çalışılan bileşiğin DMSO içerisinde kuantum verimlerinde ve emisyon şiddetlerinde belirgin bir düşmenin olduğu görülmüştür. Azalan çözücü polaritesine göre (DMSO → DCM) gün ışığındaki renkleri koyu sarıdan açık maviye değişmesine, emisyon ışıması ile yeşilden maviye renklerinin değişmesi gözlenmiştir (Şekil 5.12). Molar absorpsiyon katsayısı ( $\epsilon$ ) Beer-Lambert Kanununa göre hesaplanmış ve 17249 - 54956 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> arasında bulunmuştur. Ayrıca CHCl<sub>3</sub> ve THF en yüksek molar absorpsiyon katsayısı değerlere sahiptir.



Şekil 5.12. Bileşik 2'in farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon (a) (10  $\mu$ M) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex} = 420$  nm) (b) spektrumları

**Çizelge 5.5.** Bileşik 2'in fotofiziksel sonuçları

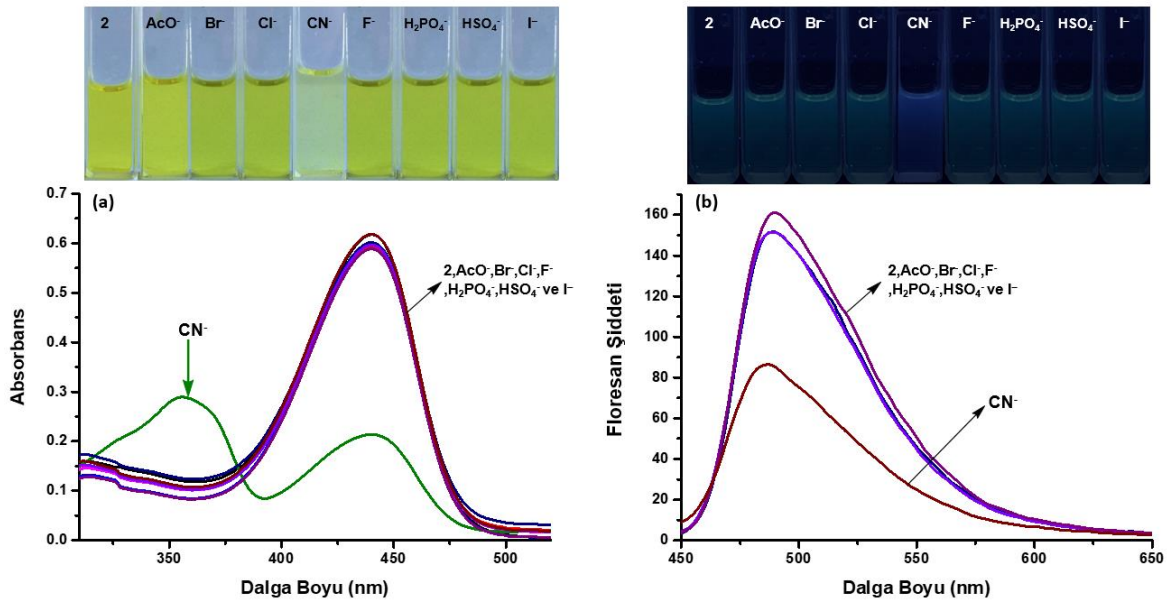
Çözücü	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ems}}^{\text{b}}$ (nm)	Stokes Kayma <sup>c</sup> $\Delta\lambda(\text{cm}^{-1})$	$\varepsilon^{\text{d}}$ ( $\lambda_{\text{max}}$ )	$\Phi_{\text{FL}}^{\text{e}}$
DMSO	440	479	1850	17249	0.063
DMF	437	479	2006	36408	0.040
ACN	434	480	2208	28840	0.048
CHCl <sub>3</sub>	439	461	1087	54956	0.216
THF	429	459	1524	46366	0.171
DCM	437	464	1332	22565	0.240

<sup>a</sup>Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak;  $c = 10 \mu\text{M}$ . <sup>b</sup>Floresan dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \mu\text{M}$ . <sup>c</sup>Stokes kayma  $\text{cm}^{-1}$  olarak, <sup>d</sup> $\varepsilon = \text{molar absorpsiyon katsayısı, cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ . <sup>e</sup>Kuantum Verimi ( $\Phi_{\text{FL}}$ ) değeri.

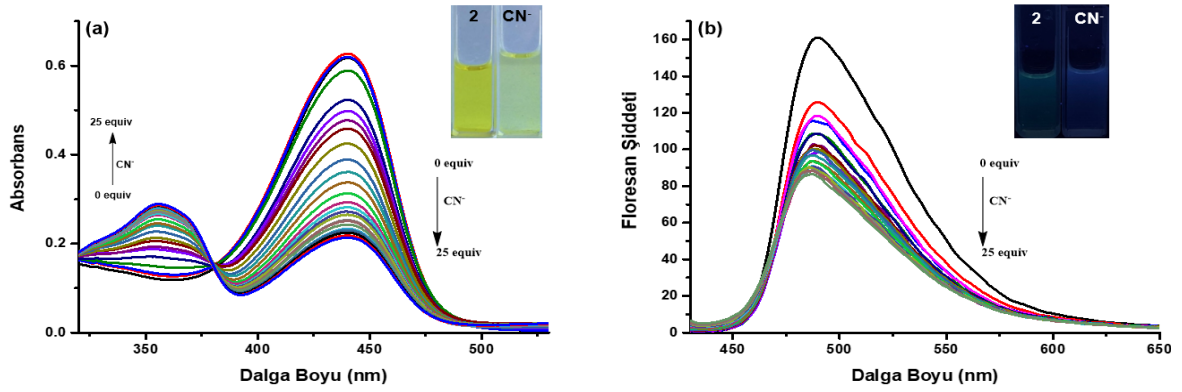
### 5.3.2. 2 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları

Foresan prob 2'ye 20 eşdeğer mol anyonların eklenmesi  $\text{CN}^-$  anyonunun absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişim gözlenmiştir. 2'nin 313 nm görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun 356 nm'e kaydığı spektrumdan ve 440 nm görülen maksimum absorpsiyon maksimum dalga boylarının hipsokromik kaydığı görülmektedir (Şekil 5.14). Ayrıca aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki renginin sarıdan renksizliğe değişmesi olmuştur. Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda,  $\text{CN}^-$  anyonunun eklenmesi ile floresans şiddetinin düştüğü görülmüştür (Şekil 5.14). Diğer  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  ve  $\text{I}^-$  anyonların 2 nolu bileşik ile titrasyonu sonucunda herhangi bir etkileşim ve renk değişimi görülmemiştir (Şekil 5.13). Çizelge 5.6'de 2 Sentezlenen bileşiğin anyonlara karşı duyarlık sonuçları verilmiştir.





Şekil 5.13. 2 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde TBAX tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon (10  $\mu$ M) (a) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları

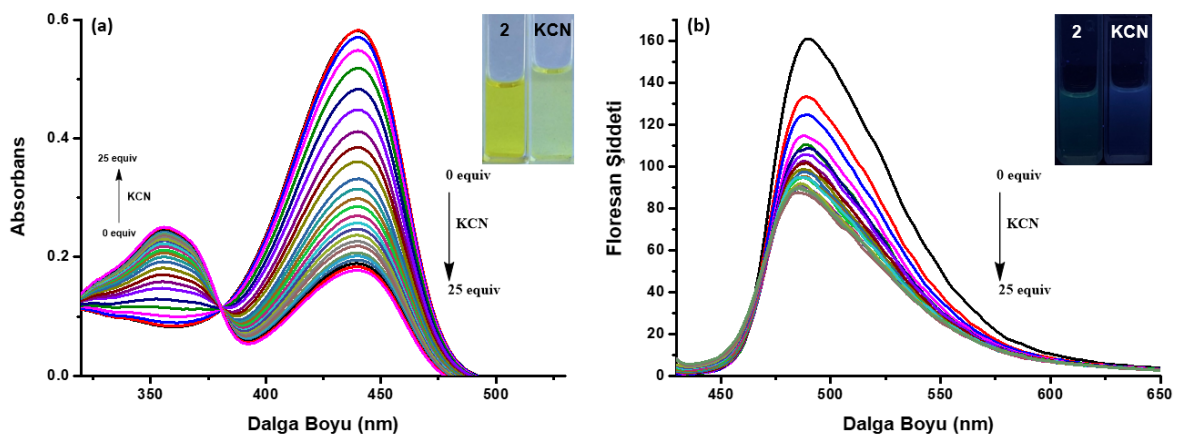


Şekil 5.14. 2 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde CN<sup>-</sup> anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10  $\mu$ M) (a) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları

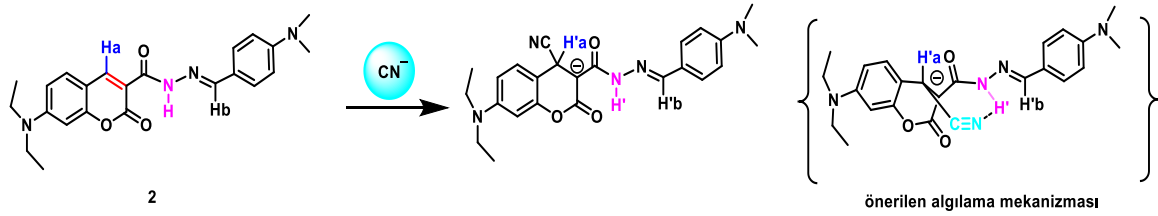
**Çizelge 5.6.** Bileşik 2'in anyonlara karşı duyarlık sonuçları

Floresan probu	Anyonlar	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)
2 ( $\lambda_{\text{abs}} = 440$ nm)	AcO <sup>-</sup>	440
	Br <sup>-</sup>	440
	Cl <sup>-</sup>	440
	CN <sup>-</sup>	355, 441
	F <sup>-</sup>	440
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	440
	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	440
	I <sup>-</sup>	440

CN<sup>-</sup> anyonu ile olası etkileşim mekanizmalarını açıklamak için KCN ile absorpsiyon ve floresan titrasyonu yapıldı. CN<sup>-</sup> deneyleri ile absorbans ve floresan titrasyonuna benzer olduğunu gösterdi (Şekil 5.15). Absorpsiyon maksimum dalga boyunda belirgin bir hipsokromik kayma gözlemlendiği ve 356 nm'de yeni absorpsiyon piki ortaya çıktığı gözlemlendi. Ayrıca CN<sup>-</sup> konsantrasyonu arttığında 2'in emisyon yoğunluğunun azaldığı gözlemlendi. Aynı zamanda, sarıdan renksizce belirgin kolorimetrik değişiklikler gözlemlendi ve UV ışığı altında floresan sönümlenmesi gösterdi. Bu sonuçlar, kumarinin 4-konumuna CN<sup>-</sup> anyonun nükleofilik katılması ve aynı zamanda CN<sup>-</sup> anyonun N—H taki proton ile hidrojen bağı oluşturduğu düşünülmektedir (Şekil 5.16) (Park and Kim 2012) (Cakmaz, Özarslan vd. 2020).

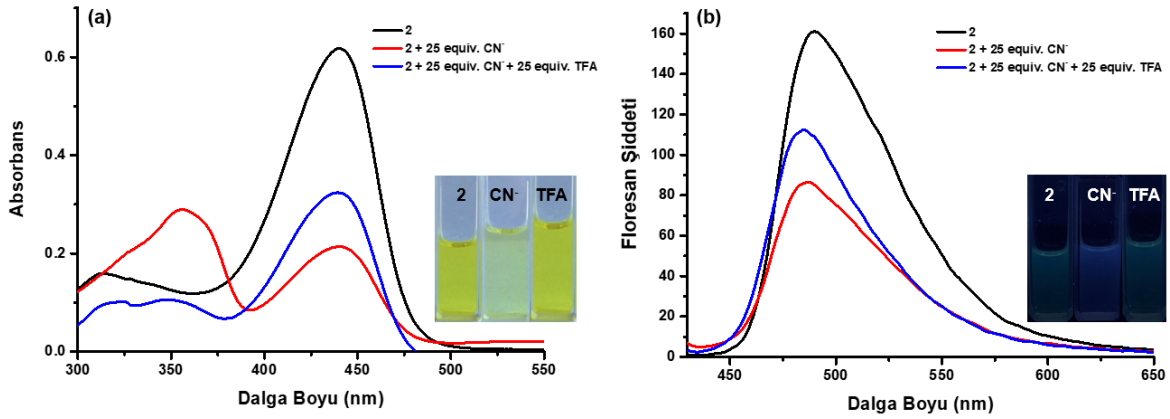


**Şekil 5.15.** 2 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde KCN anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10  $\mu$ M) (a) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{\text{ex}} = 420$  nm) (b) spektrumları



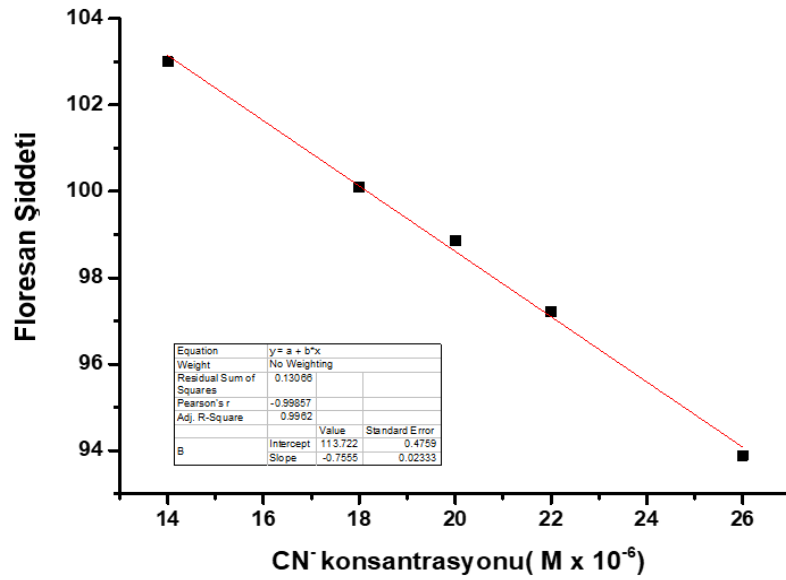
**Şekil 5.16.** Bileşik 2'in olası rezonans formları ve siyanürün katılma mekanizması

Floresan prob 2'e 25 eşdeğer mol  $\text{CN}^-$  anyonun ilave edildikten sonra görünür 440 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun 355 nm'ye hipsokromik kaydıği spektrumdan görülmektedir. Ayrıca, bu bileşiğe 25 eşdeğer mol  $\text{CN}^-$  anyonun üzerine 25 eşdeğer mol TFA ilave edildikten sonra 440 nm'deki absorpsiyon bandı tekrar görülmüştür. Floresan probunun emisyon maksimum bandının şiddetinde azalma olduğu ve UV (365 nm) ışığı altında mavi renk tekrardan görülmektedir (Şekil 5.17). Floresan probu 2'in  $\text{CN}^-$  anyonu ile etkileşimine TFA eklendiğinde tersine çevrilebileceğini göstermektedir.



**Şekil 5.17.** 2 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{CN}^-$  anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10  $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1  $\mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

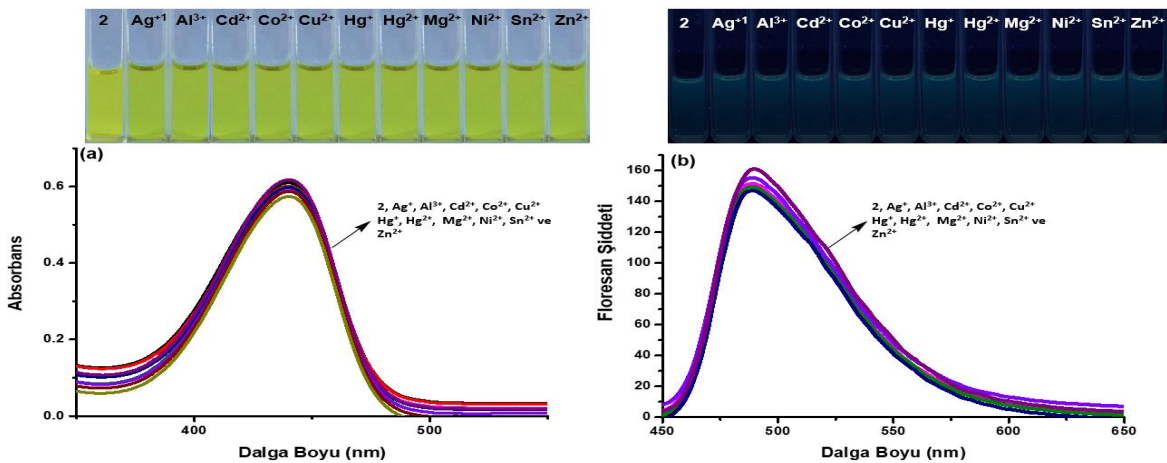
2 nolu floresan probun DMSO çözücüsü içerisinde  $\text{CN}^-$  belirlenebilme sınırı (LOD),  $\text{LOD} = 3\delta/S$  denkleme göre hesaplandı. Burada  $\delta$  yanıtın standart sapmasıdır,  $S$  ise  $\text{CN}^-$ 'in emisyon kalibrasyon eğrisinin eğimidir ve Şekil 5.18'de gösterilmektedir. 2 nolu floresan probun  $\text{CN}^-$  anyonuna karşı LOD değeri 0,15  $\mu\text{M}$  olarak bulundu.



Şekil 5.18. 2'in CN<sup>-</sup> anyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği

### 5.3.3. 2 Nolu Hedef Bileşiğin Katyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları

Floresan prob 2'ye 20 eşdeğer mol katyonlarının eklenmesi ile bileşiğin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında ve görsel sonuçlarında değişim gözlenmemiştir (Şekil 5.19). Çizelge 5.7'de 2 Sentezlenen bileşiğin katyonlara karşı duyarlık sonuçları verilmiştir.



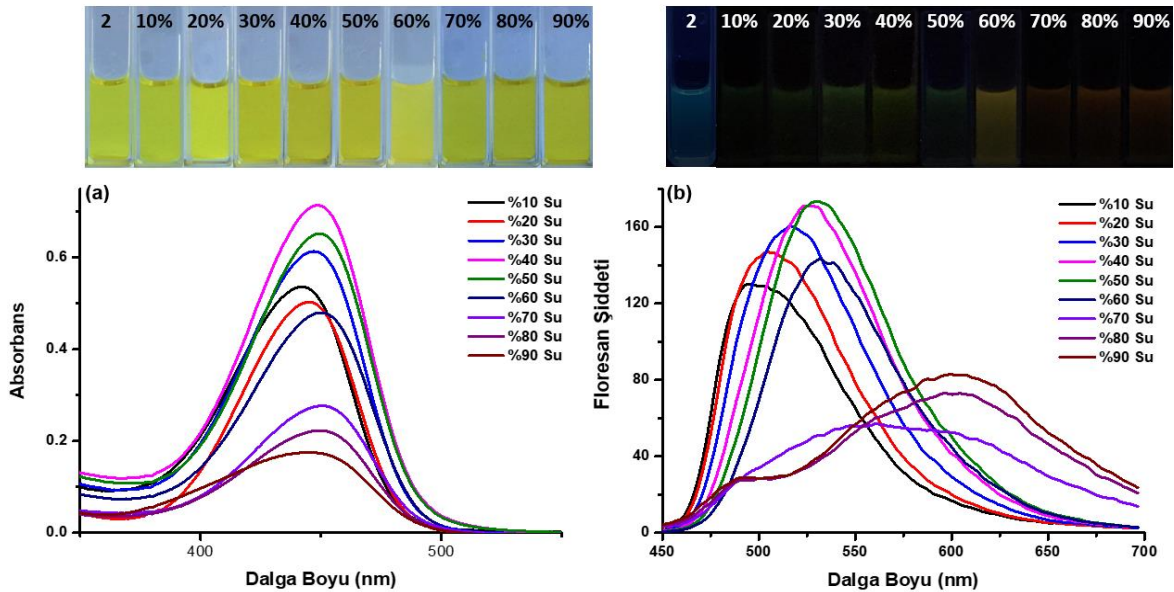
Şekil 5.19. 2 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde katyon klorür tuzlarının eklenmesi ile (absorpsiyon (10  $\mu$ M) (a) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları

**Çizelge 5.7.** Bileşik 2'in anyonlara karşı duyarlık sonuçları

Floresan Prob	Katyonlar	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)
2 ( $\lambda_{\text{abs}} = 440$ nm)	$\text{Ag}^+$	440
	$\text{Al}^{3+}$	440
	$\text{Cd}^{2+}$	440
	$\text{Hg}^+$	440
	$\text{Hg}^{2+}$	440
	$\text{Co}^{2+}$	440
	$\text{Cu}^{2+}$	440
	$\text{Mg}^{2+}$	440
	$\text{Ni}^{2+}$	440
	$\text{Sn}^{2+}$	440
	$\text{Zn}^{2+}$	440

### 5.3.4. 2 Nolu Hedef Bileşiğin sulu ortamda anyon etkileşimi

Bu çalışmada gerçek numunelerde anyonların tespiti DMSO/Su ikili çözelti karışımları kullanılarak çalışılmıştır (Şekil 5.20.).



**Şekil 5.20.** 2 bileşiğine farklı DMSO/Su oranlarında absorpsiyon (10  $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1  $\mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420$  nm) (b) spektrumları

Çizelge 5.8’da görüldüğü gibi, floresan probu **2**, DMSO/Su ikili çözelti karışımında CN<sup>-</sup> anyon (40 eşdeğ.) ile titrasyon yapıldığında UV-GB ve Floresans spektrumunda DMSO'dakine benzer yanıt elde edilmedi (Ek Açıklama-B.3 ve B.4).

**Çizelge 5.8.** Bileşik **2**’in sulu ortamda anyonlara karşı duyarlılık sonuçları

Floresan probu	DMSO/ H <sub>2</sub> O	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)
			(25 eşdeğer mol CN <sup>-</sup> eklendikten sonra)
<b>2</b>	9:1	442	442
( $\lambda_{\text{abs}} = 440$ nm)	8:2	445	445
	7:3	447	446
	6:4	449	449
	5:5	449	449
	4:6	449	449
	3:7	451	450
	2:8	450	448
	1:9	444	433

#### 5.4. (*E*)-7-(dietilamino)-N'-(2,5-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (**3**) Nolu probun Spektroskopik Sonuçları

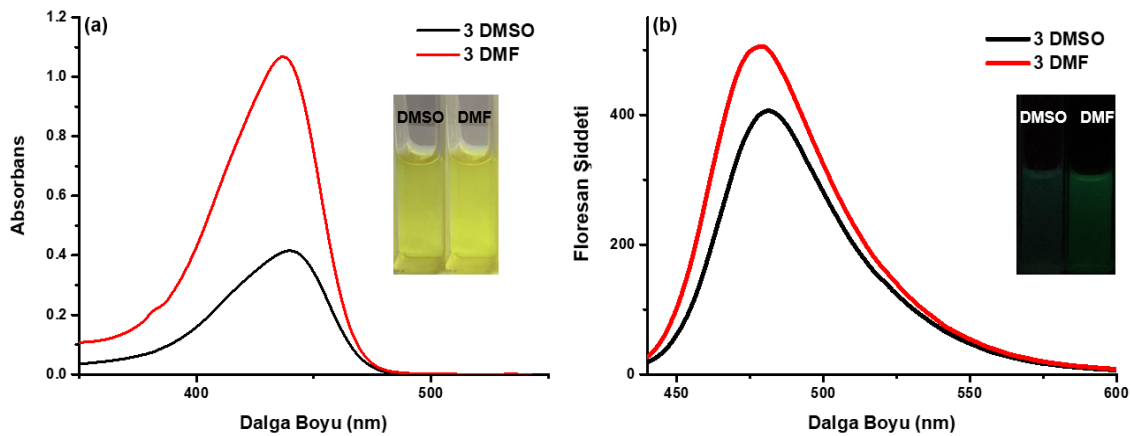
##### 5.4.1. Sentezlenen Bileşik **3**’ün Çözücü Etkisi

Kumarin halkasının 7 konumunda dietilamino grubunu, 2,5-hidroksi benzaldehit içeren **3** nolu bileşik sentezlenmiştir. Bileşiğin farklı çözücü içerisinde (DMSO, DMF) elde edilen fotofiziksel sonuçları çizelge 5.9’de verilmektedir. Ayrıca düşük polariteye sahip çözücüler (ACN, CHCl<sub>3</sub>, THF, DCM) içerisinde **3** nolu bileşik çözünmemiştir. Bileşiğin absorpsiyon ve emisyon maksimumları, Stokes kayma değerleri ve kuantum verimleri incelendiğinde belirgin bir korelasyon göstermedikleri belirlenmiştir (Şekil 5.21). Molar absorpsiyon katsayısı ( $\epsilon$ ) Beer-Lambert Kanununa göre hesaplanmış ve 50694 - 59274 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> arasında bulunmuştur.

**Çizelge 5.9.** Bileşik 3'ün fotofiziksel sonuçları

Çözücü	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{-ems}}^{\text{b}}$ (nm)	Stokes Kayma <sup>c</sup> $\Delta\lambda(\text{cm}^{-1})$	$\varepsilon^{\text{d}}$ ( $\lambda_{\text{max}}$ )	$\Phi_{\text{FL}}^{\text{e}}$
DMSO	439	482	2075	50694	0.133
DMF	437	478	1963	59274	0.139

<sup>a</sup> Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak;  $c = 10 \mu\text{M}$ . <sup>b</sup> Floresan dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \mu\text{M}$ . <sup>c</sup> Stokes kayma  $\text{cm}^{-1}$  olarak, <sup>d</sup>  $\varepsilon = \text{molar absorpsiyon katsayısı, cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ . <sup>e</sup> Kuantum Verimi ( $\Phi_{\text{FL}}$ ) değeri.

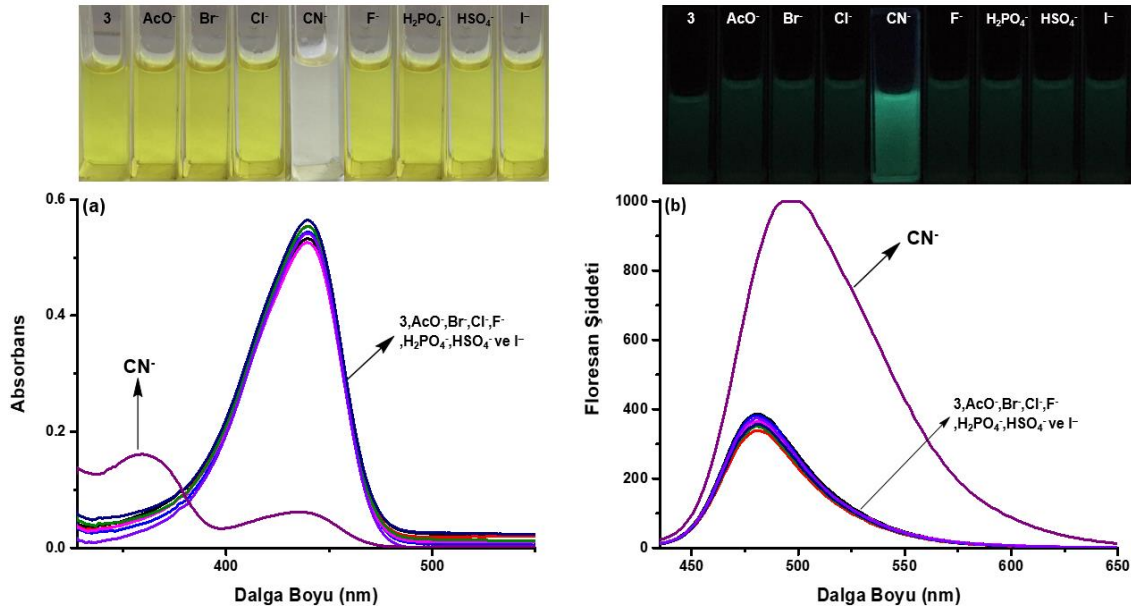


**Şekil 5.21.** Bileşik 3'in farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon (a) ( $10 \mu\text{M}$ ) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

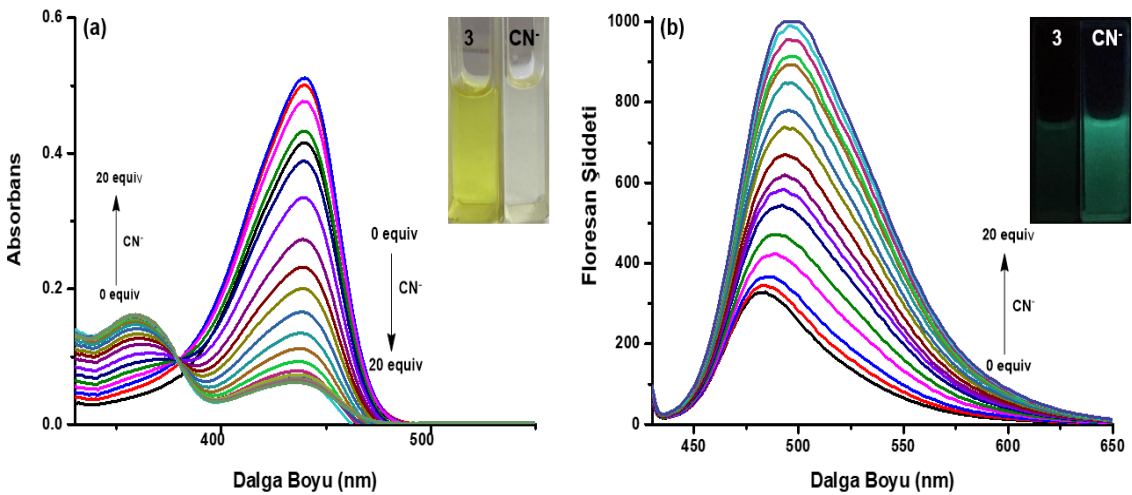
#### 5.4.2. 3 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları

Floresan prob 3'e 20 eşdeğer mol anyonların eklenmesiyle sadece  $\text{CN}^-$  anyonunun absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişim gözlenmiştir. 3 bileşiğin 439 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun 435 nm'e hipsokromik kaydığı spektrumdan görülmektedir. 359 nm'de yeni bir absorpsiyon piki titrasyon sonucunda ortaya çıktı (Şekil 5.23). Bu durum, çözelti içerisinde anyon ile ekileşmesiyle yeni bir formun oluşabileceği öngörülmektedir. Ayrıca,  $\text{CN}^-$  anyonun eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki renginin sarıdan renksiz değişmesine neden olmuştur. Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen anyonlar ile yapılan titrasyonda,  $\text{CN}^-$  anyonunun eklenmesi ile hem hipsokromik kaymanın hem de görünür bölgedeki bandın şiddetinde azalmanın olduğu görülmüştür. Florimetrik titrasyonda ise,  $\text{CN}^-$  anyonunun eklenmesi ile floresans şiddetinin arttığı görülmüştür (Şekil 5.23). 3 nolu bileşik DMSO çözücüsü içerisinde sarı renkli iken  $\text{CN}^-$  anyonunun eklenmesi ile gün ışığında renksiz, UV

(365 nm) ışığı altında ise turkuaz rengine dönüştüğü görülmüştür. Diğer  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  ve  $\text{I}^-$  anyonların **3** nolu bileşik ile titrasyonu sonucunda herhangi bir etkileşim ve renk değişimi görülmemiştir (Şekil 5.22). Çizelge 5.10'da **3** Sentezlenen bileşiğin anyonlara karşı duyarlık sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.22. **3** bileşiğine DMSO çözücüsü içinde TBAX tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları



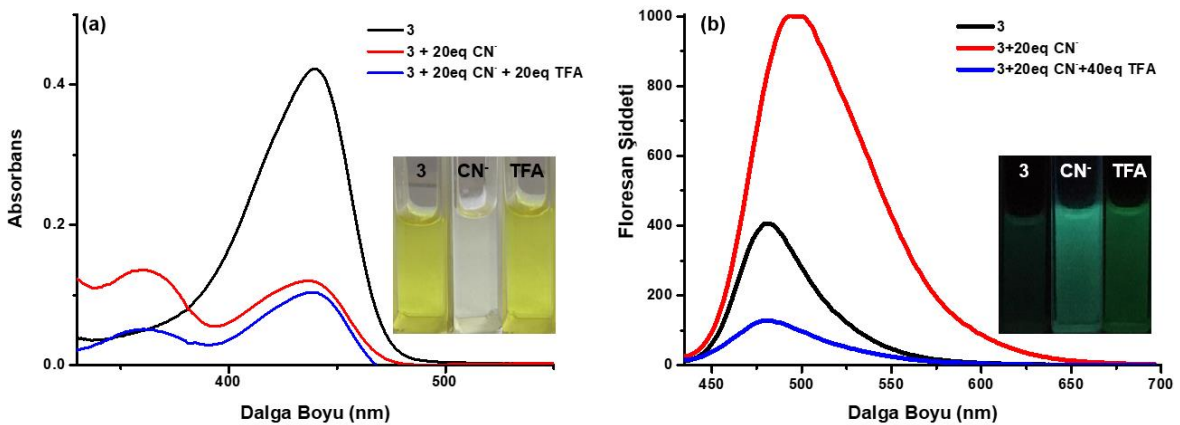
Şekil 5.23. **3** bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{CN}^-$  anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları



**Çizelge 5.10.** Bileşik 3'ün anyonlara karşı duyarlık sonuçları

Floresan Prob	Anyonlar	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (20 eşdeğer mol anyonlar eklendikten sonra)
3 ( $\lambda_{\text{abs}}=439$ nm)	AcO <sup>-</sup>	439
	Br <sup>-</sup>	439
	Cl <sup>-</sup>	439
	CN <sup>-</sup>	359, 435
	F <sup>-</sup>	439
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	439
	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	439
	I <sup>-</sup>	439

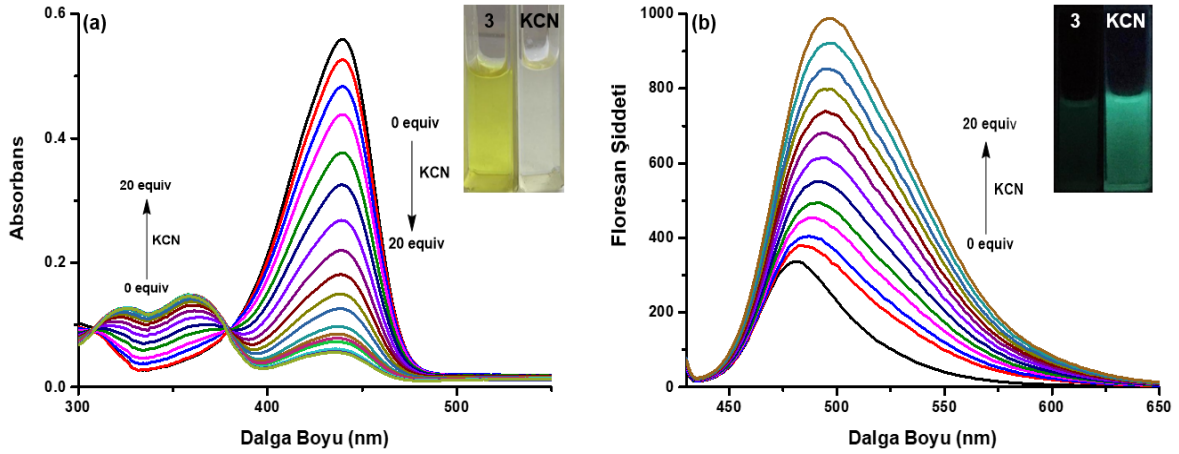
Floresan prob 3'e 20 eşdeğer mol CN<sup>-</sup> anyon eklenmesi hem hipsokromik kaymanın hem de görünür bölgedeki absorpsiyon bandının şiddetinin azaldığı ve iki tane absorpsiyon maksimum bantları görülmektedir. Ayrıca, emisyon maksimum bandının şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Floresan prob 3'e 20 eşdeğer CN<sup>-</sup> üzerine 20 eşdeğer mol TFA ilave edildikten sonra, emisyon maksimum dalga boyunun şiddetinde azalma olduğu ve UV (365 nm) ışığı altında yeşil renk olarak görülmektedir (Şekil 5.24). Floresan probu 3'ün CN<sup>-</sup> anyonu ile etkileşimine TFA eklendiğinde tersine çevrilebileceğini göstermektedir.



**Şekil 5.24.** 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde CN<sup>-</sup> anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10  $\mu$ M) (a) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{\text{ex}}=420$  nm) (b) spektrumları

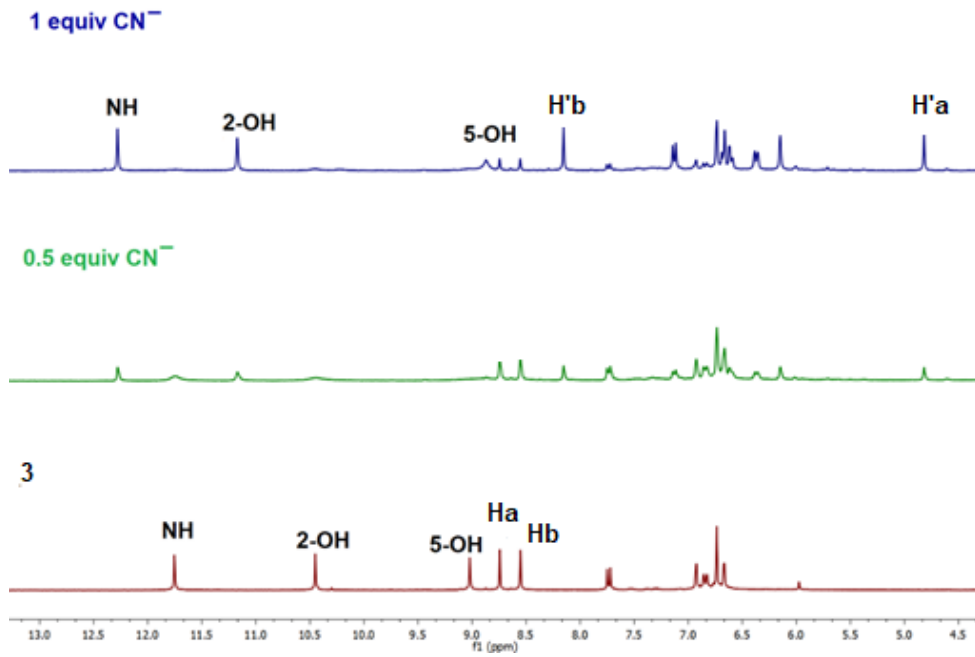
Sentezlenen bileşik 3'ün CN<sup>-</sup> anyonu ile olası etkileşim mekanizmasını açıklamak için KCN ile absorpsiyon ve emisyon titrasyon ölçümleri gerçekleştirildi. CN<sup>-</sup> ölçümleri ile absorpsiyon ve emisyon titrasyonuna benzer sonuçlar gösterdiği görüldü (Şekil 5.25). Absorpsiyon maksimum dalga boyunda belirgin bir hipsokromik kayma gözlemlendi.

Ayrıca  $\text{CN}^-$  konsantrasyonu arttığında **3**'ün emisyon yoğunluğunun sistematik olarak arttığı gözlemlendi. Aynı zamanda, sarıdan renksiz belirgin kolorimetrik değişiklikler gözlemlendi ve UV ışığı altında floresan sönümlenmesi gösterdi. Bu durumda, **3** nolu bileşiğe  $\text{KCN}$ 'ün nükleofilik olarak katıldığı öngörülmektedir.

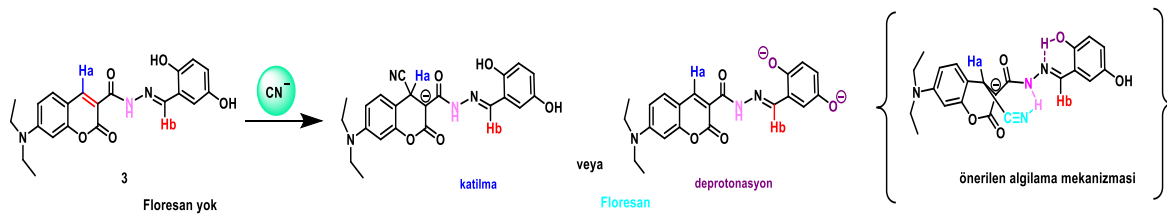


**Şekil 5.25.** **3** bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{KCN}$  anyonun eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

Floresan prob **3**'ün  $\text{CN}^-$  anyonun arasındaki etkileşim mekanizmasını ve bağlanma özelliklerinin belirlenebilmesi için  $^1\text{H}$  NMR titrasyonu yapılmıştır (Şekil 5.26).  $\text{CN}^-$  anyonun eklenmesinden önce, kumarin protonu Ha, imin protonu Hb ve NH protonunun  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kaymaları sırasıyla  $\delta$  8,75 ppm,  $\delta$  8,56 ppm ve  $\delta$  11,77 ppm'da görülmektedir.  $\text{CN}^-$ 'nin kademeli olarak eklenmesiyle, N-H protonlarının  $\delta$  12,27 ppm'e kaydığı görülmektedir. Aynı zamanda, Ha protonu  $\delta$  8,16 ppm'e ve  $\delta$  8,56 ppm'deki Hb protonu 4,81 ppm'e kaydığı gözlemlendi. Ek olarak, 2-OH protonu  $\delta$  10,46 ppm'den  $\delta$  11,18 ppm'e ve 5-OH  $\delta$  9,02 ppm'den  $\delta$  8,87 ppm'e kaydığı ve  $\delta$  8,87 ppm'de yayvan bir pik oluştuğu gözlemlendi (Şekil 5.26). Floresan prob **3**'ün kumarin ve imin protonlarının kayması kumarinin 4-konumuna nükleofilik katılmanın ve N-H taki proton ile hidrojen bağı ve OH'taki proton imin azotu ile hidrojen bağı oluşturduğu göstermektedir (Şekil 5.27) (Şahin, Özdemir vd. 2016).

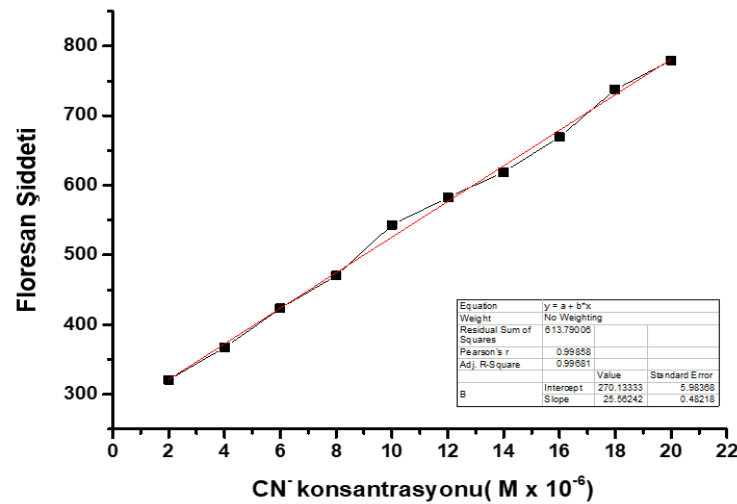


**Şekil 5.26.** Bileşik **3**'ün DMSO- $d_6$  içindeki ( $c=10$  mM) üzerine 0,5 eşdeğer mol ve 1 eşdeğer mol  $CN^-$  eklenerek alınan  $^1H$  NMR spektrumu



**Şekil 5.27.** Bileşik **3**'ün olası deprotonasyon ve siyanürün katılma mekanizması

Floresan prob **3**'ün DMSO çözücüsü içerisinde  $CN^-$  belirlenebilme sınırı (LOD),  $LOD=3\delta/S$  denkleme göre hesaplandı. Burada  $\delta$  yanıtın standart sapmasıdır,  $S$  ise  $CN^-$ 'nin emisyon kalibrasyon eğrisinin eğimidir ve Şekil 5.28'de gösterilmektedir. **3** nolu floresan probun  $CN^-$  anyonuna karşı LOD değeri  $0,18 \mu M$  olarak bulundu.



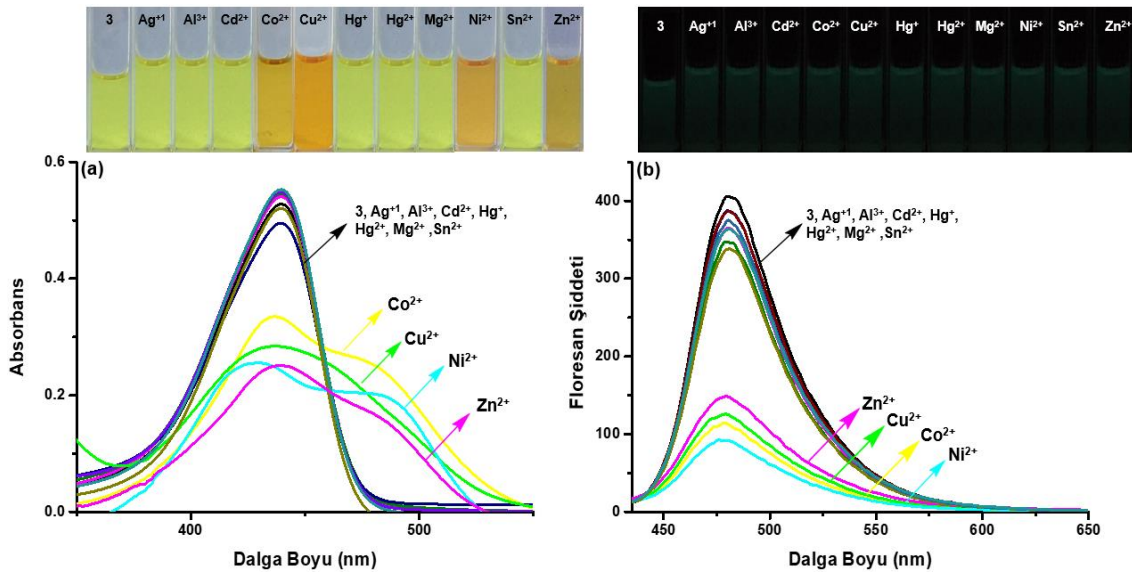
Şekil 5.28. 3'ün CN<sup>-</sup> anyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği

### 5.4.3. 3 Nolu Hedef Bileşiğin Katyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları

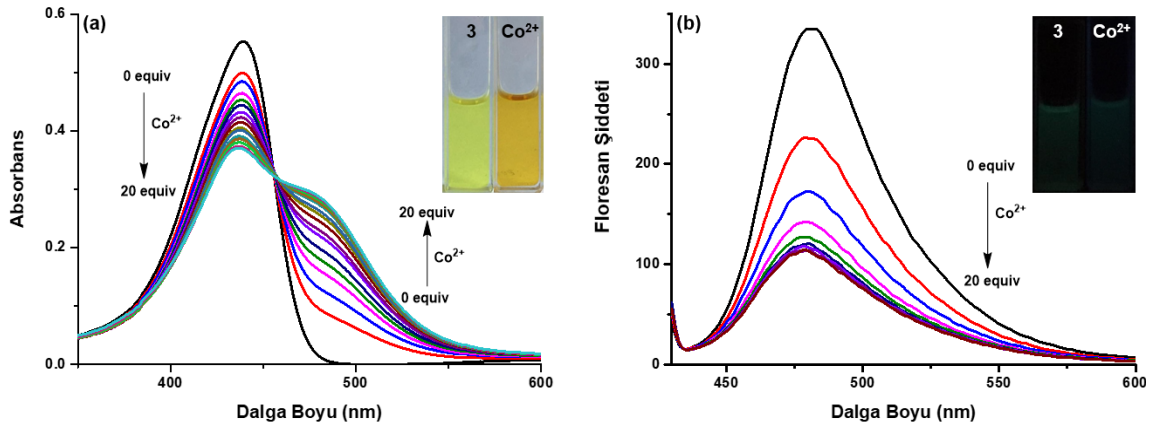
Floresan prob **3**'e katyonların eklenmesi ile Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> katyonların kabsorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişim gözlenmiştir. DMSO çözücüsü içerisinde **3** bileşiğine 440 nm'de görülen absorpsiyon maksimum dalga boyunun batokromik kaydığı spektrumdan görülmektedir. Ayrıca, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> katyonlarını eklenmesi ile 480 nm'de yeni bir absorpsiyon omuz bandı ortaya çıktığı görülmektedir (Çizelge 5.11 ve Şekil 5.31). Etkili olan katyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki renginin sarıdan turuncu rengine değişmesine neden olmuştur. Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen katyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, katyonların eklenmesi ile emisyon şiddetinin düştüğü görülmüştür (Şekil 5.29). Diğer Ag<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ve Sn<sup>2+</sup> katyonlarının eklenmesi ile bileşiğin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında ve görsel sonuçlarında değişim gözlenmemiştir (Şekil 5.29). Çizelge 5.11'de **3** Sentezlenen bileşiğin katyonlara karşı duyarlık sonuçları verilmiştir.

**Çizelge 5.11.** Bileşik 3'ün anyonlara karşı duyarlık sonuçları

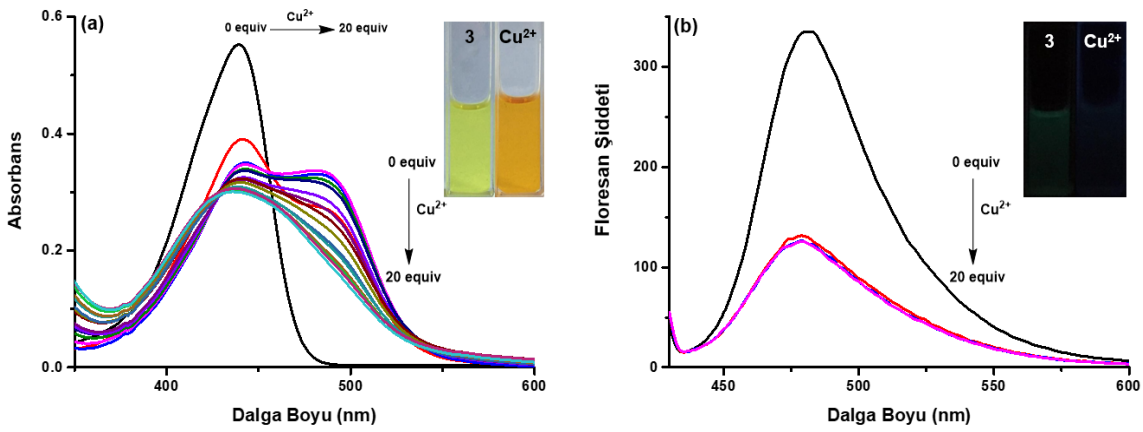
Floresan Prob	Katyonlar	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)
3 ( $\lambda_{\text{abs}} = 440$ nm)	$\text{Ag}^+$	440
	$\text{Al}^{3+}$	440
	$\text{Cd}^{2+}$	440
	$\text{Co}^{2+}$	436
	$\text{Cu}^{2+}$	436
	$\text{Hg}^+$	440
	$\text{Hg}^{2+}$	440
	$\text{Mg}^{2+}$	440
	$\text{Ni}^{2+}$	432,480
	$\text{Sn}^{2+}$	440
	$\text{Zn}^{2+}$	439



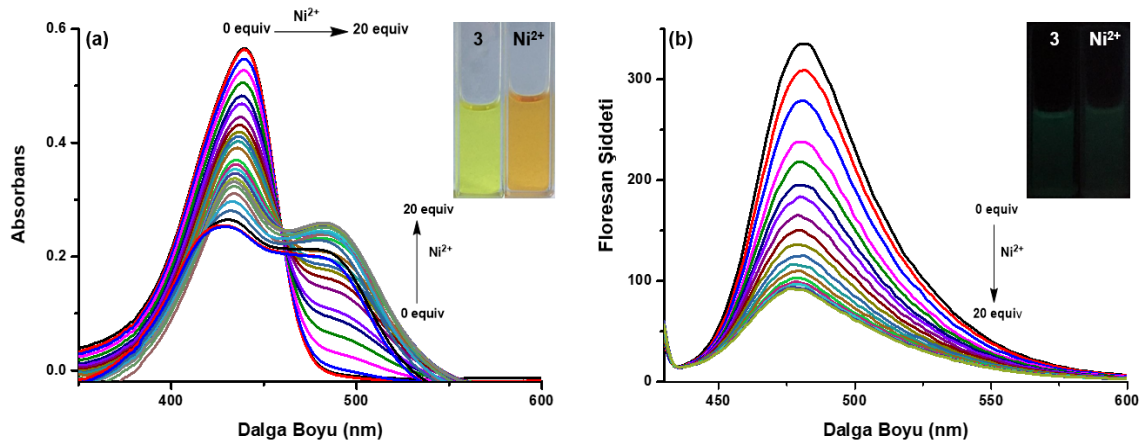
**Şekil 5.29.** 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde katyon klorür tuzlarının eklenmesi ile (absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420$  nm) (b) spektrumları



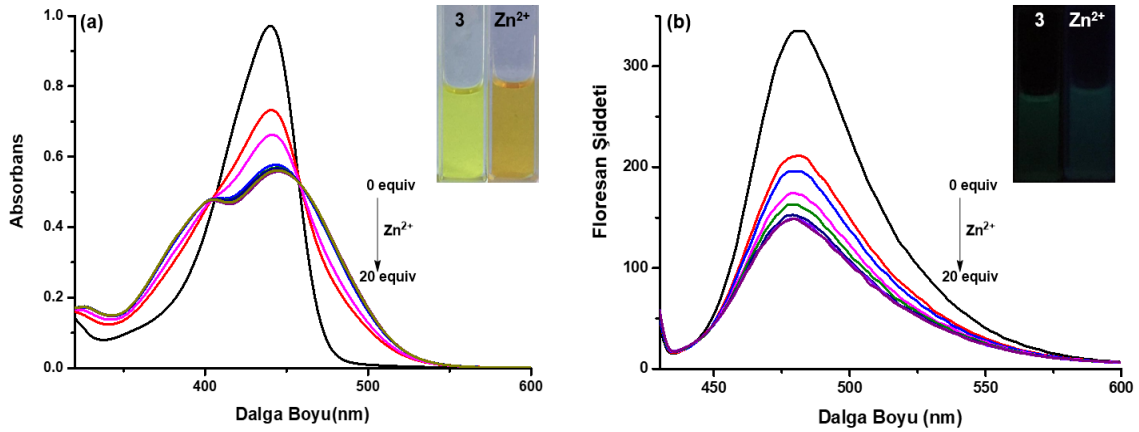
**Şekil 5.30.** 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{Co}^{2+}$  katyonunun eklenmesi ile (absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları



**Şekil 5.31.** 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{Cu}^{2+}$  katyonunun eklenmesi ile (absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

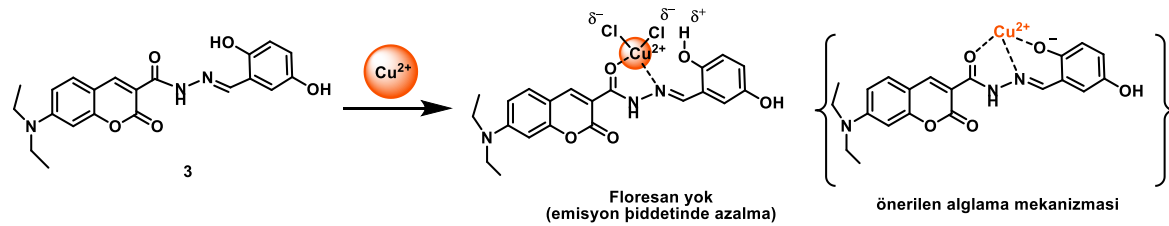


**Şekil 5.32.** 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{Ni}^{2+}$  katyonunun eklenmesi ile (absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları



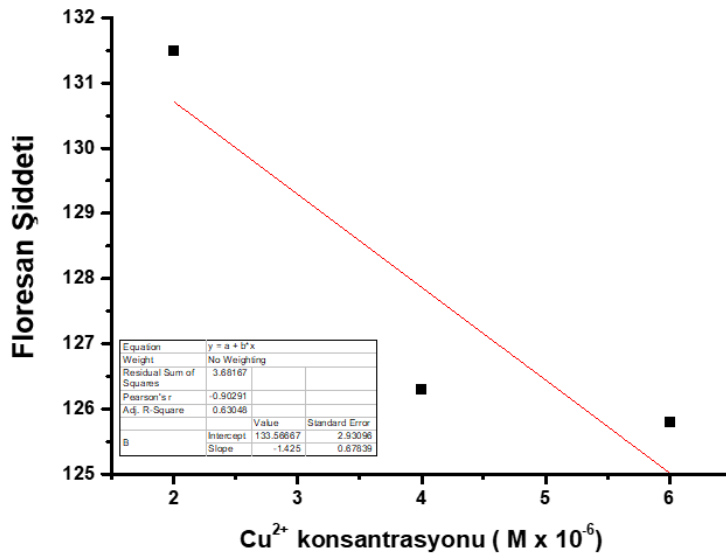
**Şekil 5.33.** 3 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $Zn^{2+}$  katyonunun eklenmesi ile (absorpsiyon ( $10 \mu M$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu M$ ,  $\lambda_{ex} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

3 nolu floresan probun en etkili  $Cu^{+2}$  katyonuna karşı seçicilik göstermişlerdir. bu seçicilik, geçiş metallerinin boyut olarak çok farklı olmamasına rağmen, özellikle floresan algılama için olmak üzere ayırt edici amaçlar için kullanılabilen çok farklı enerjilerde koordinatif etkileşimler kurabilmelerinden kaynaklanmaktadır.  $Cu^{+2}$ , tipik  $-ONO-$  donörü için özellikle yüksek bir termodinamik afiniteye sahiptir, yani hidrazid grubunu imino nitrojeni, kumarin parçasının karbonil grubu ve kompleks oluşumu sırasında fenolik protonun deprotonasyonunu teşvik etmek için güçlü bir eğilimi vardır, diğer geçiş metal iyonları ile mümkün olmayan hızlı metal-liganda bağlanma kinetiğine sahiptir (de Almeida, P. S., vd. 2019) (Şekil 5.34).



**Şekil 5.34.** 3 bileşiğinin ile  $Cu^{+2}$  olası etkileşim mekanizması

3 nolu floresan probun DMSO çözücüsü içerisinde  $Cu^{2+}$  belirlenebilme sınırı (LOD),  $LOD = 3\delta/S$  denkleme göre hesaplandı. Burada  $\delta$  yanıtın standart sapmasıdır,  $S$  ise  $Cu^{2+}$ 'nin emisyon kalibrasyon eğrisinin eğimidir ve Şekil 5.35'de gösterilmektedir. 3 nolu floresan probun  $Cu^{2+}$  katyonuna karşı LOD değeri  $0,06 \mu M$  olarak bulundu.

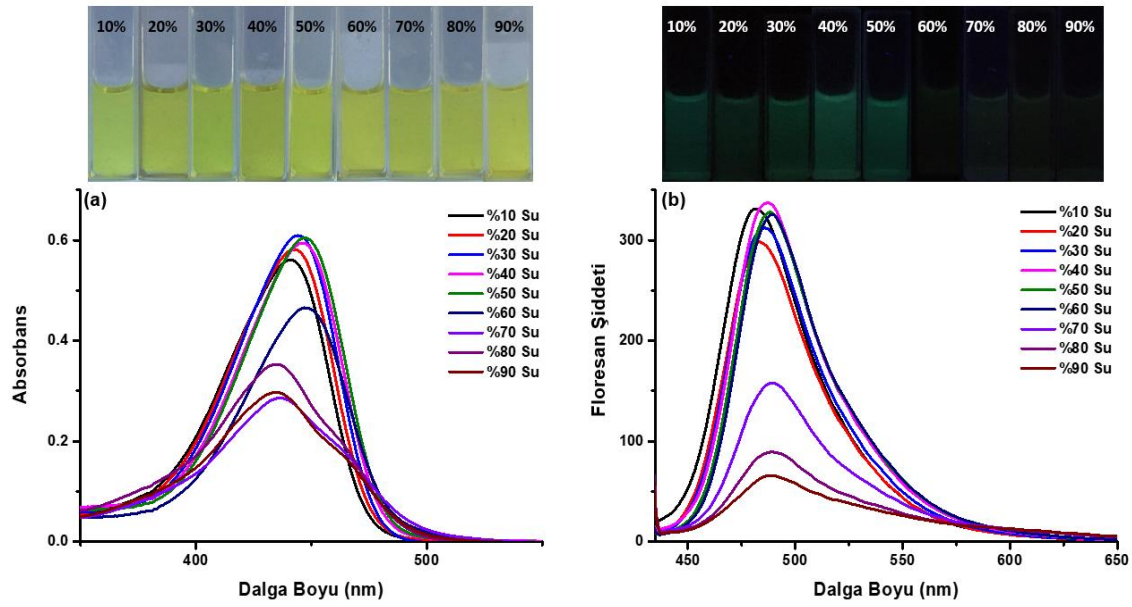


Şekil 5.35. 3'ün Cu<sup>2+</sup> kationuna karşı LOD degeri hesaplamak için S grafiği

#### 5.4.4. 3 Nolu Hedef Bileşiğin sulu ortamda anyon etkileşimi

Floresan prob 3'ün sulu ortamda anyonları test etmek için algılama testini gerçekleştirdik. Ölçümler sulu ortamda yapılırsa anyonların hidrasyonu nedeniyle anyon afinitesi değişebilir. Şekil 5.36'da görüldüğü gibi 3 Sentezlenen bileşiğin DMSO/Su ikili çözeltildeki yüzde derişimlerine göre absorpsiyon ve emisyon spektrumları verilmiştir.





**Şekil 5.36.** 3 bileşiğine farklı DMSO/Su oranlarında absorpsiyon (10  $\mu$ M) (a) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları

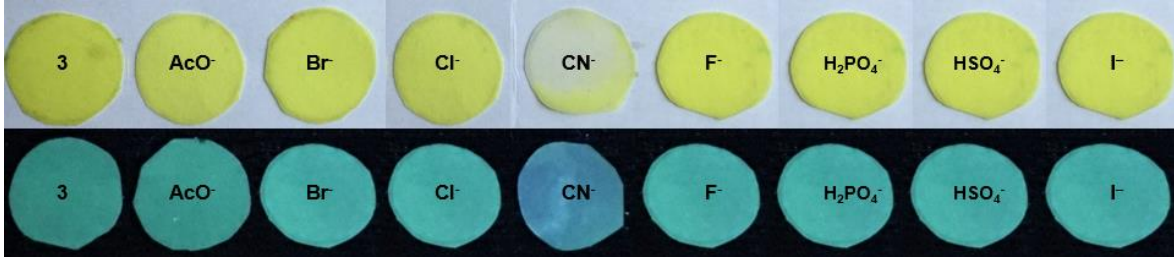
Floresan prob **3**, DMSO/Su ikili çözücü karışımında  $CN^-$  anyonu (40 eşdeğ.) ile muamele edildiğinde DMSO/ Su (5/5),  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  katyonları ile muamele edildiğinde DMSO/Su 9/1-4/6 UV-GB ve floresan spektrumlarında DMSO'dakine benzer yanıt elde edildi. Ayrıca, DMSO/Su (5/5)'de çökmeye başladığı görülmektedir (Ek Açıklama-B.5-B.14). Çizelge 5.12'de **3** Sentezlenen bileşiğin sulu ortamda anyonlara karşı absorpsiyon maximum dalga boyu verilmiştir.

**Çizelge 5.12.** Sentezlenen bileşik 3'ün sulu ortamda anyonlar ve katyonlara karşı duyarlık sonuçları

Floresan prob	DMSO/Su	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer CN <sup>-</sup> ekledikten sonra)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer Co <sup>2+</sup> ekledikten sonra)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer Cu <sup>2+</sup> ekledikten sonra)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer Ni <sup>2+</sup> ekledikten sonra)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer Zn <sup>2+</sup> ekledikten sonra)
<b>3</b> ( $\lambda_{\text{abs}}=440$ nm)	9:1	441	361, 441	439	465	435,478	441
	8:2	442	443	445	469	438,475	445
	7:3	444	444	447	468	468	451
	6:4	446	446	451	465	461	452
	5:5	447	447	451	469	460	449
	4:6	447	448	448	469	459	450
	3:7	436	436	439	471	438	436
	2:8	435	435	435	469	436	436
	1:9	434	434	435	464	436	434

#### 5.4.5. 3 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlar ve Katyonlar ile Kağıt Test Şerit Uygulaması

Fluoresan prob 3'ün yerinde test kiti olarak uygulanması, mevcut kağıt test şeritleri ile görüntülendi. Bu yöntem, prob 3 (10  $\mu\text{M}$ , DMSO çözeltisi) içeren filtre kağıtları batırılarak yapıldı. Havada kurutuldu, önce 20 eşdeğer mol farklı anyonlar içeren çözeltilere batırıldı (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> ve I<sup>-</sup> 100 mM DMSO içinde). Anyonlar ile muamele edilmiş kağıt şeritler içerisinde CN<sup>-</sup> anyonu eklenmiş olan gün ışığında sarıdan renksiz doğru renk değişimi gözlemlenmiştir. Ayrıca, UV 365 nm ışık altında (Şekil 5.37) kağıt test şeritlerin belirgin floresan renk değişiklikleri elde edildi. Dikkat çekici bir şekilde, CN<sup>-</sup> anyonu eklendiğinde renk değişimi turkuaz renginin sönümlendiği görülmektedir. Bu durum, CN<sup>-</sup> anyonun hızlı ve “çıplak gözle” tanınmasını sağlayabilen ve hızlı bir şekilde tespit etmek için pratik bir yöntem olabileceğini göstermiştir.



Şekil 5.37. Bileşik 3'ün farklı anyonlarla kağıt test şeritlerdeki uygulaması

Ayrıca, kağıt test şeritlere 20 eşdeğer mol farklı kationlar eklendiğinde,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  kationlarında gün ışığında sarıdan turuncuya doğru renk değişimi gözlemlenmiştir (Şekil 5.38). Kağıt test şeritler kationlara maruz bırakıldıktan sonra UV 365 nm ışık altında kağıtların belirgin floresan renk değişiklikleri gözlemlendi. Dikkat çekici bir şekilde,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  kationları eklendiğinde renk değişimi parlak turkuaz renginin sönümlendiği görülmektedir.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  kationları hızlı ve “çıplak gözle” tanınmasını sağlayabilen pratik bir yöntem olabileceğini göstermiştir.



Şekil 5.38. Bileşik 3'ün farklı kationlarla kağıt test şeritlerdeki uygulaması

## 5.5. (E)-7-(diethylamino)-N'-(2,4-dihidroksibenzilidene)-2-oxo-2H-kromene-3-karbohidrazid (4) Nolu Hedef Bileşiğin Özellikleri ve Spektroskopik Sonuçları

### 5.5.1. Sentezlenen Bileşik 4'ün Çözücü Etkisi

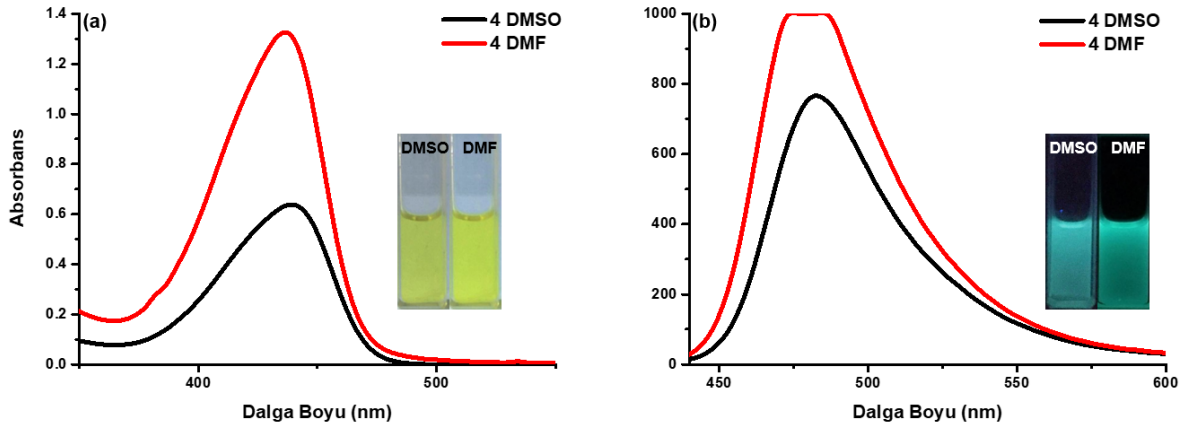
Kumarin halkasının 7 konumunda dietilamino grubunu, 2,4-hidroksi benzaldehit içeren 4 nolu bileşik sentezlenmiştir. Bileşiğin farklı çözücü içerisinde elde edilen fotofiziksel sonuçları çizelge 5.13'de verilmektedir. Ayrıca, düşük polarite sahip çözücüler içerisinde (ACN,  $\text{CHCl}_3$ , THF, DCM) 4 nolu bileşikte tam çözünme gerçekleşmemiştir. Bileşiğin absorpsiyon ve emisyon maksimum dalga boyu kullanılan çözücülerin polaritesindeki artışla aynı oranda değişmemektedir. (Şekil 5.39). Molar absorpsiyon

katsayısı ( $\epsilon$ ) Beer-Lambert Kanununa göre hesaplanmış ve  $58227 - 76764 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  arasında bulunmuştur.

**Çizelge 5.13.** Bileşik 4'ün fotofiziksel sonuçları

Çözücü	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ems}}^{\text{b}}$ (nm)	Stokes Kayma <sup>c</sup> $\Delta\lambda(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon^{\text{d}}$ ( $\lambda_{\text{max}}$ )	$\Phi_{\text{FL}}^{\text{e}}$
DMSO	439	483	2118	58227	0.25
DMF	436	486	2360	76764	0.20

<sup>a</sup> Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak;  $c = 10 \mu\text{M}$ . <sup>b</sup> Floresan dalga boyu, nm olarak;  $c = 1 \mu\text{M}$ . <sup>c</sup> Stokes kayma  $\text{cm}^{-1}$  olarak; <sup>d</sup>  $\epsilon = \text{molar absorpsiyon katsayısı, cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  olarak; <sup>e</sup> Kuantum Verimi ( $\Phi_{\text{FL}}$ ) değeri.

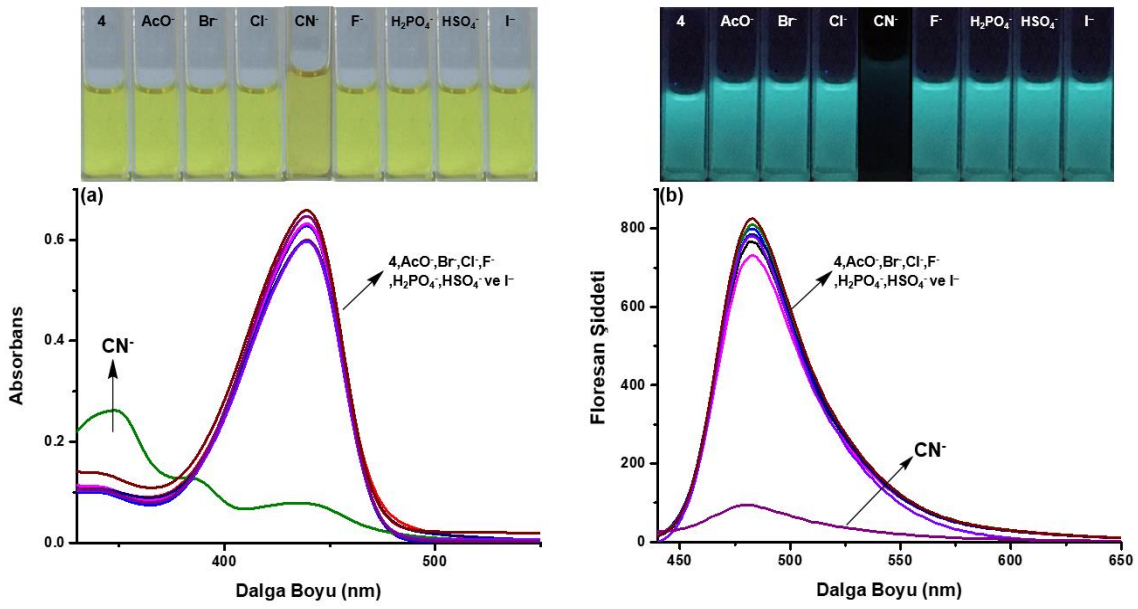


**Şekil 5.39.** Bileşik 4'ün farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon (a) ( $10 \mu\text{M}$ ) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

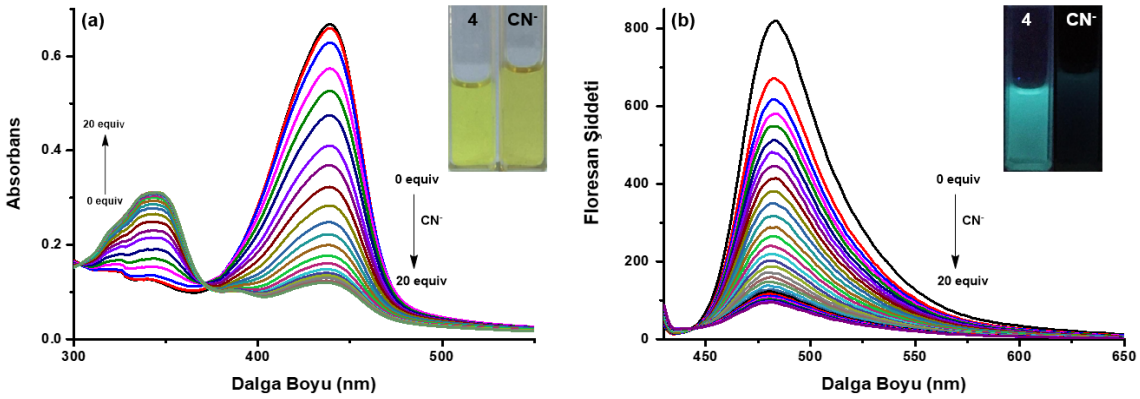
### 5.5.2. 4 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları

Floresan prob 4'e bileşiğine 20 eşdeğer mol anyonlar eklendiğinde sadece  $\text{CN}^-$  anyonunun eklenmesi sonucunda absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişim gözlenmiştir. 4 nolu bileşik  $440 \text{ nm}$ 'de görülen absorpsiyon maksimum dalga boyunun şiddetinin azaldığı ve  $350 \text{ nm}$ 'ye yakın absorpsiyon dalga boyunda yeni bir omuz bandlarının oluştuğu spektrumdan görülmektedir (Şekil 5.41). Bu durum, çözelti içerisinde anyon ile etkileşime girdiğinde yeni bir formun oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, anyonların eklenmesiyle bileşiğin sadece  $\text{CN}^-$  anyonuyla etkileşimi sonucunda renginde değişiklik gözlemlenmiştir. 4 nolu bileşik  $\text{CN}^-$  anyonu ile etkileştirildiğinde gün ışığındaki açık sarı renginden koyu sarı rengine değişmiştir. Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve

görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonda,  $\text{CN}^-$  anyonunun eklenmesi ile floresans şiddetinin düştüğü görülmüştür (Şekil 5.41). 4 nolu bileşik  $\text{CN}^-$  anyonu ile etkileştirildiğinde UV (365 nm) ışığı altındaki turkuaz renginin sönümlendiği görülmüştür. Diğer  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  ve  $\text{I}^-$  anyonların 4 nolu bileşik ile titrasyonu sonucunda herhangi bir etkileşim ve renk değişimi görülmemiştir (Şekil 5.40). Çizelge 5.14'de 4 Sentezlenen bileşiğin anyonlara karşı duyarlık sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.40. 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde TBAX tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

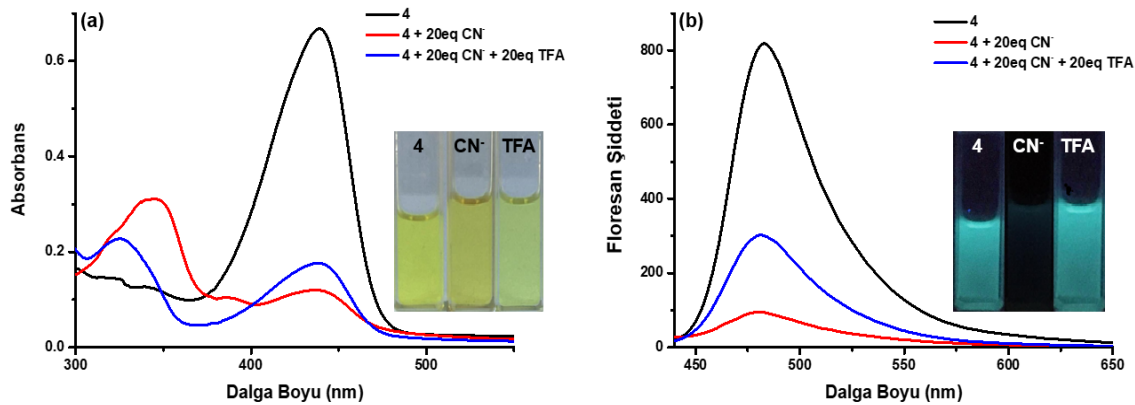


Şekil 5.41. 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{CN}^-$  anyonun eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

**Çizelge 5.14.** Bileşik 4'ün anyonlara karşı duyarlılık sonuçları

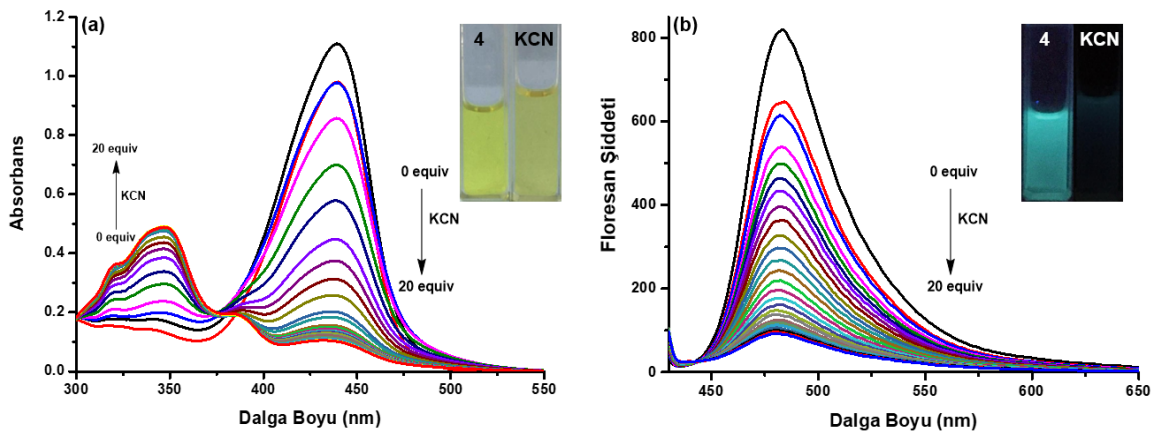
Floresan Prob	Anyonlar	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)
<b>4</b> ( $\lambda_{\text{abs}} = 440$ nm)	$\text{AcO}^-$	440
	$\text{Br}^-$	440
	$\text{Cl}^-$	440
	$\text{CN}^-$	355,441
	$\text{F}^-$	440
	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	440
	$\text{HSO}_4^-$	440
	$\text{I}^-$	440

Floresan prob 4'e 20 eşdeğer mol  $\text{CN}^-$  anyon eklenmesi hem hipsokromik kaymanın hem de görünür bölgede absorpsiyon bandının şiddetinin azalmış olduğundan iki tane absorpsiyon maksimum bantları görülmektedir. Ayrıca, emisyon maksimum bandının şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Floresan prob 4'e eşdeğer  $\text{CN}^-$  anyon eklendikten sonra 20 eşdeğer mol trifloroasetik asit (TFA) ilave edildikten sonra, floresan probunun emisyon maksimum bandının şiddetinde azalma olduğu ve UV (365 nm) ışığı altında turkuaz renk olarak görülmektedir (Şekil 5.42). Floresan probu 4'in  $\text{CN}^-$  ile etkileşiminin TFA eklenerek tersine çevrilebileceğini gösterir. Floresan probunun bu tersinirliği, aynı zamanda, bir nükleofil ve baz olarak davranabilen  $\text{CN}^-$  anyonu kumarinin 4-konumundaki karbona nükleofilik katılma mekanizması üzerinden gerçekleşmektedir.



**Şekil 5.42.** 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{CN}^-$  anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon (10  $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1  $\mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420$  nm) (b) spektrumları

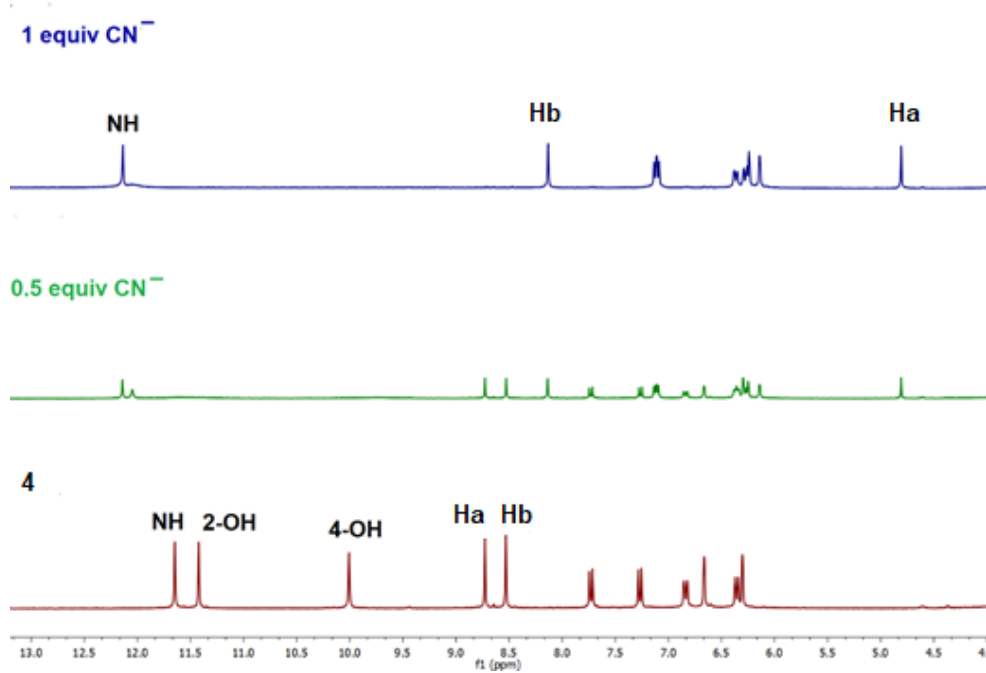
Floresan prob **4**'ün  $\text{CN}^-$  anyonu ile olası etkileşim mekanizmasını açıklamak için KCN ile absorpsiyon ve emisyon titrasyon ölçümleri gerçekleştirildi.  $\text{CN}^-$  ölçümleri ile absorpsiyon ve emisyon titrasyonuna benzer sonuçlar gösterdiği görüldü (Şekil 5.43). Absorpsiyon maksimum dalga boyunda belirgin bir hipsokromik kayma gözlemlendiği ve yeni absorpsiyon pikin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca  $\text{CN}^-$  konsantrasyonu artırılarak **4**'ün emisyon şiddetinin sistematik olarak azaldığı gözlemlendi. Aynı zamanda, sarıdan koyu sarıya belirgin kolorimetrik değişiklikler gözlemlendi ve UV ışığı altında floresan sönümlenmesi gösterdi. Bu durum,  $\text{CN}^-$  anyonunun nükleofilik olarak **4** nolu bileşiğe katılma gösterdiğini öngörmektedir.



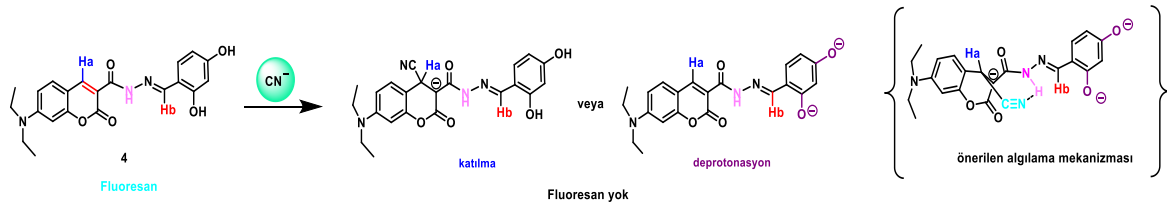
**Şekil 5.43.** **4** bileşiğine DMSO çözücüsü içinde KCN anyonun eklenmesi ile absorpsiyon (10  $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1  $\mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

Floresan prob **4**'ün  $\text{CN}^-$  anyonu ile arasındaki etkileşim mekanizmasını ve bağlanma özelliklerinin belirlenebilmesi için  $^1\text{H}$  NMR titrasyonu yapılmıştır (Şekil 5.44). Bileşiğe  $\text{CN}^-$  anyonun eklenmesinden önce, kumarin protonu Ha, imin protonu Hb ve NH protonunun  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kaymaları sırasıyla  $\delta$  10,02 ppm,  $\delta$  8,52 ppm ve  $\delta$  11,56 ppm'da görüldü.  $\text{CN}^-$ 'nin kademeli olarak eklenmesiyle, N-H protonu  $\delta$  12,14 ppm'e kaydığı görülmektedir. Aynı zamanda, kumarindeki Ha protonu  $\delta$  4,82 ppm'e kaydığı gözlemlendi. Ayrıca,  $\delta$  8,52 ppm'deki Hb protonu  $\delta$  8,4 ppm'e kaydığı gözlemlendi. Ek olarak,  $\delta$  11,42 ppm'deki 2-OH protonu ve 10 ppm'deki 4-OH protonu kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 5.44). Kumarin ve imin protonlarının kaymasının nedeni OH protonlarının deprotonasyonundan nedeniyle elektron dağılımında gelen bir değişiklik olduğu öngörülmektedir. Aynı zamanda, siyanürün kumarinin 4-konumuna nükleofilik katılmanın

ve deprotonasyonun da olduğunu göstermektedir (Şekil 5.45) (Park and Kim 2012) (Cakmaz, Özarslan vd. 2020).



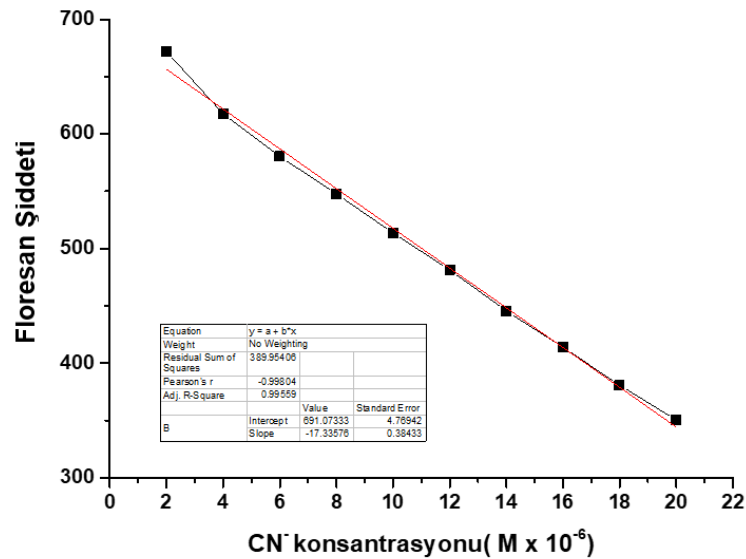
**Şekil 5.44.** Bileşik 4'ün DMSO- $d_6$  içindeki ( $c=10$  mM) üzerine 0,5 eşdeğer mol ve 1 eşdeğer mol  $CN^-$  eklenerek alınan  $^1H$  NMR spektrumu



**Şekil 5.45.** Bileşik 4'ün olası deprotonasyon ve siyanürün katılma mekanizması

Floresan prob 4'ün DMSO çözücüsü içerisinde  $CN^-$  belirlenebilme sınırı (LOD),  $LOD= 3\delta/S$  denkleme göre hesaplandı. Burada  $\delta$  yanıtın standart sapmasıdır,  $S$  ise  $CN^-$ 'in emisyon kalibrasyon eğrisinin eğimidir ve Şekil 5.46'de gösterilmektedir. 4 nolu floresan probun  $CN^-$  anyonuna karşı LOD değeri  $0,14 \mu M$  olarak bulundu.





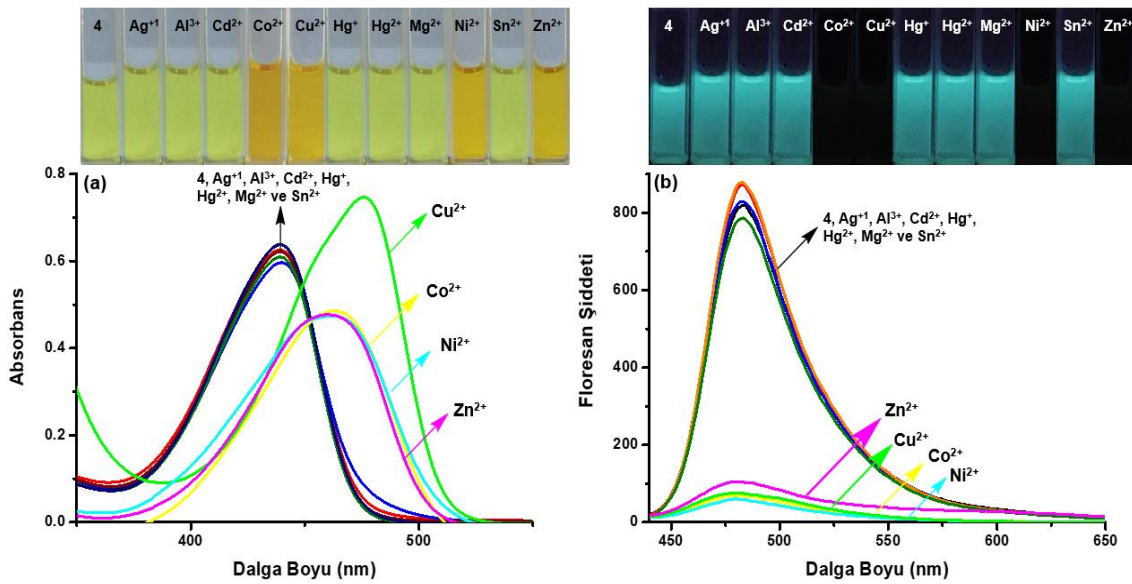
Şekil 5.46. 4'ün CN<sup>-</sup> anyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği

### 5.5.3. 4 Nolu Hedef Bileşiğin Katyon Duyarlılığı

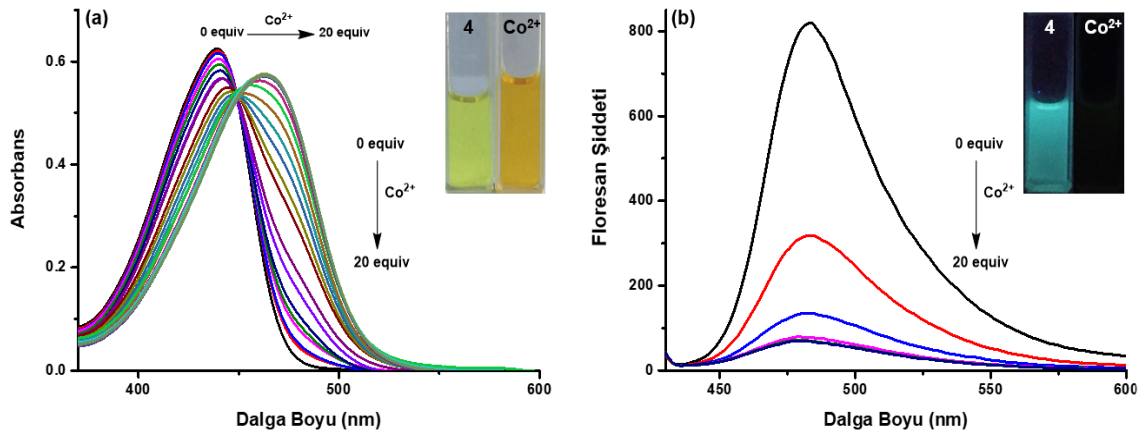
Floresan prob 4'e katyonların eklenmesi ile Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> katyonların kabsorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişim gözlenmiştir. 4 nolu bileşiğe 440 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun batokromik kaydığı ve Cu<sup>2+</sup> en etkisi olduğu görülmektedir (Çizelge 5.15 ve Şekil 5.49). Ayrıca aynı katyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki renginin sarıdan turuncu rengine değişmesine olmuştur. Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen katyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, anyonunun eklenmesi ile floresans şiddetinin düştüğü görülmüştür. Diğer Ag<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ve Sn<sup>2+</sup> katyonlarının eklenmesi ile bileşiğin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında ve görsel sonuçlarında değişim gözlenmemiştir (Şekil 5.47). Çizelge 5.15'de 4 Sentezlenen bileşiğin katyonlara karşı duyarlık sonuçları verilmiştir.

**Çizelge 5.15.** Bileşik 4'un katyonlara karşı duyarlılık sonuçları

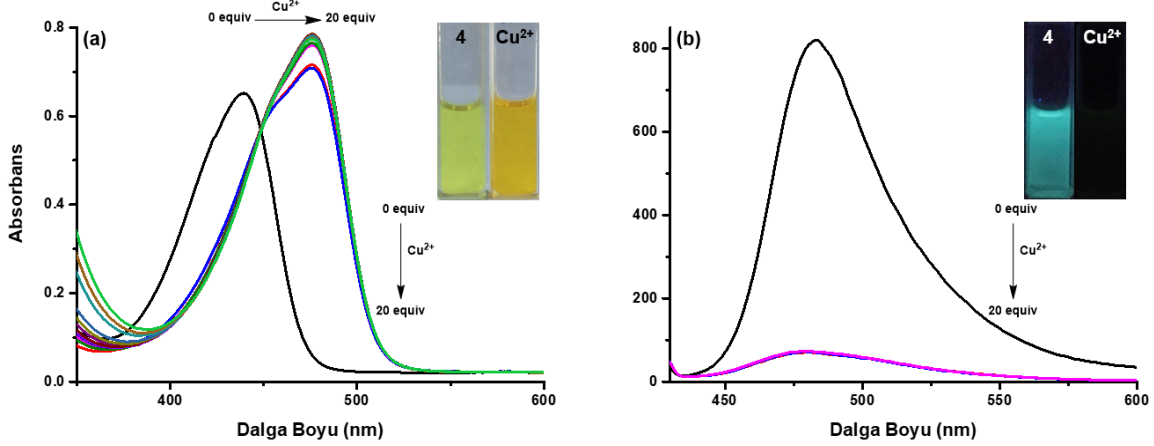
Floresan Prob	Katyonlar	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (20 eşdeğer mol katyonlar eklendikten sonra)
4 ( $\lambda_{\text{abs}}=439$ nm)	$\text{Ag}^+$	439
	$\text{Al}^{3+}$	439
	$\text{Cd}^{2+}$	439
	$\text{Co}^{2+}$	463
	$\text{Cu}^{2+}$	476
	$\text{Hg}^+$	439
	$\text{Hg}^{2+}$	439
	$\text{Mg}^{2+}$	440
	$\text{Ni}^{2+}$	462
	$\text{Sn}^{2+}$	439
	$\text{Zn}^{2+}$	460



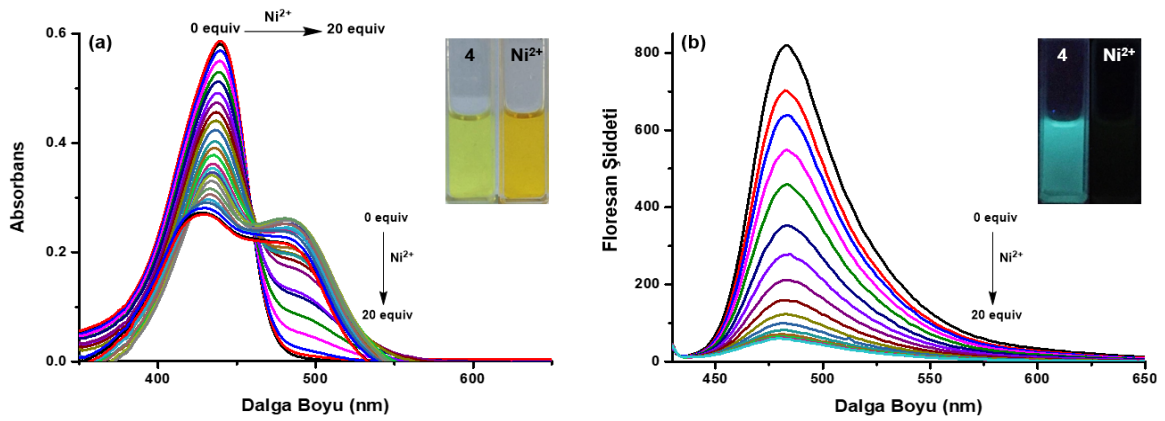
**Şekil 5.47.** 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde katyon klorür tuzlarının eklenmesi ile (absorpsiyon (10  $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1  $\mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=420$  nm) (b) spektrumları



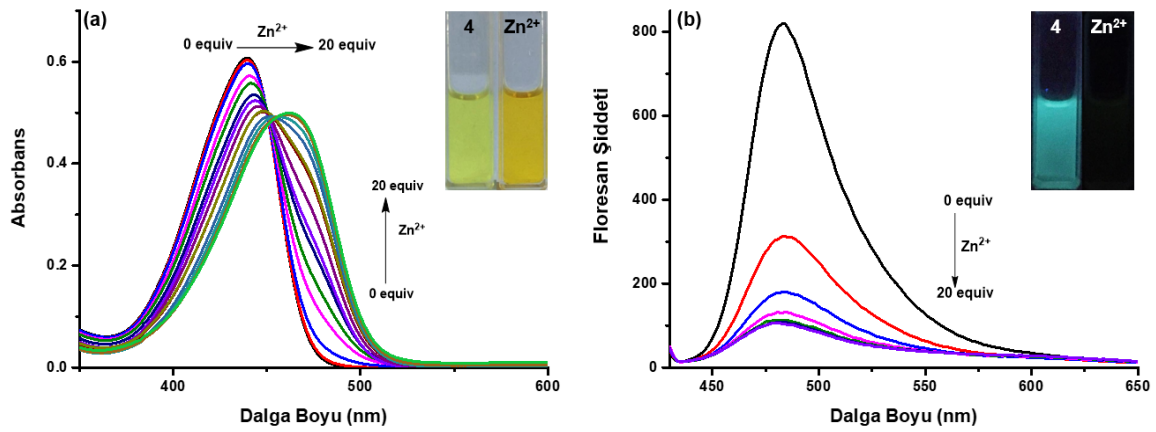
**Şekil 5.48.** 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{Co}^{2+}$  kationunun eklenmesi ile (absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları



**Şekil 5.49.** 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{Cu}^{2+}$  kationunun eklenmesi ile (absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

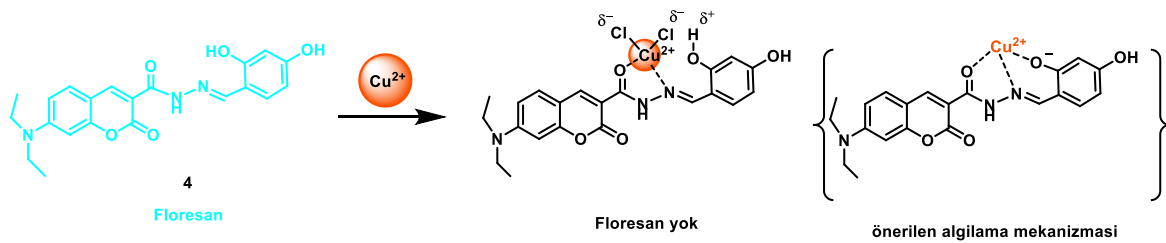


**Şekil 5.50.** 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{Ni}^{2+}$  kationunun eklenmesi ile (absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları



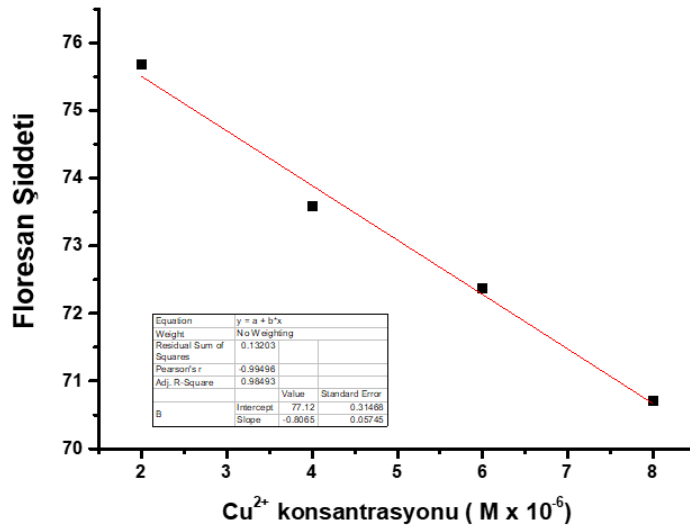
**Şekil 5.51.** 4 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $Zn^{2+}$  kationunun eklenmesi ile (absorpsiyon ( $10 \mu M$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu M$ ,  $\lambda_{ex}=420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

4 nolu floresan probun en etkili  $Cu^{+2}$  kationuna karşı seçicilik göstermişlerdir. bu seçicilik, geçiş metallerinin boyut olarak çok farklı olmasına rağmen, özellikle floresan algılama için olmak üzere ayırt edici amaçlar için kullanılabilen çok farklı enerjilerde koordinatif etkileşimler kurabilmelerinden kaynaklanmaktadır.  $Cu^{+2}$ , tipik  $-ONO-$  donörü için özellikle yüksek bir termodinamik afiniteye sahiptir, yani hidrazid grubunu imino nitrojeni, kumarin parçasının karbonil grubu ve kompleks oluşumu sırasında fenolik protonun deprotonasyonu için güçlü bir eğilimi vardır, diğer geçiş metal iyonları ile mümkün olmayan hızlı metal-liganda bağlanma kinetiğine sahiptir (de Almeida, P. S., vd. 2019) (Şekil 5.52).



**Şekil 5.52.** 4 nolu bileşiğin  $Cu^{+2}$  ile olası etkileşim mekanizması

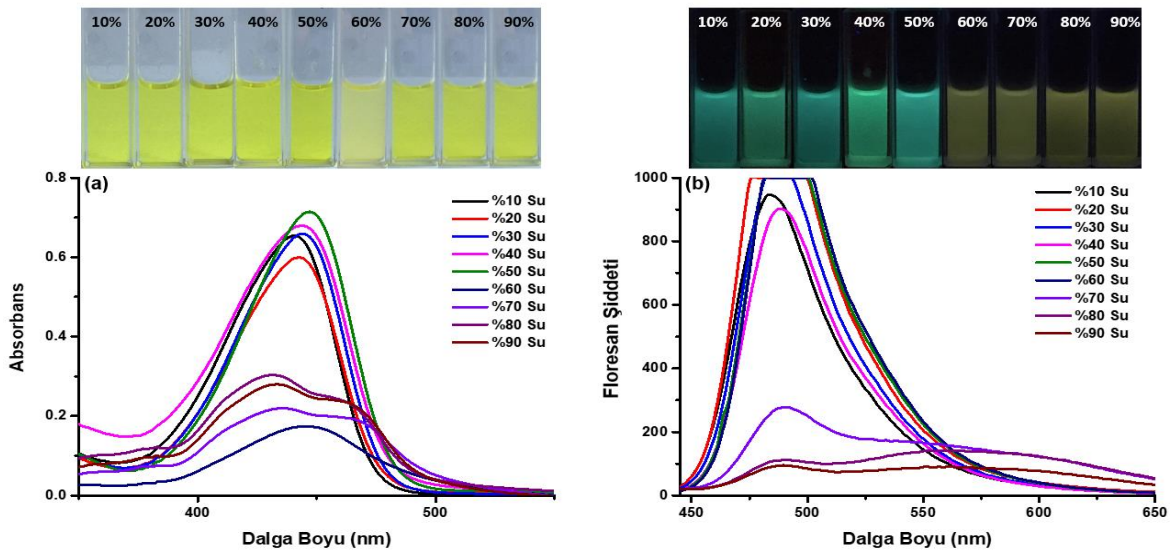
Floresan prob 4'ün DMSO çözücüsü içerisinde  $Cu^{2+}$  belirlenebilme sınırı (LOD),  $LOD=3\delta/S$  denkleme göre hesaplandı. Burada  $\delta$  yanıtın standart sapmasıdır,  $S$  ise  $Cu^{2+}$ 'in emisyon kalibrasyon eğrisinin eğimidir ve Şekil 5.53'de gösterilmektedir. 4 nolu floresan probun  $Cu^{2+}$  kationuna karşı LOD değeri  $0,07 \mu M$  olarak bulundu.



Şekil 5.53. 4'ün  $\text{Cu}^{2+}$  katyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için  $S$  grafiği

#### 5.5.4. 4 Nolu Hedef Bileşiğin sulu ortamda anyon etkileşimi

Floresan prob 4'ün sulu ortamda anyonları test etmek için algılama testini gerçekleştirdik. Ölçümler sulu ortamda yapılırsa anyonların hidrasyonu nedeniyle anyon afinitesi değişebilir. Şekil 5.54'da görüldüğü gibi bileşik 4'in DMSO/Su ikili çözeltideki yüzde derişimlerine göre absorpsiyon ve emisyon spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.54. 4 bileşiğine farklı DMSO/Su oranlarında absorpsiyon (10  $\mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon (1  $\mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

Floresan prob **4**, DMSO/Su ikili çözücü karışımında  $\text{CN}^-$  anyonu (40 eşdeğ.) ile muamele edildiğinde DMSO/ Su (5/5),  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  katyonları ile muamele edildiğinde DMSO/Su 9/1-4/6 UV-GB ve floresan spektrumlarında DMSO'dakine benzer yanıt elde edildi. Ayrıca, DMSO/Su (5/5)'de çökmeye başladığı görülmektedir (Ek Açıklama-B.15-B.24). Çizelge 5.16'da **4** Sentezlenen bileşiğin sulu ortamda anyonlara karşı absorpsiyon maximum dalga boyu verilmiştir.

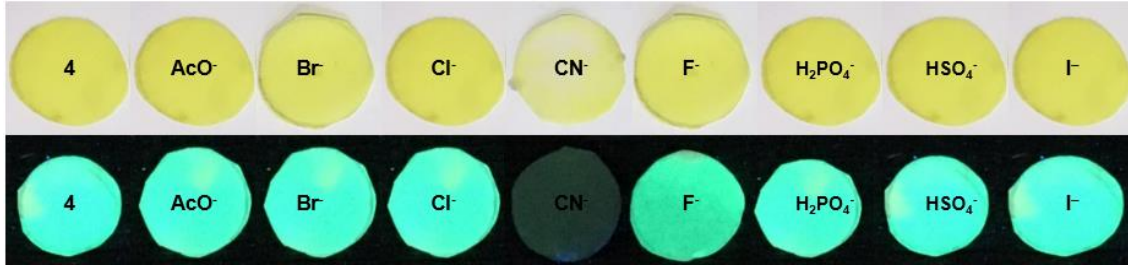
**Çizelge 5.16.** Bileşik **4**'ün sulu ortamda anyonlara karşı duyarlık sonuçları

Floresan probu	DMSO/Su	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer $\text{CN}^-$ ekledikten sonra)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer $\text{Co}^{2+}$ ekledikten sonra)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer $\text{Cu}^{2+}$ ekledikten sonra)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer $\text{Ni}^{2+}$ ekledikten sonra)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer $\text{Zn}^{2+}$ ekledikten sonra)
<b>4</b> ( $\lambda_{\text{abs}} = 439$ nm)	9:1	441	339, 441	464	476	465	460
	8:2	442	443	462	475	465	464
	7:3	444	445	461	474	465	455
	6:4	444	446	457	473	465	455
	5:5	447	447	458	472	465	456
	4:6	445	445	456	470	465	460
	3:7	436	435	439,464	467	463	437
	2:8	431	433	434	456	434	438
	1:9	433	432	433	436	434	434

#### 5.5.5. 4 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlar ve Katyonlar ile Kağıt Test Şerit Uygulaması

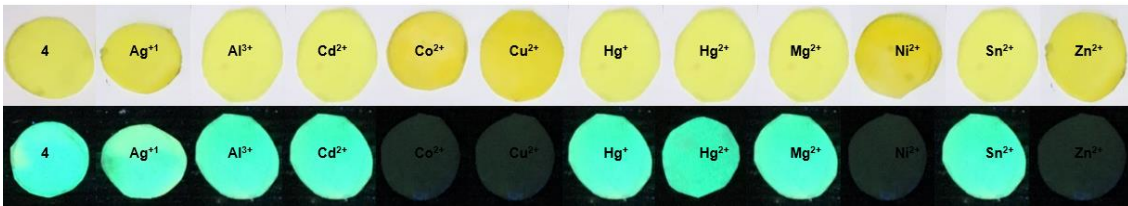
Fluoresan prob **4**'ün yerinde test kiti olarak uygulanması, mevcut test şeritleri ile görüntülendi. Bu yöntem, prob **4** (10  $\mu\text{M}$ , DMSO çözeltisi) içeren filtre kağıtları batırılarak yapıldı. Havada kurutuldu, önce 20 eşdeğer mol farklı anyonlar içeren çözeltilere batırıldı ( $\text{AcO}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$  100 mM DMSO içinde). Anyonlar ile muamele edilmiş kağıt şeritler içerisinde  $\text{CN}^-$  anyonu eklenmiş olan gün ışığında sarıdan renksiz beyaza doğru renk değişimi gözlemlenmiştir. Ayrıca, UV 365 nm ışık altında (Şekil 5.55) kağıt test şeritlerin belirgin floresan renk değişiklikleri elde edildi. Dikkat çekici bir şekilde,  $\text{CN}^-$  eklendiğinde renk değişimi parlak turkuaz renginin sönümlendiği görülmektedir. Bu

durum,  $\text{CN}^-$  anyonunun hızlı ve “çıplak gözle” tanınmasını sağlayabilen ve hızlı bir şekilde tespit etmek için pratik bir yöntem olabileceğini göstermiştir.



Şekil 5.55. Bileşik 4'ün farklı anyonlarla kağıt test şeritlerindeki uygulaması

Ayrıca, kağıt test şeritlere 20 eşdeğer mol farklı kationlar eklendiğinde, sadece  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  kationlarında gün ışığında sarıdan turuncuya doğru renk değişimi gözlemlenmiştir (Şekil 5.56). Kağıt test şeritler kationlara maruz bırakıldıktan sonra UV 365 nm ışık altında kağıtların belirgin floresan renk değişiklikleri gözlemlendi. Dikkat çekici bir şekilde,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  kationları eklendiğinde renk değişimi parlak turkuaz renginin sönümlendiği görülmektedir.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  kationları hızlı ve “çıplak gözle” tanınmasını sağlayabilen pratik bir yöntem olabileceğini göstermiştir.



Şekil 5.56. Bileşik 4'ün farklı kationlarla kağıt test şeritlerindeki uygulaması

## 5.6. (E)-7-(dietilamino)-N'-(2-hidroksi-5-nitrobenziliden)-2-oxo-2H-kromen-3-karbohidrazid (5) Nolu probun Spektroskopik Sonuçları

### 5.6.1. Sentezlenen Bileşik 5'in Çözücü Etkisi

Kumarin halkasının 7 konumunda dietilamino grubunu, 2-hidroksi,4-nitro benzaldehit içeren 5 nolu bileşik sentezlenmiştir. Fotofiziksel özellikleri 6 farklı polariteye sahip çözücü içerisinde (DMSO, DMF, ACN,  $\text{CHCl}_3$ , THF, DCM) incelenmiştir ve elde edilen fotofiziksel sonuçları çizelge 5.17'de verilmektedir. Bileşiğin absorpsiyon ve

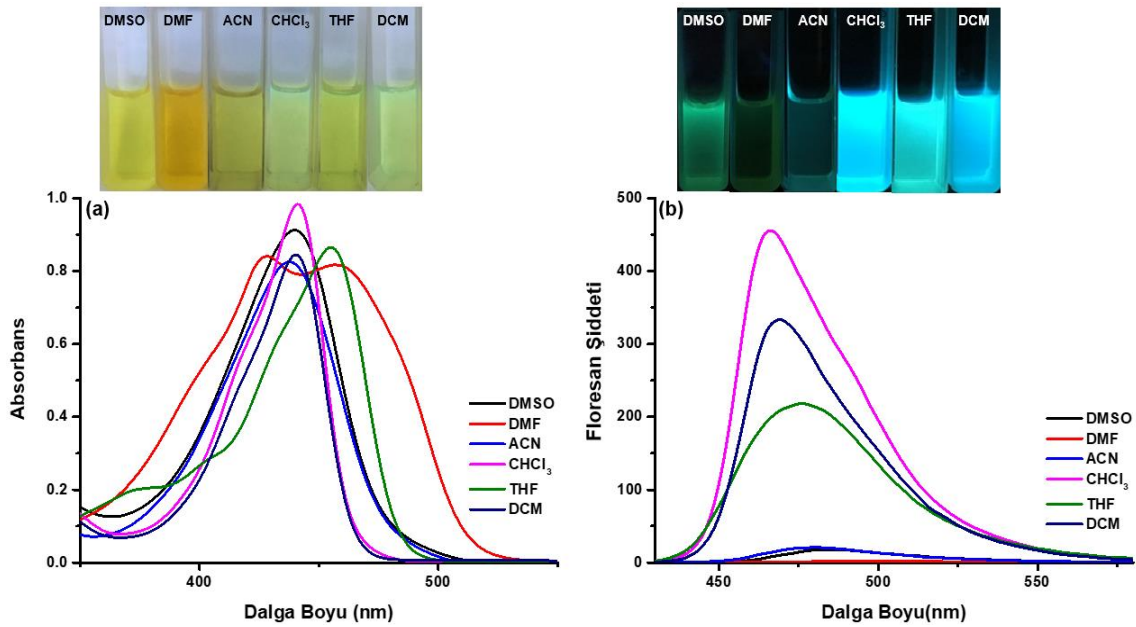
emisyon maksimum dalga boyu kullanılan çözümlerin polaritesindeki artışla aynı oranda değişmemektedir. DMF, DMSO ve THF gibi yaygın organik çözümler içinde iyi çözünürlük gösterildi. Ayrıca, çalışılan bileşiğin DMF içerisinde 430 nm ve 457 nm’de iki tane absorpsiyon omuz bandının görülmesi ve emisyon şiddetinde belirgin bir azalmasının olduğu görülmüştür. Bu bileşik bazik karaktere sahip olan DMF çözümleri içerisinde anyonik formda olduğu öngörülmektedir. Azalan çözümler polaritesine göre (DMSO→DCM) gün ışığındaki renkleri koyu sarıdan açık sarıya değişmesine, CHCl<sub>3</sub> ve DCM çözümleri içinde ise floresan yanmaktadır. UV (365 nm) ışığı altında ise yeşil renginden parlak turkuaz rengine doğru değiştiği gözlenmektedir (Şekil 5.57). Bileşiğin molar absorpsiyon katsayısı ( $\epsilon$ ) Beer-Lambert Kanununa göre hesaplanmış ve 36345 - 65636 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> arasında bulunmuştur. Ayrıca, DMSO ve THF çözümlerinde en yüksek molar absorpsiyon katsayısı değerlere sahiptir.

**Çizelge 5.17. Bileşik 5’in fotofiziksel sonuçları**

Çözümler	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ems}}^{\text{b}}$ (nm)	Stokes Kayma <sup>c</sup> $\Delta\lambda(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon^{\text{d}}$ ( $\lambda_{\text{max}}$ )	$\Phi_{\text{FL}}^{\text{e}}$
DMSO	440	484	2066	65609	0.091
DMF	457	484	1220	54191	0.111
ACN	438	478	1910	46210	0.542
CHCl <sub>3</sub>	441	466	1216	62445	0.759
THF	455	476	969.62	65636	0.865
DCM	440	468	1359	36345	0.547

<sup>a</sup> Absorpsiyon dalga boyu, nm olarak;  $c = 10 \mu\text{M}$ . <sup>b</sup> Floresan dalga boyu, nm olarak ;  $c = 1 \mu\text{M}$ , burada tüm FL emisyon şiddeti yüksek olduğu ve maksimum dalga boylarının gözlenebilmesi için ölçümler plaka konularak alınmıştır; <sup>c</sup> Stokes kayma  $\text{cm}^{-1}$  olarak; <sup>d</sup>  $\epsilon =$  molar absorpsiyon katsayısı,  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  olarak; <sup>e</sup> Kuantum Verimi ( $\Phi_{\text{FL}}$ ) değeri.

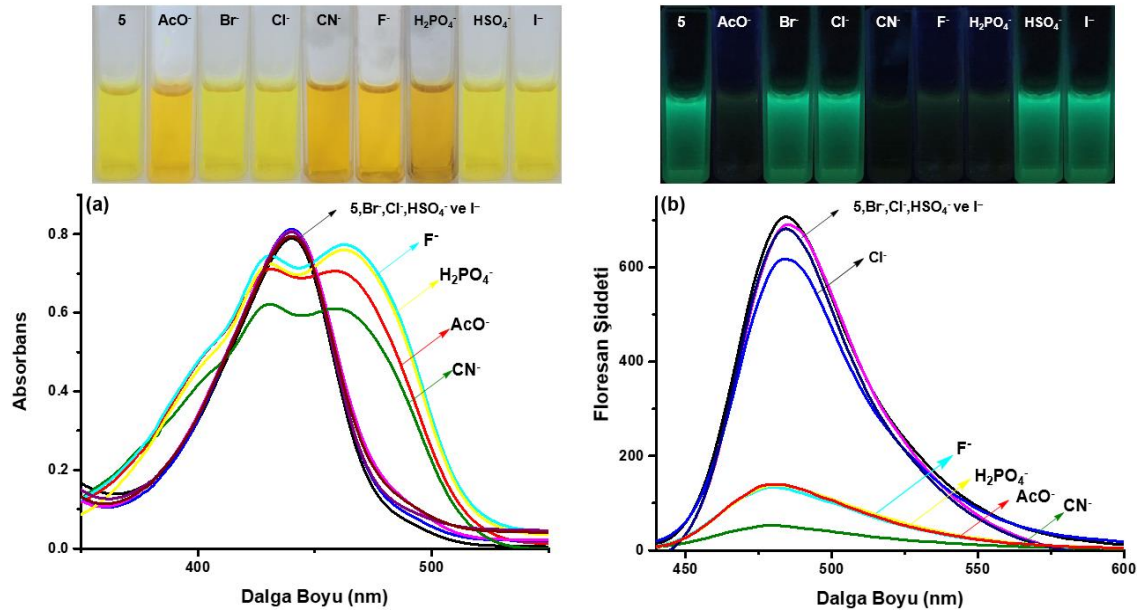




**Şekil 5.57.** Bileşik **5**'in farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon (a) (10  $\mu$ M) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex} = 420$  nm) (b) spektrumları

### 5.6.2. 5 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları

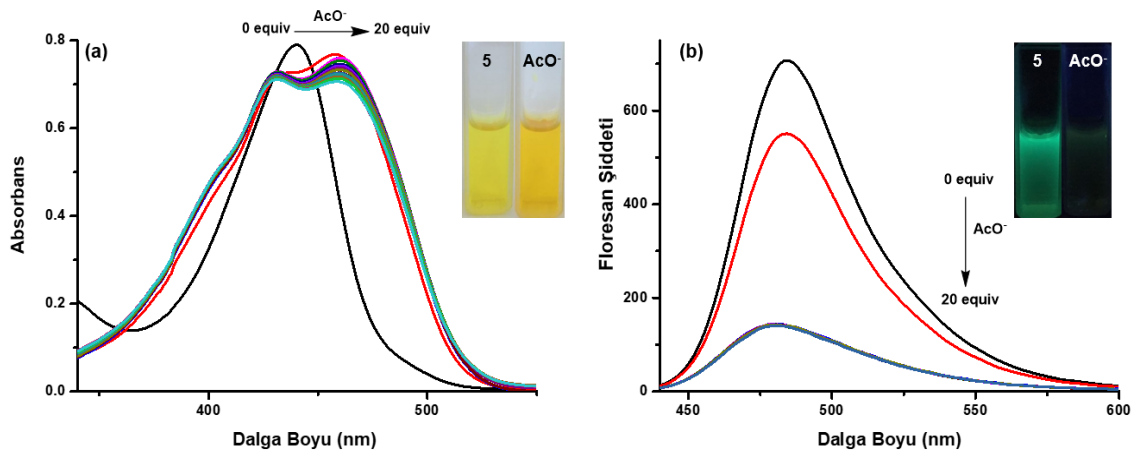
Floresan prob **5**'e 20 eşdeğer mol anyonlar eklediğinde  $AcO^-$ ,  $F^-$ ,  $CN^-$  ve  $H_2PO_4^-$  anyonlarının absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişim gözlenmiştir. Bileşik **5**'in 440 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun batokromik kaymanın ve yaklaşık 460 nm'de yeni bir absorpsiyon omuz bandı görülmektedir (Şekil 5.60). **5** nolu bileşiğe  $AcO^-$ ,  $F^-$ ,  $CN^-$  ve  $H_2PO_4^-$  anyonları eklendiğinde yeni bir formun oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki renginin sarıdan turuncu rengine değişmesine neden olmuştur. Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonda,  $CN^-$  anyonunun eklenmesi ile floresans şiddetinin düştüğü görülmüştür (Şekil 5.60). Diğer  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HSO_4^-$  ve  $I^-$  anyonların **5** nolu bileşik ile titrasyonu sonucunda herhangi bir etkileşim ve renk değişimi görülmemiştir (Şekil 5.58). Çizelge 5.18'de **5** nolu bileşiğin anyonlara karşı duyarlık sonuçları verilmiştir.



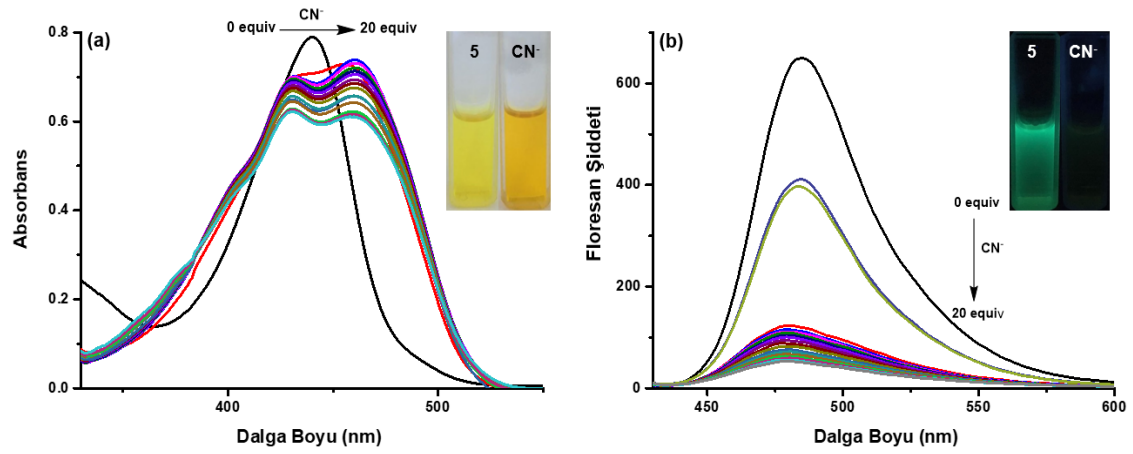
**Şekil 5.58.** 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde TBAX tuzlarının eklenmesi ile absorpsiyon (10 μM) (a) ve emisyon (1 μM,  $\lambda_{ex}$  = 420 nm) (b) spektrumları

**Çizelge 5.18.** Bileşik 5'in anyonlara karşı duyarlılık sonuçları

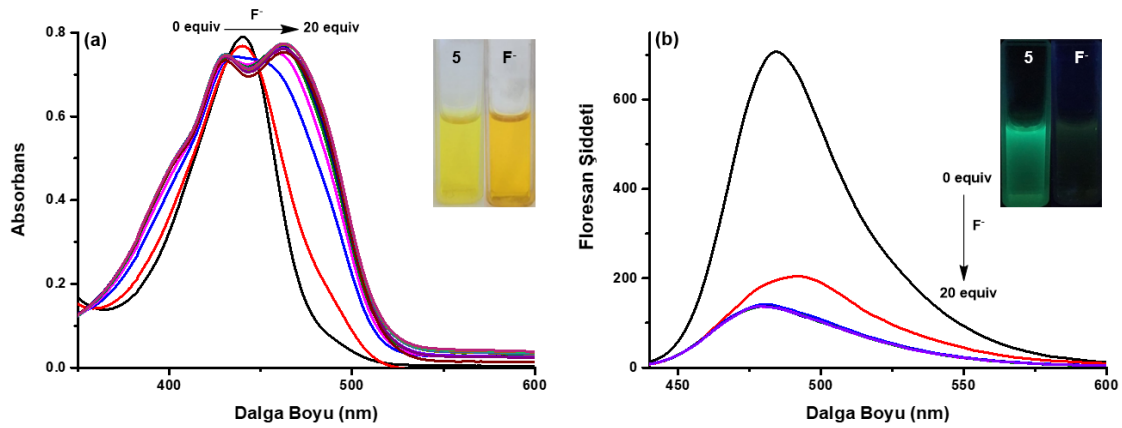
Floresan probu	Anyonlar	$\lambda_{absmax}$ (nm)
5 ( $\lambda_{abs} = 440$ nm)	AcO <sup>-</sup>	431, 459
	Br <sup>-</sup>	440
	Cl <sup>-</sup>	440
	CN <sup>-</sup>	430, 458
	F <sup>-</sup>	431, 462
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	431, 462
	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	440
	I <sup>-</sup>	440



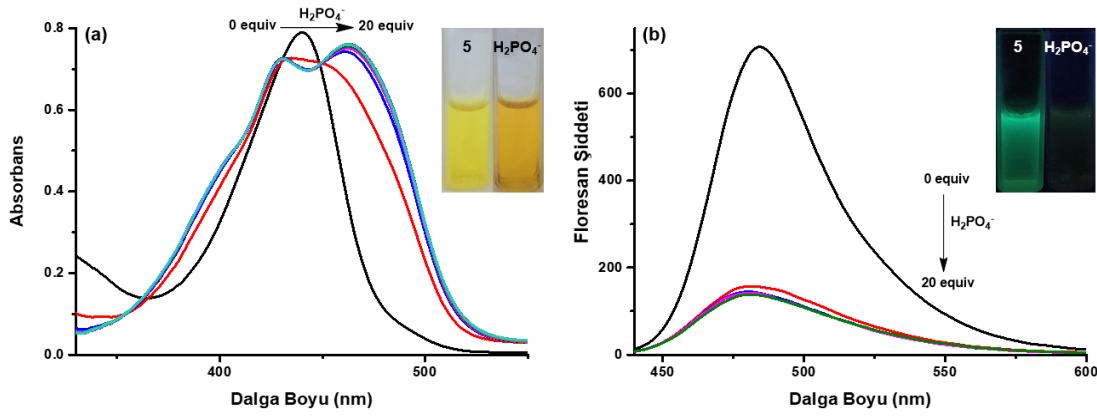
**Şekil 5.59.** 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{AcO}^-$  anyonun eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları



**Şekil 5.60.** 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{CN}^-$  anyonun eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

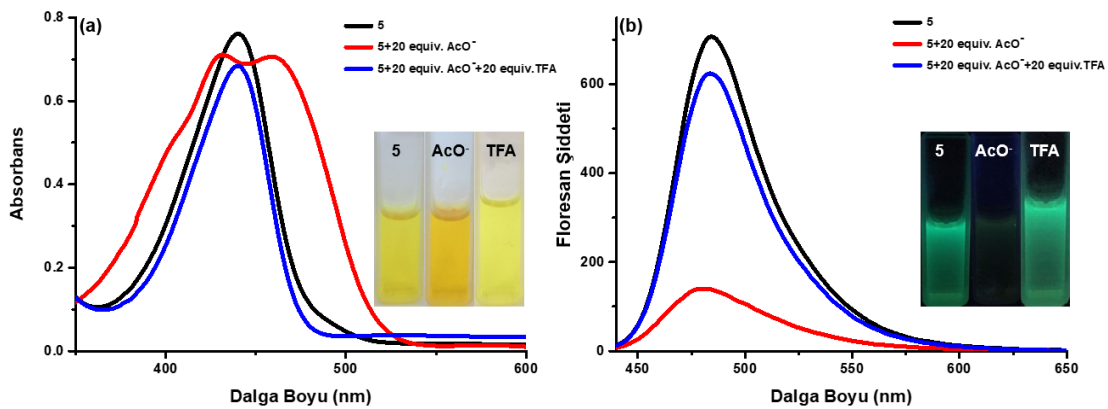


**Şekil 5.61.** 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{F}^-$  anyonun eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

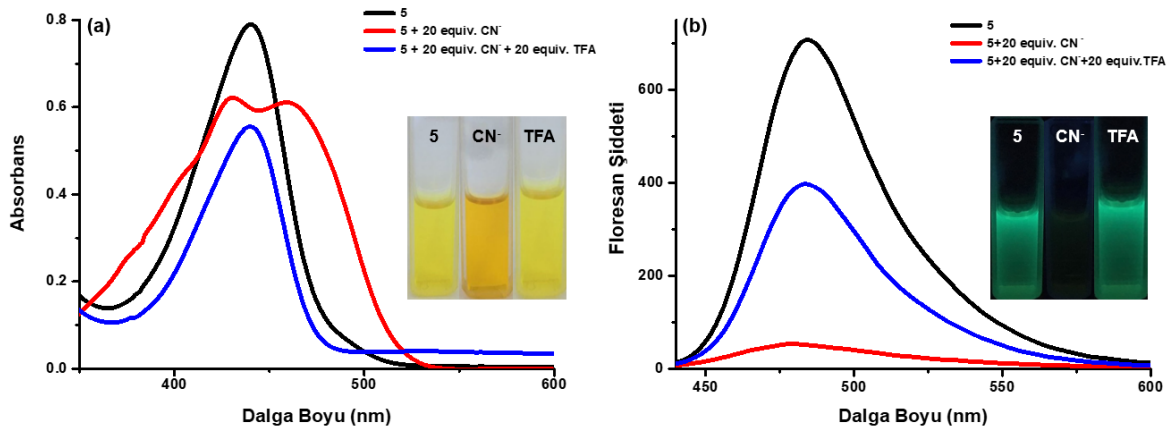


**Şekil 5.62.** **5** bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonun eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

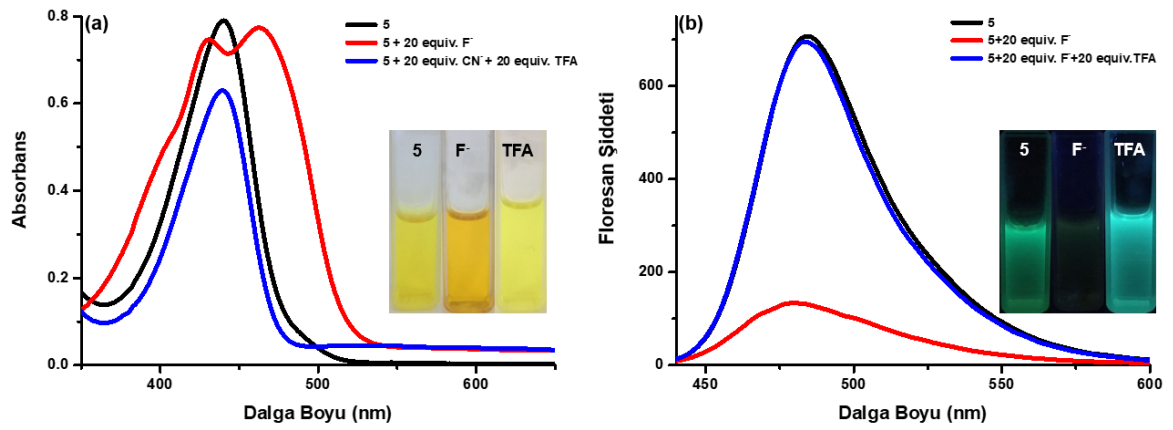
Floresan prob **5**'e 20 eşdeğer mol  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonlar ilave edildikten sonra görünür bölgedeki iki tane absorpsiyon omuz bandı yaklaşık olarak  $431 \text{ nm}$  ve  $460 \text{ nm}$  de görülmektedir. Ayrıca, bu bileşiğe 20 eşdeğer mol  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonlarının üzerine 20 eşdeğer mol TFA ilave edildikten sonra iki omuz bandı yerine  $440 \text{ nm}$  de tek absorpsiyon bandı görülmüştür. Floresan probunun emisyon maksimum bandının şiddetinde artma olduğu ve UV ( $365 \text{ nm}$ ) ışığı altında turkuaz renk tekrardan görülmektedir (Şekil 5.63-5.66). Floresan probu **5**'in  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonları ile etkileşimine TFA eklendiğinde tersine çevrilebileceğini göstermektedir.



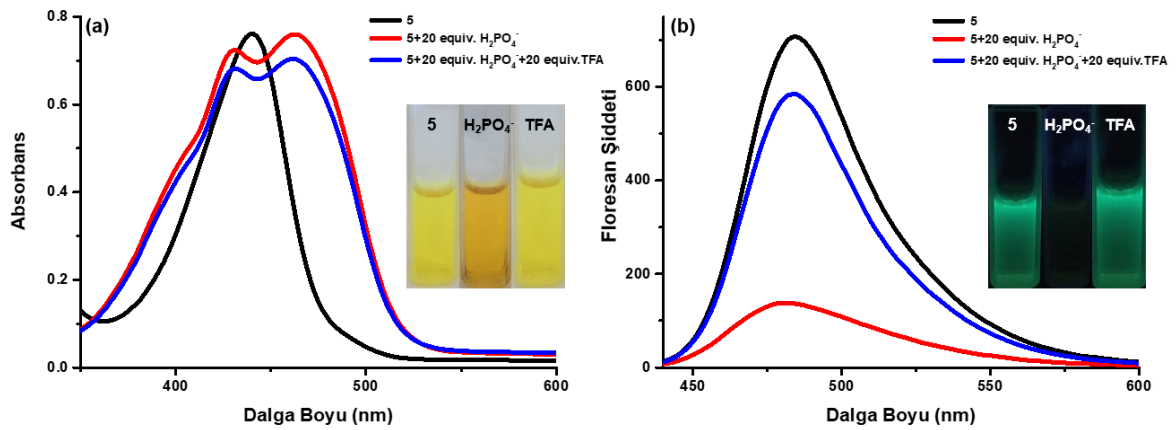
**Şekil 5.63.** **5** bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{AcO}^-$  anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları



**Şekil 5.64.** 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{CN}^-$  anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

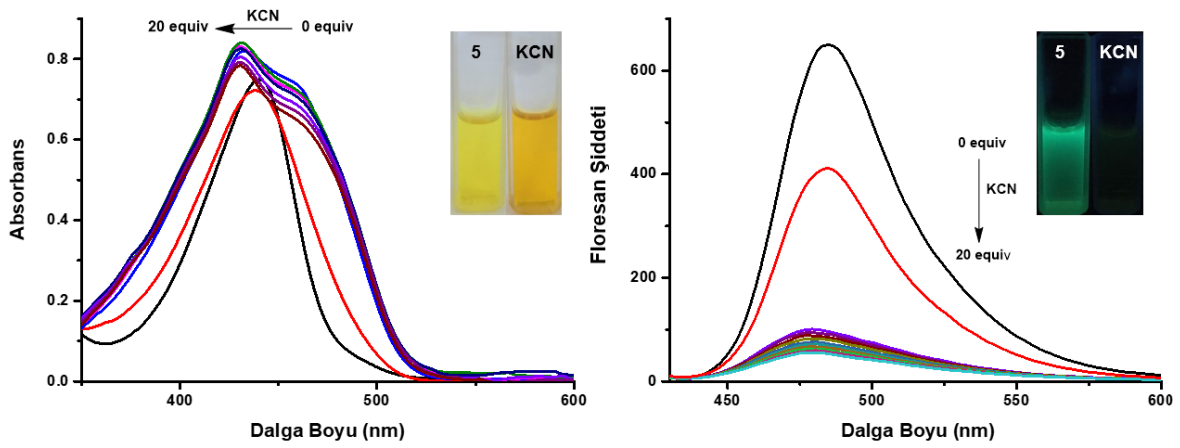


**Şekil 5.65.** 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{F}^-$  anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları



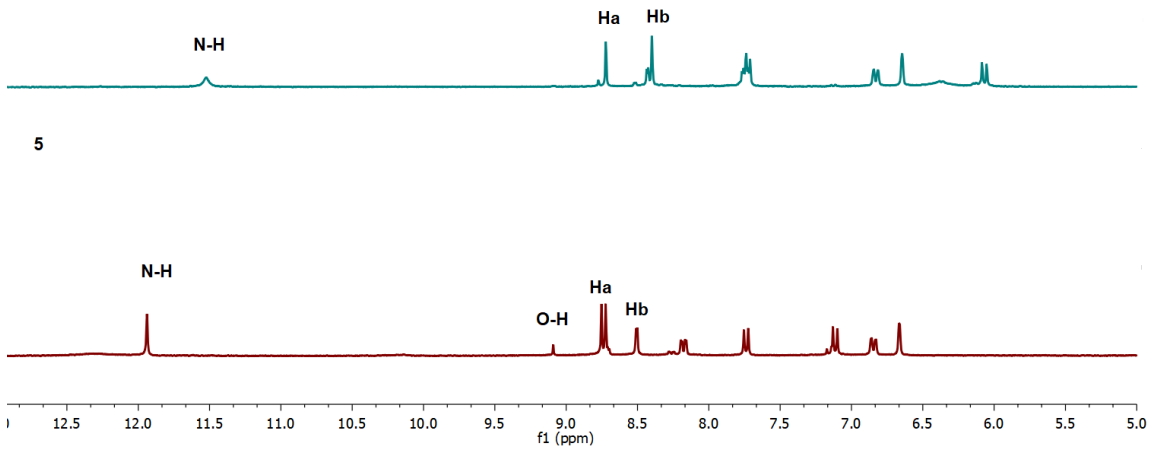
**Şekil 5.66.** 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonun üzerine TFA eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

Floresan prob **5**'in  $\text{CN}^-$  anyonu ile olası etkileşim mekanizmasını açıklamak için KCN ile absorpsiyon ve emisyon titrasyon ölçümleri gerçekleştirildi.  $\text{CN}^-$  ölçümleri ile absorpsiyon titrasyonuna benzer sonuçlar göstermediği görüldü. (Şekil 5.67). Absorpsiyon maksimum dalga boyunda belirgin bir hipsokromik kaymada omuz bandı oluştuğu gözlemlendi. Ayrıca  $\text{CN}^-$  konsantrasyonu arttığında **5**'in emisyon şiddetinin sistematik olarak azaldığı gözlemlendi. Aynı zamanda, sarıdan turuncu renge belirgin kolorimetrik değişiklikler gözlemlendi ve UV ışığı altında floresan sönümlenmesi gösterdi.

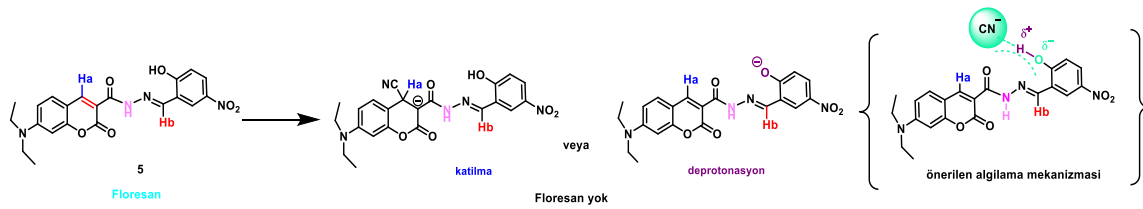


**Şekil 5.67.** **1** bileşiğine DMSO çözücüsü içinde KCN anyonun eklenmesi ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) (a) ve emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) (b) spektrumları

Floresan prob **5**'in  $\text{CN}^-$  anyonu ile arasındaki etkileşim mekanizmasını ve bağlanma özelliklerinin belirlenebilmesi için  $^1\text{H}$  NMR titrasyonu yapılmıştır. Bileşiğe  $\text{CN}^-$  anyonun eklenmesinden önce, kumarin protonu Ha, imin protonu Hb ve NH protonunun  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kaymaları sırasıyla  $\delta$  8,74 ppm,  $\delta$  8,51 ppm ve  $\delta$  11,94 ppm'da görüldü.  $\text{CN}^-$  anyonun eklenmesiyle, N-H protonu  $\delta$  11,51 ppm'e kaydığı görülmektedir. Aynı zamanda, kumarindeki Ha protonu  $\delta$  8,72 ppm'e kaydığı gözlemlendi. Ayrıca,  $\delta$  8,51 ppm'deki Hb protonu  $\delta$  8,4 ppm'e kaydığı gözlemlendi. Ek olarak,  $\delta$  9,09 ppm'deki 2-OH protonunun kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 5.68). Kumarin ve imin protonlarının kaymasının nedeni OH protonunun deprotonasyonundan nedeniyle elektron dağılımında gelen bir değişiklik olduğu öngörülmektedir. Bu durum, anyonun deprotonasyon mekanizmasıyla bileşiğin anyonik forma geçtiğini göstermektedir (Şekil 5.69) (Park and Kim 2012) (Cakmaz, Özarslan vd. 2020).

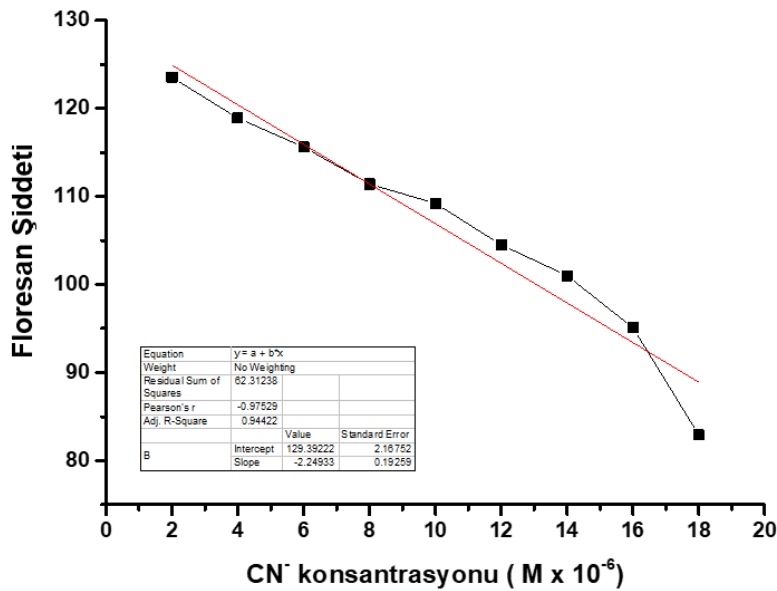
1 equiv. CN<sup>-</sup>

**Şekil 5.68.** Bileşik **5**'in DMSO-d<sub>6</sub> içindeki (c=10 mM) üzerine 0,5 eşdeğer mol ve 1 eşdeğer mol CN<sup>-</sup> eklenerek alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu



**Şekil 5.69.** **5** Bileşik **5**'in olası deprotonasyon ve siyanürün katılma mekanizması

Floresan prob **5**'in DMSO çözücüsü içerisinde CN<sup>-</sup> belirlenebilme sınırı (LOD), LOD= 3δ/S denkleme göre hesaplandı. Burada δ yanıtın standart sapmasıdır, S ise CN<sup>-</sup>'in emisyon kalibrasyon eğrisinin eğimidir ve Şekil 5.70'de gösterilmektedir. **5** nolu floresan probun CN<sup>-</sup> anyonuna karşı LOD değeri 0,14 µM olarak bulundu.

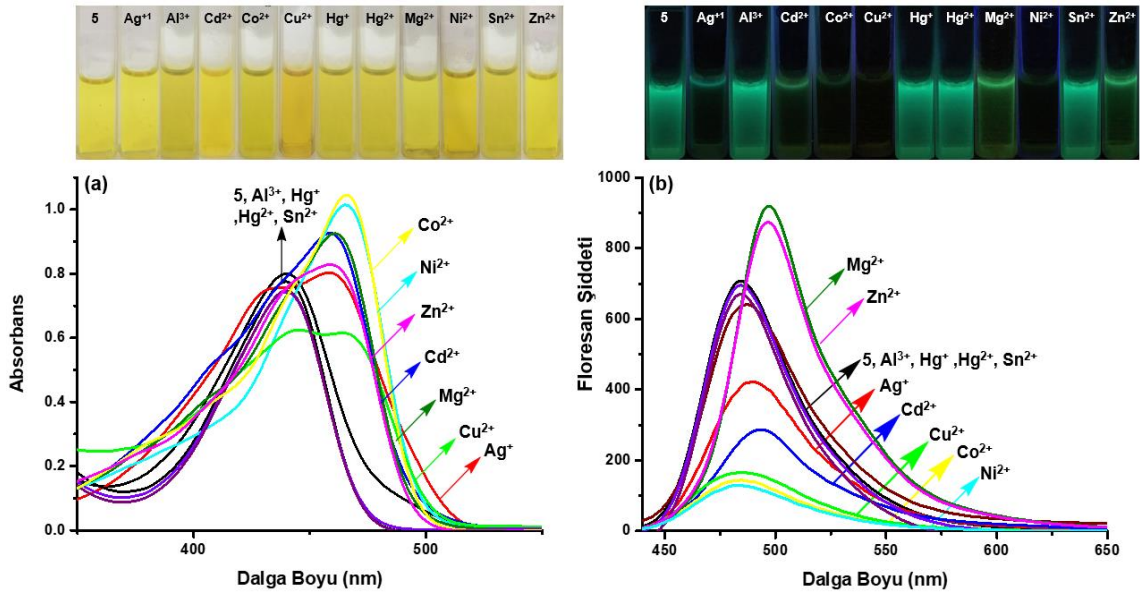


Şekil 5.70. 5'in CN<sup>-</sup> anyonuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği

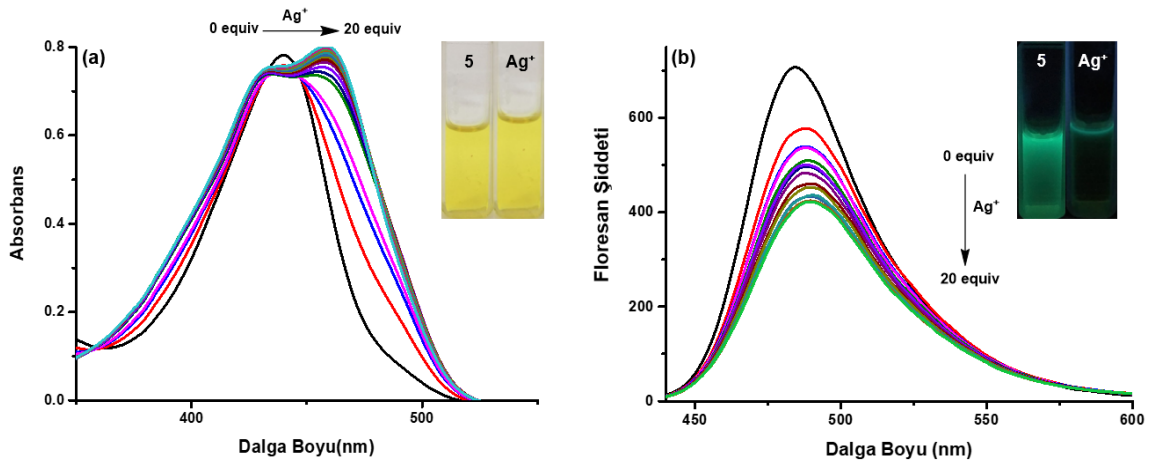
### 5.6.3. 5 Nolu Hedef Bileşiğin Katyon Duyarlılığı

Floresan prob 5'e 20 eşdeğer mol katyonların eklenmesi Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> katyonlarında absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişim gözlenmiştir. 5 nolu bileşiği 440 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun batokromik kaydığı spektrumdan görülmektedir, buna ek olarak, 20 eşdeğer mol Cu<sup>2+</sup> eklenmesi ile 464 nm'de yeni bir absorpsiyon omuz ortaya çıktı (Şekil 5.75). Ayrıca aynı katyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki renginin sarıdan koyu sarıya rengine değişmesine neden olmuştur. Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen katyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> katyonların eklenmesi ile floresans şiddetinin düştüğü görülmüştür. Fakat bileşiğin Mg<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> katyonların eklenmesi ile floresans şiddetinin arttığı görülmüştür (Şekil 5.72.-5.78). Diğer Al<sup>3+</sup>, Hg<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup> ve Sn<sup>2+</sup> katyonlarının eklenmesi ile absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 5.71). Çizelge 5.19'da 5 Sentezlenen bileşiğin katyonlara karşı duyarlık sonuçları verilmiştir.

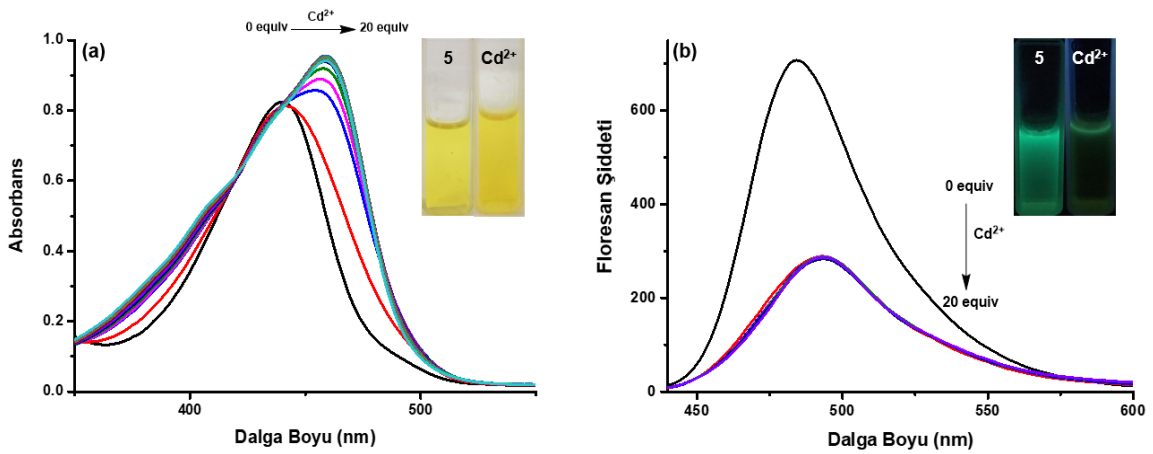




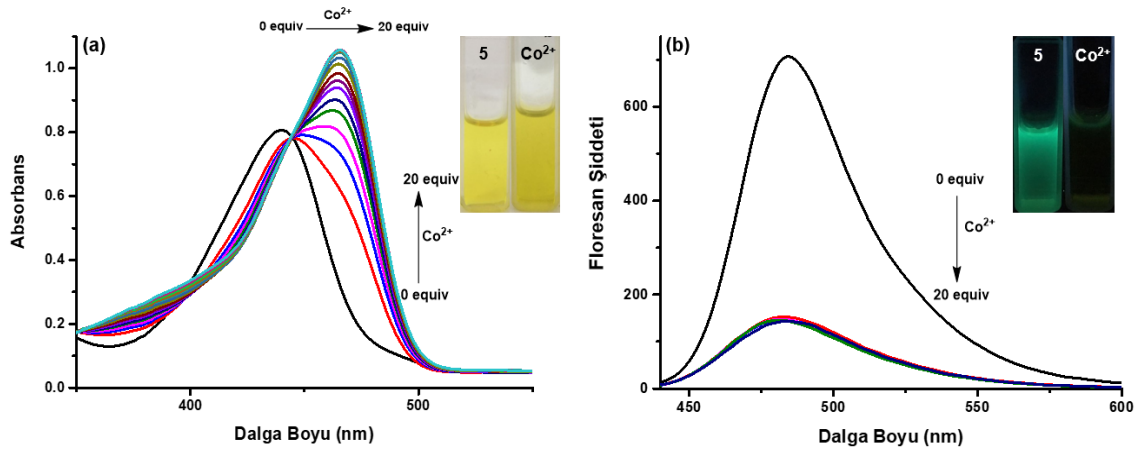
**Şekil 5.71.** 5 bileşiğine DMSO çözücüsü içinde katyon klorür tuzlarının eklenmesi ile (absorpsiyon (10 μM) (a) ve emisyon (1 μM,  $\lambda_{ex}=420$  nm) (b) spektrumları



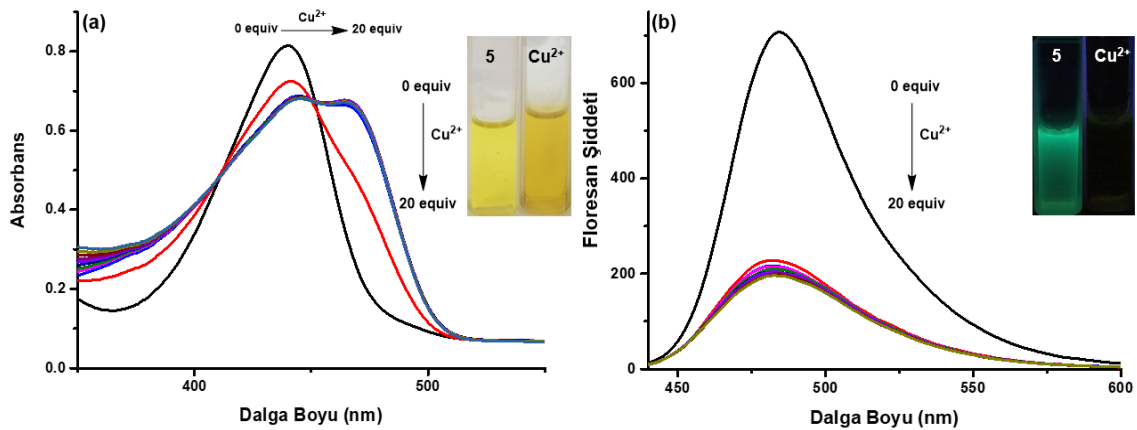
**Şekil 5.72.** 5 bileşiğine DMSO çözücüsü Ag<sup>+</sup> katyonunun eklenmesi ile (absorpsiyon (10 μM) (a) ve emisyon (1 μM,  $\lambda_{ex}=420$  nm) (b) spektrumları



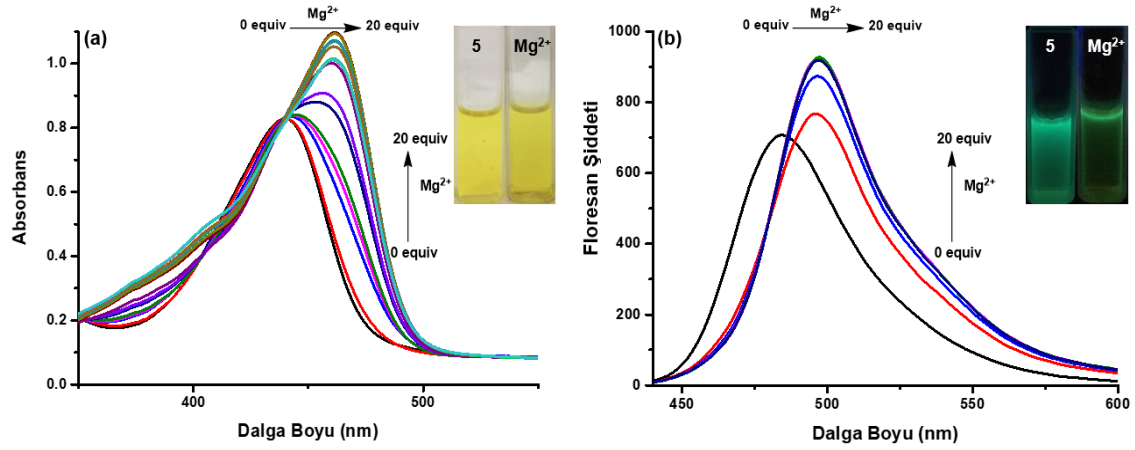
Şekil 5.73. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü Cd<sup>2+</sup> katyonunun eklenmesi ile (absorpsiyon (10  $\mu$ M) (a) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları



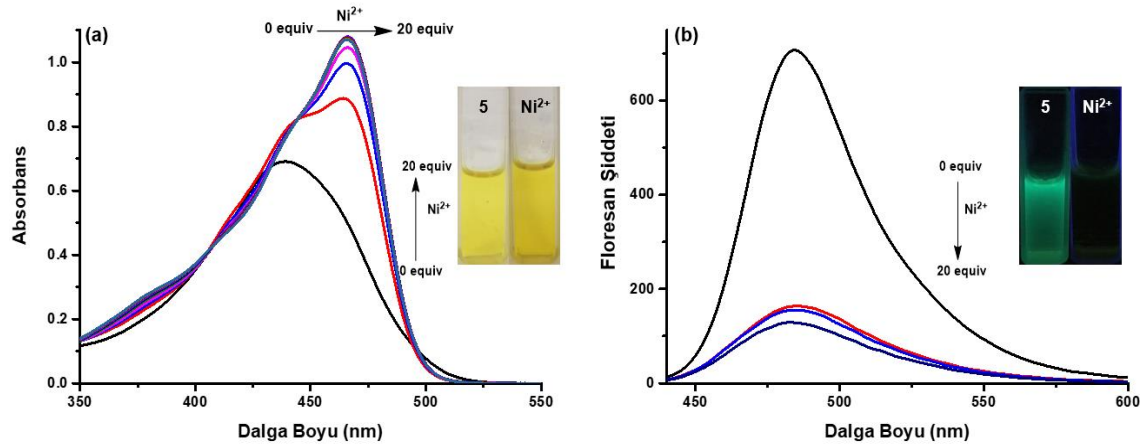
Şekil 5.74. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü Co<sup>2+</sup> katyonunun eklenmesi ile (absorpsiyon (10  $\mu$ M) (a) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları



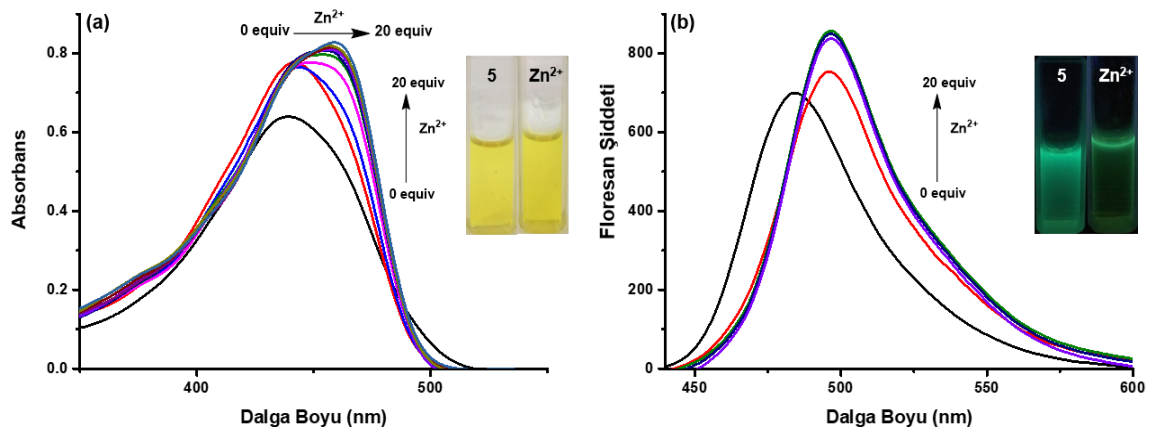
Şekil 5.75. 5 bileşiğine DMSO çözücüsü Cu<sup>2+</sup> katyonunun eklenmesi ile (absorpsiyon (10  $\mu$ M) (a) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları



**Şekil 5.76.** 5 bileşiğine DMSO çözücüsü  $Mg^{2+}$  kationunun eklenmesi ile (absorpsiyon (10  $\mu M$ ) (a) ve emisyon (1  $\mu M$ ,  $\lambda_{ex}=420$  nm) (b) spektrumları



**Şekil 5.77.** 5 bileşiğine DMSO çözücüsü  $Ni^{2+}$  kationunun eklenmesi ile (absorpsiyon (10  $\mu M$ ) (a) ve emisyon (1  $\mu M$ ,  $\lambda_{ex}=420$  nm) (b) spektrumları

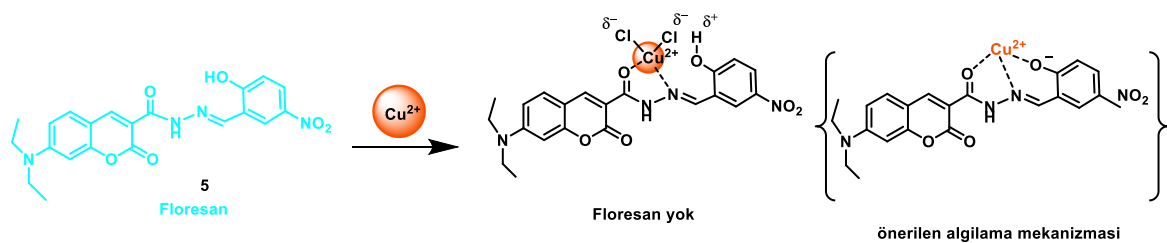


**Şekil 5.78.** 5 bileşiğine DMSO çözücüsü  $Zn^{2+}$  kationunun eklenmesi ile (absorpsiyon (10  $\mu M$ ) (a) ve emisyon (1  $\mu M$ ,  $\lambda_{ex}=420$  nm) (b) spektrumları

**Çizelge 5.19.** Bileşik 5'in katyonlara karşı duyarlık sonuçları

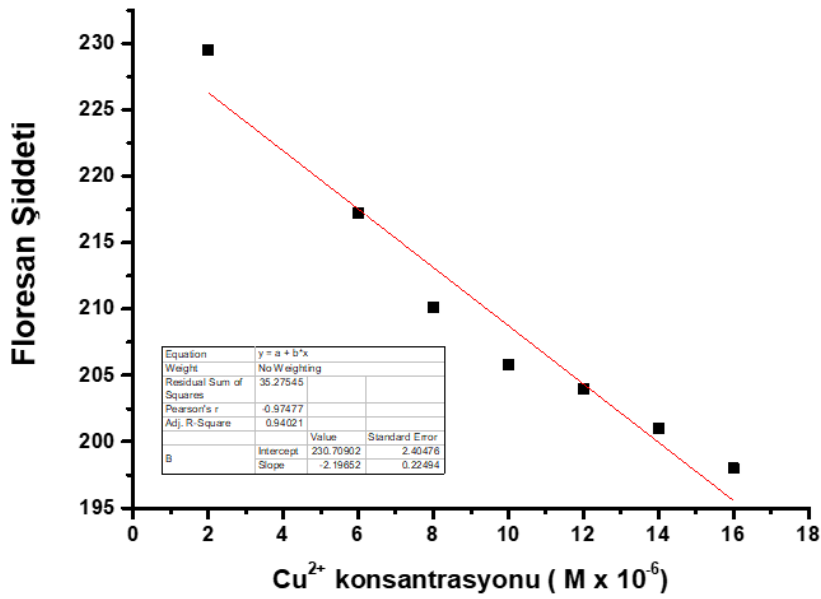
Floresan probu	Katyonlar	$\lambda_{\text{absmax}}$ (nm) (20 eşdeğer mol katyonlar eklendikten sonra)
5 ( $\lambda_{\text{abs}} = 440$ nm)	$\text{Ag}^+$	458
	$\text{Al}^{3+}$	440
	$\text{Cd}^{2+}$	459
	$\text{Co}^{2+}$	465
	$\text{Cu}^{2+}$	445, 464
	$\text{Hg}^+$	440
	$\text{Hg}^{2+}$	440
	$\text{Mg}^{2+}$	461
	$\text{Ni}^{2+}$	466
	$\text{Sn}^{2+}$	440
	$\text{Zn}^{2+}$	459

5 nolu floresan probun en etkili  $\text{Cu}^{2+}$  katyonuna karşı seçicilik göstermişlerdir. bu seçicilik, geçiş metallerinin boyut olarak çok farklı olmamasına rağmen, özellikle floresan algılama için olmak üzere ayırt edici amaçlar için kullanılabilen çok farklı enerjilerde koordinatif etkileşimler kurabilmelerinden kaynaklanmaktadır.  $\text{Cu}^{2+}$ , tipik  $-\text{ONO}-$  donörü için özellikle yüksek bir termodinamik afiniteye sahiptir, yani hidrazid grubunu imino nitrojeni, kumarin parçasının karbonil grubu ve kompleks oluşumu sırasında fenolik protonun deprotonasyonu için güçlü bir eğilimi vardır, diğer geçiş metal iyonları ile mümkün olmayan hızlı metal-liganda bağlanma kinetiğine sahiptir (de Almeida, P. S., vd. 2019) (Şekil 5.79).

**Şekil 5.79.** 5 nolu bileşiğin  $\text{Cu}^{2+}$  ile olası etkileşim mekanizması

Floresan prob 5'in DMSO çözücüsü içerisinde  $\text{Cu}^{2+}$  belirlenebilme sınırı (LOD),  $\text{LOD} = 3\delta/S$  denkleme göre hesaplandı. Burada  $\delta$  yanıtın standart sapmasıdır, S ise  $\text{Cu}^{2+}$ 'in

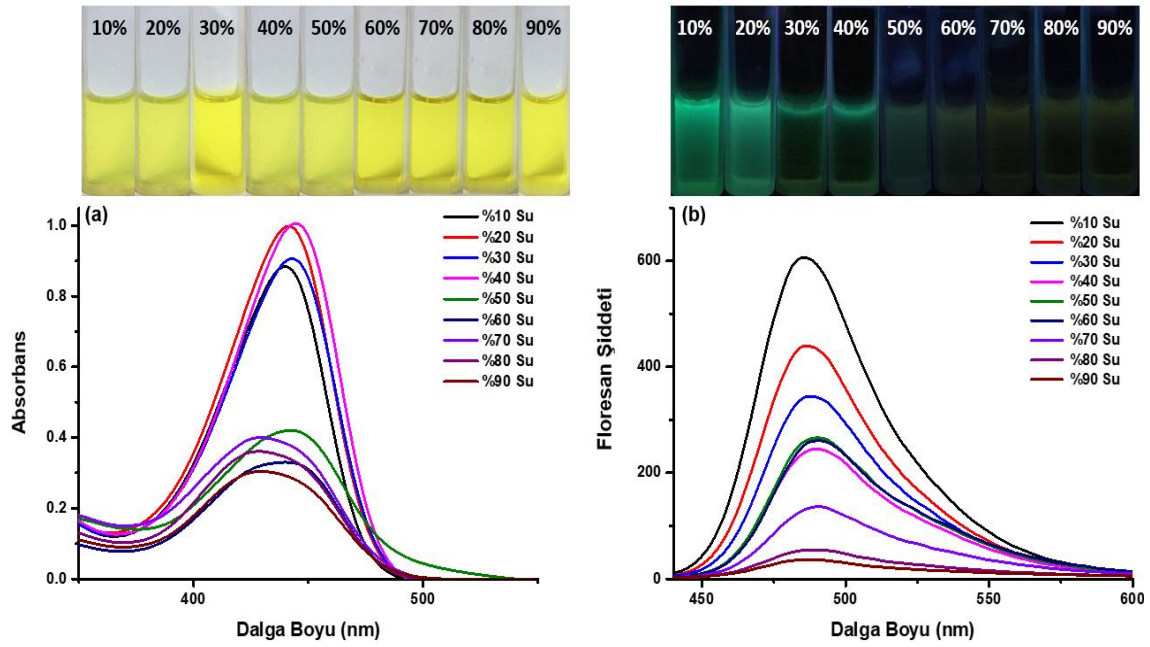
emisyon kalibrasyon eğrisinin eğimidir ve Şekil 5.80’de gösterilmektedir. 5 nolu floresan probun  $\text{Cu}^{2+}$  kationuna karşı LOD değeri  $0,07 \mu\text{M}$  olarak bulundu.



Şekil 5.80. 5'in  $\text{Cu}^{2+}$  kationuna karşı LOD değeri hesaplamak için S grafiği

#### 5.6.4. 5 Nolu Hedef Bileşiğin sulu ortamda anyonlar ve katyonlar etkileşimi

Floresan prob 5 sulu ortamda anyonları test etmek için algılama testini gerçekleştirdik. Ölçümler sulu ortamda yapılırsa anyonların hidrasyonu nedeniyle anyon afinitesi değişebilir. Şekil 5.81’de görüldüğü gibi 5 Sentezlenen bileşiğin DMSO/Su ikili çözeltilerdeki yüzde derişimlerine göre absorpsiyon ve emisyon spektrumları verilmiştir.



**Şekil 5.81.** **5** bileşiğine farklı DMSO/Su oranlarında absorpsiyon (10  $\mu$ M) (a) ve emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex}$ = 420 nm) (b) spektrumları

Floresan prob **5**'e, DMSO/Su ikili çözücü karışımında  $AcO^-$ ,  $CN^-$ ,  $F^-$  ve  $H_2PO_4^-$  iyonların (40 eşdeğ.) ile muamele edildiğinde DMSO/Su 9/1-4/6 UV-GB ve floresan spektrumlarında DMSO'dakine benzer yanıt elde edildi. Ayrıca, DMSO/H<sub>2</sub>O (5/5)'de çökmeye başladığı görülmektedir (Ek Açıklama-B.25-B.32). Çizelge 5.20'de **5** Sentezlenen bileşiğin sulu ortamda anyonlara karşı absorpsiyon maximum dalga boyu verilmiştir.

**Çizelge 5.20.** Bileşik 5'in sulu ortamda anyonlara karşı duyarlık sonuçları

Floresan probu	DMSO/Su	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer AcO <sup>-</sup> ekledikten sonra)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer CN <sup>-</sup> ekledikten sonra)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer F <sup>-</sup> ekledikten sonra)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) (40 eşdeğer H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ekledikten sonra)
<b>5</b>	9:1	296,439	432	433	433	433
( $\lambda_{\text{abs}} = 439$ nm)	8:2	295,441	439	437	439	441
	7:3	295,443	444	442	443	443
	6:4	296,445	444	445	295,445	295,445
	5:5	295,446	347,434	295,436	295,438	448
	4:6	295,430	427	448	429	428
	3:7	427	432	447	430	436
	2:8	428	430	448	431	430
	1:9	430	430	449	430	429

Floresan prob 5'e, DMSO/Su ikili çözücü karışımında Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> katyonları (40 eşdeğ.) ile muamele edildiğinde DMSO/Su 9/1-4/6 UV-GB ve floresan spektrumlarında DMSO'dakine benzer yanıt elde edildi. Ayrıca, DMSO/H<sub>2</sub>O (5/5)'de çökmeye başladığı görülmektedir (Ek Açıklama-B.33-B.46). Çizelge 5.21 ve 5.22'de 5 Sentezlenen bileşiğin sulu ortamda anyonlara karşı absorpsiyon maximum dalga boyu verilmiştir.

**Çizelge 5.21.** Bileşik 5'in sulu ortamda kanyonlara karşı duyarlık sonuçları

Floresan probu	DMSO/Su	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{abs}$ (nm) (40 eşdeğer Ag <sup>+</sup> ekledikten sonra)	$\lambda_{abs}$ (nm) (40 eşdeğer Cd <sup>2+</sup> ekledikten sonra)	$\lambda_{abs}$ (nm) (40 eşdeğer Co <sup>2+</sup> ekledikten sonra)	$\lambda_{abs}$ (nm) (40 eşdeğer Cu <sup>2+</sup> ekledikten sonra)
<b>5</b>	9:1	439	439	457	462	443
( $\lambda_{abs}=$ 439 nm)	8:2	441	441	458	463	443
	7:3	443	443	445	463	447
	6:4	445	445	445	463	465
	5:5	446	440	443	459	468
	4:6	430	427	438	444	458
	3:7	427	426	434	442	454
	2:8	428	430	430	442	432
	1:9	430	429	427	446	451

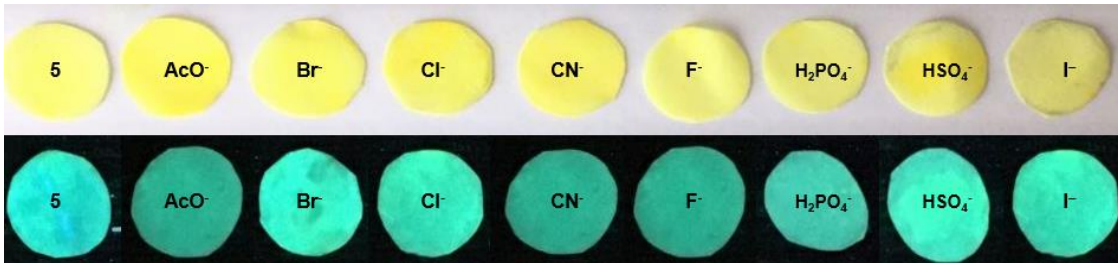
**Çizelge 5.22.** Bileşik 5'in sulu ortamda Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> kanyonlara karşı duyarlık sonuçları

Floresan probu	DMSO/Su	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{abs}$ (nm) (40 eşdeğer Mg <sup>2+</sup> ekledikten sonra)	$\lambda_{abs}$ (nm) (40 eşdeğer Ni <sup>2+</sup> ekledikten sonra)	$\lambda_{abs}$ (nm) (40 eşdeğer Zn <sup>2+</sup> ekledikten sonra)
<b>5</b>	9:1	439	455	466	458
( $\lambda_{abs}=$ 439 nm)	8:2	441	455	465	461
	7:3	443	444	465	461
	6:4	445	445	465	461
	5:5	446	446	464	454
	4:6	430	438	460	448
	3:7	427	435	458	433
	2:8	428	435	462	432
	1:9	430	425	454	445



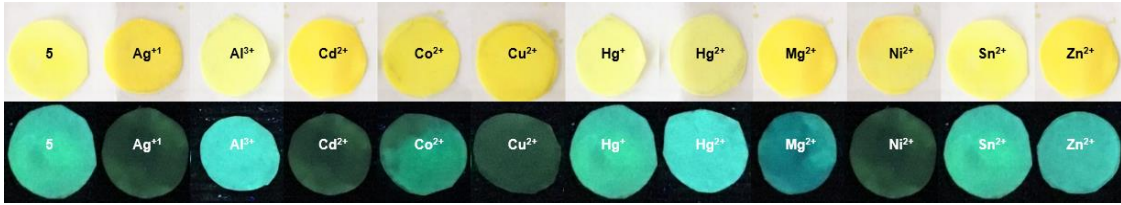
### 5.6.5. 5 Nolu Hedef Bileşiğin Anyonlar ve Katyonlar ile Kağıt Test Şerit Uygulaması

Floresan prob 5'in yerinde test kiti olarak uygulanması, mevcut kağıt test şeritleri ile görüntülendi. Bu yöntem, prob 5 (10  $\mu$ M, DMSO çözeltisi) içeren filtre kağıtları batırılarak yapıldı. Havada kurutuldu, önce 20 eşdeğer mol farklı anyonlar içeren çözeltilere batırıldı ( $\text{AcO}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$  100 mM DMSO içinde). Anyonlar ile muamele edilmiş kağıt şeritler içerisinde  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonları eklenmiş olan gün ışığında sarıdan açık sarıya doğru renk değişimi gözlemlenmiştir. Ayrıca, UV 365 nm ışık altında (Şekil 5.82) kağıt test şeritlerin belirgin floresan renk değişiklikleri elde edildi. Dikkat çekici bir şekilde,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonları eklendiğinde renk değişimi parlak turkuaz renginin sönmüldüğü görülmektedir. Bu durum  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonlarının hızlı ve “çıplak gözle” tanınmasını sağlayabilen ve hızlı bir şekilde tespit etmek için pratik bir yöntem olabileceğini göstermiştir.



Şekil 5.82. Bileşik 5'in farklı anyonlarla kağıt test şeritlerdeki uygulaması

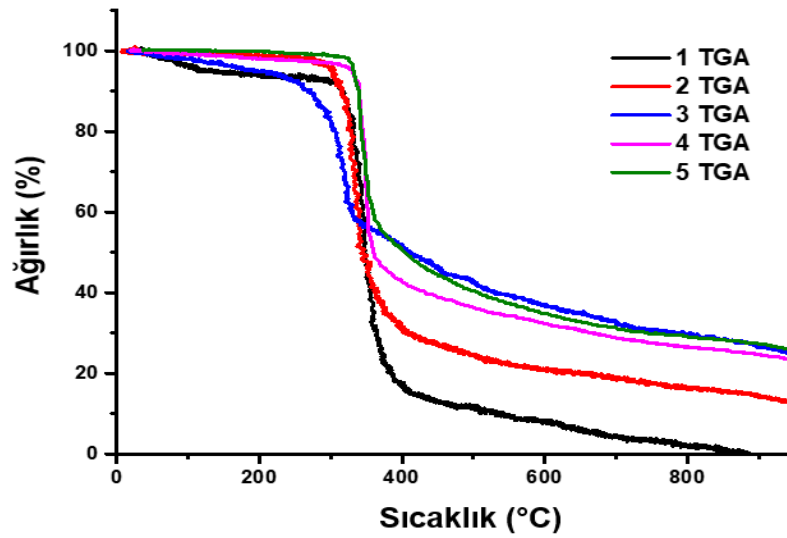
Ayrıca, kağıt test şeritlere 20 eşdeğer mol farklı katyonlar eklendiğinde,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  katyonlarında gün ışığında sarıdan turuncuya doğru renk değişimi gözlemlenmiştir (Şekil 5.83). Kağıt test şeritler katyonlara maruz bırakıldıktan sonra UV 365 nm ışık altında kağıtların belirgin floresan renk değişiklikleri gözlemlendi. Dikkat çekici bir şekilde,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  katyonları eklendiğinde renk değişimi parlak turkuaz renginin sönmüldüğü görülmektedir.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  katyonları hızlı ve “çıplak gözle” tanınmasını sağlayabilen pratik bir yöntem olabileceğini göstermiştir.



Şekil 5.83. Bileşik 5'in farklı katyonlarla kağıt test şeritlerindeki uygulaması

### 5.7. Sentezlenen bileşiklerin TGA analiz sonuçları

Tez kapsamında floresan problemlerin ısıl kararlılıkları, termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak belirlendi. Şekil 5.84'da gösterildiği gibi termogravimetrik eğrileri tek basamakta gerçekleşmektedir. Çizelge 5.23'de gösterildiği gibi sentezlenen tüm bileşiklerin yaklaşık 300 °C'ye kadar kararlı oldukları görülmüştür.



Şekil 5.84. 1, 2, 3, 4 ve 5 Nolu Bileşiklerin Termogravimetrik Bozunma Grafiği

**Çizelge 5.23.** Sentezlenen bileşiklerin bozunma ( $T_d$ ) sıcaklıkları

Bileşik	$T_d$ (°C)
1	330
2	300
3	300
4	360
5	350

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında, sentezlenen beş yeni floresan probun yapıları doğru olarak karakterizasyon yöntemleriyle kanıtlanmıştır. Sentezlenen floresan problemlerin spektroskopik ve florimetrik yöntemler ile anyonlar ve katyonlarla olan seçicilik etkisi çalışılmıştır. Yüksek seçiciliğin istenen bir floresan prob için gerekli bir ölçüt olduğundan anyonlardan sadece  $\text{CN}^-$  ile etkileşiminde seçiciliğin olduğu bulunmuştur. Özellikle, **1** nolu bileşite  $\text{CN}^-$  anyonu ile etkileşime girdiğinde molekül içi yük aktarımının (ICT) olmadığı ve floresansın sönümlendiği görülmektedir. Fakat **5** nolu bileşikte  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  anyonlara karşı etkili olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, özellikle DMSO- $d_6$  içerisinde  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopi yöntemi ile  $\text{CN}^-$  anyonun etkileşme mekanizması belirlenmiştir. **1** ve **2** nolu bileşiklerde  $\text{CN}^-$  anyonun kumarinin 4-konumuna nükleofilik olarak katıldığı ispatlanmıştır. **3** ve **4** nolu bileşiklerde ise  $\text{CN}^-$  anyonun hem deprotonasyon hem de nükleofilik katılma göstermektedir. Sadece, **5** nolu bileşikte  $\text{CN}^-$  anyonu deprotonasyon mekanizması ile etkileşime girdiği belirlenmiştir.

Kullanılan florimetrik titrasyon yöntemi ile belirlenebilme sınırı (LOD) hesaplandı. Floresan problemlerin DMSO çözücüsü içerisinde  $\text{CN}^-$  anyonu düşük miktarda belirlenebilme sınırı 0,25 – 0,14  $\mu\text{M}$  arasında değişmektedir. Ayrıca, iyi seçicilik ve tekrarlanabilirlik ile  $\text{CN}^-$  anyonun tespit edildiği belirlendi. Çalışılan floresan problemler içerisinde en düşük **4** ve **5** nolu bileşikte 0,14  $\mu\text{M}$  LOD değerinde siyanürün gözlenebileceğini gösterdi.

Katyonların tespiti için çok işlevli kumarin hidrazid yapısındaki gruplarla kompleksleşmenin olabileceği öngörülmektedir (Dubonosov ve Bren 2020). **3**, **4** ve **5** nolu bileşiklerde 2-konumunda bulunan hidroksil grubunun olması bazı katyonlara karşı kompleksleşmenin olabileceğini göstermiştir. Bu durum, spektroskopik titrasyon yöntemi ile yapılan absorpsiyon ve emisyon spektrumlarındaki maksimum dalga boyu kaymalarından, bileşik ile etkileşime girdiği ortaya çıkmıştır. Özellikle, **3**, **4** ve **5** nolu bileşikler en etkili  $\text{Cu}^{+2}$  katyonuna karşı seçicilik göstermişlerdir. Kumarin-hidrazid florofor gruplarının uyarılmış hali kompleksleşmede bulunun merkez  $\text{Cu}^{+2}$  katyonuna intramoleküler etkileşim ile emisyon spektrumlarında sönümlenme görülmüştür. Fakat **1**

nolu bileşikte aldehit grubunun 4-konumundaki elektron çekici siyanür ve **2** nolu bileşikte elektron verici dimetilamino gruplarının bulunması katyonlarla olan etkileşimi engellemektedir. Bu nedenle, absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Floresan problemlerin etkisi olan katyonlardan  $\text{Cu}^{2+}$ 'ye karşı florimetrik titrasyon yöntemi ile belirlenebilir sınırları (LOD) hesaplandı. Ayrıca, iyi seçicilik ile  $\text{Cu}^{2+}$ 'ye katyonun tespit edildiği belirlendi. Çalışılan floresan problemler içerisinde en düşük **3** nolu bileşikte  $0,06 \mu\text{M}$  LOD değerinde siyanürün gözlenebileceğini gösterdi.

Bu tez çalışmasında gerçek numunelerde seçicilik gösteren anyonların ve katyonların tespiti DMSO/Su ikili çözelti karışımı kullanılarak absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmıştır. Elektrostatik etkileşimler kullanılan problemlerin sudaki anyonları bağlayabilmesine rağmen, sulu koşullarda oldukça zayıf olan hidrojen bağının anyonları bağlamak için yetersiz olduğu düşünülmüştür (Evans ve Beer 2014), (Arabahmadi 2019). Floresan problemlerin hepsi DMSO/Su çözücüsü içerisinde yüzdesi yüksek olan derişimlerde DMSO çözücüsündeki gibi anyon ve katyonlarla aynı seçiciliği göstermiştir. İkili çözelti içerisinde su derişimi arttıkça maddelerde çökme görülmüştür.

Floresans probun uygulanabilme potansiyeli araştırmak için basit, hassas ve taşınabilir bir cihaz geliştirmek için seçicilik gösteren anyon ve katyonların belirlenmesinde kâğıt şeritler yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre, floresans problemlerin anyonların ve katyonların ile etkileşimi kâğıt test şeritlerindeki renk derişimi ile gözlemlenmiştir. Bileşiklerin anyonlarla olan etkileşiminde  $\text{CN}^-$  ile katyonlarda ise  $\text{Cu}^{2+}$  ile çok hızlı ve etkin renk derişikliği göstermiştir.

Sentezlenen floresan problemlerin termal kararlılığı, termogravimetrik analiz ile belirlenmiştir. En termal kararlıya sahip olan **3** ve **4** nolu izomer yapıdaki bileşiklerdir.

Yaptığımız bu tez çalışmasında, sentezlenen kumarin-hidrazid temelli floresan problemlerin sensör alanında kullanılma potansiyeli olan ve bu konunun genişletilerek farklı araştırmalara ışık olacağını göstermiştir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alkış, M., vd. (2017). "H-bond stabilization of a tautomeric coumarin-pyrazolepyridine triad generates a PET driven, reversible and reusable fluorescent chemosensor for anion detection." *Dyes and Pigments* 141: 493-500.
- Arabahmadi, R. (2019). "A reversible fluorescence "ON-OFF-ON" sensor for sequential detection of F<sup>-</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions and its application as a molecular-scale logic device and security keypad lock." *Journal of Coordination Chemistry*.
- Babür, B., vd. (2016). "A novel fluorescence turn-on coumarin-pyrazolone based monomethine probe for biothiol detection." *Tetrahedron* 72(30): 4498-4502.
- Barare, B., vd. (2015). "Synthesis, characterization, theoretical calculations, DNA binding and colorimetric anion sensing applications of 1-[(E)-[(6-methoxy-1,3-benzothiazol-2-yl) imino] methyl] naphthalen-2-ol." *Sensors and Actuators B: Chemical* 215: 52-61.
- Çakmaz, D., vd. (2020). "The novel sensitive and selective chemosensors for determination of multiple analytes." *Dyes and Pigments* 183: 108701.
- Çamur, M. (2005). "Bazı 4-Hidroksifenilasetikasit türevi ftalosiyanın metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması."
- Cao, D., vd. (2019). "Coumarin-based small-molecule fluorescent chemosensors." *Chemical Reviews* 119(18): 10403-10519.
- Carneiro, A., vd. (2021). "Trending Topics on Coumarin and Its Derivatives in 2020." *Molecules* 26(2): 501.
- Chen, H., vd. (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.
- Crombie, I. (1971). Rotenoid and coumarin insecticides. International IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, 2d, Tel Aviv, 1971. Pesticide Chemistry; Proceedings.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Davis, A. B., vd. (2014). "An activated coumarin-enamine Michael acceptor for CN<sup>-</sup>." *New Journal of Chemistry* 38(10): 4678-4683.
- De Clercq, B., vd. (2003). "Immobilization of multifunctional Schiff base containing ruthenium complexes on MCM-41." *Applied Catalysis A: General* 247(2): 345364.
- Decottignies, V., vd. (2007). "Characterisation of odour masking agents often used in the solid waste industry for odour abatement." *Water science and technology* 55(5): 359364.
- New Ru (II)–DMSO complexes containing coumarin-N-acylhydrazone hybrids: Synthesis, X-ray structures, cytotoxicity and antimicrobial activities." *Polyhedron* 171: 20-31.
- Desimoni, G., vd. (2006). "C 2-symmetric chiral bis (oxazoline) ligands in asymmetric catalysis." *Chemical reviews* 106(9): 3561-3651.
- Duangdee, N., vd. (2020). "Design synthesis and anti-proliferative activity of some new coumarin substituted hydrazide–hydrazone derivatives." *Journal of Chemical Sciences* 132(1): 1-12.
- Dubonosov, A. and V. Bren (2020). Fluorogenic Polyfunctional Coumarin-Based Chemosensors for Multianalyte Detection. *Fluorescence Methods for Investigation of Living Cells and Microorganisms*, IntechOpen.
- Dwivedi, S. K., vd. (2019). "Sensitive colorimetric detection of CN<sup>-</sup> and AcO<sup>-</sup> anions in a semi-aqueous environment through a coumarin–naphthalene conjugate azo dye." *New Journal of Chemistry* 43(13): 5126-5132.
- Floc'h, F., vd. (2002). "Coumarin in plants and fruits: implication in perfumery." *Perfumer & flavorist* 27(2): 32-36.
- Fu, Y. and N. S. Finney (2018). "Small-molecule fluorescent probes and their design." *RSC Advances* 8(51): 29051-29061.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Gaggelli, E., vd. (2006). "Copper homeostasis and neurodegenerative disorders (Alzheimer's, prion, and Parkinson's diseases and amyotrophic lateral sclerosis)." *Chemical reviews* 106(6): 1995-2044.
- Gale, P. A. (2006). "Structural and molecular recognition studies with acyclic anion receptors." *Accounts of Chemical Research* 39(7): 465-475.
- Giri, R. (2004). "Fluorescence quenching of coumarins by halide ions." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60(4): 757-763.
- Gocmen, A., vd. (1993). "Synthesis and characterization of coumarin-crown ethers." *Pure and applied chemistry* 65(3): 447-450.
- Guliyev, R. (2013). *Design strategies for chemosensors and their applications in molecular scale logic gates*, Bilkent University.
- Gülşen, E. (2018). "Kumarin Temelli Floresan Kemosensörlerin Sentezi ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi."
- He, G., vd. (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.
- He, G., vd. (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.
- İmen, K. and M. Lassad (2012). "Synthesis, characterization, spectroscopic and crystallographic investigation of Cobalt (III) schiff base complex with two perpendicular diamine coumarin ligands." *Open Journal of Inorganic Chemistry*.
- Kai, K., vd. (2006). "Accumulation of coumarins in *Arabidopsis thaliana*." *Phytochemistry* 67(4): 379-386.
- Kajal, A., vd. (2013). "Schiff bases: a versatile pharmacophore." *Journal of Catalysts* 2013.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Kim, G.-J. and H.-J. Kim (2010). "Coumarinyl aldehyde as a Michael acceptor type of colorimetric and fluorescent probe for cyanide in water." *Tetrahedron Letters* 51(21): 2914-2916.
- Kim, H. J., vd. (2011). "KCN sensor: unique chromogenic and 'turn-on' fluorescent chemodosimeter: rapid response and high selectivity." *Chemical Communications* 47(10): 2886-2888.
- Labisbal, E., vd. (2006). "Synthesis, characterisation and X-ray structures of diorganotin (IV) and iron (III) complexes of dianionic terdentate Schiff base ligands." *Journal of Organometallic Chemistry* 691(7): 1321-1332.
- Li, C.-r., vd. (2017). "Development of a coumarin-furan conjugate as Zn<sup>2+</sup> ratiometric fluorescent probe in ethanol-water system." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 174: 214-222.
- Li, N., vd. (2010). "Highly sensitive and selective "turn-on" fluorescent chemodosimeter for Cu<sup>2+</sup> in water via Cu<sup>2+</sup>-promoted hydrolysis of lactone moiety in coumarin." *Chemical Communications* 46(19): 3363-3365.
- Lin, W., vd. (2008). *A Coumarin-Based Chromogenic Sensor for Transition-Metal Ions Showing Ion-Dependent Bathochromic Shift*, Wiley Online Library.
- Ma, L., vd. (2015). "Synthesis and recognition properties for copper ions and cyanide anions of two coumarin hydrazide compounds." *Inorganic Chemistry Communications* 58: 24-26.
- Mahapatra, A. K., vd. (2013). "A new colorimetric and fluorescent bis (coumarin) methylene probe for fluoride ion detection based on the proton transfer signaling mode." *Journal of luminescence* 143: 349-354.
- Mbugua, S. N., vd. (2020). "New palladium (II) and platinum (II) complexes based on pyrrole Schiff bases: synthesis, characterization, X-ray structure, and anticancer activity." *ACS omega* 5(25): 14942-14954.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Meng, X., vd. (2018). "A highly sensitive and selective chemosensor for Pb<sup>2+</sup> based on quinoline–coumarin." *RSC Advances* 8(59): 33947-33951.
- Nasr, T., vd. (2014). "Anticancer activity of new coumarin substituted hydrazide–hydrazone derivatives." *European Journal of Medicinal Chemistry* 76: 539-548.
- Oh, W.-K., vd. (2012). "Fluorescent polymer nanoparticle for selective sensing of intracellular hydrogen peroxide." *Acs Nano* 6(10): 8516-8524.
- Opstal, T. and F. Verpoort (2003). "Synthesis of highly active ruthenium indenylidene complexes for atom-transfer radical polymerization and ring-opening metathesis polymerization." *Angewandte Chemie International Edition* 42(25): 2876-2879.
- Park, S. and H.-J. Kim (2012). "Highly selective chemodosimeter for cyanide based on a doubly activated Michael acceptor type of coumarin thiazole fluorophore." *Sensors and Actuators B: Chemical* 161(1): 317-321.
- Pati, P. B. (2016). "Organic chemodosimeter for cyanide: A nucleophilic approach." *Sensors and Actuators B: Chemical* 222: 374-390.
- Puthiyedath, T. and D. Bahulayan (2018). "A click derived triazole-coumarin derivative as fluorescence on-off PET based sensor for Ca<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions." *Sensors and Actuators B: Chemical* 272: 110-117.
- Qin, J.-c. and Z.-y. Yang (2015). "Ratiometric fluorescent probe for Al<sup>3+</sup> based on coumarin derivative in aqueous media." *Analytical Methods* 7(5): 2036-2040.
- Razavi, S. M. (2011). "Plant Coumnarins as Allelopathic Agents." *International Journal of Biological Chemistry* 5(1): 86-90.
- Rudbari, H. A., vd. (2016). "Synthesis, characterization, X-ray crystal structures and antibacterial activities of Schiff base ligands derived from allylamine and their vanadium (IV), cobalt (III), nickel (II), copper (II), zinc (II) and palladium (II) complexes." *Journal of Molecular Structure* 1125: 113-120.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Şahin, Ö., vd. (2016). "A highly selective and sensitive chemosensor derived coumarin–thiazole for colorimetric and fluorimetric detection of CN<sup>-</sup> ion in DMSO and aqueous solution: synthesis, sensing ability, Pd (II)/Pt (II) complexes and theoretical studies." *Tetrahedron* 72(39): 5843-5852.
- Salleh, W. and F. Ahmad (2017). "Phytochemistry and biological activities of the genus *Ocotea* (Lauraceae): a review on recent research results (2000–2016)." *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 7(5): 204-218.
- Sarih, N. M., vd. (2020). "Furo [3, 2-c] coumarin-derived Fe<sup>3+</sup> Selective Fluorescence Sensor: Synthesis, Fluorescence Study and Application to Water Analysis." *Scientific reports* 10(1): 1-11.
- Stiefel, C., vd. (2017). "Bioprofiling of cosmetics with focus on streamlined coumarin analysis." *ACS omega* 2(8): 5242-5250.
- Sun, X.-y., vd. (2020). "Synthesis and application of coumarin fluorescence probes." *RSC Advances* 10(18): 10826-10847.
- Vashisht, D., vd. (2019). "Colorimetric chemosensor based on coumarin skeleton for selective naked eye detection of cobalt (II) ion in near aqueous medium." *Sensors and Actuators B: Chemical* 280: 219-226.
- Wang, B. and E. V. Anslyn (2011). *Chemosensors: principles, strategies, and applications*, John Wiley & Sons.
- Wang, Y.-H., vd. (2013). "Cassia cinnamon as a source of coumarin in cinnamonflavored food and food supplements in the United States." *Journal of agricultural and food chemistry* 61(18): 4470-4476.
- Wang, Y., vd. (2018). "Selective and sensitive detection of cysteine in water and live cells using a coumarin–Cu<sup>2+</sup> fluorescent ensemble." *New Journal of Chemistry* 42(19): 15839-15846.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Wu, C., vd. (2017). "Coumarin-based Hg<sup>2+</sup> fluorescent probe: Synthesis and turnon fluorescence detection in neat aqueous solution." *Sensors and Actuators B: Chemical* 243: 678-683.
- Wu, D., vd. (2017). "Fluorescent chemosensors: the past, present and future." *Chemical Society Reviews* 46(23): 7105-7123.
- Xiang, D., vd. (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.
- Xue, J., vd. (2019). "A novel ratiometric fluorescent probe based on coumarin derivative for the recognition of Al (III) and its application on test strips." *Tetrahedron Letters* 60(33): 150945.
- Yan, L., vd. (2020). "A large-Stokes-shift fluorescent probe for Zn<sup>2+</sup> based on AIE, and application in live cell imaging." *Analytical and bioanalytical chemistry* 412(6): 1453-1463.
- Yanar, U., vd. (2016). "A fluorescent coumarin-thiophene hybrid as a ratiometric chemosensor for anions: Synthesis, photophysics, anion sensing and orbital interactions." *Journal of Molecular Structure* 1108: 269-277.
- Yang, G., vd. (2021). "The synthesis of coumarin thiazoles containing a trifluoromethyl group and their antifungal activities." *Arabian Journal of Chemistry* 14(1): 102880.
- Yang, Y., vd. (2013). "Luminescent chemodosimeters for bioimaging." *Chemical reviews* 113(1): 192-270.
- Yu, T., vd. (2006). "Synthesis, crystal structure and electroluminescent properties of a Schiff base zinc complex." *Inorganica Chimica Acta* 359(7): 2246-2251.
- Zhu, G., vd. (2019). "A novel coumarin-based fluorescence chemosensor for Al<sup>3+</sup> and its application in cell imaging." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 210: 105-110.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Zhu, J., vd. (2016). "A simple turn-on Schiff base fluorescence sensor for aluminum ion." *Tetrahedron Letters* 57(31): 3535-3539.
- Zhu, L., vd. (2020). "A highly selective fluorescent probe based on coumarin and pyrimidine hydrazide for Cu<sup>2+</sup> ion detection." *Inorganic Chemistry Communications* 114: 107823.

## EK AÇIKLAMALAR

### Ek Açıklama-A: Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve HR-MS Spektrumları

<b>A1:</b> 1 Nolu Bileşiğinin FT-IR Spektrumu .....	121
<b>A2:</b> 2 Nolu Bileşiğinin FT-IR Spektrumu .....	122
<b>A3:</b> 3 Nolu Bileşiğinin FT-IR Spektrumu .....	122
<b>A4:</b> 4 Nolu Bileşiğinin FT-IR Spektrumu .....	123
<b>A5:</b> 5 Nolu Bileşiğinin FT-IR Spektrumu .....	123
<b>A6:</b> 1 Nolu Bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> İçerisinde Alınan <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	124
<b>A7:</b> 2 Nolu Bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> İçerisinde Alınan <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	125
<b>A8:</b> 3 Nolu Bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> İçerisinde Alınan <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	125
<b>A9:</b> 4 Nolu Bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> İçerisinde Alınan <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	126
<b>A10:</b> 5 Nolu Bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> İçerisinde Alınan <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	126
<b>A11:</b> 1 Nolu Bileşiğinin CDCl <sub>3</sub> İçerisinde Alınan <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	127
<b>A12:</b> 2 Nolu Bileşiğinin CDCl <sub>3</sub> İçerisinde Alınan <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	127
<b>A13:</b> 3 Nolu Bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> İçerisinde Alınan <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	128
<b>A14:</b> 4 Nolu Bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> İçerisinde Alınan <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	128
<b>A15:</b> 5 Nolu Bileşiğinin CDCl <sub>3</sub> İçerisinde Alınan <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	129
<b>A16:</b> 1 Nolu Bileşiğinin HR-MS Spektrumu.....	129
<b>A17:</b> 2 Nolu Bileşiğinin HR-MS Spektrumu.....	129
<b>A18:</b> 3 Nolu Bileşiğinin HR-MS Spektrumu.....	130
<b>A19:</b> 4 Nolu Bileşiğinin HR-MS Spektrumu.....	130
<b>A20:</b> 5 Nolu Bileşiğinin LC-MS Spektrumu .....	130

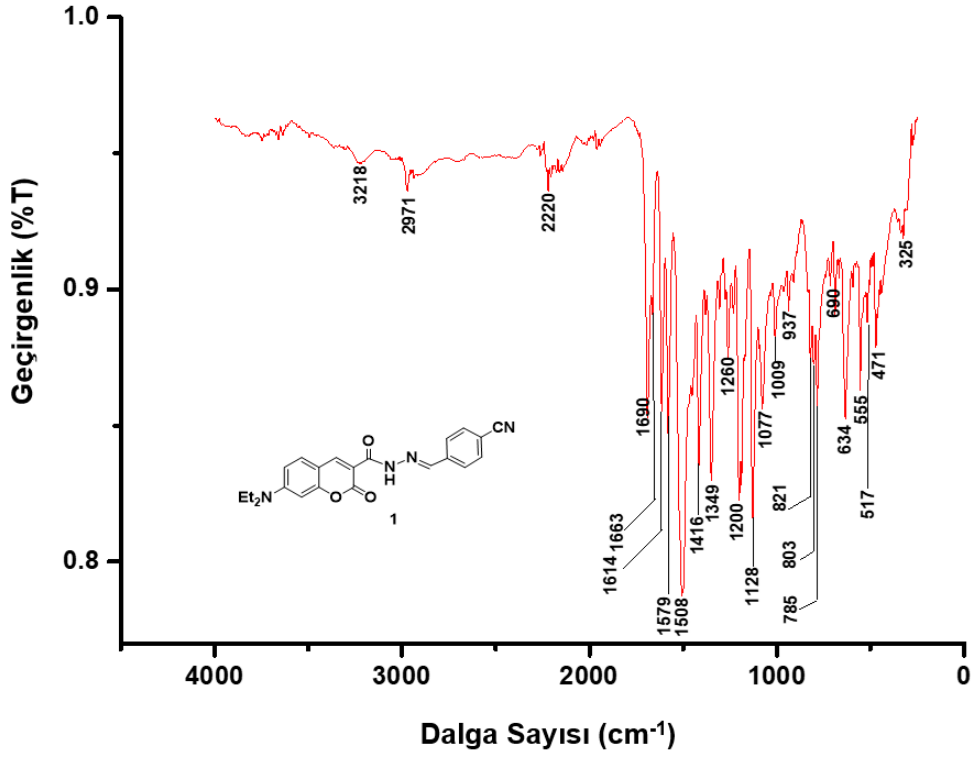
### Ek Açıklama-B: Sentezlenen Bileşiklerin sulu ortamda anyonlar ve katyonlar etkileşiminin Spektrumları

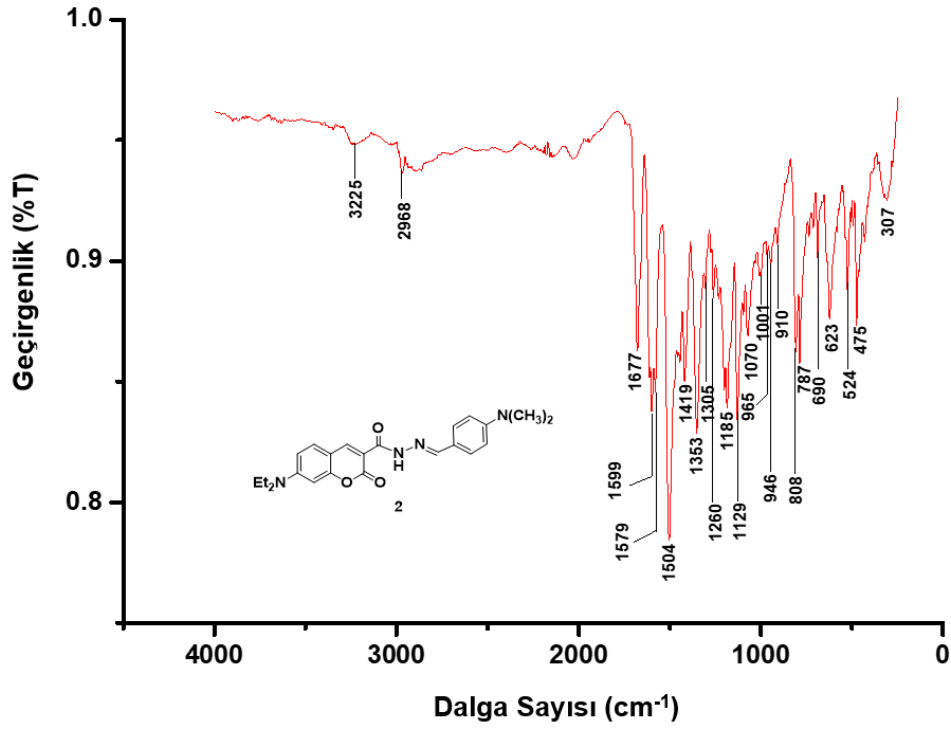
<b>B1:</b> Bileşik 1'in Farklı DMSO/Su Oranında CN <sup>-</sup> Anyonu Titrasyonu İle Absorpsiyon (10 μM) Spektrumları.....	131
<b>B2:</b> Bileşik 1'in Farklı DMSO/Su Oranında CN <sup>-</sup> Anyonu Titrasyonu İle Emisyon (1 μM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) Spektrumları.....	132
<b>B3:</b> Bileşik 2'in Farklı DMSO/Su Oranında CN <sup>-</sup> Anyonu Titrasyonu İle Absorpsiyon (10 μM) Spektrumları.....	132
<b>B4:</b> Bileşik 2'in Farklı DMSO/Su Oranında CN <sup>-</sup> Anyonu Titrasyonu İle Emisyon(1 μM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) Spektrumları .....	133
<b>B5:</b> Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında CN <sup>-</sup> Anyonu Titrasyonu İle Absorpsiyon (10 μM) Spektrumları.....	133
<b>B6:</b> Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında CN <sup>-</sup> Anyonu Titrasyonu İle Emisyon (1 μM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) Spektrumları.....	134
<b>B7:</b> Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında Co <sup>2+</sup> Anyonu Titrasyonu İle Absorpsiyon (10 μM) Spektrumları.....	134
<b>B8:</b> Bileşik 'in Farklı DMSO/Su Oranında Co <sup>2+</sup> Katyonu Titrasyonu İle Emisyon (1 μM, λ <sub>ex</sub> = 420 nm) Spektrumları.....	135

<b>B9:</b> Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Cu}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları.....	135
<b>B10:</b> Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Cu}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	136
<b>B11:</b> Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Ni}^{2+}$ Anyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları.....	136
<b>B12:</b> Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Ni}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	137
<b>B13:</b> Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Zn}^{2+}$ Anyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları.....	137
<b>B14:</b> Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Zn}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	138
<b>B15:</b> Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{CN}^-$ Anyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları.....	138
<b>B16:</b> Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{CN}^-$ Anyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	139
<b>B17:</b> Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Co}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları .....	139
<b>B18:</b> 4 Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Co}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları .....	140
<b>B19:</b> Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Cu}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları .....	140
<b>B20:</b> Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Cu}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	141
<b>B21:</b> Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Ni}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları.....	141
<b>B22:</b> Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Ni}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	142
<b>B23:</b> Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Zn}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları .....	142
<b>B24:</b> Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Zn}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	143
<b>B25:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{AcO}^-$ Katyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları .....	143
<b>B26:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{AcO}^-$ Anyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	144
<b>B27:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{CN}^-$ Anyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları.....	144
<b>B28:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{CN}^-$ Anyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	145
<b>B29:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{F}^-$ Anyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları.....	145
<b>B30:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{F}^-$ Anyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	146
<b>B31:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ Anyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları .....	146
<b>B32:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ Anyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	147

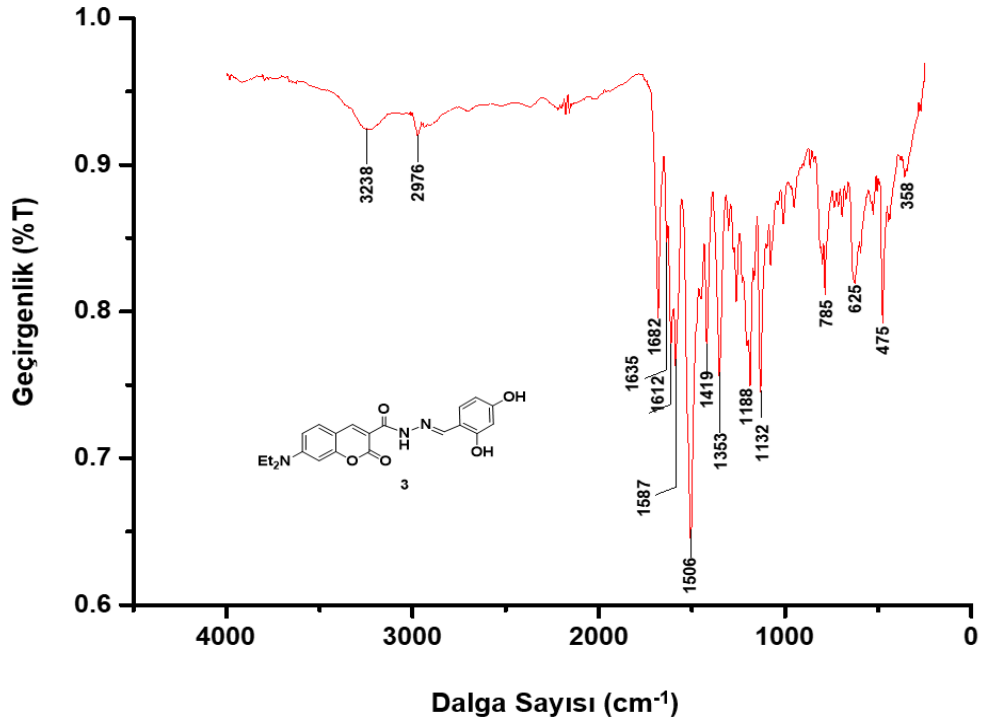
<b>B33:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Ag}^+$ Katyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları.....	147
<b>B34:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Ag}^+$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	148
<b>B35:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Cd}^{2+}$ Katyonu titrasyonu ile absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları.....	148
<b>B36:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Cd}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	149
<b>B37:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Co}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları .....	149
<b>B38:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Co}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	150
<b>B39:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Cu}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları .....	150
<b>B40:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Cu}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	151
<b>B41:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Mg}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları .....	151
<b>B42:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Mg}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	152
<b>B43:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Ni}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumları.....	152
<b>B44:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Ni}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	153
<b>B45:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Zn}^{2+}$ Katyonu Kitrasyonu Ile Absorpsiyon (10 $\mu\text{M}$ ) Spektrumlar .....	153
<b>B46:</b> Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında $\text{Zn}^{2+}$ Katyonu Titrasyonu Ile Emisyon (1 $\mu\text{M}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları.....	154



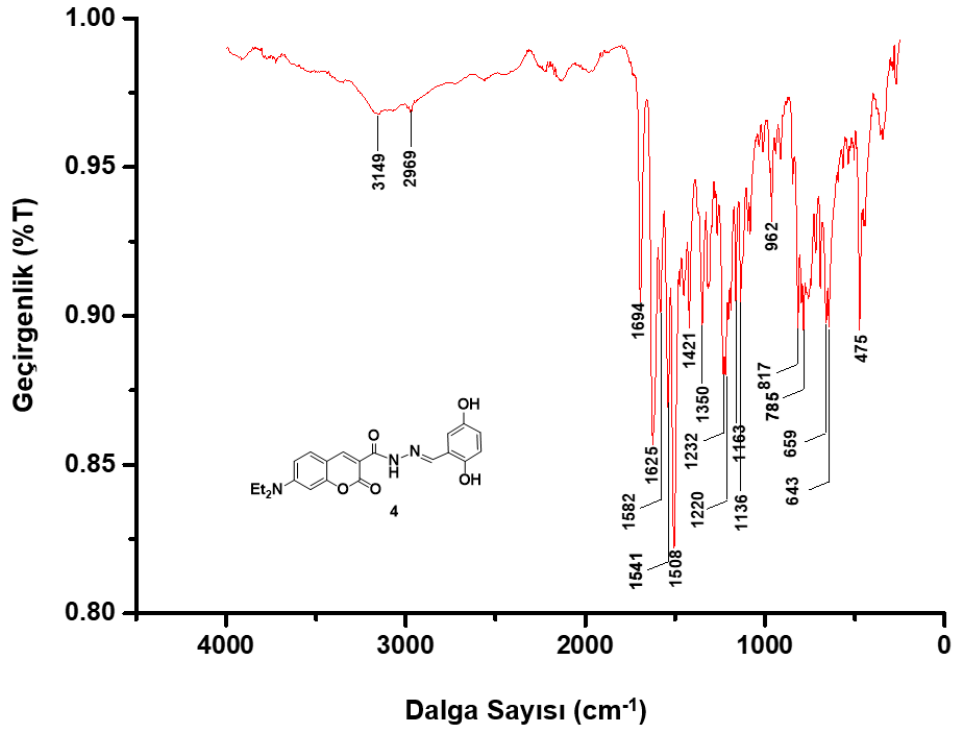
**EK AÇIKLAMALAR****Ek Açıklama-A: Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve LC-MS Spektrumları****A1: 1 Nolu Bileşiğinin FT-IR Spektrumu**



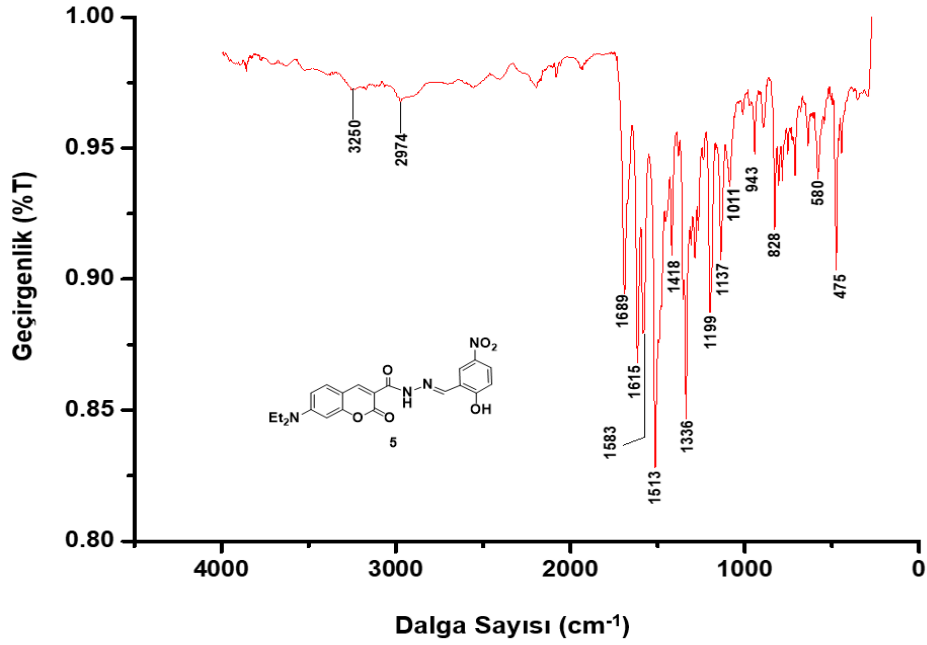
A2: 2 Nolu Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



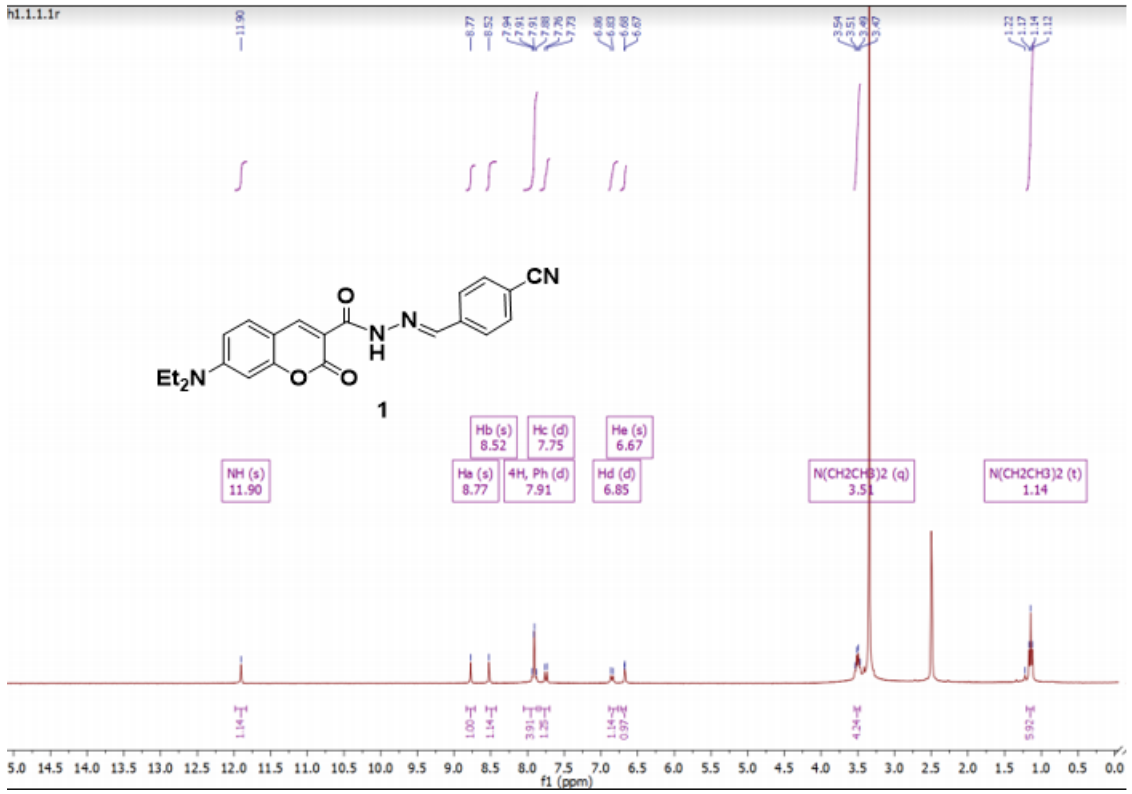
A3: 3 Nolu Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



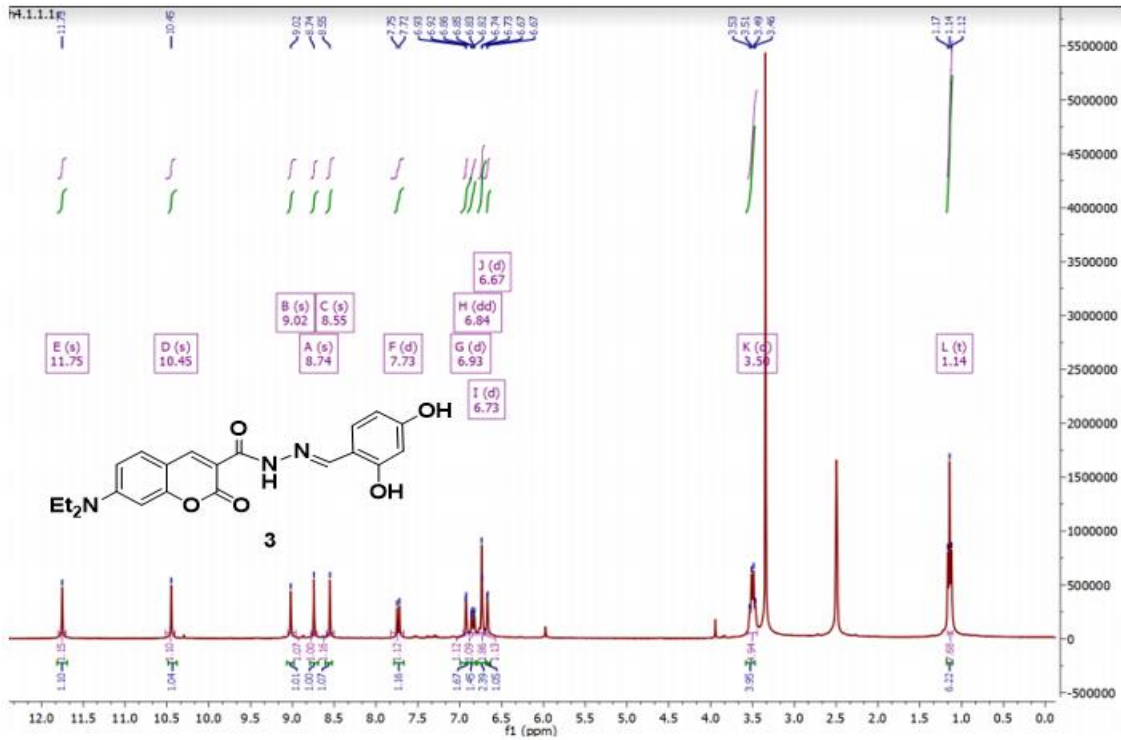
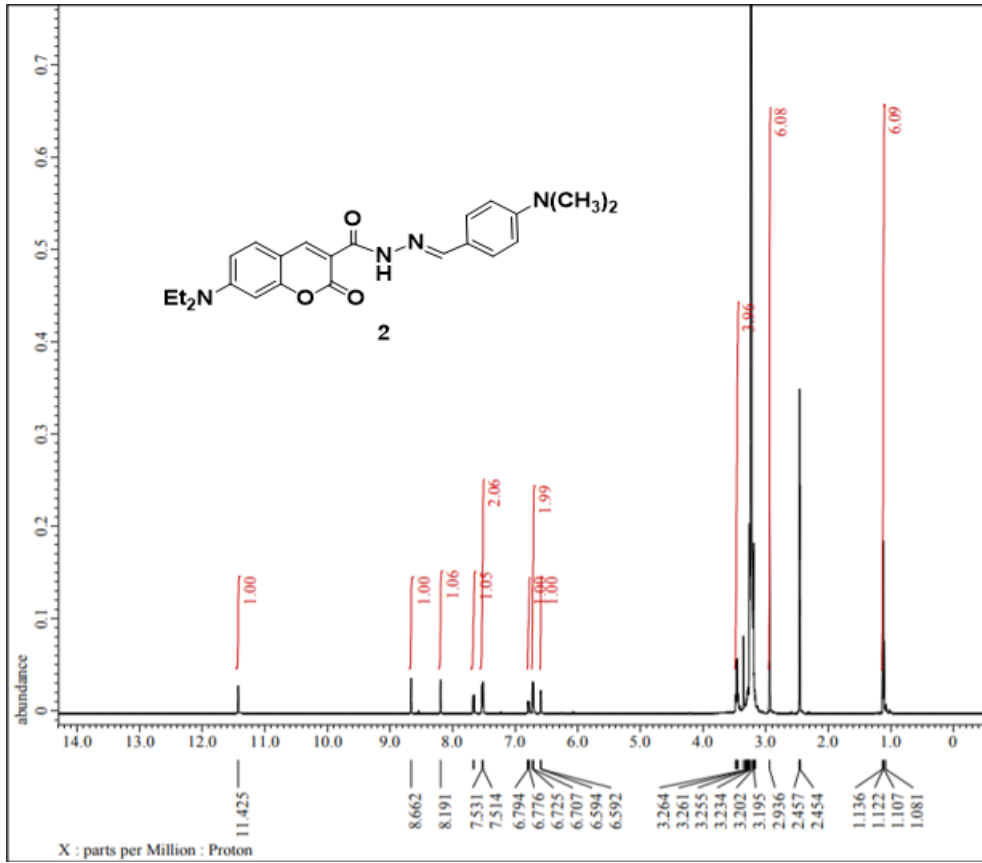
A4: 4 Nolu Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

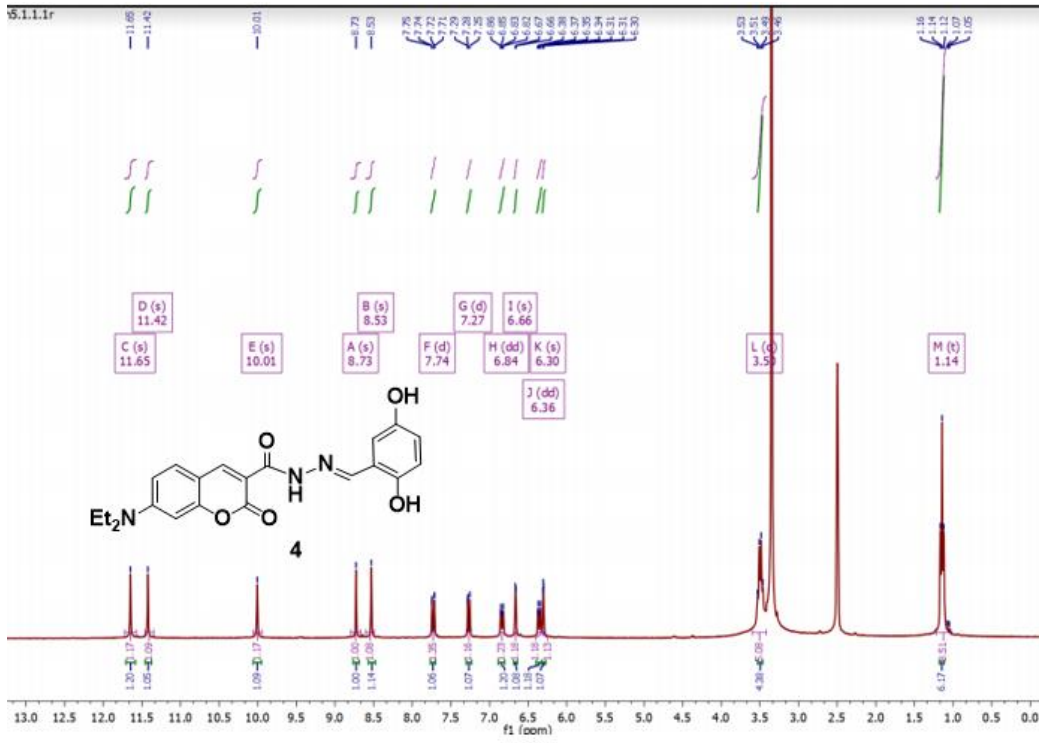


A5: 5 Nolu Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

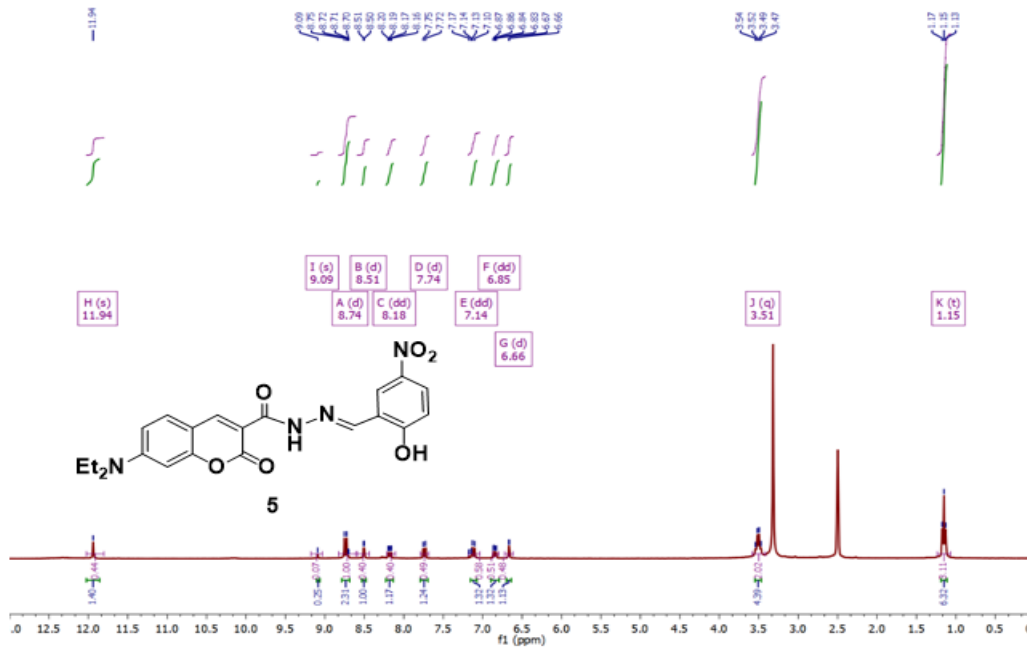


**A6: 1** Nolu Bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub> İçerisinde Alınan <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

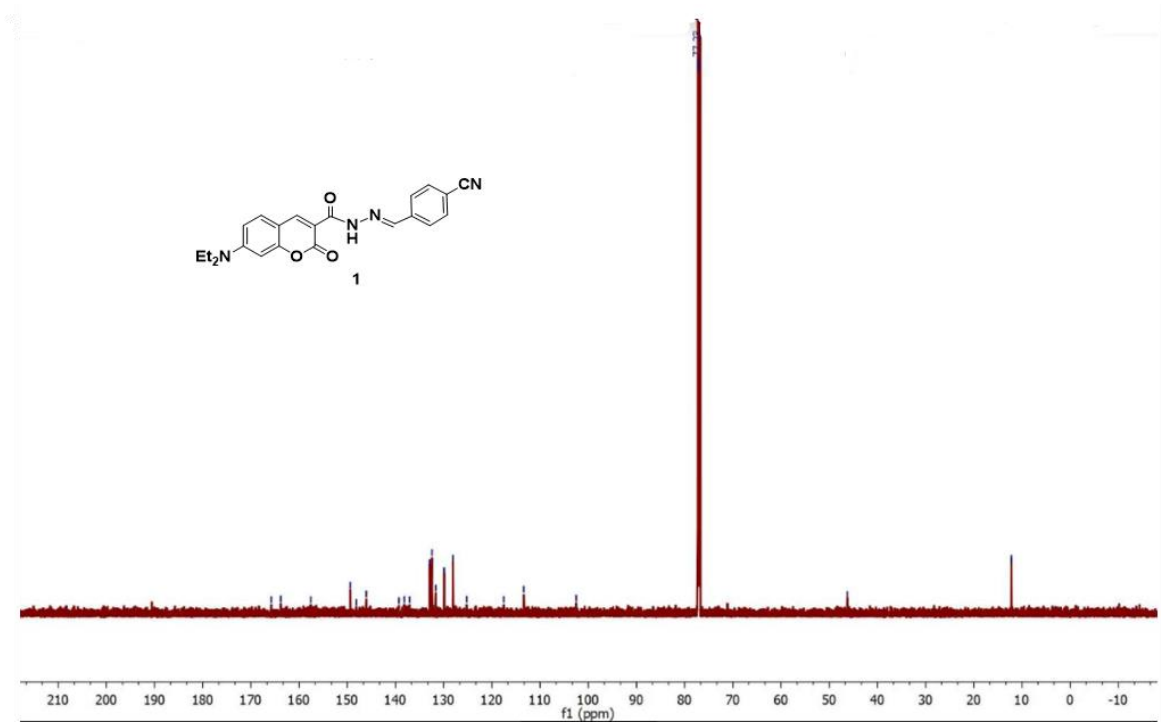




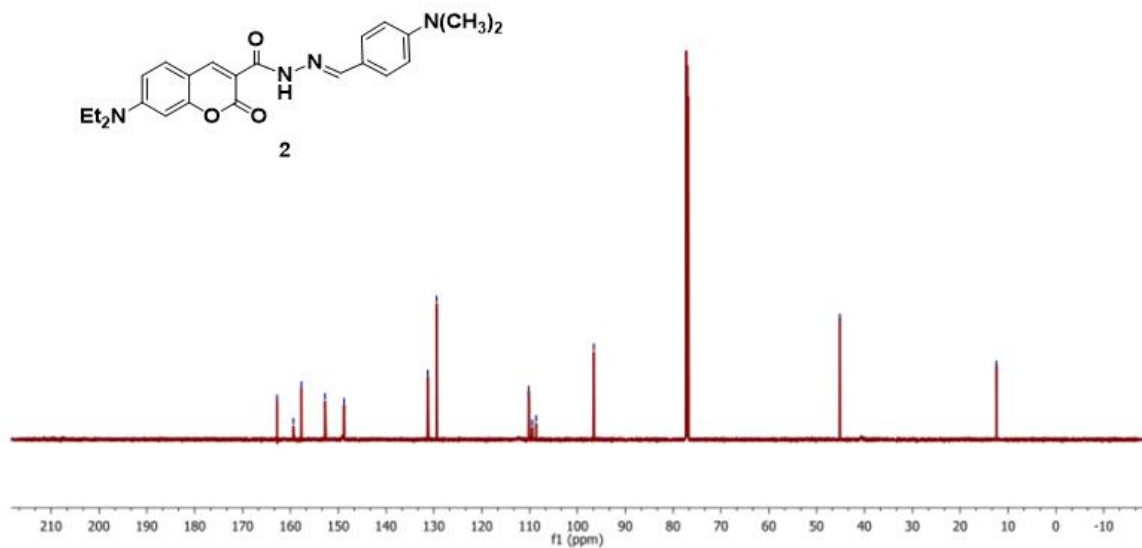
**A9:** 4 Nolu Bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub> İçerisinde Alınan <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



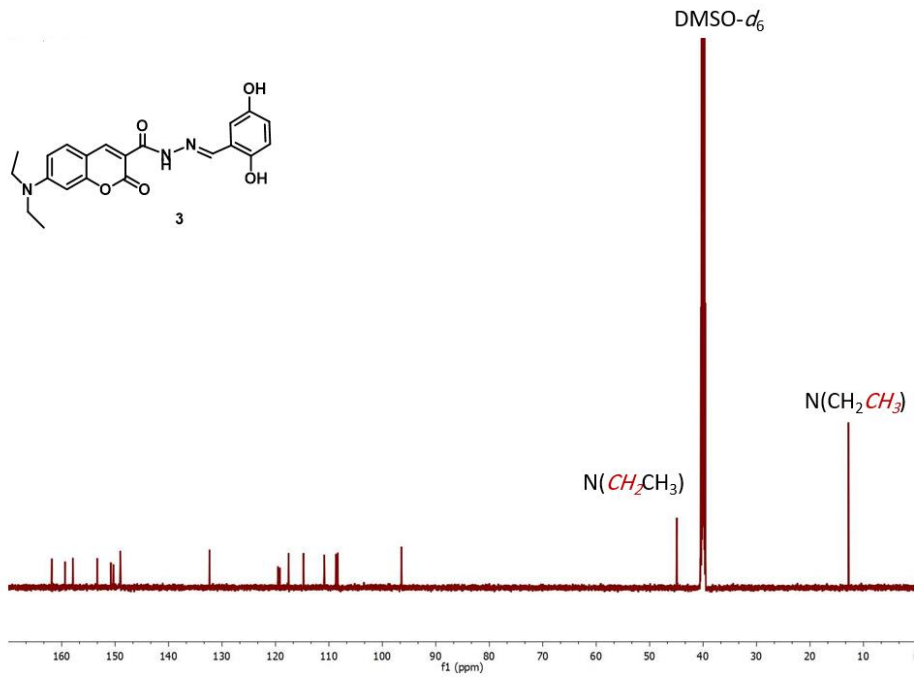
**A10:** 5 Nolu Bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub> İçerisinde Alınan <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



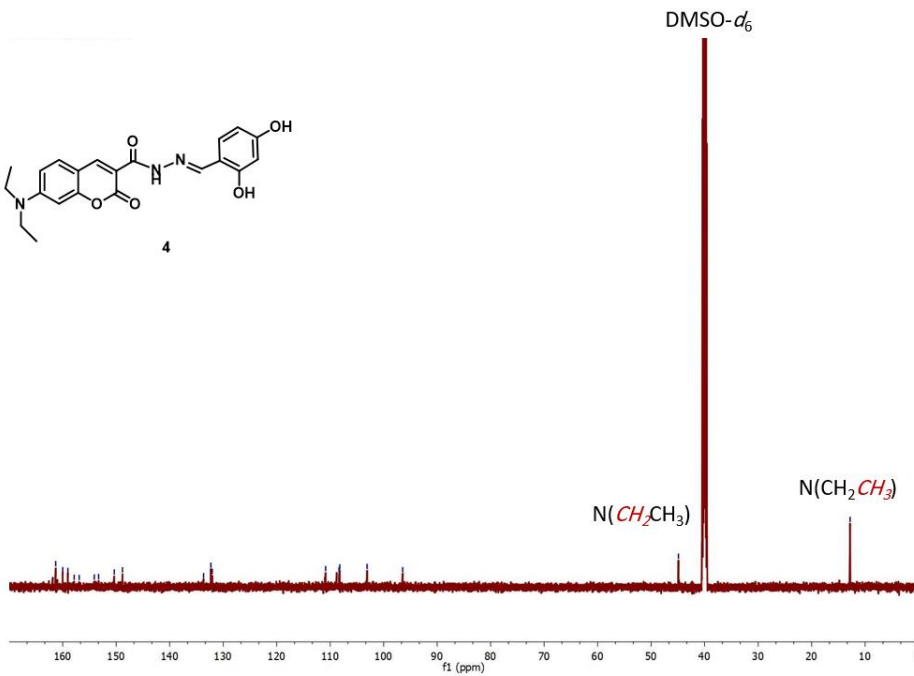
**A11:** 1 Nolu Bileşiğinin CDCl<sub>3</sub> İçerisinde Alınan <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



**A12:** 2 Nolu Bileşiğinin CDCl<sub>3</sub> İçerisinde Alınan <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

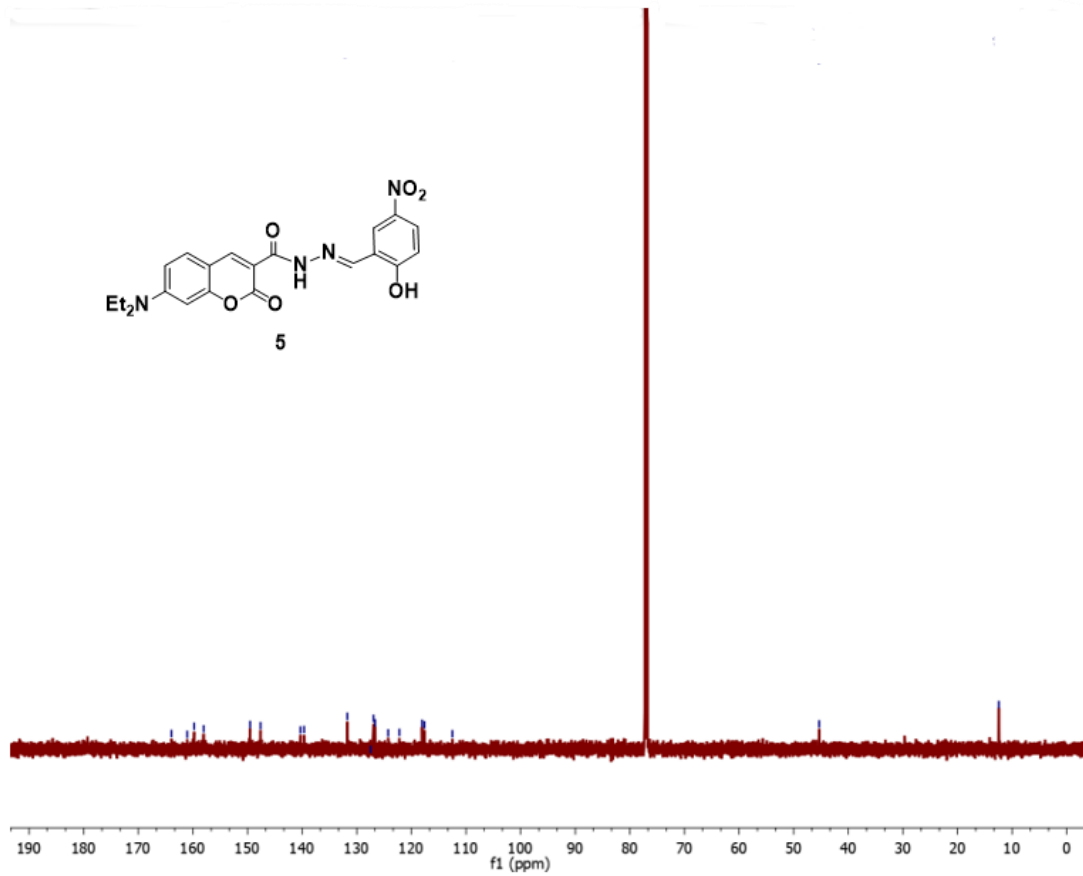


**A13:** 3 Nolu Bileşiğinin DMSO-*d*<sub>6</sub> İçerisinde Alınan <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

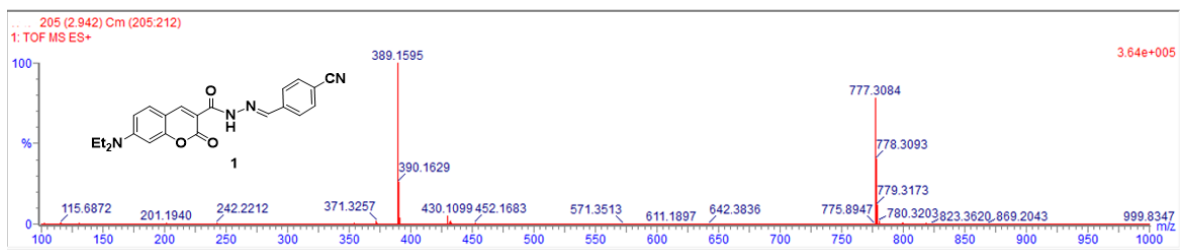


**A14:** 4 Nolu Bileşiğinin DMSO-*d*<sub>6</sub> İçerisinde Alınan <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

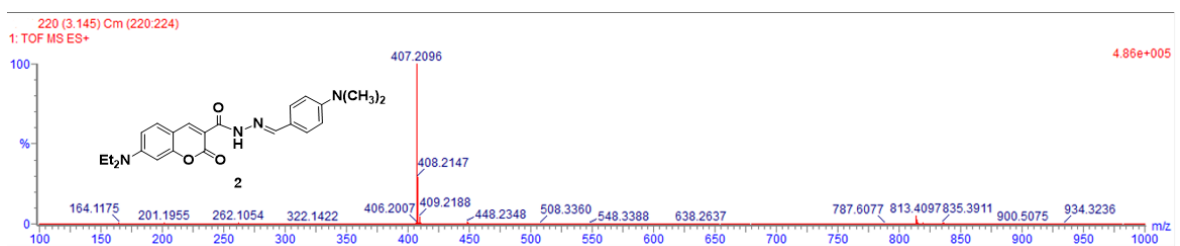




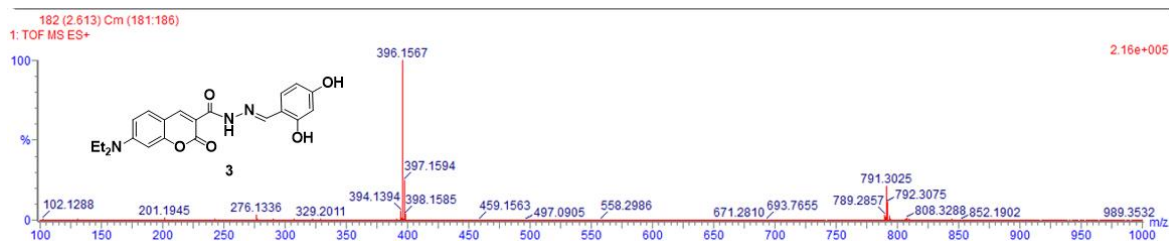
**A15:** 5 Nolu Bileşiğinin CDCl<sub>3</sub> İçerisinde Alınan <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



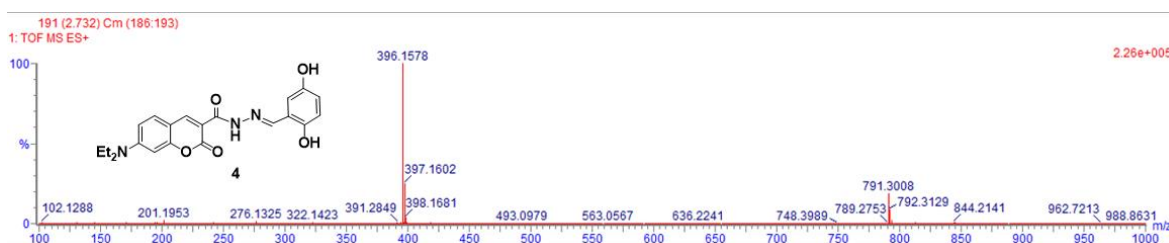
**A16:** 1 Nolu Bileşiğinin HR-MS Spektrumu



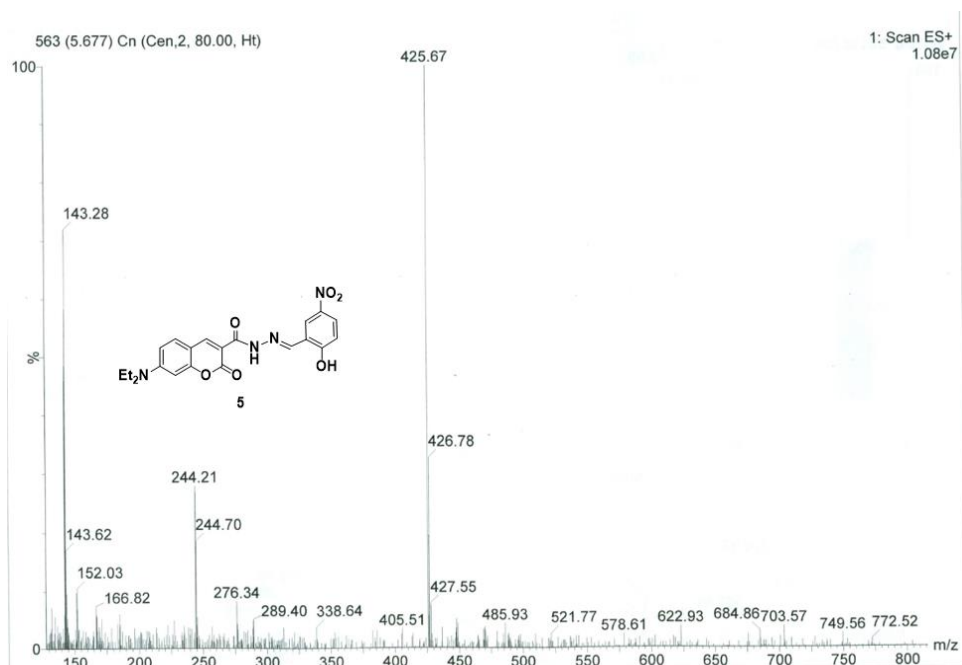
**A17:** 2 Nolu Bileşiğinin HR-MS Spektrumu



A18: 3 Nolu Bileşiğinin HR-MS Spektrumu

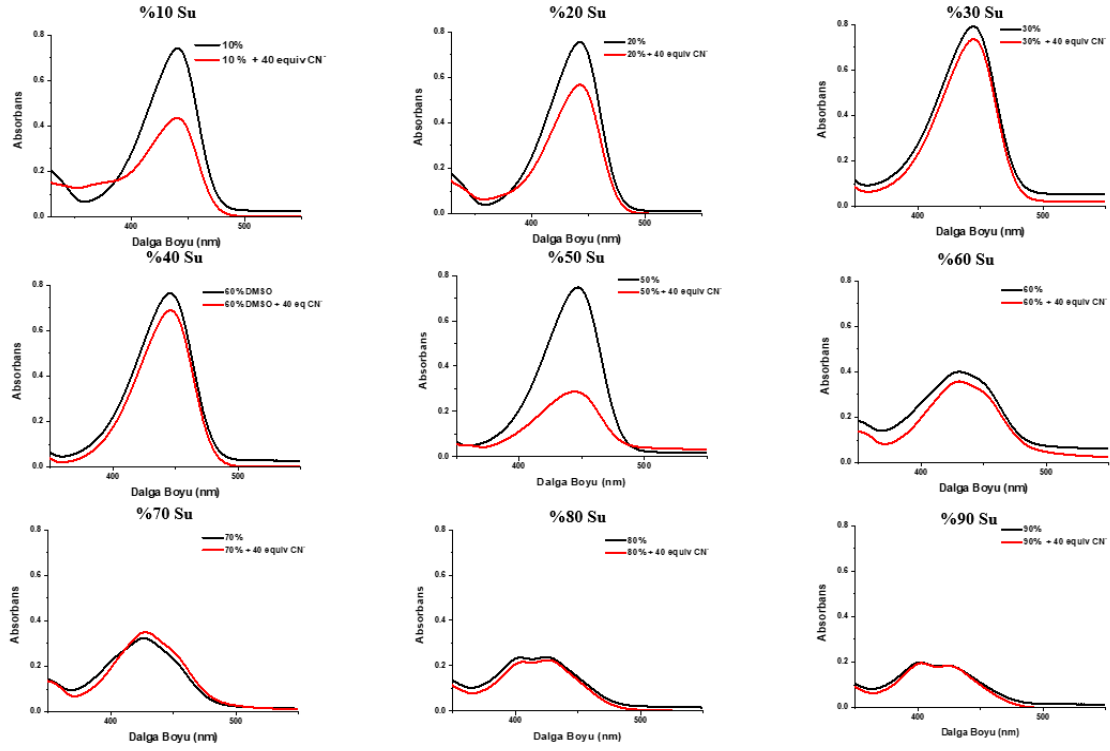


A19: 4 Nolu Bileşiğinin HR-MS Spektrumu

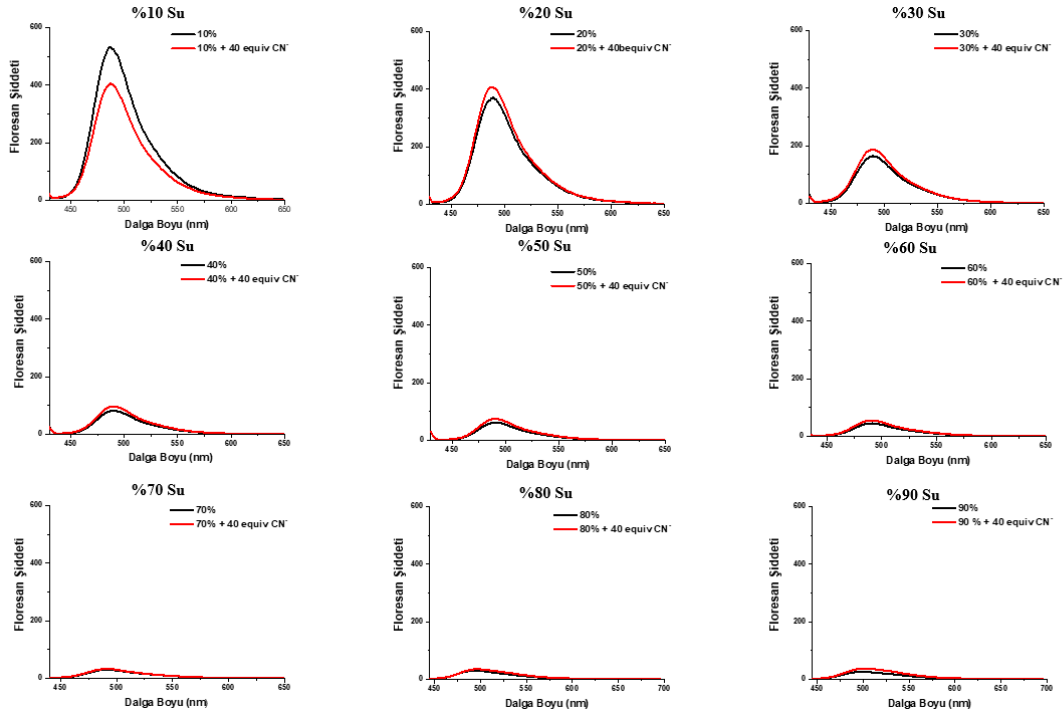


A20: 5 Nolu Bileşiğinin LC-MS Spektrumu

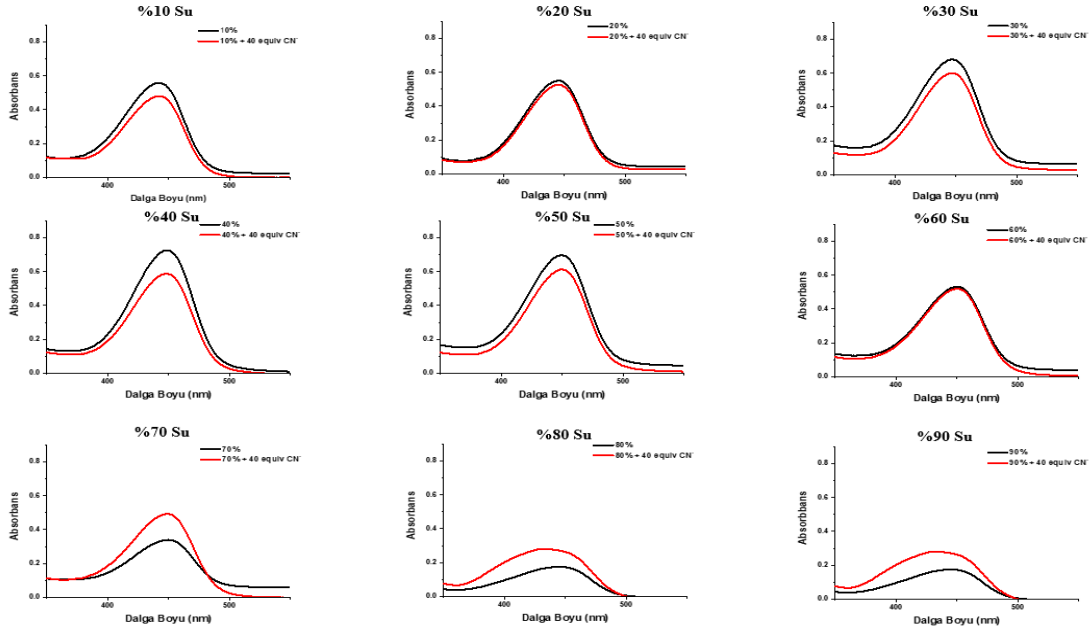
## Ek Açıklama-B: Sentezlenen Bileşiklerin sulu ortamda anyonlar ve katyonlar etkileşiminin Spektrumları



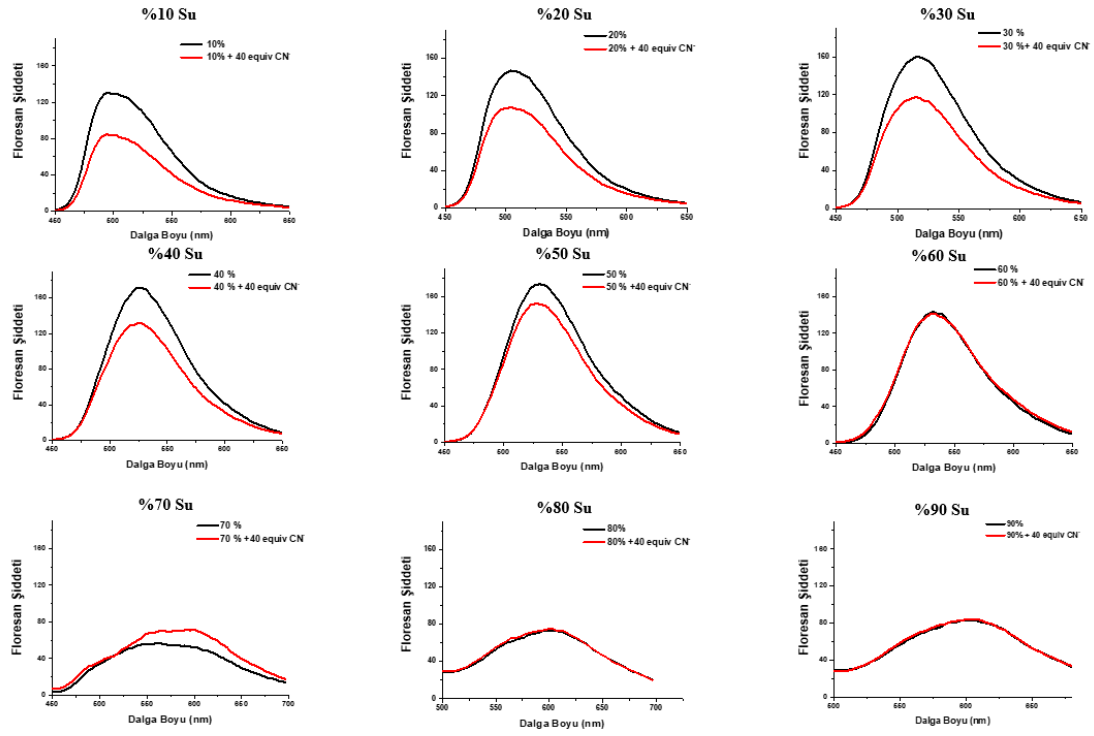
**B1:** Bileşik 1'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{CN}^-$  Anyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon (10  $\mu\text{M}$ ) Spektrumları



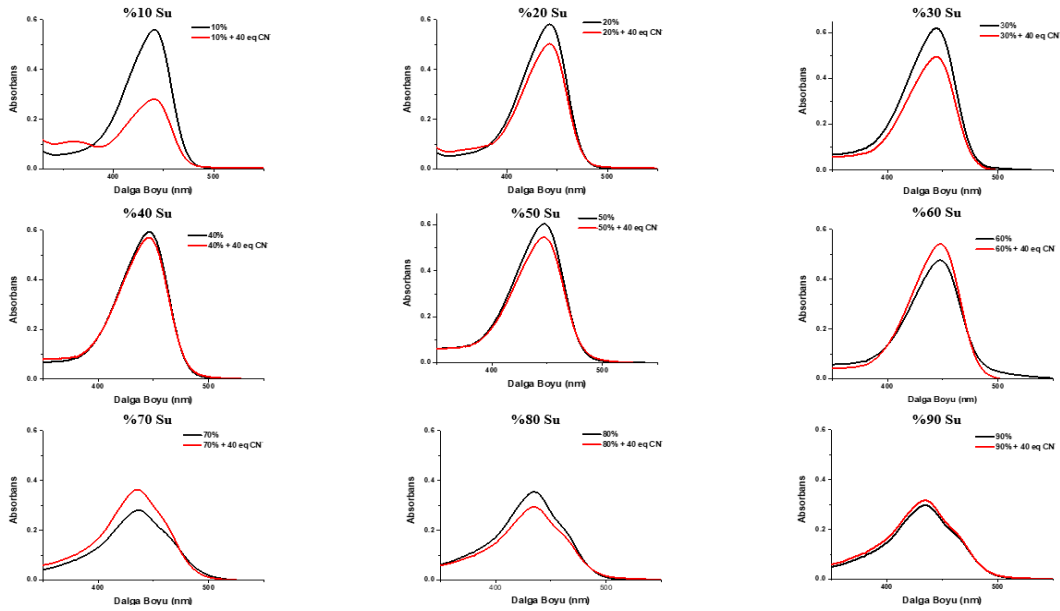
**B2:** Bileşik 1'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{CN}^-$  Anyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



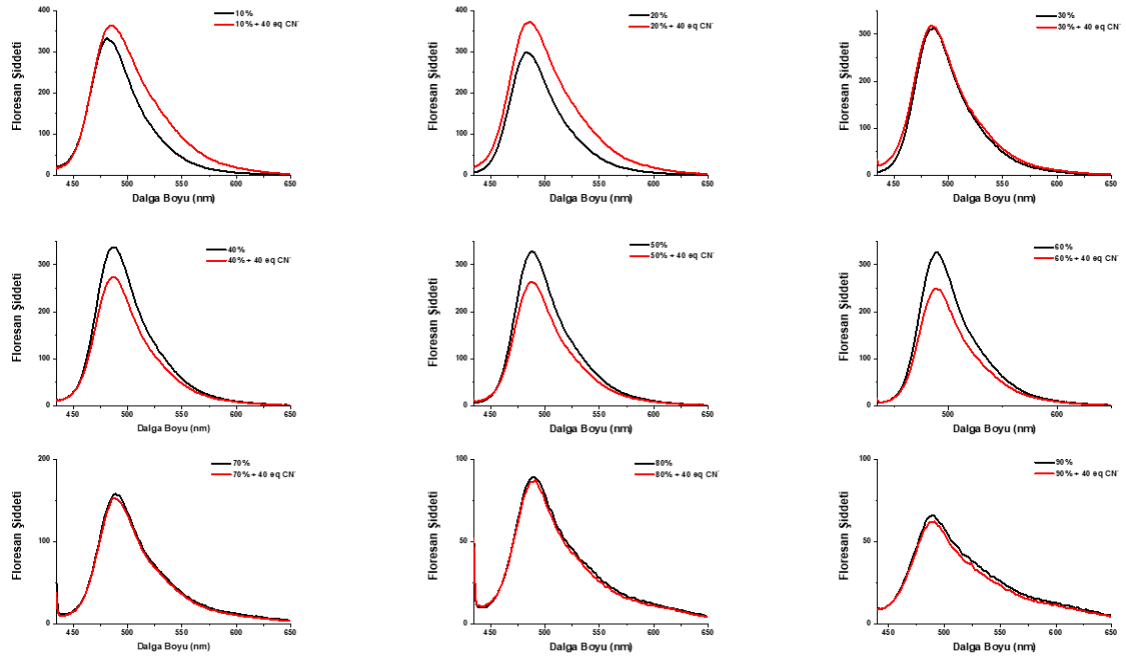
**B3:** Bileşik 2'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{CN}^-$  Anyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları



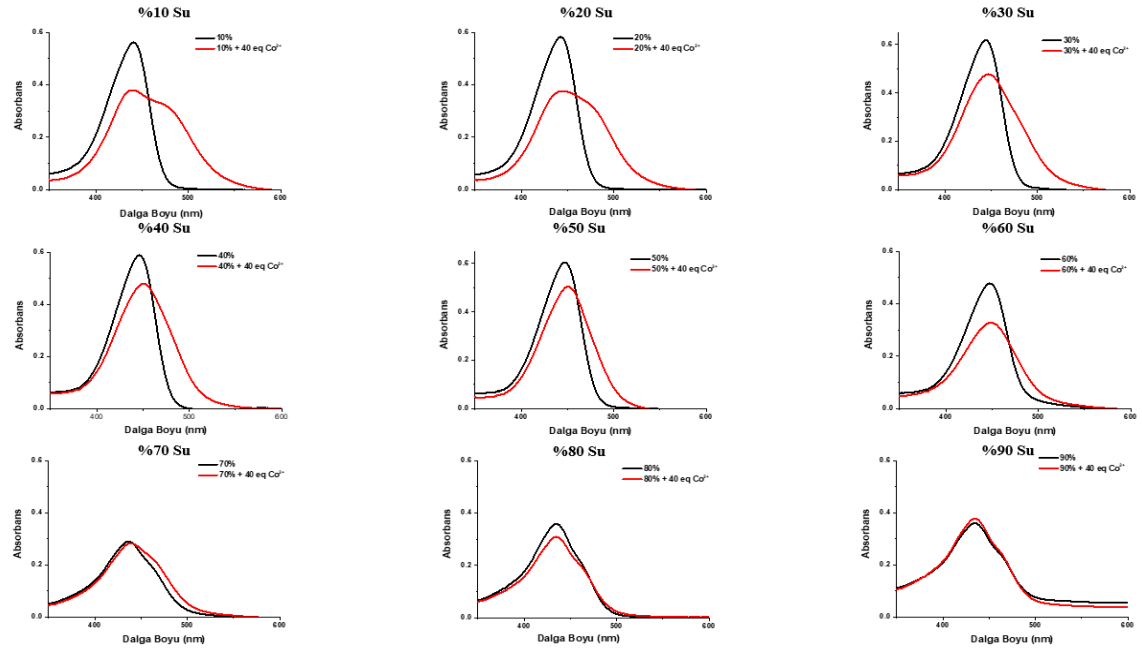
**B4:** Bileşik 2'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{CN}^-$  Anyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



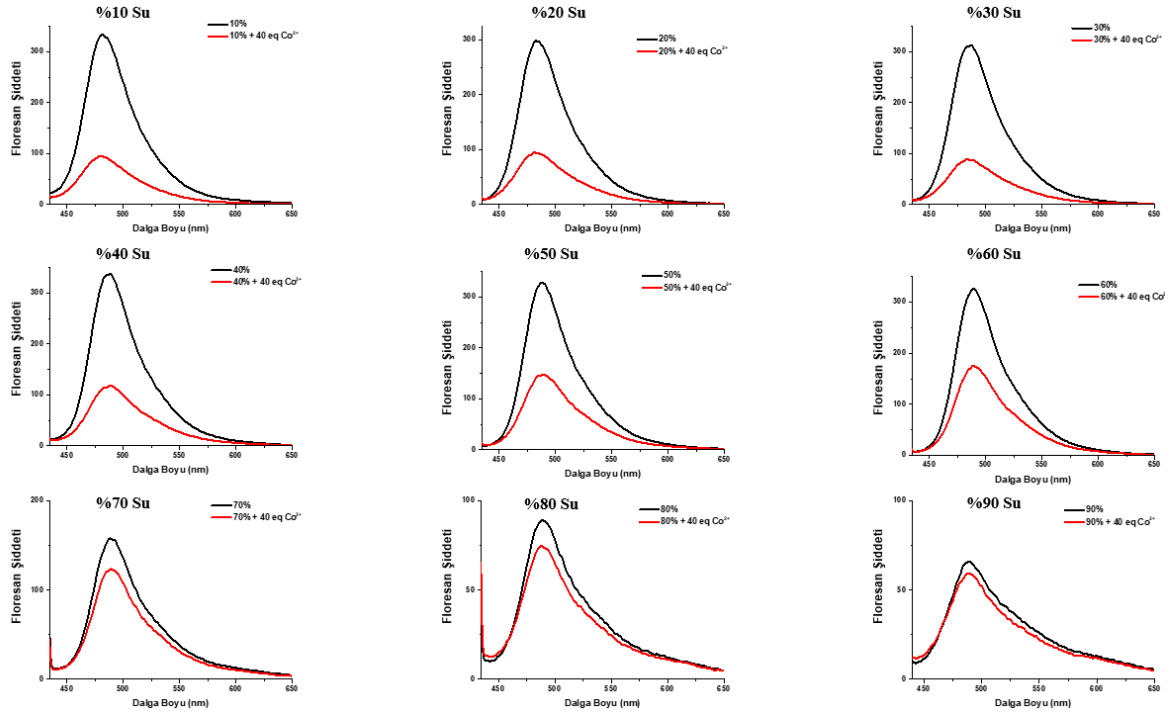
**B5:** Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{CN}^-$  Anyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları



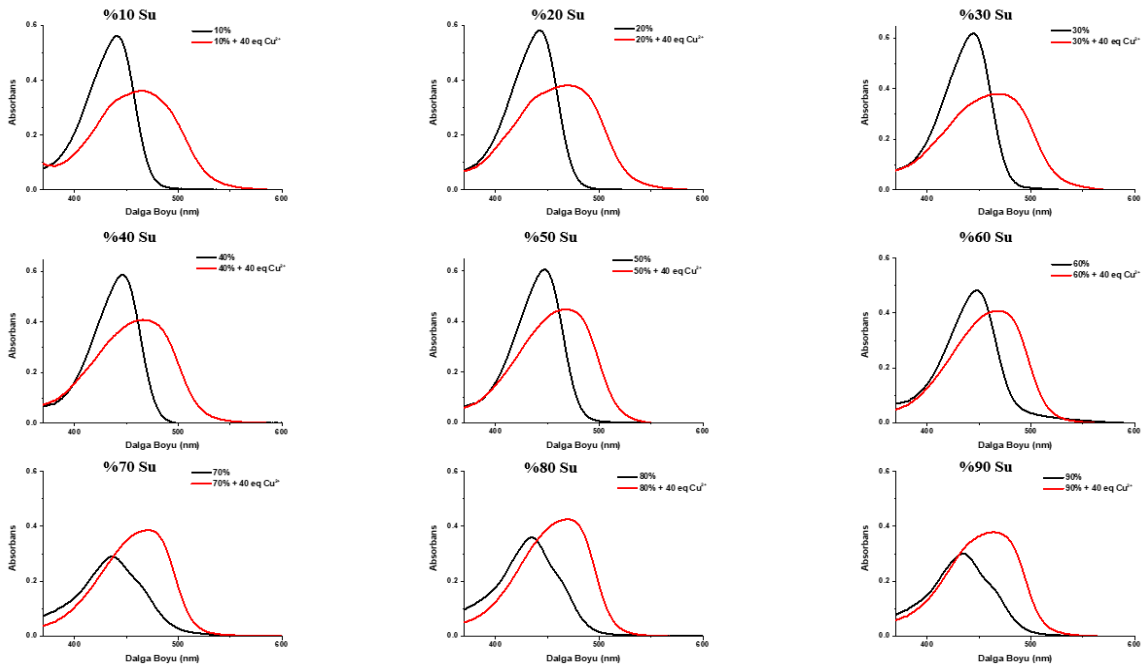
**B6:** Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında CN<sup>-</sup> Anyonu Titrasyonu ile Emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex}$  = 420 nm) Spektrumları



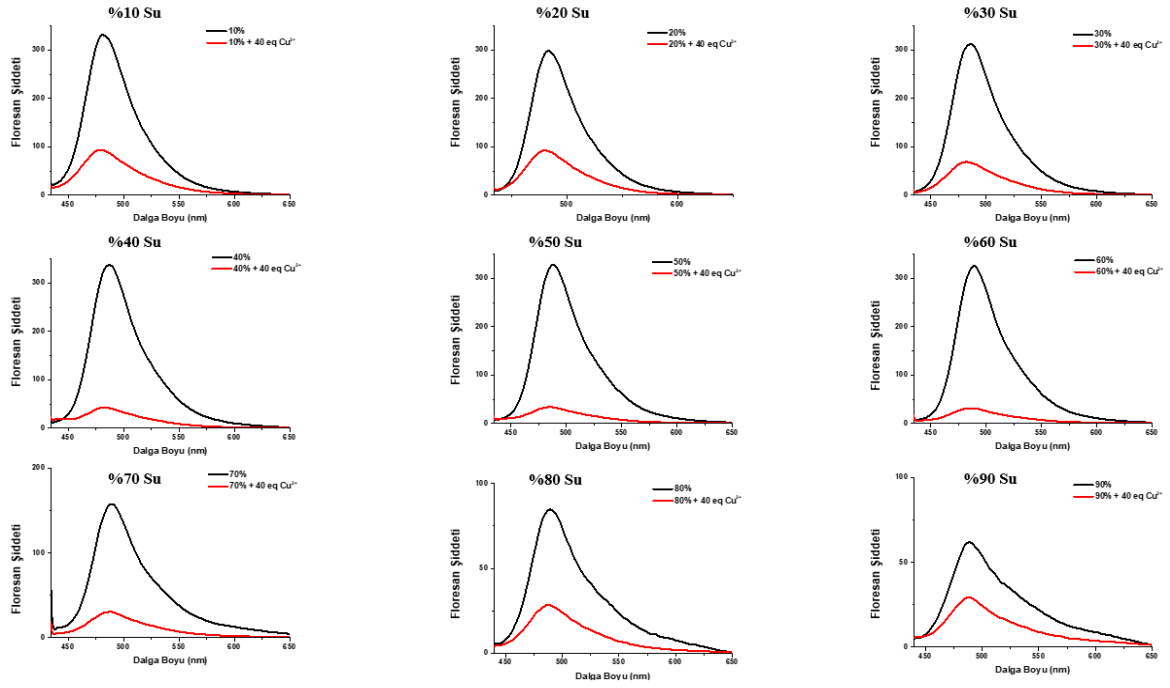
**B7:** Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında Co<sup>2+</sup> Anyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon (10  $\mu$ M) Spektrumları



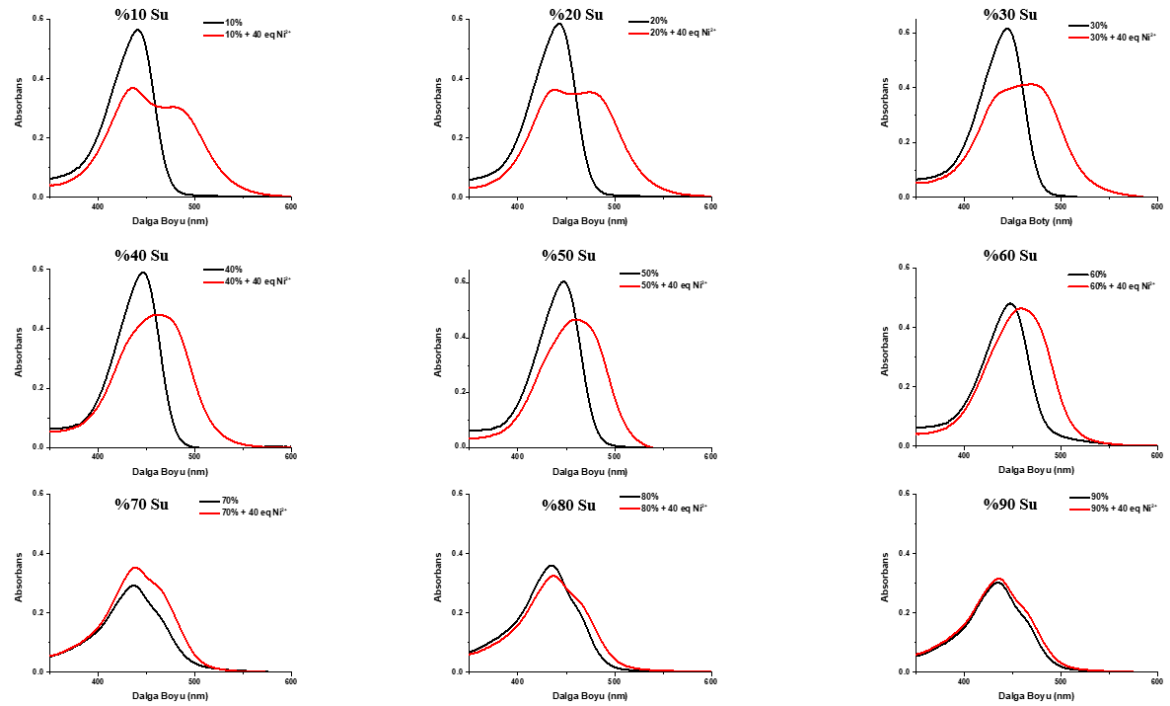
**B8:** Bileşik 1'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Co}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



**B9:** Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Cu}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları

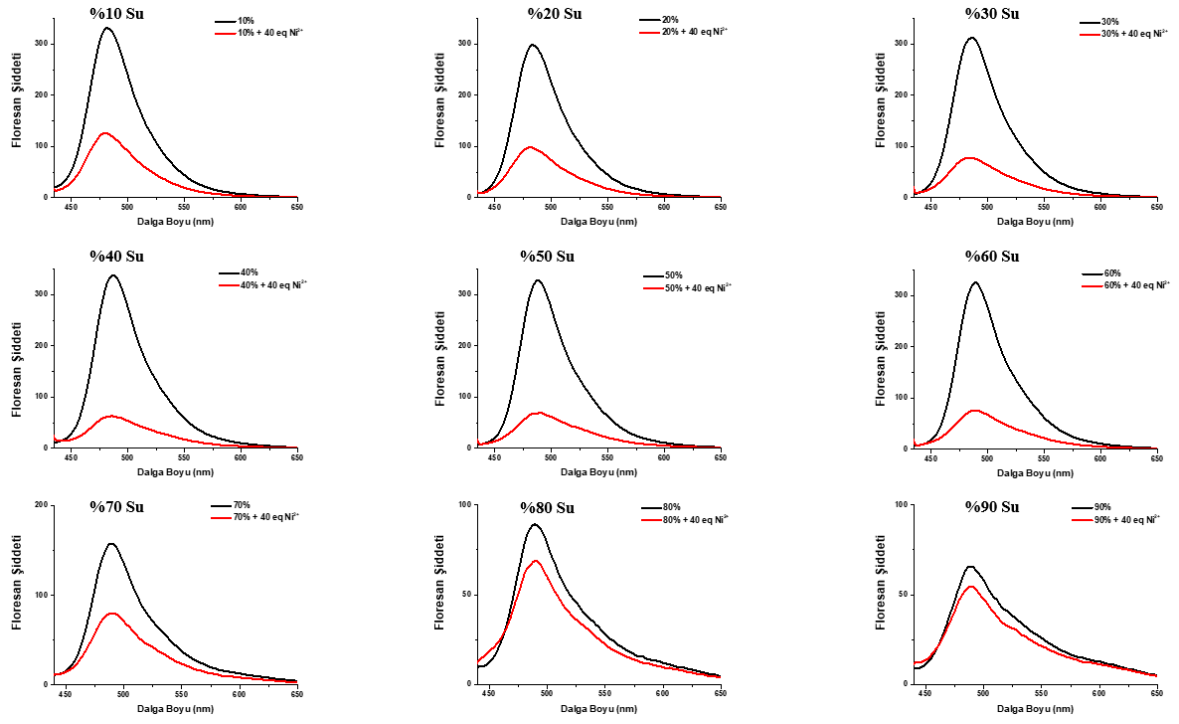


**B10:** Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Cu}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları

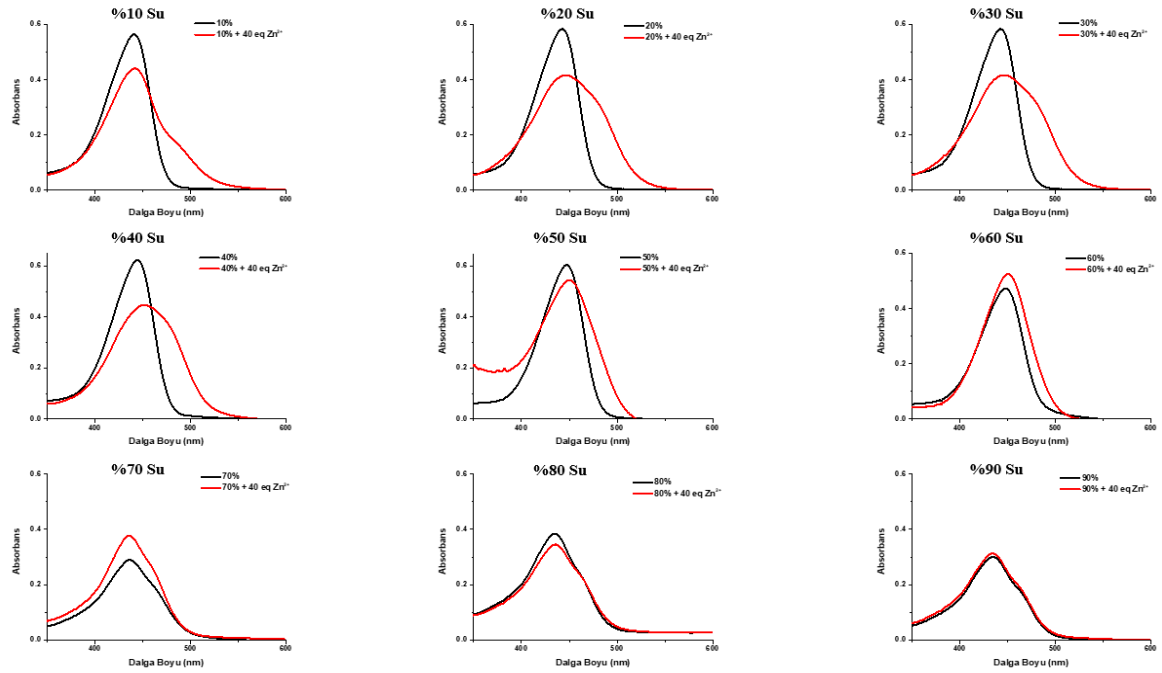


**B11:** Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Ni}^{2+}$  Anyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları

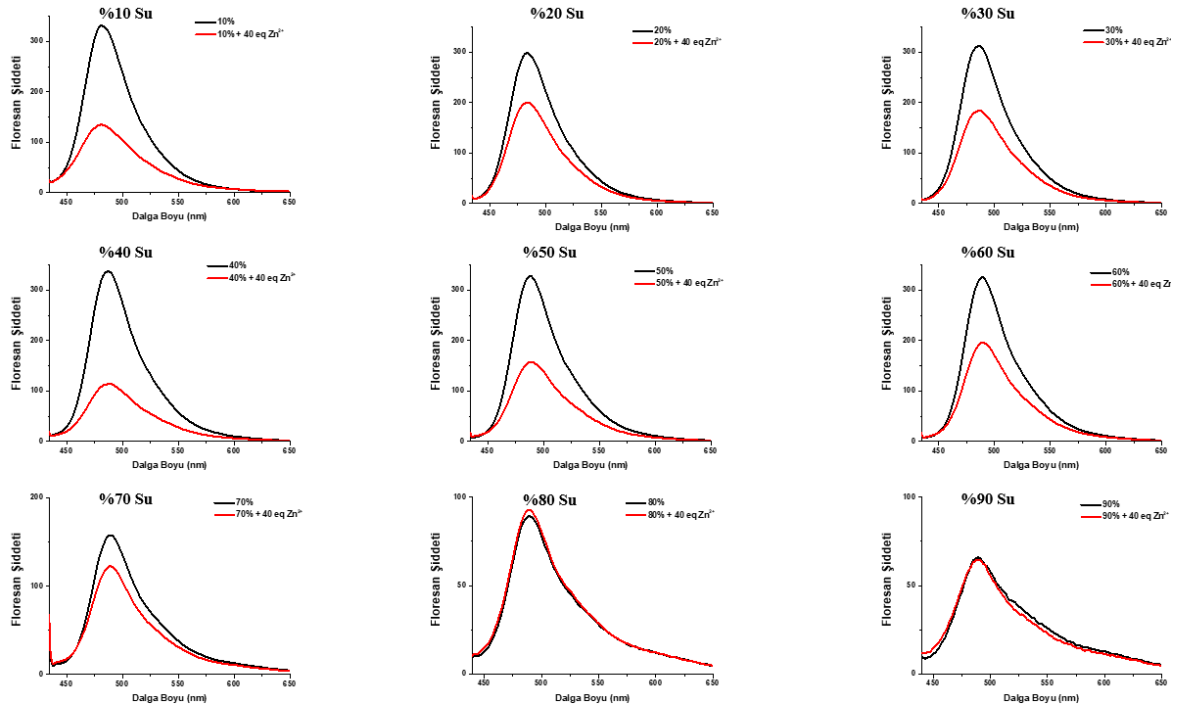




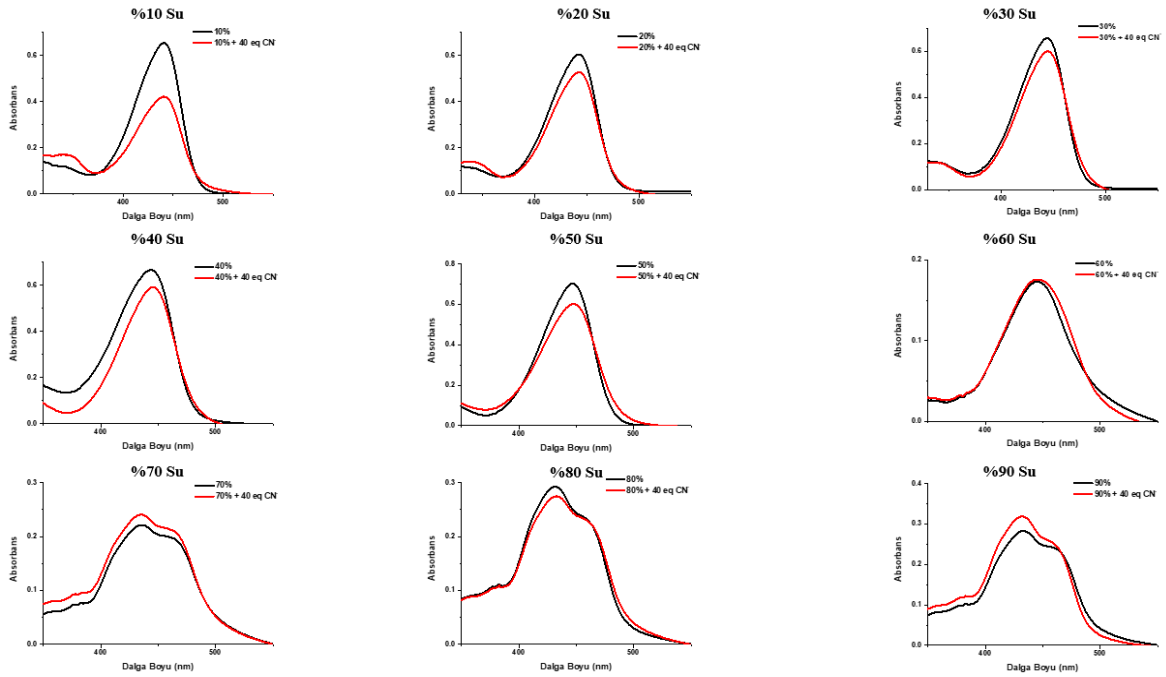
**B12:** Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Ni}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



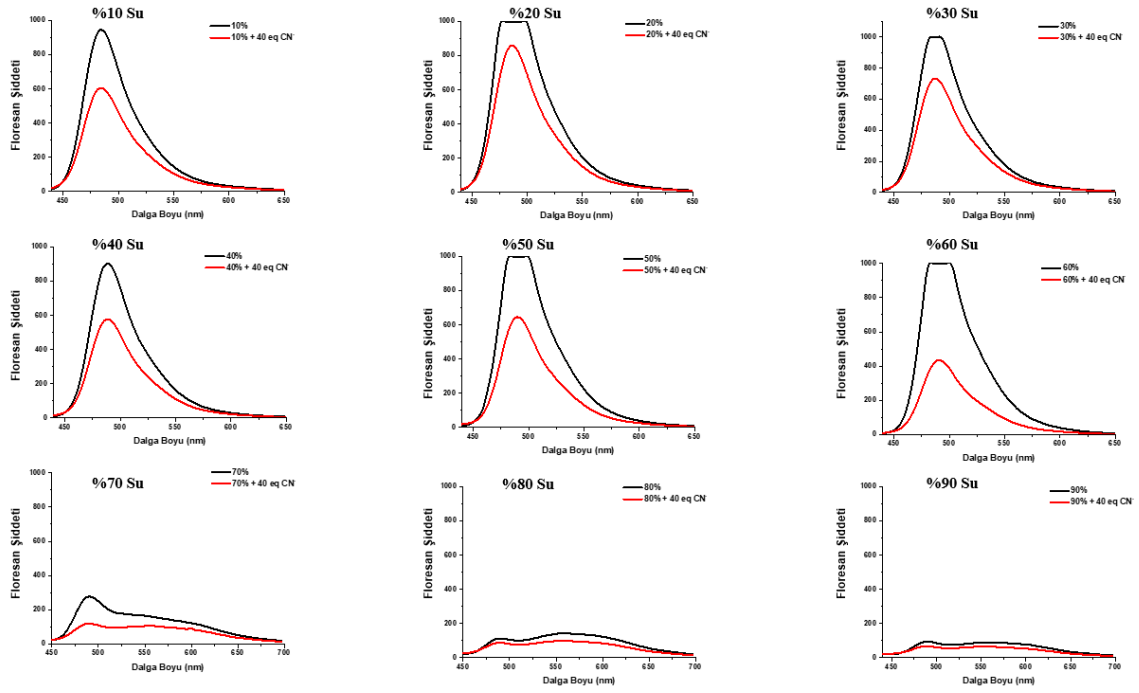
**B13:** Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Zn}^{2+}$  Anyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları



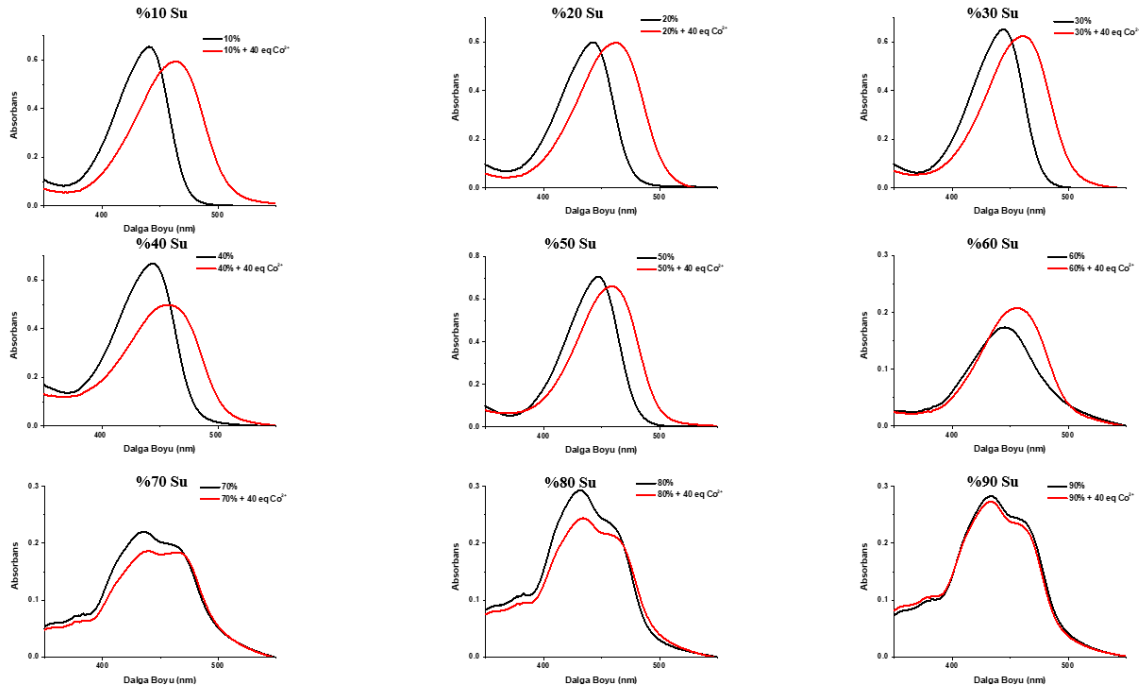
**B14:** Bileşik 3'in Farklı DMSO/Su Oranında  $Zn^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $1 \mu M$ ,  $\lambda_{ex} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



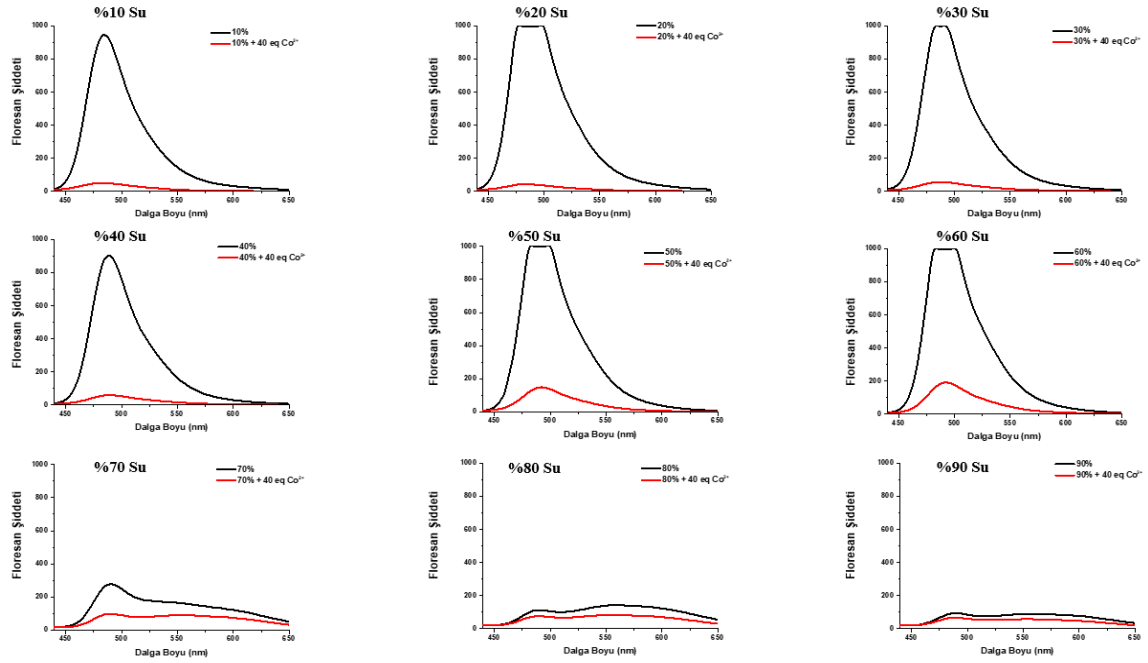
**B15:** Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında  $CN^-$  Anyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu M$ ) Spektrumları



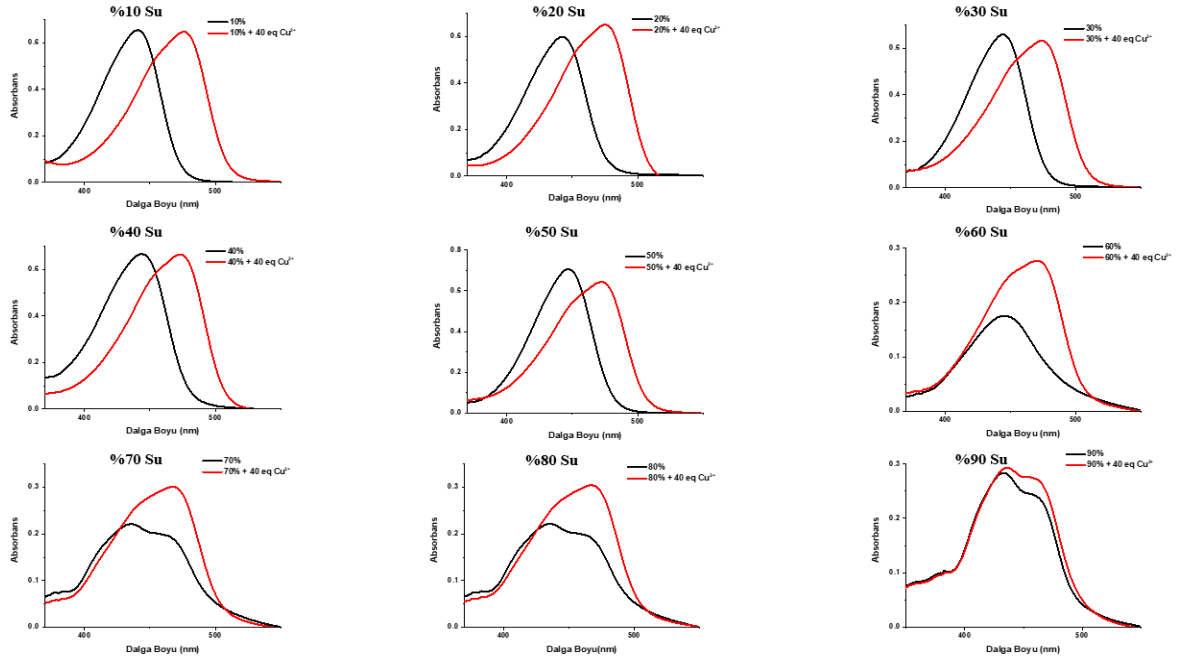
**B16:** Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{CN}^-$  Anyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



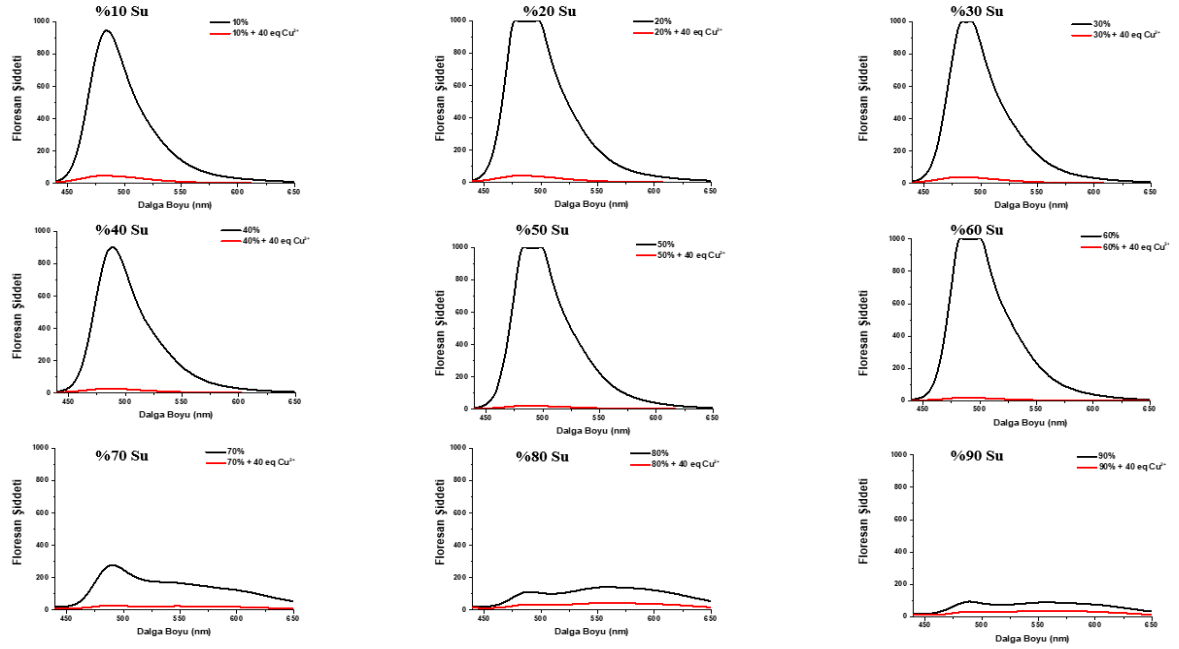
**B17:** Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Co}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları



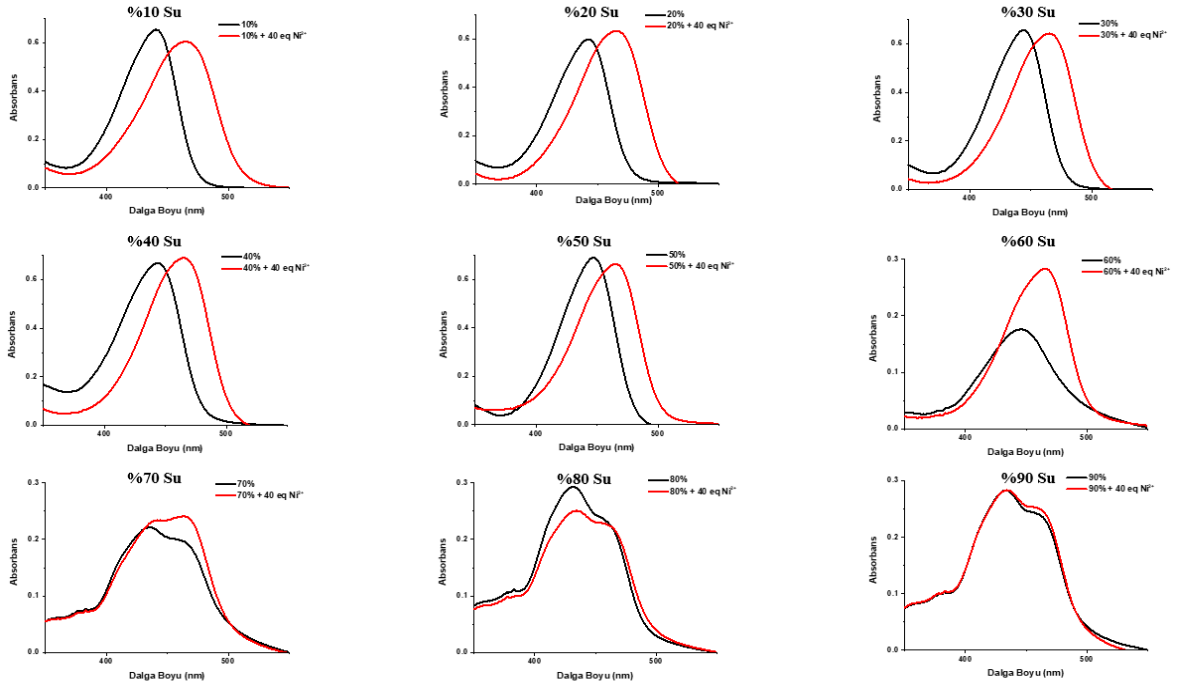
**B18:** 4 Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Co}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



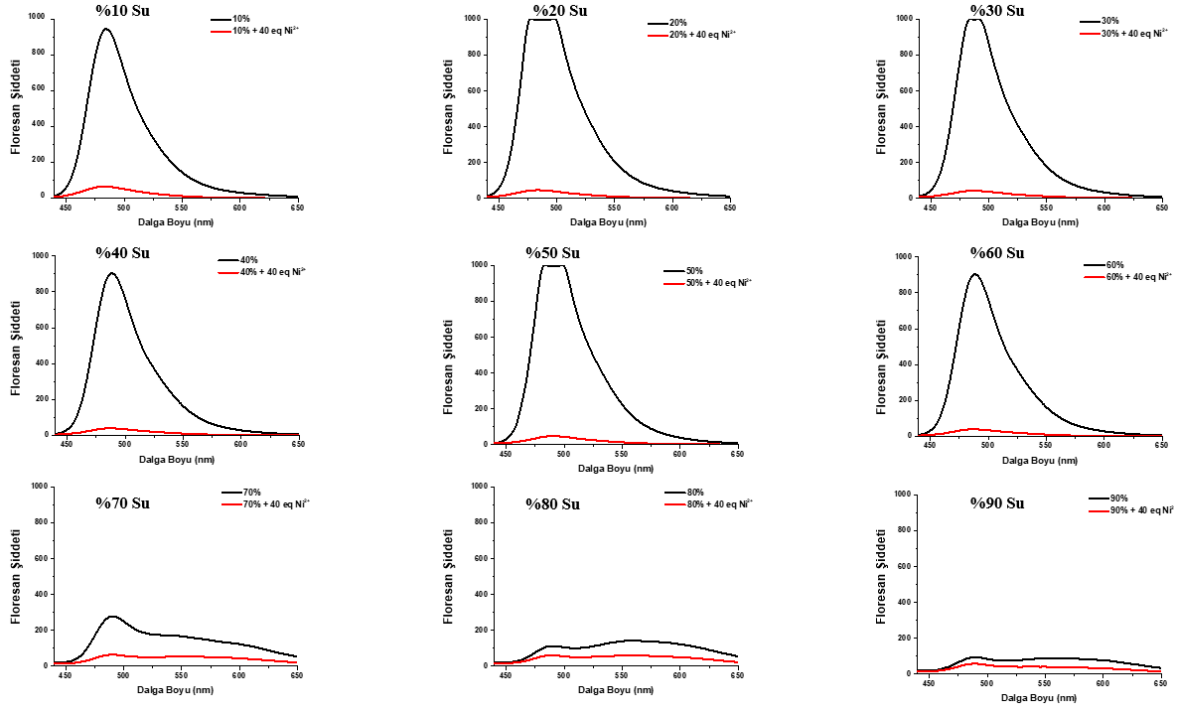
**B19:** Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Cu}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları



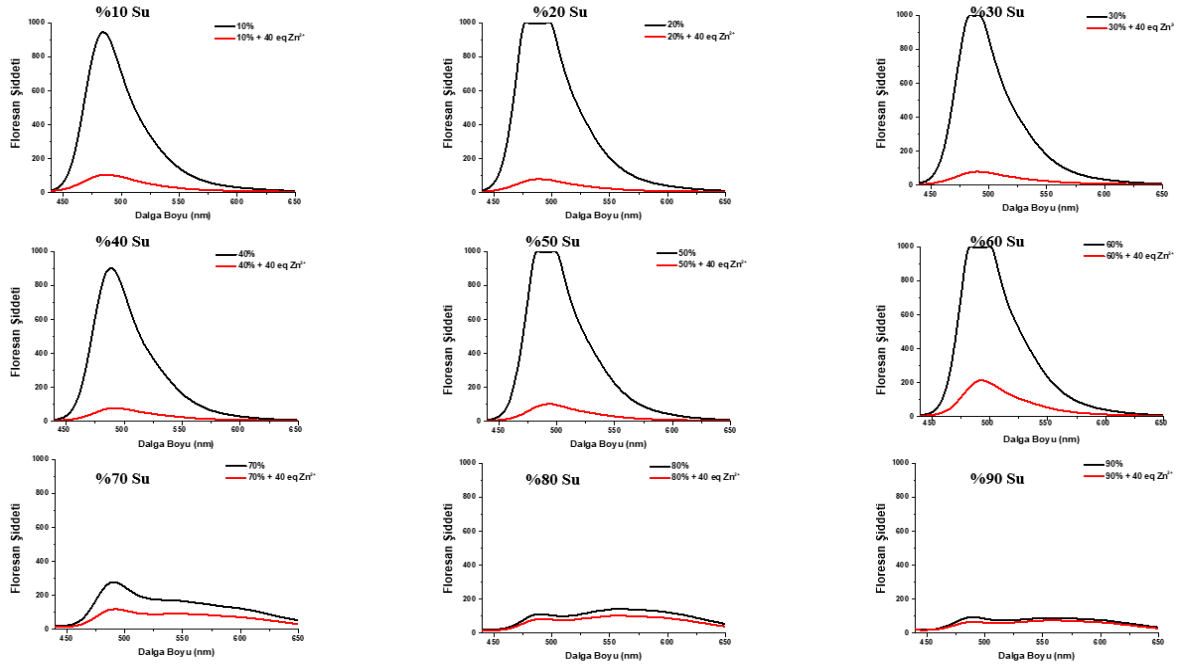
**B20:** Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Cu}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



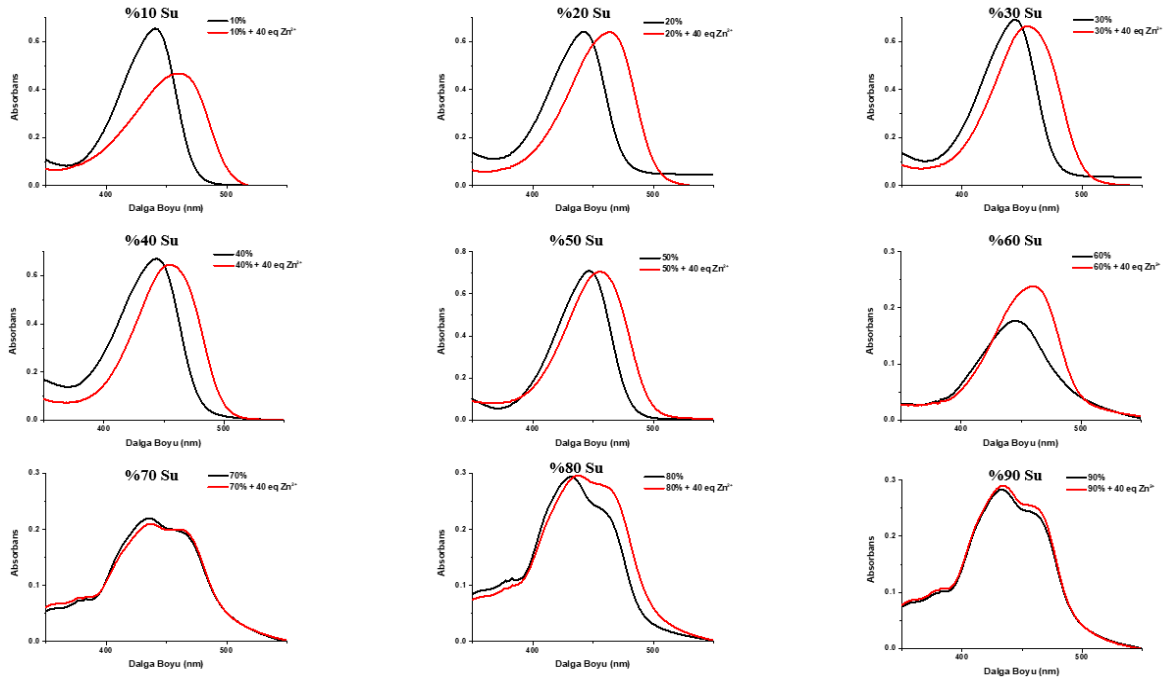
**B21:** Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Ni}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları



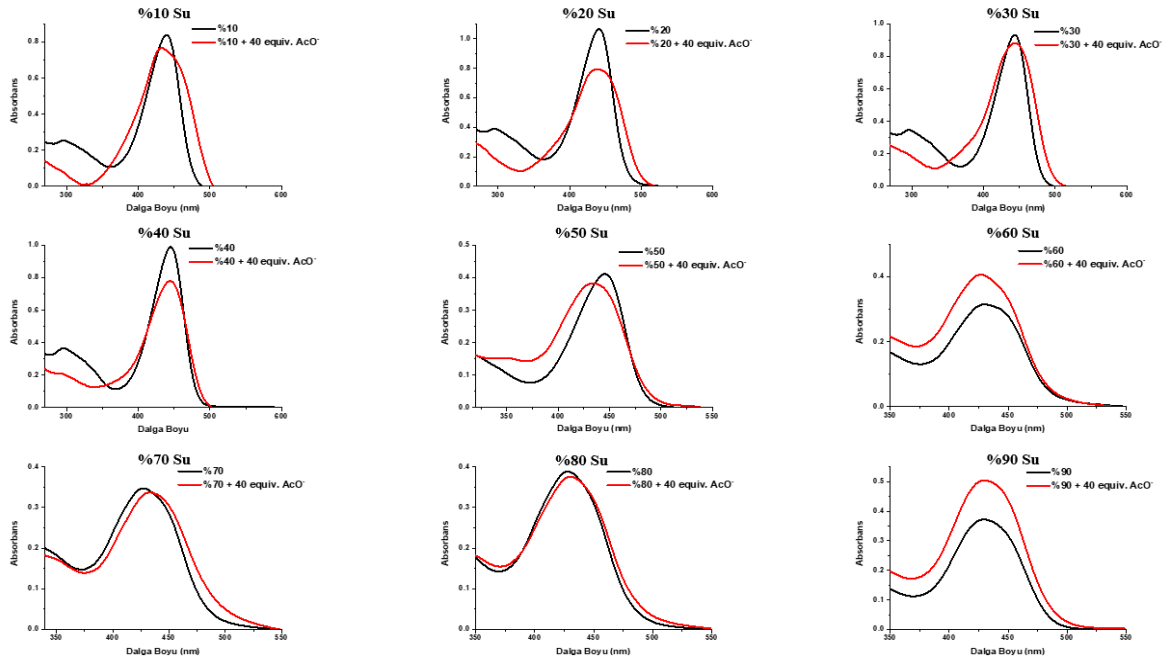
**B22:** Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Ni}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



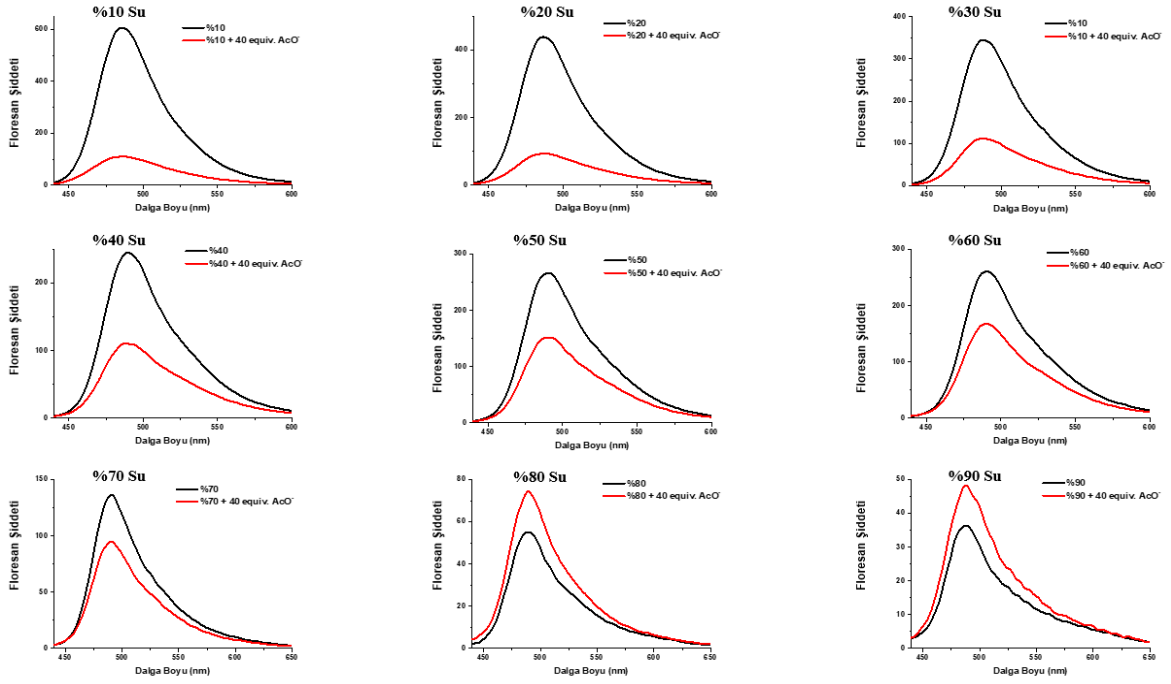
**B23:** Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Zn}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları



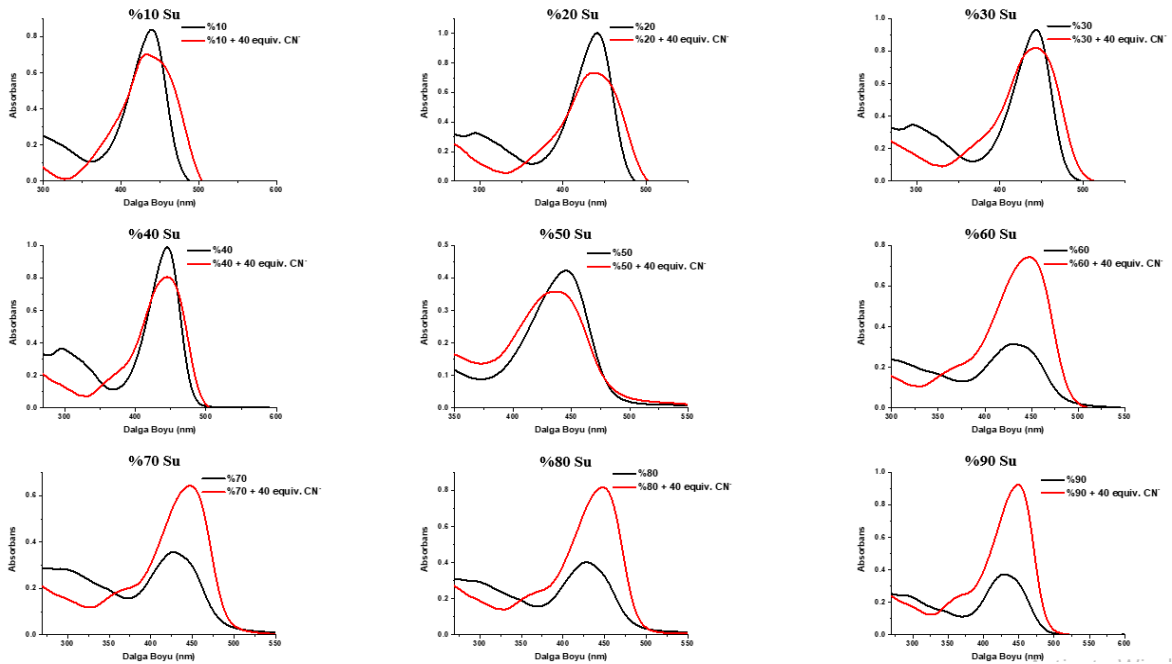
**B24:** Bileşik 4'in Farklı DMSO/Su Oranında  $Zn^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu M$ ,  $\lambda_{ex} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



**B25:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $AcO^-$  Katyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu M$ ) Spektrumları

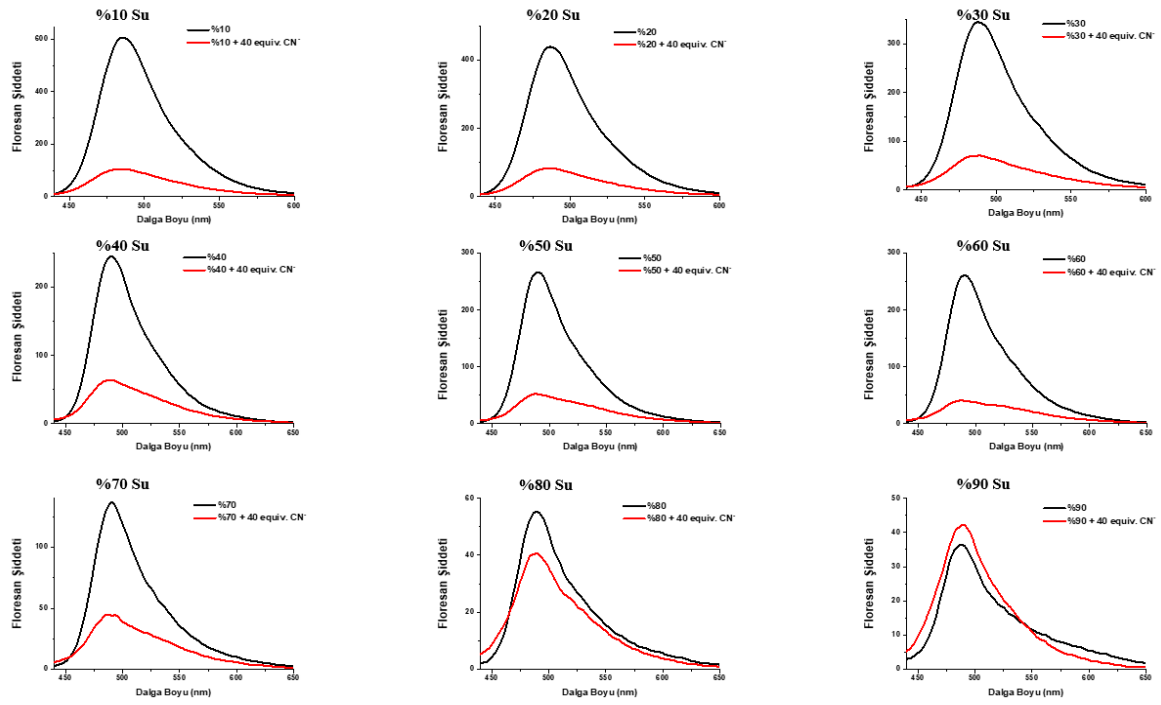


**B26:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{AcO}^-$  Anyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları

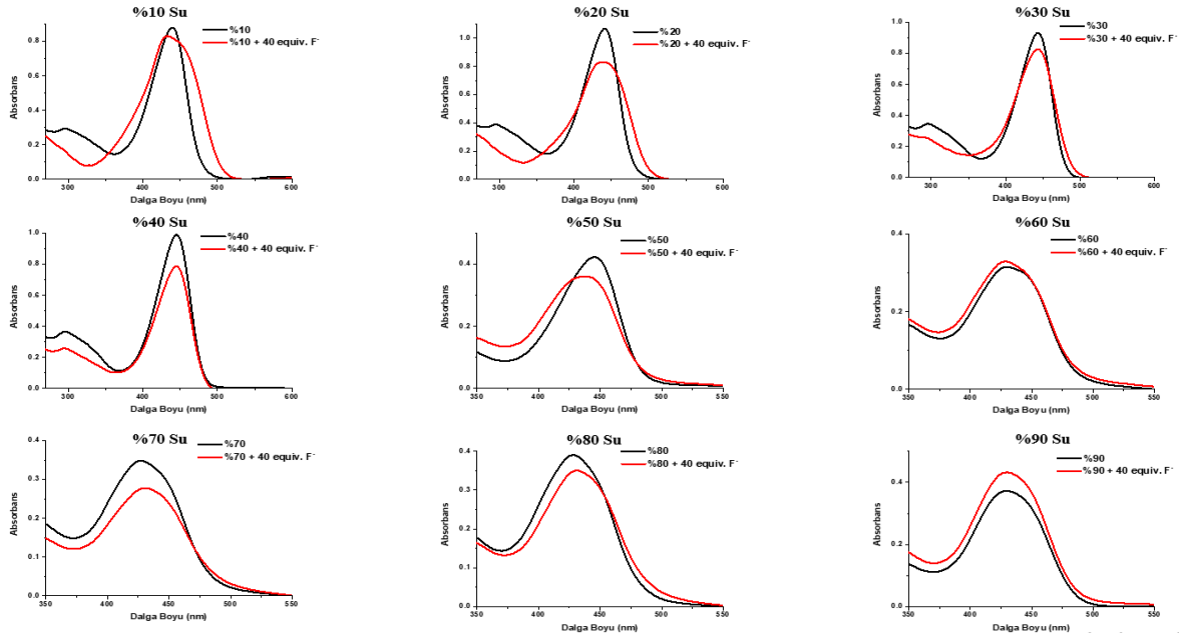


**B27:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{CN}^-$  Anyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları

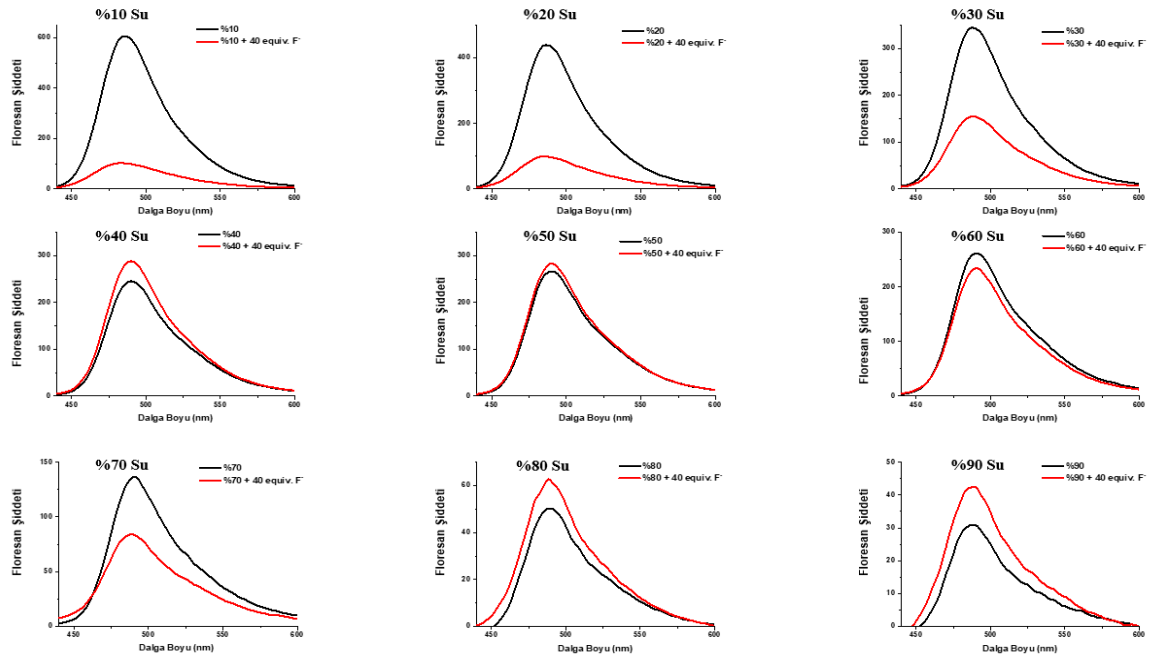




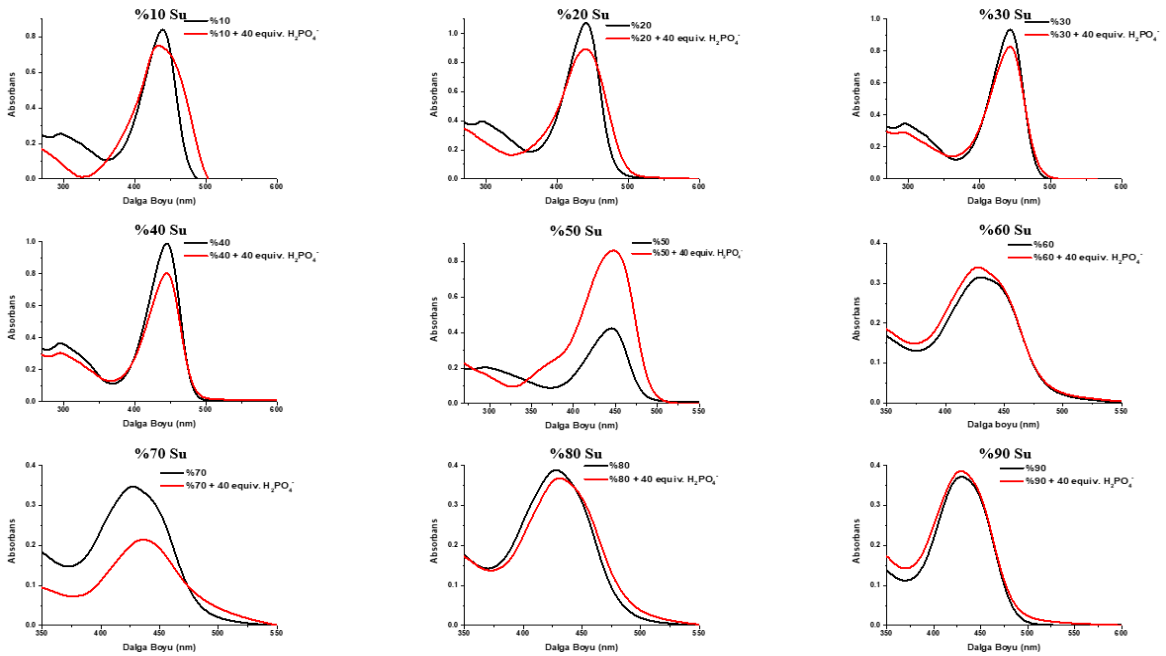
**B28:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında CN<sup>-</sup> Anyonu Titrasyonu ile Emisyon (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex} = 420$  nm) Spektrumları



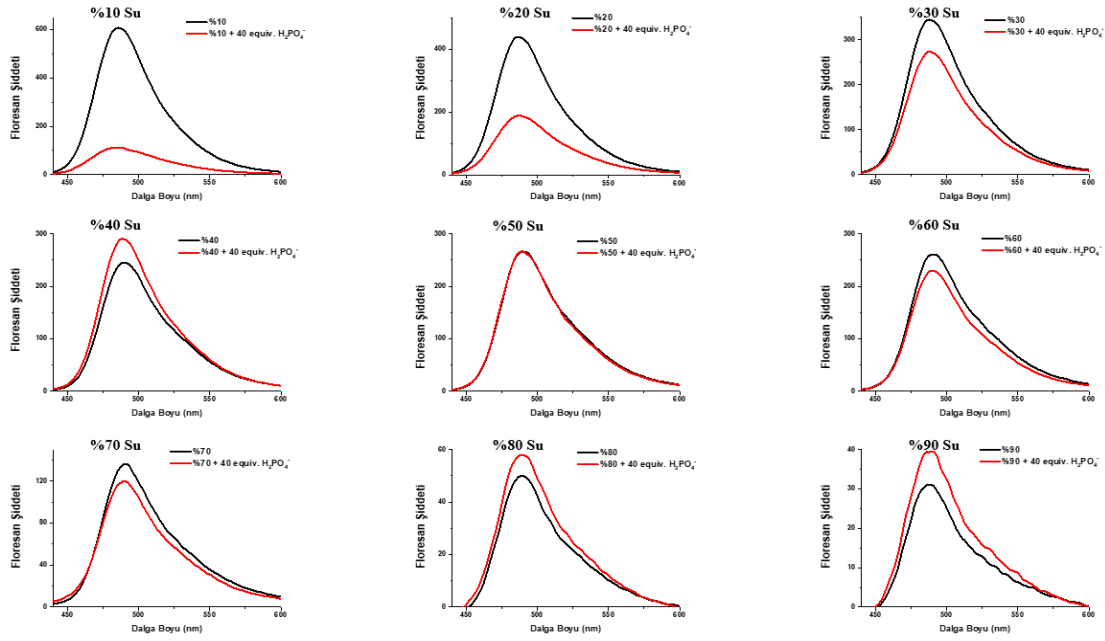
**B29:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında F<sup>-</sup> Anyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon (10  $\mu$ M) Spektrumları



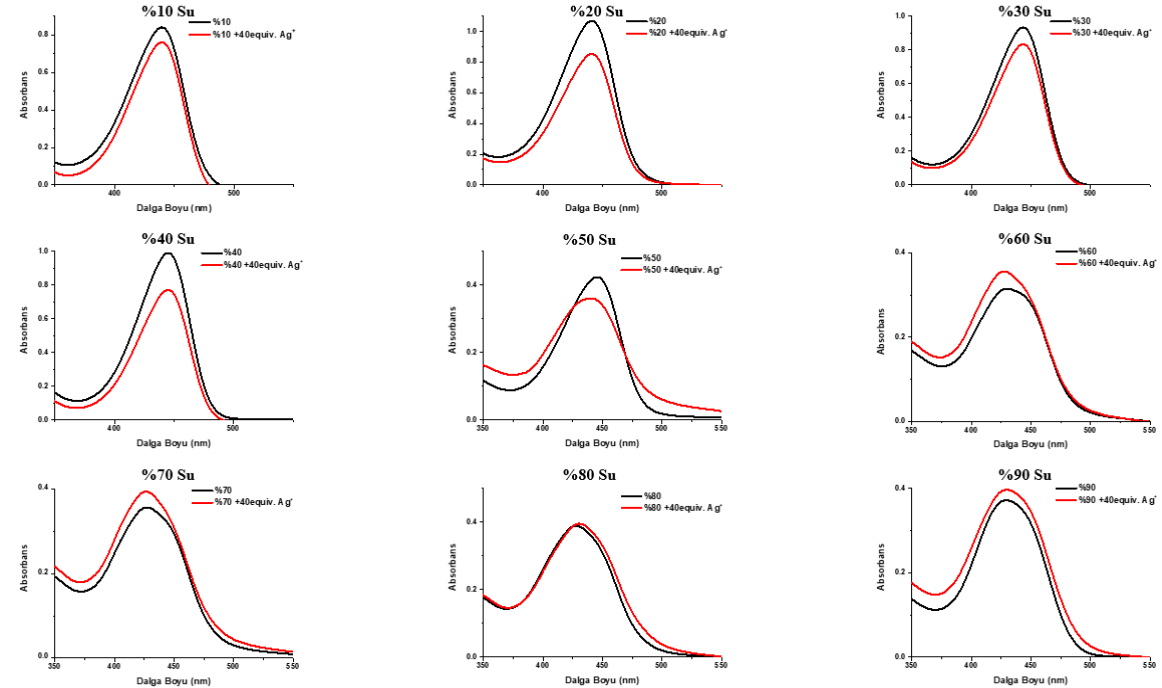
**B30:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $F^-$  Anyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu M$ ,  $\lambda_{ex} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



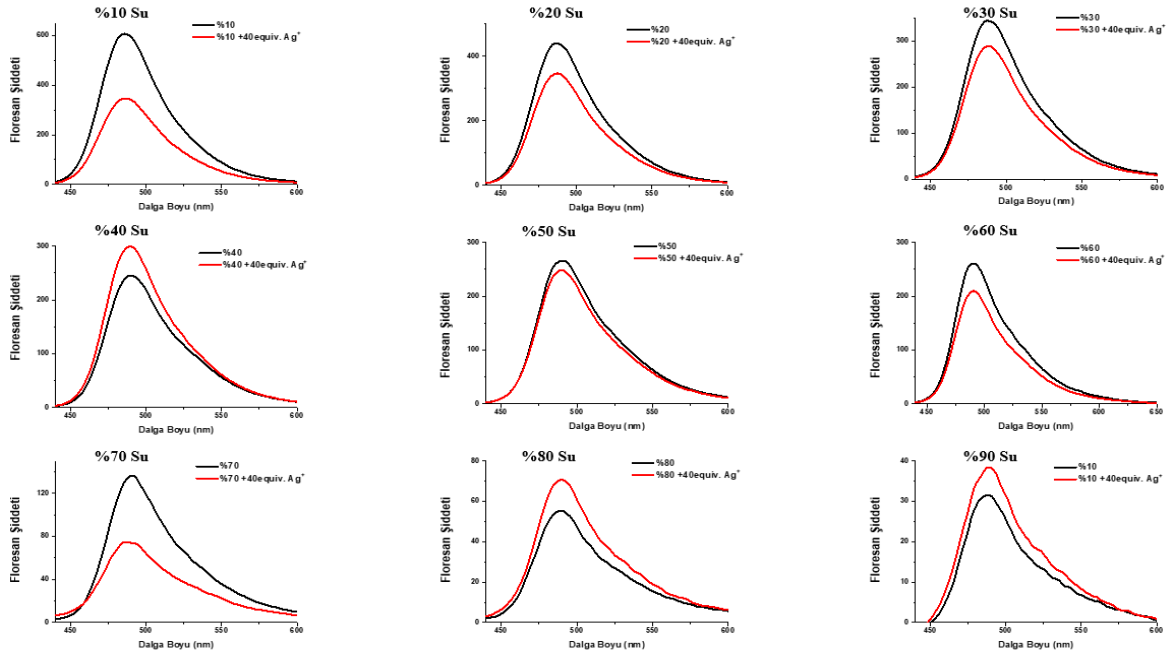
**B31:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $H_2PO_4^-$  Anyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu M$ ) Spektrumları



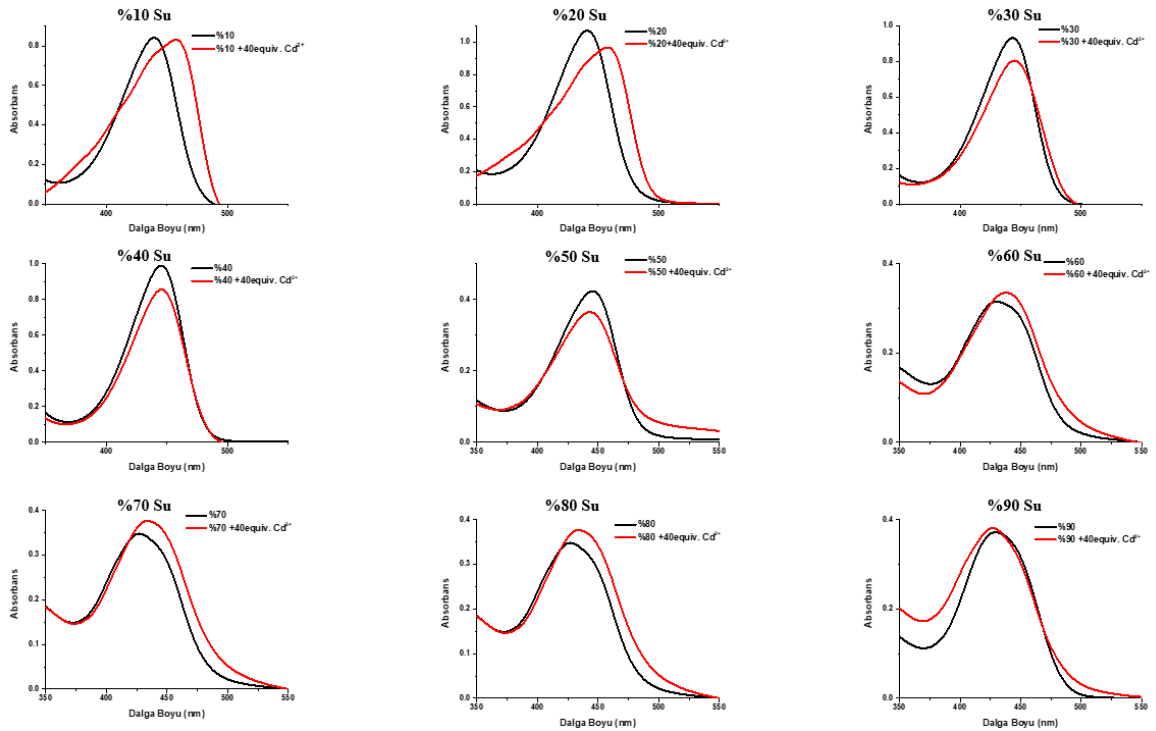
**B32:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  Anyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



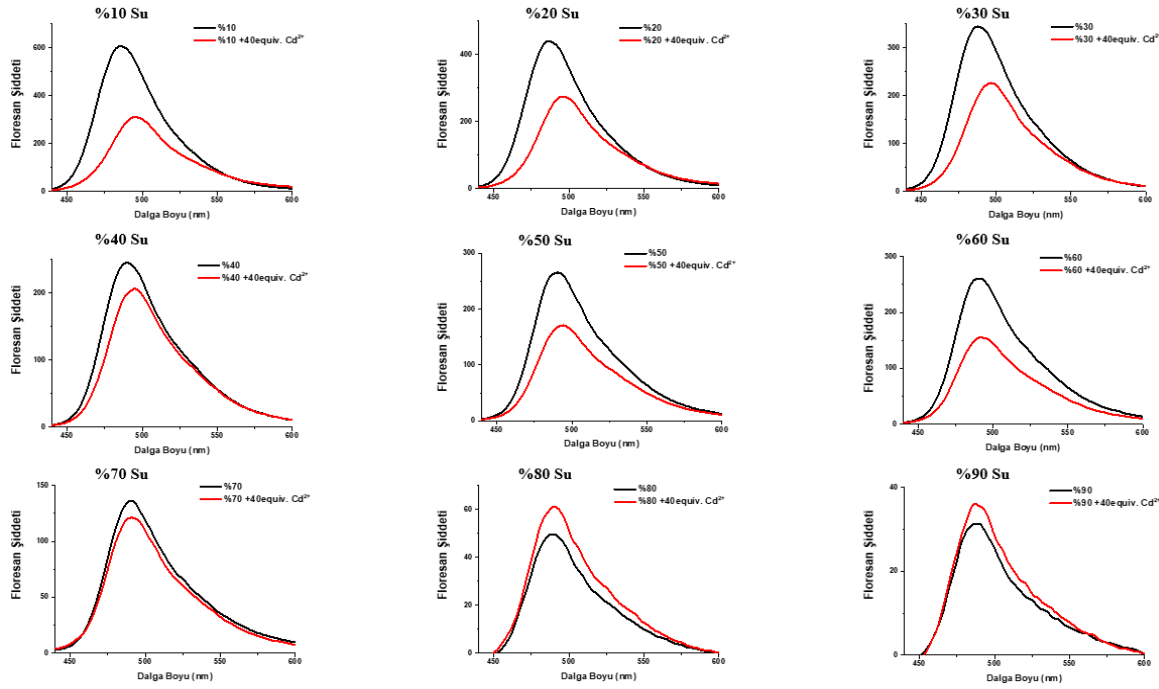
**B33:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Ag}^+$  Katyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları



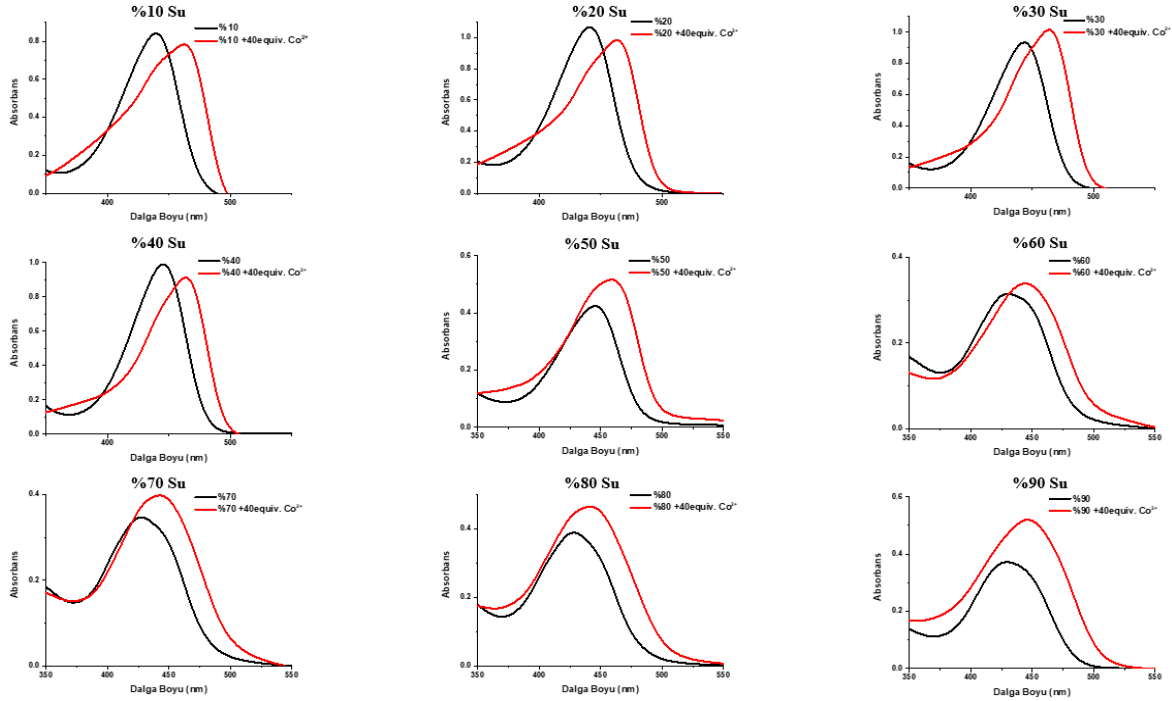
**B34:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Ag}^+$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



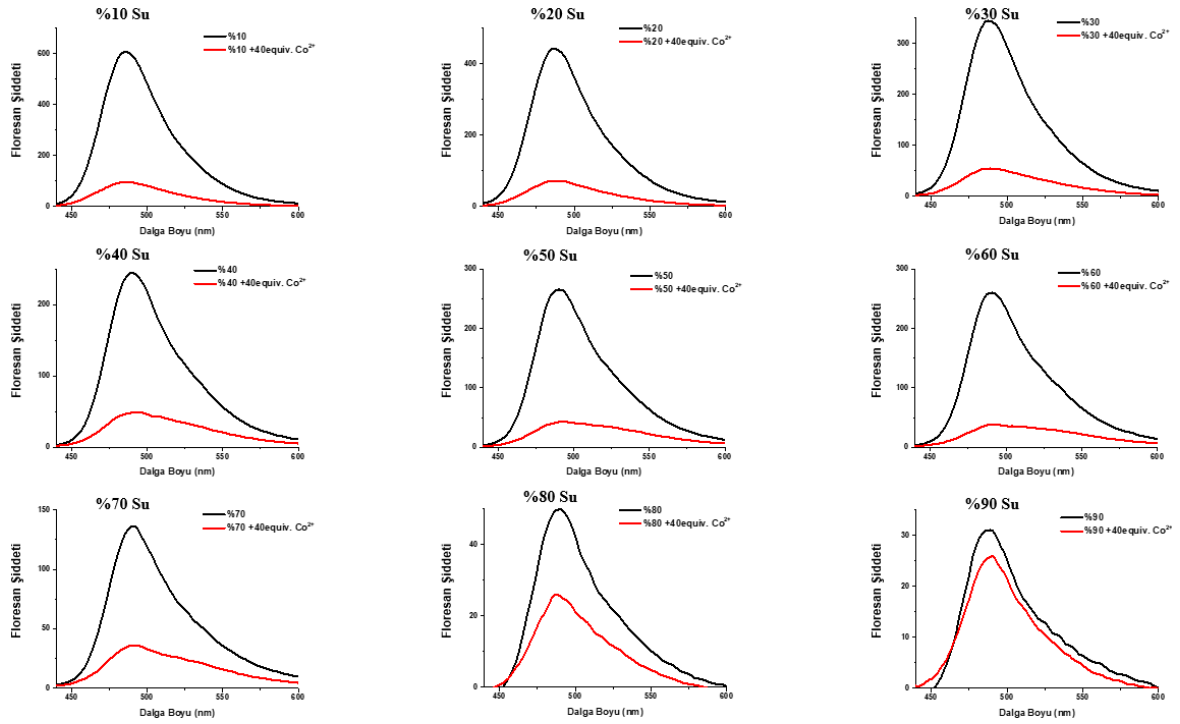
**B35:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Cd}^{2+}$  Katyonu titrasyonu ile absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları



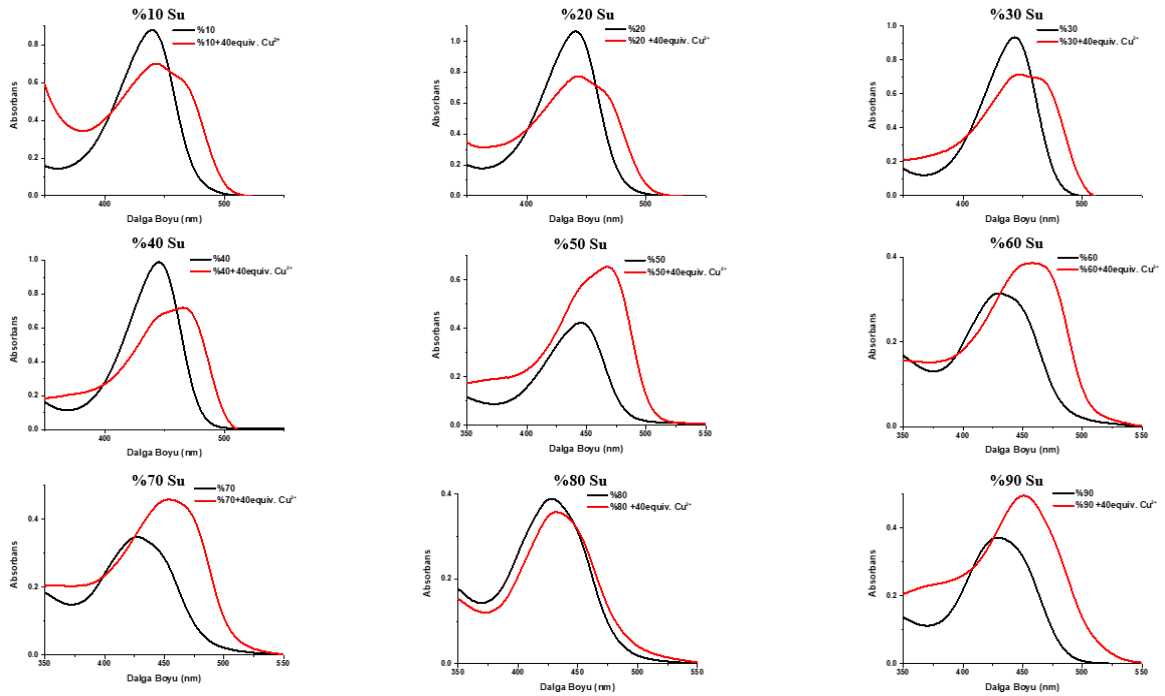
**B36:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Cd}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



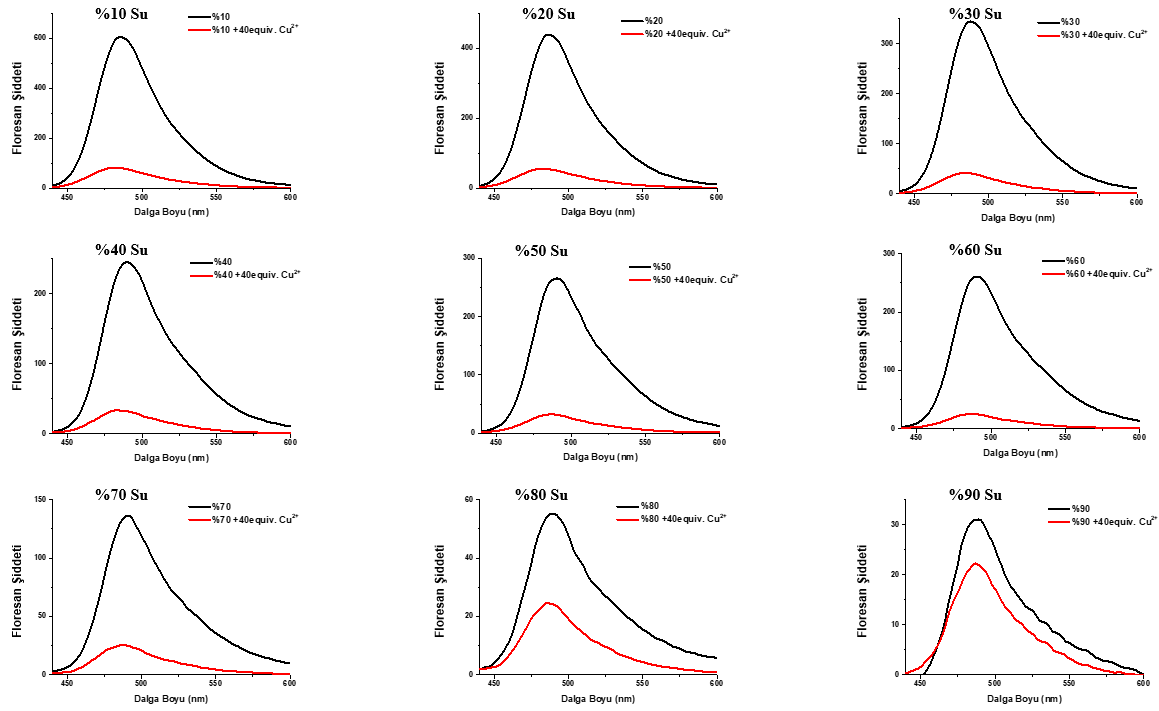
**B37:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Co}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları



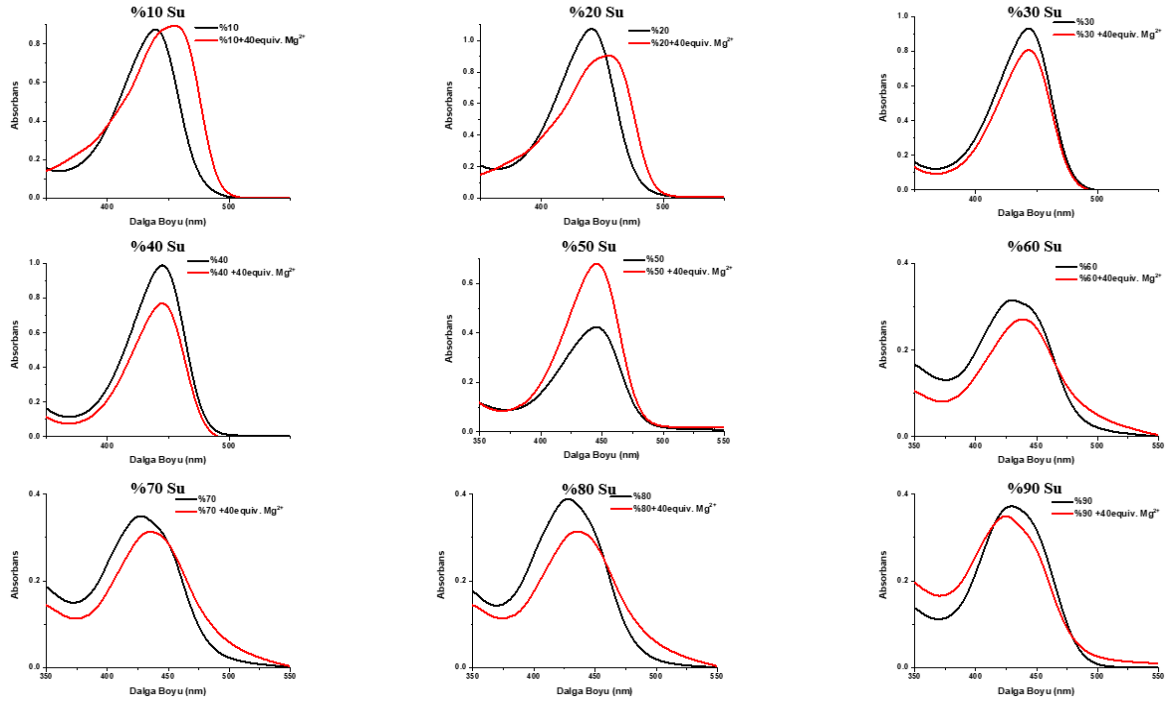
**B38:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Co}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



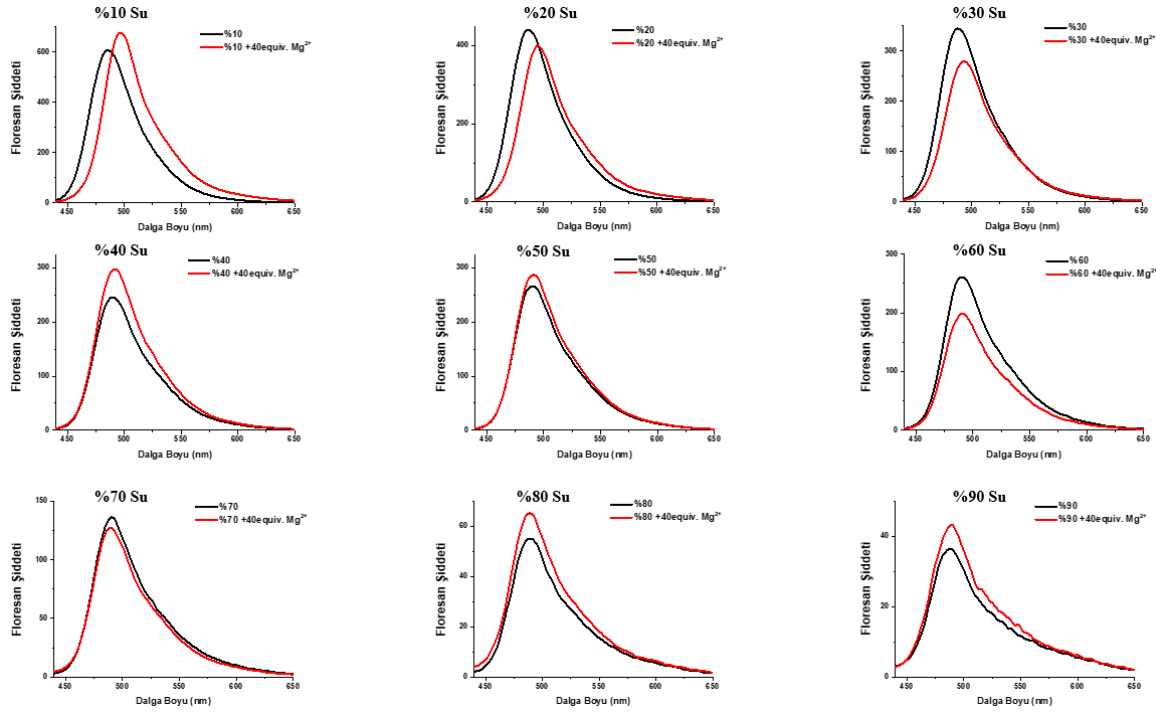
**B39:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Cu}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları



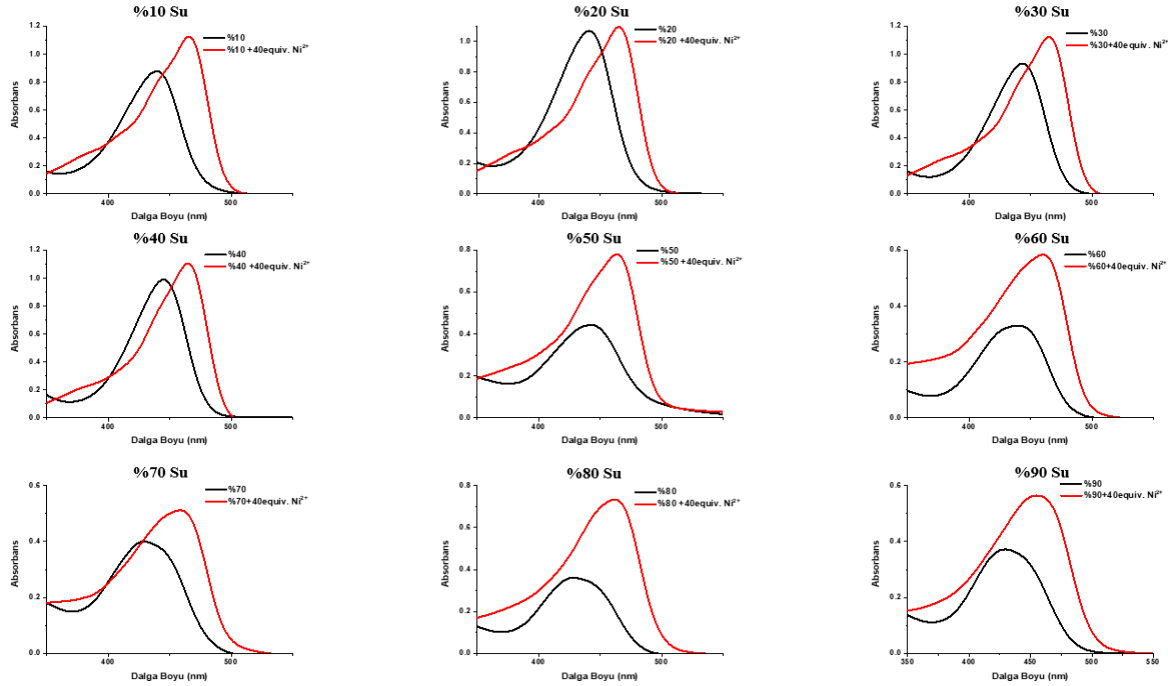
**B40:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Cu}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



**B41:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Mg}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumları

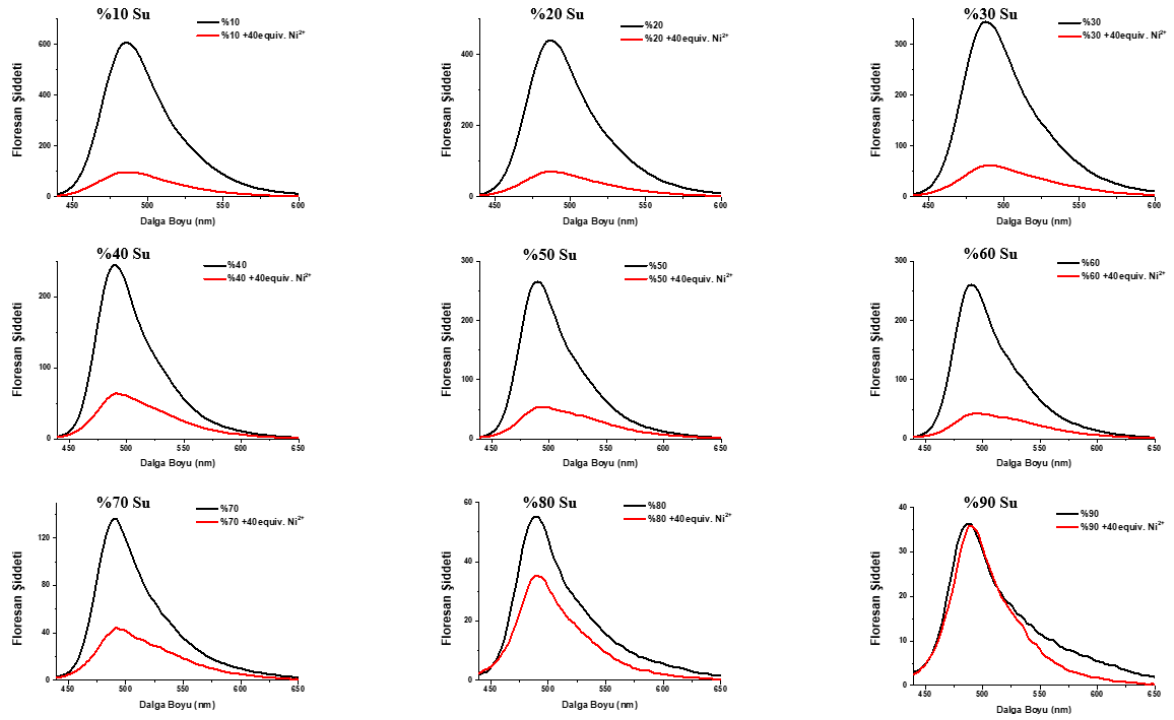


**B42:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $Mg^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu M$ ,  $\lambda_{ex} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları

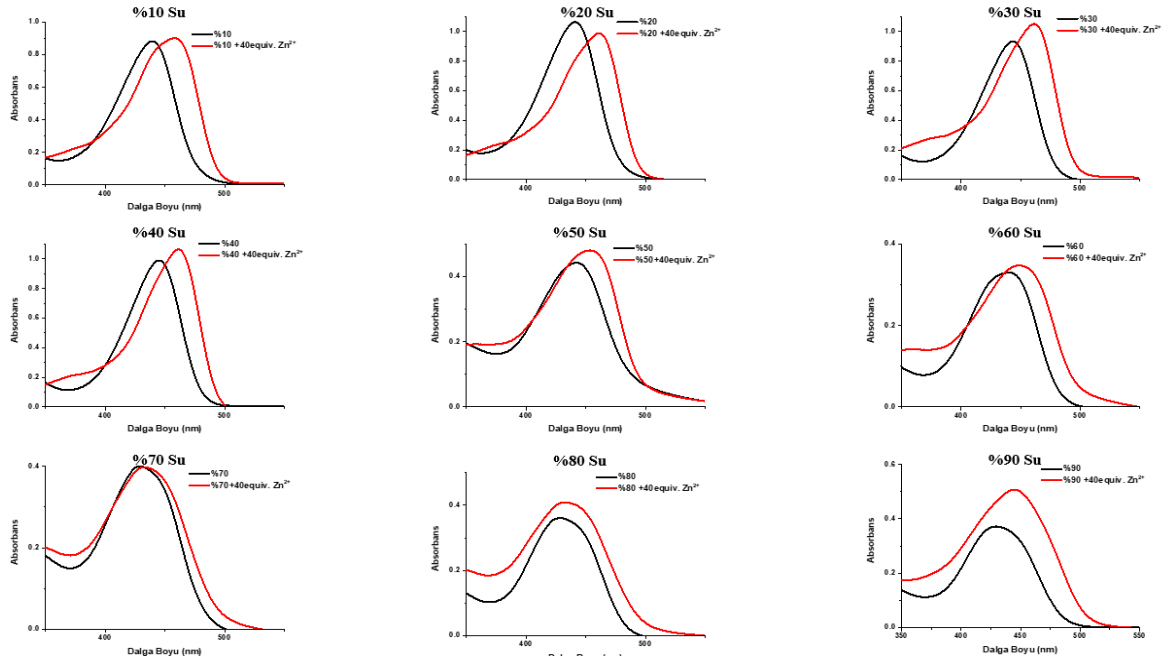


**B43:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $Ni^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu M$ ) Spektrumları

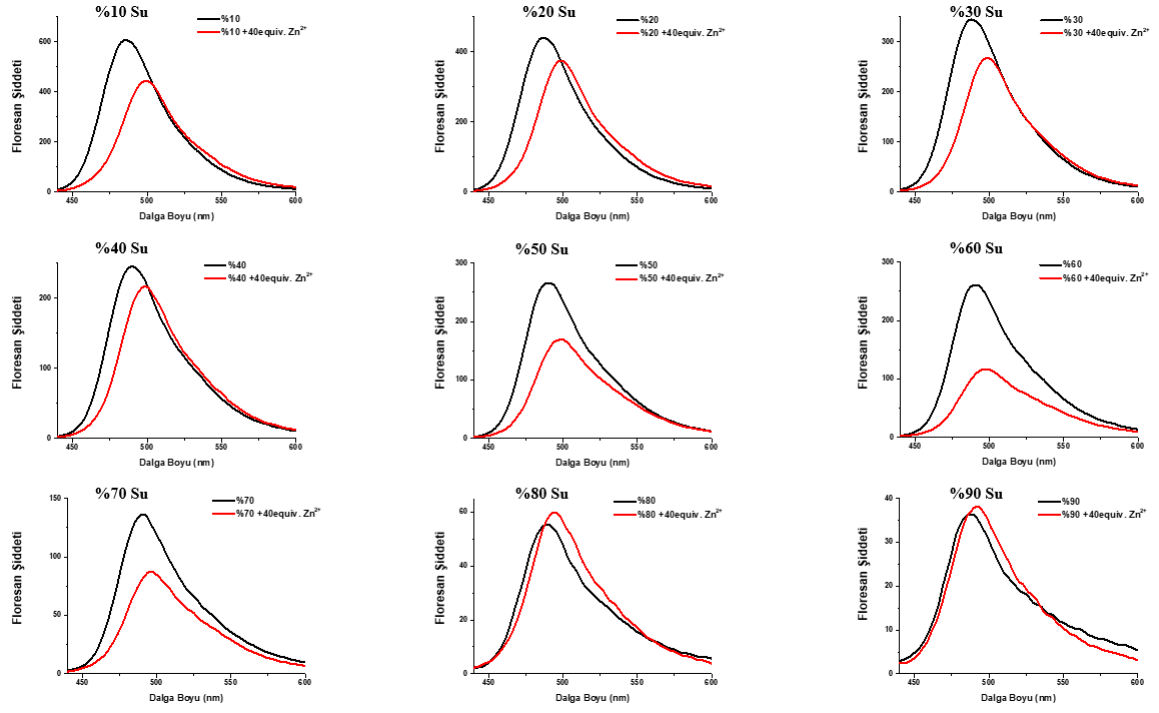




**B44:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Ni}^{2+}$  Katyonu Titrasyonu ile Emisyon ( $1 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ ) Spektrumları



**B45:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında  $\text{Zn}^{2+}$  Katyonu Kitrasyonu ile Absorpsiyon ( $10 \mu\text{M}$ ) Spektrumlar



**B46:** Bileşik 5'in Farklı DMSO/Su Oranında Zn<sup>2+</sup> Katyonu Titrasyonu ile Emisyon (1 µM, λ<sub>ex</sub> = 420 nm) Spektrumları