



**KUMARİN TEMELLİ BOYAR MADDELERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ**

Begüm Berna ÖZBEK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2021

ETİK BEYAN

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

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

.....
Begüm Berna ÖZBEK
19/02/2021

KUMARIN TEMELLİ BOYAR MADDELERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Begüm Berna ÖZBEK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2021

ÖZET

Bu çalışmada kumarin içeren, donör- π -akseptör (D- π -A) yapısına sahip üç bileşik (1a, 1b ve 2) sentezlendi ve yapıları ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR ve LC-MS spektroskopi yöntemleri ile aydınlatıldı. Sentezlenen bileşiklerin farklı çözücülerdeki fotofiziksel özellikleri UV-GB ve floresan spektroskopisi yöntemleriyle incelendi. Anyonların Michael katılması ile bileşiklerin D- π -A sistemine katılarak molekül içi yük transferini durdurması öngörüldü, dolayısıyla moleküllerin çeşitli anyonlarla (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , OH^- , NO_3^- , AcO^- , HSO_4^- , H_2PO_4^-) etkileşimleri incelendi. Deneysel olarak CN^- anyonunun 1a ve 1b bileşiklerine katıldığı belirlendi ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi kullanılarak DMSO içerisinde CN^- anyonunun katılması modellendi. Moleküllerin, YFT/B3LYP metodu ve 6-31G+(d,p) temel seti kullanılarak yapısal özellikleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, sınır molekül orbitalleri ve doğrusal olmayan optik özellikleri incelendi. Bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları Zamana Bağımlı Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (TD-DFT) yöntemi ile hesaplandı. Elde edilen teorik çalışma sonuçları deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı ve yorumlandı.

Bilim Kodu : 20114
Anahtar Kelimeler : Boyar Maddeler, Siyanür anyonu sensörü, Kemosensör, YFT, Gaussian, Kumarin, İndanon, Floren
Sayfa Adedi : 129
Danışman : Doç. Dr. Ebru AKTAN

SYNTHESIS OF COUMARIN BASED DYES, EXPERIMENTAL AND
THEORETICAL INVESTIGATION OF THEIR PHOTOPHYSICAL PROPERTIES
(M. Sc. Thesis)

Begüm Berna ÖZBEK

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
February 2021

ABSTRACT

In this study, three compounds (1a, 1b and 2) that contain coumarin and have donor- π -acceptor (D- π -A) structure were synthesized and their structures were characterized by ^1H NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR and LC-MS spectroscopy methods. The photophysical properties of the synthesized compounds in different solvents were examined by UV-Vis and fluorescence spectroscopy methods. With the Michael addition of anions, it was predicted that the compounds would join the D- π -A system, stopping the intramolecular charge transfer. Therefore, interactions of molecules with various anions (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , OH^- , NO_3^- , AcO^- , HSO_4^- , H_2PO_4^-) were investigated. It was determined experimentally that CN^- anion was added to compounds 1a and 1b and the addition of CN^- anion in DMSO was modeled using Density Function Theory. Structural properties, molecular electrostatic potential maps, frontier molecular orbitals and nonlinear optical properties of molecules were investigated using the YFT / B3LYP method and 6-31G + (d, p) basis set. The maximum absorption wavelengths of the compounds were calculated by the Time Dependent Density Function Theory (TD-DFT) method. The theoretical study results obtained were compared with the experimental results and interpreted.

Science Code : 20114
Key Words : Dyestuff, Cyanide anion sensor, Chemosensor, DFT, Gaussian, Indanone, Fluorene
Page Number : 129
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ebru AKTAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, bu çalışmalar sırasında beni destekleyen ve emek veren tez danışmanım Doç. Dr. Ebru AKTAN' a çok teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında bilgi ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU'na çok teşekkür ederim

Çalışmalarımın sırasında florimetre cihazını kullanıma açarak destek veren sayın Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN ve Öğr. Gör. Dr. Sema BİLGİN; UV cihazını kullanmam için laboratuvarını açan Prof. Dr. Gülsen ASMAN ve Prof. Dr. Hayati SARI hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvarında bilgileri ve tecrübeleriyle yardımcı olan Doç. Dr. Burcu AYDINER'e ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım için laboratuvarlarını kullanmama izin veren Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ömer IŞILDAK, Organik kimya Anabilim Başkanı Prof. Dr. Mustafa CEYLAN, Prof. Dr. Yakup BUDAK ve Doç. Dr. Burcu GÜRDERE'ye çok teşekkür ederim.

05/2019-17 kodlu ve 'Kumarin Temelli Boyarmaddelerin Sentezi, Fotofiziksel Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi' isimli Yüksek Lisans projesi ile tez çalışmamızı destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederiz.

Bu araştırmadaki hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) yapılmıştır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK ULAKBİM'e teşekkür ederim.

Bana maddi ve manevi her konuda destek olan ve beni yalnız bırakmayan babam Şuayip ÖZBEK, annem Nahide ÖZBEK, kardeşlerim Berrin ÖZBEK ve Ozay ÖZBEK'e desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Boyar Maddeler	3
2.2. Kumarin	4
2.3. İndanon	5
2.4. Floren	6
2.5. Anyonlar	7
2.6. Kemosensörler	8
2.7. Kumarin Temelli Boyar Maddeler	9
2.8. Doğrusal Olmayan Optik (NLO)	22
2.9. Hesaplamalı Kimya	24
2.10. Modeller	24
2.11. Moleküler Mekanik (MM) Yöntemleri	25
2.12. Yarı Denel (Semi-Empirical) Yöntemler	25
2.13. Ab İnitio Yöntemleri	26
2.14. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)	26

	Sayfa
2.15. Geometri Optimizasyonu	30
3. GEREÇ VE YÖNTEM	31
3.1. Materyal Ve Araçlar	31
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	31
3.1.2. Kullanılan cihazlar	31
3.1.3. Hesaplamalı yöntem	31
4. DENEYSEL KISIM	33
4.1. Sentez	33
4.1.1. 7-(<i>N,N</i> -Dietilamino)-2H-kromen-2-on (CM-1) bileşiğinin sentezi ve yapısının aydınlatılması	33
4.1.2. 7-(<i>N,N</i> -Dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbaldehit (CM-2) bileşiğinin sentezi ve yapısının aydınlatılması	34
4.1.3. 2-(2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril (İnd-CN) bileşiğinin sentezi ve yapısının aydınlatılması	35
4.1.4. (Z)-7-(<i>N,N</i> -dietilamino)-3-((1-okso-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)metil)-2H- kromen-2-on (1a) bileşiğinin sentezi ve yapısının aydınlatılması	36
4.1.5. (Z)-2-(2-((7-(<i>N,N</i> -dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)-2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril (1b) bileşiğinin sentezi ve yapısının aydınlatılması	37
4.1.6. 3-amino-1-(7-(<i>N,N</i> -dietilamino)-2-okso-2H-kromen-4-il)-9H-fluoren-2,4 dikarbonitril (2) bileşiğinin sentezi ve yapısının aydınlatılması	38
4.2. Fotokimyasal Özellikler	42
4.2.1. 1a ($2 \cdot 10^{-5}$ M) bileşiğinin PhMe, THF, DCM, DMSO ve MeOH çözücülerindeki UV ve florometri çalışması	43
4.2.2. 1 b bileşiğinin ($3 \cdot 10^{-5}$ M) bileşiğinin PhMe, THF, DCM, DMSO ve MeOH çözücülerindeki UV ve florometri çalışması	45
4.2.3. 2 bileşiğinin ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M) Aseton, THF, DCM ve DMSO çözücülerindeki UV ve florometri çalışması	47
4.3. Farklı Anyonlar ile Yapılan Çalışmalar	49

	Sayfa
4.3.1. 1a bileşiği için farklı anyonlar ile yapılan çalışma	49
4.3.2. 1b bileşiği için farklı anyonlar ile yapılan çalışma	51
4.4. CN ⁻ Anyonu Etkileşim Çalışmaları	53
4.4.1. 1a bileşiği için CN ⁻ anyonu etkileşim çalışmaları	53
4.4.2. 1b bileşiği için CN ⁻ anyonu etkileşim çalışmaları	53
4.5. CN ⁻ Anyonu Etkileşimi UV Spektrometresi ve Florometri Çalışmaları	54
4.5.1. 1a bileşiği için CN ⁻ anyonu etkileşimi UV spektrometresi ve florometri çalışmaları	54
4.5.2. 1b bileşiği için CN ⁻ anyonu etkileşimi UV spektrometresi ve florometri çalışmaları	56
5. HESAPLAMALI YÖNTEMLER	59
5.1. Geometri Optimizasyonu	59
5.2. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası	66
5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları	68
5.4. Bileşiklerin Sınır Molekül Orbitalleri	72
5.5. Bileşiklerin Siyanür Anyonu ile Etkileşim Mekanizmaları ve Oluşan Komplekslerin Absorpsiyon Spektrumları	75
6. BİLEŞİKLERİN DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK (NLO) ÖZELLİKLERİ	81
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR	85
EKLER	91
EK-1 Giriş bileşiklerinin ¹ H-NMR spektrumları	92
EK-2. 1a bileşiğinin spektrumları	94
EK-3. 1b bileşiğinin spektrumları	96
EK-4. 2 bileşiğinin spektrumları	98

	Sayfa
EK-5. 1a bileşığının molar absorpsiyon grafikleri	100
EK-6. 1b Bileşığının Molar Absorpsiyon Grafikleri	102
EK-7. 2 bileşığının molar absorpsiyon grafikleri	104
EK-8. 1a bileşığı için geometrik parametreler	106
EK-9. 1b bileşığı için geometrik parametreler	110
EK-10. 2 bileşığı geometrik parametreler	114
EK-11. 1a bileşığı için koordinat tabloları	120
EK-12. 1b bileşığı için koordinat tabloları	123
EK-13. 2 bileşığı için koordinat tabloları	126
ÖZGEÇMİŞ	129

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. $2 \cdot 10^{-5}$ M 1a bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon, normalize edilmiş absorpsiyon ve emisyon grafiklerinden elde edilen veriler	45
Çizelge 4.2. $3 \cdot 10^{-5}$ M 1b bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiğinden elde edilen veriler	47
Çizelge 4.3. $2,5 \cdot 10^{-5}$ M 2 bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiğinden elde edilen veriler	49
Çizelge 5.1. 1a bileşiğinin konformerlerinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrilerinin top-çubuk modelleri, toplam enerjileri ve dipol momentleri	60
Çizelge 5.2. 1b bileşiğinin konformerlerinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrilerinin top-çubuk modelleri, toplam enerjileri ve dipol momentleri	63
Çizelge 5.3. 2 bileşiğinin konformerlerinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrilerinin top-çubuk modelleri, toplam enerjileri ve dipol momentleri	65
Çizelge 5.4. 1a bileşiğinin deneysel ve B3LYP yöntemiyle farklı temel setlerde maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{maks}), osilatör kuvvetleri (f) ilgili geçişler ve katkı değerleri (w)	69
Çizelge 5.5. 1b bileşiğinin deneysel ve B3LYP yöntemiyle farklı temel setlerde maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{maks}), osilatör kuvvetleri (f), ilgili geçişler ve katkı değerleri (w)	70
Çizelge 5.6. 2 bileşiğinin deneysel ve B3LYP yöntemiyle farklı temel setlerde maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{maks}), osilatör kuvvetleri (f), ilgili geçişler ve katkı değerleri (w)	71
Çizelge 5.7. 1a ve 1b bileşikler ile $1a+CN^-$ ve $1b+CN^-$ komplekslerinin DMSO içerisinde B3LYP /6-31G+(d,p) absorpsiyon spektrum verileri	77
Çizelge 5.8. 1a ve 1b bileşikler ile $1a+CN^-$ ve $1b+CN^-$ komplekslerinin DMSO içerisinde B3LYP /6-31G+(d,p) seçilmiş bazı optimize geometri parametreleri	80
Çizelge 6.1. 1a, 1b ve 2 bileşiklerinin NLO bileşenleri (a.u) ile μ_t (D), α_t (esu) ve β_t (esu) değerleri	82

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Boyar madde şeması	4
Şekil 2.2. Kumarinin yapısı	5
Şekil 2.3. 1-İndanon, İndanon Türevi ve Donezepilin yapıları	6
Şekil 2.4. Florenin yapısı	6
Şekil 2.5. Optik kemosensör şeması	8
Şekil 2.6. Lazer boyası DACH'ın yapısını	10
Şekil 2.7. Prob1'in CN ⁻ anyonunu algılama mekanizması	10
Şekil 2.8. MeCN varlığında prob1 in çeşitli anyonlarla etkileşiminin absorpsiyon grafiği.....	11
Şekil 2.9. Kumarin türevi bileşiğin Cu ²⁺ ve CN ⁻ ile etkileşimi	11
Şekil 2.10. Sentezlenen kumarin türevi bileşiğin Fe ³⁺ ile tepkimesi	12
Şekil 2.11. 1 kodlu bileşiğin (5 µM) farklı katyonlarla (20 eşdeğer) etkileşiminin 389 nm'deki emisyon oranları (I ₄₆₁ /I ₅₇₃)	12
Şekil 2.12. Kumarin-hemisiyanin hibridi bileşiklerin yapıları	13
Şekil 2.13. Jih Ru Hwu ve arkadaşları tarafından hazırlanan yapı	13
Şekil 2.14. Staphylococcus Aureus ve Klebsiella Pneumoniae bakterilerine karşı etkileşen bileşikler	14
Şekil 2.15. CI-1 ve CI-2 bileşiği	14
Şekil 2.16. 1a, 1b ve 2 kodlu bileşikler	15
Şekil 2.17. MLK(1-4) kodlu bileşikler	15
Şekil 2.18. Cigán ve arkadaşları tarafından geliştirilen kemosensörün tersinir tepkime şeması	16
Şekil 2.19. CT-2 kodlu bileşik	19
Şekil 2.20. CT-2 kodlu bileşiğin 1.10 ⁻³ M çözeltisinin DMSO içerisinde UV ışığı altında anyon ilaveleri ile görünüşleri	17
Şekil 2.21. Dietilkumarin türevi bileşiğinin CH ₃ CN varlığında Cu ²⁺ ile tepkimesi	17

Şekil	Sayfa
Şekil 2.22. Dietilkumarin türevi bileşiğin katyonlarla etkileşiminin floresan değişimi	18
Şekil 2.23. 2 nolu bileşiğe CN ⁻ katılması	18
Şekil 2.24. Cys için seçici olan bileşiğe Cys katılması	19
Şekil 2.25. Cys için seçici olan probun Cys, diğer aminoasit ve katyonlarla etkileşimi	19
Şekil 2.26. CN ⁻ anyonunun nükleofilik katılması sonucu kolorimetrik ve floresan değişim gösteren bileşik	19
Şekil 2.27. 1 nolu bileşiğin sulu ortamda siyanür anyonu ile tepkimesi	20
Şekil 2.28. Siyanür anyonunun sulu ortamda bileşiğe katılmasını gösteren tepkime	20
Şekil 2.29. Siyanür anyonu katılmasıyla UV spektrumunda meydana gelen değişim ..	21
Şekil 2.30. Nitroolefin yapısı içeren kumarin bileşiğine tiyollerin katılması	21
Şekil 2.31. Kumarin temelli yeni yapının H ₂ S ile tepkimesi	22
Şekil 4.1. 7-(N,N-Dietilamino)-2H-kromen-2-on (CM-1) bileşiğinin tepkime şeması..	33
Şekil 4.2. 7-(N,N-Dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbaldehit (CM-2) bileşiğinin tepkime şeması	34
Şekil 4.3. 2-(2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril (İnd-CN) bileşiğinin tepkime şeması	35
Şekil 4.4. (Z)-7-(N,N-dietilamino)-3-((1-okso-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)metil)-2H- kromen-2-on (1a) bileşiğinin	36
Şekil 4.5. (Z)-2-(2-((7-(N,N-dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)-2,3-dihidro-1H- inden-1-iliden)malononitril (1b) bileşiğinin tepkime şeması ...	37
Şekil 4.6. 3-amino-1-(7-(N,N-dietilamino)-2-okso-2H-kromen-4-il)-9H-fluoren-2,4-dikarbonitril (2) bileşiğinin	38
Şekil 4.7. 2 kodlu bileşik için sentez yöntemlerinin toplu gösterimi	39
Şekil 4.8. 2 kodlu bileşik için sentez yöntemi 1	39
Şekil 4.9. 2 kodlu bileşik için sentez yöntemi 2	40
Şekil 4.10. 2 kodlu bileşik için sentez yöntemi 3	40
Şekil 4.11. 2 kodlu bileşik için sentez yöntemi 4	41

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. 1a bileşiğinin sırasıyla DCM, DMSO, MeOH, THF, PhMe içerisindeki fotoğrafları (gün ışığında, uzun dalga boyunda ve kısa dalga boyunda)	43
Şekil 4.13. $2 \cdot 10^{-5}$ M 1a bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiği ...	43
Şekil 4.14. $2 \cdot 10^{-5}$ M 1a bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki normalize edilmiş absorpsiyon grafiği	44
Şekil 4.15. $2 \cdot 10^{-5}$ M 1a bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki emisyon grafiği	44
Şekil 4.16. 1b bileşiğinin sırasıyla DCM, DMSO, MeOH, THF, PhMe içerisindeki fotoğrafları (gün ışığında, uzun dalga boyunda ve kısa dalga boyunda)	45
Şekil 4.17. $3 \cdot 10^{-5}$ M 1b bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiği ...	46
Şekil 4.18. $3 \cdot 10^{-5}$ M 1b bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki normalize edilmiş absorpsiyon grafiği	46
Şekil 4.19. 2 kodlu bileşiğin sırasıyla THF, DMSO, DCM, Aseton içerisindeki fotoğrafları (gün ışığında, uzun dalga boyunda ve kısa dalga boyunda)	47
Şekil 4.20. $2 \cdot 10^{-5}$ M 2 bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiği	48
Şekil 4.21. $2 \cdot 10^{-5}$ M 2 bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki normalize edilmiş absorpsiyon grafiği	48
Şekil 4.22. $2,5 \cdot 10^{-5}$ M 2 bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki emisyon grafiği	49
Şekil 4.23. 1a bileşiğinin çeşitli anyonlar ile etkileşimi	50
Şekil 4.24. 1a bileşiğinin farklı anyonlarla etkileşim UV grafiği	50
Şekil 4.25. 1a bileşiğinin farklı anyonlarla etkileşim emisyon grafiği	51
Şekil 4.26. 1b bileşiğinin farklı anyonlarla etkileşimi	51
Şekil 4.27. 1b bileşiğinin farklı anyonlarla etkileşim UV grafiği	52
Şekil 4.28. 1b bileşiğinin farklı anyonlarla etkileşiminin emisyon grafiği	52
Şekil 4.29. 1a Bileşiği için CN-anyonu etkileşim fotoğrafları	53
Şekil 4.30. 1b Bileşiği için CN-Anyonu etkileşim fotoğrafları	53
Şekil 4.31. $2 \cdot 10^{-5}$ M 1a bileşiğinin DMSO içerisinde CN ⁻ anyonu ile titrasyonunun absorpsiyon grafiği	54

Şekil	Sayfa
Şekil 4.32. $2 \cdot 10^{-5}$ M 1a bileşiğinin DMSO içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun emisyon grafiği	55
Şekil 4.33. $2 \cdot 10^{-5}$ M 1a bileşiğinin DMSO:su (9:1) içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun absorpsiyon grafiği	55
Şekil 4.34. $2 \cdot 10^{-5}$ M 1a bileşiğinin DMSO:Su (9:1) içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun emisyon grafiği	56
Şekil 4.35. $3 \cdot 10^{-5}$ M 1b bileşiğinin DMSO içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun absorpsiyon grafiği	57
Şekil 4.36. $3 \cdot 10^{-5}$ M 1b bileşiğinin DMSO içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun emisyon grafiği	57
Şekil 4.37. $3 \cdot 10^{-5}$ M 1b bileşiğinin DMSO:su (9:1) içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun absorpsiyon grafiği	58
Şekil 4.38. $3 \cdot 10^{-5}$ M 1b bileşiğinin DMSO:su (9:1) içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun emisyon grafiği	58
Şekil 5.1. 1a bileşiğinin C34-C31-C44-C43 dihedral açısı etrafında HF/6-31G yöntemi ile tarama grafiği ve elde edilen en kararlı konformerleri	60
Şekil 5.2. 1a bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin atom numaraları ile top-çubuk modeli	61
Şekil 5.3. 1b bileşiğinin C34-C31-C44-C43 dihedral açısı etrafında HF/6-31G yöntemi ile tarama grafiği ve elde edilen en kararlı konformerleri	62
Şekil 5.4. 1b bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin atom numaraları ile top-çubuk modeli	63
Şekil 5.5. 2 bileşiğinin C41-C8-C42-C46 dihedral açısı etrafında HF/6-31G yöntemi ile tarama grafiği ve elde edilen en kararlı konformerleri	65
Şekil 5.6. 2 bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin atom numaraları ile top-çubuk modeli	66
Şekil 5.7. 1a bileşiğinin MEP haritası	67
Şekil 5.8. 1b bileşiğinin MEP haritası	67
Şekil 5.9. 2 bileşiğinin MEP haritası	68
Şekil 5.10. 1a bileşiğinin HOMO ve LUMO orbitalleri	72
Şekil 5.11. 1b bileşiğinin HOMO ve LUMO orbitalleri	73

Şekil	Sayfa
Şekil 5.12. 2 bileşiğinin HOMO-1,HOMO, LUMO ve LUMO+1 orbitalleri	74
Şekil 5.13. 1a bileşiği ve 1a+CN ⁻ kompleksinin DMSO içerisinde B3LYP /6-31 G+(d,p) optimize geometrileri	75
Şekil 5.14. 1b bileşiği ve 1b+CN ⁻ kompleksinin DMSO içerisinde B3LYP /6-31 G+(d,p) optimize geometrileri	76
Şekil 5.15. 1a+CN ⁻ kompleksinin TD-DFT/6-31+G(d,p)/B3LYP ile DMSO içinde elde edilen λ_{maks} 'a karşılık gelen geçişlerin MO'ları	78
Şekil 5.16. 1b+CN ⁻ kompleksinin TD-DFT/6-31+G(d,p)/B3LYP ile DMSO içinde elde edilen λ_{maks} 'a karşılık gelen geçişlerin MO'ları	79



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

cm

Santimetre

g

Gram

Hz

Hertz

J

Jiromanyetik katsayı

mL

Mililitre

nm

Nanometre

Φ

Kuantum verimi

Kısaltmalar

Açıklamalar

A

Akseptör

b

Birli

^{13}C -NMR

Karbon Nükleer Manyetik Rezonans

ç

Çoklu

d

Dörtlü

D

Donör

DCM

Diklorometan

DMSO

Dimetilsülfoksit

DFT

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

D- π -A

Donör- π -akseptör

ϵ

Molar absorpsiyon katsayısı

FT-IR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Kısaltmalar

Açıklamalar

^1H -NMR

Proton Nükleer Manyetik Rezonans

HF

Hartree-Fock

IR

Kızılötesi

ICT	Molekül İçi Yük Transferi
i	İkili
MeCN	Asetonitril
NLO	Doğrusal Olmayan Optik
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
OLED	Organik Işık Yayan Diyot
TD-DFT	Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
THF	Tedrahidrofuran
UV	Ultraviyole
ü	Üçlü



1. GİRİŞ

Renkler bizleri eskiden olduğu gibi son yıllarda da teknoloji ve bilimin ilerlemesiyle ön plana çıkan estetiksel kaygılar sebebiyle etkilemektedir. Peki, renkler sadece görünüm amaçlı mıdır? Araştırmacılar yıllardır yaptıkları çalışmalarda maddelerin rengini değiştirmek için kullanılan boyar maddelerin aslında farklı birçok alanda kullanıldığını bulmuşlardır. Örnek vermek gerekirse boyar maddelerin günümüzde; tekstil, ilaç, gıda, inşaat, cam, porselen, makine sanayi vb. alanlarda kullanıldığı bilinmektedir.

Kumarin temelli boyar maddeler tıp, ilaç endüstrisi, lazer boyası, optik malzeme, organik güneş hücrelerinde duyarlaştırıcı, görüntüleme sistemlerinde floresan uç gibi çok sayıda alanda kullanıma sahiptirler. 7-konumunda elektron verici ve 3-konumunda elektron çekici özelliğe sahip grup veya halkaların bağlı olduğu kumarin bileşikleri genişletilmiş π konjugasyonuna ve kuvvetli molekül içi yük transferine sahip olabilmektedir. Ayrıca, görünür bölgede floresan özellik, büyük Stokes kayması, yüksek kuantum verimi ve iyi çözünürlük gibi önemli optik özellikler de gösterirler, dolayısıyla kolorimetrik ve fotometrik kemosensörler olarak kullanım alanına sahiptirler (Cheng ve ark., 2015).

Bu tez kapsamında kemosensör özelliği olan kumarin temelli boyar maddelerin tasarlanması, sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması hedeflendi. Kumarin halkasının 7 konumuna bağlanan N,N-dietilamino grubu elektron verici etkiye sahipken indanon halkaları elektron çekicidir. Bileşiklerin yapıları, donör- π -akseptör (D- π -A) yapısı gösterecek ve molekül içi elektron transferine sahip olacak şekilde tasarlandı. 1b bileşiğinin sentezi esnasında yan ürün olarak oluşan 2 bileşiği, farklı sentez yöntemleri ile yeniden sentezlendi ve yapısı aydınlatıldı.

Bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini incelemek amacıyla metanol, dimetilsülfoksit (DMSO), diklorometan, tetrahidrofuran ve toluen çözücüleri kullanıldı. Bileşiklerin bu çözücülerdeki fotofiziksel özellikleri UV-GB ve Floresans Spektroskopisi ile incelendi. Ayrıca bileşiklerin molar absorbtivite katsayıları, floresans kuantum verimleri ve stokes kaymaları hesaplandı.

1a ve 1b bileşiklerinin yapılarındaki $-C=C-$ bağına Michael katılmasıyla tiyol grubu içeren

aminoasitlerin bağlanabileceği düşünüldü, fakat yapılan UV-GB spektroskopisi ve floresans spektroskopi çalışmalarının sonuçlarında 1a ve 1b bileşiklerinin tiyol grubu içeren bileşiklere karşı tutarlı etkileşimler sergilemediği gözlemlendi. Dolayısıyla tiyol gruplarıyla yapılacak olan etkileşim çalışmalarından vazgeçildi. 1a ve 1b bileşiklerinin yapısında bulundurduğu donör- π -akseptör sistemi ve yapıda bulunan π bağı göz önünde bulundurularak yapıya tiyol grubu yerine siyanür gibi küçük molekül yapısına sahip anyonların katılabileceği düşünüldü. Bu düşüncenin desteklenmesi için 1a ve 1b bileşiklerinin DMSO çözeltilerine belirli miktarda F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , OH^- , NO_3^- , AcO^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$ anyonları eklendiğinde floresans ve renk değişimleri gözlemlendi. Bu gözlem sonucundan yola çıkılarak 1a ve 1b bileşiklerinin anyon kemosenörü olma ihtimalini detaylı biçimde incelemek amacıyla DMSO ve DMSO-su (9:1) çözücüleri içerisinde F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , OH^- , NO_3^- , AcO^- , HSO_4^- ve $H_2PO_4^-$ anyonlarına karşı gösterdiği etkileşimler UV-GB spektroskopisi ve floresans spektroskopisi yöntemleriyle incelendi.

1a, 1b ve 2 bileşiklerinin Gaussian 09 paket programı kullanılarak teorik hesaplamaları yapıldı. Çalışmalar kapsamında bileşiklerin yapıları yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) B3LYP metodu ve 6-31G+(d,p) temel seti kullanılarak optimize edildi ve farklı çözücülerdeki fotofiziksel özellikleri incelendi. Bileşiklerin HOMO ve LUMO enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları elde edildi.

UV-GB spektroskopisi yöntemiyle farklı çözücüler içinde elde edilen deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyları ile IEFPCM/B3LYP metodu ve farklı temel setler kullanılarak elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyları karşılaştırdı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boyar Maddeler

Nesnelerin daha güzel görünmesi için renklerinin değiştirilmesi ve dış etkilere kaynaklanan rengin kararması, sararması veya beyazlaması gibi sorunlardan korunması veya bu sorunların giderilmesinde kullanılan maddelere boya adı verilmektedir. Boya ve boyar madde dışardan bakıldığında çok benzer olmasına rağmen farklı şeylerdir. Boya bağlayıcı madde ile bir arada olan çözünmemiş karışımdır ve uygulandıkları yüzeyleri bir zar şeklinde kaplayarak renklenmesini sağlar. Diğer yandan boyar maddeler uygulandıkları maddenin yapısıyla etkileşime girerek maddenin renginin değişmesine neden olurlar (Başer, 1990).

Boyar madde bir nesne ile etkileşime girdiğinde spektral geçirgenliğinde veya spektral yansımada değişim meydana getiren maddelerdir. Boyar maddeler elektromanyetik dalga spektrumunda 380-740 nm aralığındaki dalga boylarında absorpsiyon yaparlar ve molar absorpsiyon katsayıları oldukça yüksek olması nedeniyle boyalara kıyasla küçük miktarları daha fazla alan renklendirmektedir. Cisim, boyar maddeyle renklendirildiğinde beyaz ışıktan absorpladığı ışığın dalga boyuna göre renk alır. Örneğin; tüm renkleri absorplarsa siyah, mavi rengi absorplarsa sarı renk alır.

Boyar maddenin UV- görünür bölgede absorpsiyon yapabilmesi için bazı elektronik geçişlere sahip elektronları bulundurması gerekir. Bu elektronlar; bağ elektronları (π ve σ bağ orbitallerindeki elektronlar) ve ortaklanmamış elektron çiftleridir (bağ yapmayan orbital elektronları). Molekül orbital teorisine göre molekülde $n-\pi^*$ ve $\pi-\pi^*$ orbitalleri arasında elektron geçişi meydana geldiğinde 200-700 nm dalga boyları arasında ışıma meydana gelir (Şekil 2.1). Bu da görünür bölgede renklere yol açar. Bu geçişlerin her ikisi de π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Boyar maddelerde ise bu elektronik geçişler daha karmaşıktır. Bunun nedeni ise boyar maddelerin molekül yapısında birbirine konjuge durumda π bağları bulunmasıdır. Molekül orbital teorisi konjuge atomlar içeren molekülde, elektronları konjugasyon sistemi boyunca uzanan bir elektron bulutu gibi görür ve bu konjuge durum π orbitalleri arasındaki enerji aralıklarının azalmasına yol açar. Bu da absorplanan ışığın dalga boyunun daha uzun

dalga boyuna kayması şeklinde gözlenir. Model olarak bakıldığında boyar maddenin yapısında elektron konjugasyonuna sahip grup köprü olarak yer almakta, bu köprüye bağlı elektron alıcı (akseptör) ve elektron verici (donör) gruplar arasındaki elektron alışverişi renklerin meydana gelmesini sağlamaktadır (Şekil 2.5). Akseptör gruplara, kromofor gruplar; donör gruplara oksokrom gruplar örnek verilebilir.

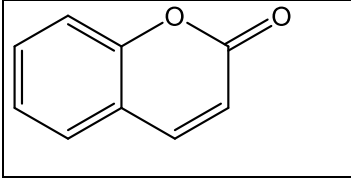


Şekil 2.1. Boyar madde şeması

Kromofor gruplar π bağı içeren farklı enerji ve titreşim seviyelerine sahip gruplardır. Molekülün görünür bölge absorpsiyon dalga boyunda absorpsiyon yapmasını sağlarlar. Molekül yapısında elektron sisteminin delokalizasyonunu arttıran oksokrom gruplar bulunabilir. Bu gruplar molekülün absorpsiyon dalga boyunun artmasına neden olur böylece renk kazandırır. Oksokrom gruplar, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, NR_2 , $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$ gibi serbest elektrona sahip gruplardır (Başer, 1990).

2.2. Kumarin

Benzen halkası ve piran halkasının bir araya gelmesi ile 2 farklı halka ortaya çıkmıştır. Bunlardan biri kumarin yaygın adıyla bilinen benzo- α -piran diğeri ise kromon yani benzo- γ -piran bileşikleridir (Şahin Gül, Ogutcu, & Hayvalı, 2020). Kumarinler; mantar, bakteri ve lavanta, meyan kökü, tarçın, çilek gibi bazı bitkilerde bulunan sinnamik asit kaynaklı fenolik bileşiklerdir. IUPAC tarafından 2H-kromen-2-on ve 1-benzopiran-2-on olarak adlandırılan bu bileşiğe 1820'de izole edildiği Tonka fasulyesi (*Dipteryx odorata willd*, *Fabaceae*) 'coumarou' dan yola çıkılarak kumarin adı verilmiştir (Cheng, Zhou, & Xiang, 2015) (Cigán ve ark., 2016).



Şekil 2.2. Kumarinin yapısı

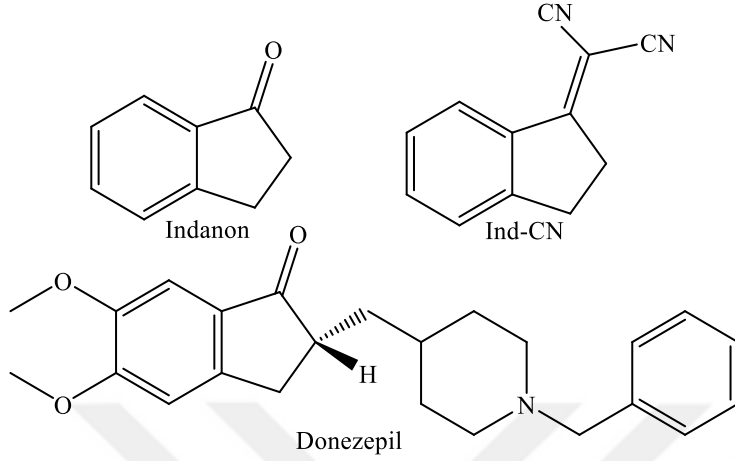
Kumarin görünür bölgede beyaz renkli (renksiz) (Rohini K, 2014) UV ışığı altında (365 nm) ise sarı renkli floresan bir maddedir (Resmi Mohan, 2019). Kumarinler ve kumarin türevleri yaygın olarak koku, ilaç ve tarım kimyasalları olarak kullanıldığı için organik ve klinik kimyacıların dikkatini çekmiştir (Padalia, 2015).

Kumarin ve türevleri klinik olarak; antienflamatuar, antioksidan, antifungal (Kasumbwe, Venugopala, Mohanlall, & Odhav, 2014) antiallerjik, hepatoprotektif, antitrombotik, antiviral ve antikanserijenik aktivitelere sahipken bir bölümü antikoagulan, estrogenik, dermal ışığa duyarlı, antimikrobiyal, vazodilatör, yumuşakça asidi, antihelmintik, sedative ve hipnotik, analjezik ve hipotermik aktiviteye sahiptir (Sukriti Nigam, 2013). Terepatik özelliğe sahip kumarin türevleride vardır. Bunlar psikolojik, antitümör ve bakteriyostatik özellikler göstermektedir (Rohini K, 2014). Zira ilaç endüstrisinde herbisit özelliği göstermesi nedeniyle tercih edilen türevleri de vardır (Chattha, Nisa, Munawer, & Kousar, 2016). Kumarin bileşikler, düşük toksiteye sahip, görünür bölgede absorpsiyon ve emisyon spektrumları veren, yüksek floresan kuantum verimleri ve stokes kaymaları olan bileşiklerdir. Bu nedenle tıp, biyoloji, kozmetik malzemeler ve lazer boya gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Gül ve ark., 2020).

2.3. İndanon

İndanon bileşiği, fotofiziksel davranış sergileyen bileşiklerden birisidir. İlaç ve doğal ürün olarak kullanılan çeşitli karbosiklik ve heterosiklik moleküllerin sentezi için kullanılan sentetik ara bileşiklerdir. İndanon, farmakolojik olarak aktif bileşikler ile ilişkilidir. İndanonlar, geniş bir biyolojik aktivite aralığı göstermişlerdir. Önemli biyolojik aktiviteleri arasında antienflamatuar, analjezik, antimikrobiyal, antikolinergik, dopaminerjik, anti-inflamatuar, antikanser ve antimalaral aktiviteler bulunur. İndanon çekirdeğinin biyolojik önemi nedeniyle, son birkaç yıldır araştırmacılar farmakolojik olarak aktif indanonlar kütüphanesi üretmişlerdir. Bunlar arasında önemli bir ilaç olan donepezil, Alzheimer

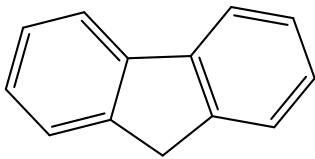
hastalığı tedavisi için kullanılan asetilkolinesteraz inhibitörü yer almaktadır (Patil, Patil, & Patil, 2017) (Kadayat ve ark., 2018).



Şekil 2.3. 1-İndanon, İndanon Türevi ve Donezepilin yapıları

2.4. Floren

Floren bileşiği, çoğunlukla karşılaştığımız oksokromik heteroatomlara sahip olmamasına rağmen π elektron delokalizasyonuna sahip düzlemsel, organik bir moleküldür. Yapısında heteroatom bulundurmaması sayesinde floresan kuantum verimleri yüksektir (Shaya ve ark., 2016).



Şekil 2.4. Florenin yapısı

Polimerlerde çekici yapı taşlarıdır ve poliflorenler elektriksel olarak iletken ve lüminesandır (Bindewald ve ark., 2015). Floren içeren bileşikler, organik ışık yayan diyotlarda (OLED), iletken polimerik malzemelerde, güneş pillerinde, lazer diyotları ve 3D veri depolama dahil olmak üzere çeşitli optoelektronik cihazlarda kullanım alanı bulmuştur. Floren türevleri, OLED'lerde mavi renk yayan malzemeler olarak kullanılmışlardır. (İrfan ve ark., 2015). Ayrıca moleküler ve iyonik sensörler, antiviral

ajanlar ve antimalaryal ilaçlar olarak da kullanılmaktadırlar. Özellikle aminofloren ve türevleri, kanser araştırmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Yalcin ve ark., 2019).

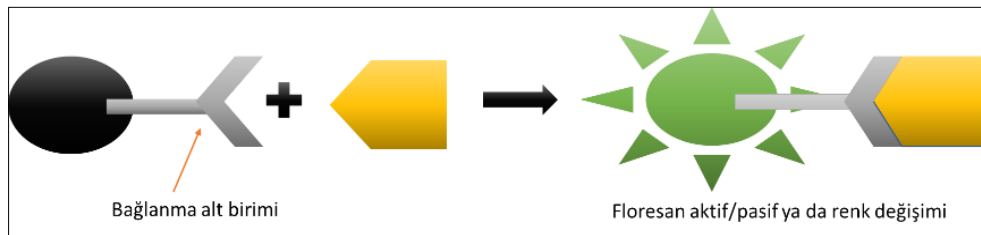
2.5. Anyonlar

Önemlerini sıklıkla görmezden geldiğimiz anyonlar insan hayatında büyük bir öneme sahiptir. Kimyasal ve biyolojik süreçlerde rol oynarlar. Klor anyonu okyanuslarda büyük miktarlarda bulunur. Sülfat ve nitrat iyonları asit yağmurlarında bulunur. Fosfat ne nitrat anyonları tarımda önemli bir yer alırken insan hayatı için de oldukça önemlidir (Ren, Wu, Zhou, Li, & Xu, 2011). Flor iyonu diş sağlığının korunmasında ve osteoporoz (kemik erimesi) hastalığının önlenmesinde önemlidir. Fakat vücuda fazla alımında gastrit, böbrek rahatsızlıkları, iskelet florosizi gibi ciddi hastalıklara yol açabilir (Sakamoto ve ark., 2013). Nitrat bitkiler için önemli bir besin maddesidir. Okyanusun derinlerindeki fitoplanktonların büyümesinde ve kontrolünün sağlanmasında rol oynar. (Alizada, Gul, Oguz, Kursunlu, & Yilmaz, 2021) Fosfat anyonu canlıların yaşamını sürdürebilmesi açısından önemlidir. Bunun nedeni biyolojik sistemlerde reseptör olarak görev alan DNA ve RNA gibi biyopolimerlerin yapısında bulunmasıdır. Fosfat anyonu ayrıca insan vücudundaki önemli tamponlardan birini oluşturur. Vücuttaki miktarının tayini D vitamini eksikliğini, yüksek tiroidi ve nadir bir böbrek hastalığı olan fankoni sendromunun belirlenmesinde önemlidir. Bunun yanı sıra bitkiler için önemli bir besin maddesidir. Diğer bir yandan ise kayaçların yapısında ve okyanuslarda bol miktarda bulunur. Bu kayaçlar suda çözündüğünde toprak kaymalarına neden olabilmektedir (Engblom, 1998). İyot anyonu beyin gelişiminde ve tiroid hastalığında büyük önem taşır. İyot eksikliği, doğum kusurları, erken doğumlar, bazı fonksiyonel ve gelişimsel anormallikler gibi önemli hastalıklara yol açar (Cho ve ark., 2018). Siyanür anyonu, maden çıkarma, metalurji, naylon, fiber ve resin sentezi gibi önemli endüstriyel süreçlerde yer almaktadır. Fakat insanlar için siyanür anyonu hipertoksittir. Deri, solunum yolu ve sindirim yolu yardımıyla kolayca vücuda alınabilir ve hızlıca emilir. Bu da beyin ölümü, kısmi felç ve ölüme neden olabilir. Nevada ve Arizona'da maden çıkarma operatörleri siyanür anyonunun güvenli derişimi olduğunu savunmaktadır. Kanada ve Amerika da içme suyundaki yasal siyanür derişimi 0,001-0,011ppm aralığındadır. Siyanür varlığının belirlenmesi ve derişiminin ölçümü önemlidir (Li, Chen, Chu, 2016).

Canlıların yaşamsal faaliyetlerini sürdürülebilmesi için anyonlar gereklidir. Fakat her şeyin olduğu gibi anyonların da fazlası zararlıdır. Bu nedenle anyon varlığının ve miktarının tayini için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri de anyon sensörüdür. Kumarin türevleri, anyon sensörü olarak kullanılabilir.

2.6. Kemosensörler

Sensör, ölçülebilir bir sinyal üretimi olan bir analit ile tersinir şekilde etkileşime giren cihaz olarak tanımlanır. Kemosensör ise canlı için önemli olabilecek ısı, ışık, asitlik, bazlık gibi çevresel faktörlere neden olan bir çeşit moleküldür. A. W. Czarnick 'Bir kemosensör, madde veya enerjinin varlığını işaret eden abiyotik kökenli moleküldür. Cihazın aktif kısmı olabilir.' ifadesini kullanmıştır. En çok kullanılan kemosensörler; redoks potansiyeli, absorbans, lüminesans, NMR durulma süreleri ve floresansdır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda molekül tanımayı oldukça hassas ve kolay tespit edilen sinyallere dönüştüren kemosensörler aktif olarak araştırılmıştır. Bir kolorimetrik ve oranmetrik floresan kemosensör, floresansın hassasiyetini, kolorimetrik bir tahlilin rahatlığını ve estetik çekiciliği bir arada bulundurmaktadır. Bağlama olayı üzerinde üretilen sinyallerin türüne bağlı olarak, sensörler iki kategoriye ayrılabilir; elektronik sensörler veya optik sensörler. Birincisi, elektrokimyasal özelliklerdeki değişiklikler şeklinde sinyaller üretirken, ikincisi optik özelliklerde değişiklikler gösterir (Yao, Dou, Qin, Liu, 2009) (Maity, Banerjee, Sunwoo, Kim, Bharadwaj, 2015).



Şekil 2.5. Optik kemosensör şeması

Kromatografi, potansiyometri, voltametri ve floresan prob yöntemi dahil olmak üzere farklı analitik yöntemler arasında, floresan prob yöntemi, tekniğin basitliği, yüksek hassasiyeti, hasar vermemesi, hızlı tepki vermesi ve biyolojik çevrede kullanılabilirliği gibi avantajları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Mevcut floresan problemlerin çoğu, kolorimetrik ya da floresan değişiklikleriyle cevap verir. Literatürde, çıplak gözle görülebilir,

kolorimetrik ve oranmetrik floresan değişiklikleri gösteren birkaç çalışma mevcuttur (Zhu ve ark., 2019).

Kromatografi, potansiyometri, voltametri ve floresan prob yöntemi dahil olmak üzere farklı analitik yöntemler arasında, floresan prob yöntemi, teknik basitlik, yüksek hassasiyet, hasar vermeyen, hızlı tepki ve biyolojik çevrede kullanılabilirliği gibi avantajları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Mevcut floresan problemlerin çoğu, kolorimetrik ya da floresan değişiklikleriyle cevap verir. Çıplak gözle kolorimetrik ve oranmetrik floresan değişikliklerinden birkaç durum gözlenebilir. Tek emisyon yoğunluğuna dayalı floresan problemleri ile karşılaştırıldığında, oranmetrik floresan problemleri daha yüksek hassasiyete ve daha düşük arka plan girişimine sahiptir (Zhu ve ark., 2019).

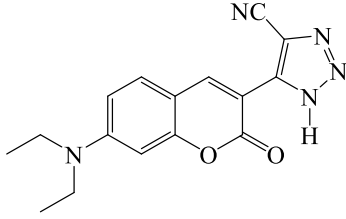
2.7. Kumarin Temelli Boyar Maddeler

Kumarin temelli azo boyar maddeler farklı fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahip floresan materyaller oldukları için oldukça kullanılırdırlar. Lazer boyları, sensörler, organik ışık emiston diotları (OLEDs) ve boya hassasiyetine sahip güneş hücreleri (DSSCs) rnek olarak verilebilir (Ayare ve ark., 2020). Son yıllarda floresan kemosensörler yüksek hassasiyet, düşük maliyet, iyi seçicilik, hızlı cevap verme ve az toksik olmaları nedeniyle tercih edilmektedir (Li ve ark., 2016).

Kumarin türevi boyar maddeler, yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları ve yüksek fotoiletkenlik özellikleri nedeniyle organik temelli elektrikli ve optik cihazlarda hassaslaştırılmış güneş pillerinin ve lazerlerin imalatında kullanılmıştır (Tombak, Ocak, Asubay, Kilicoglu, & Ozkahraman, 2014). Ayrıca, görünür bölgede floresan özellik, büyük Stokes kayması, yüksek kuantum verimi ve iyi çözünürlük gibi önemli optik özellikler de gösterirler (Mir, Shakeel u, Asokan, Khan, & Bhat, 2014). Bu sebeple kolorimetrik ve fotometrik kemosensörler olarak kullanılmaktadırlar. Son yıllarda yapılan çalışmalar kumarin temelli kemosensörlerin biyotiyol, anyon, katyon ve pH sensörü olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Cheng ve ark., 2015). Aşağıda yapılan bu çalışmalara örnekler verilmiştir.

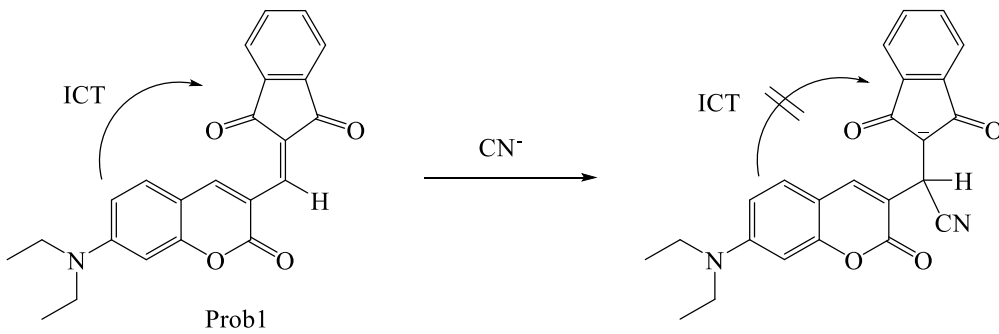
Raju ve Varadarajan, sentezledikleri kumarin temelli olan lazer boyası DACH'ın yapısını incelenmiştir. Boyar maddelerin 7- konumunda güçlü elektron verici grupların (hidroksi,

amino), 3- konumunda ise çeşitli elektron çekici grupların varlığının konjugasyonu ve floresansı arttırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca 7-dietilamino kumarinin 3-pozisyonunda delokalize edici grup bulunduğunda, bükülmüş molekül içi yük transferinin (TICT) emisyonu yol açması molekülün dönme hareketinin üstesinden gelebileceğini, floresansa ve boyanın etkisinin kalıcı olmasına neden olacağını bildirmişlerdir. (Raju & Varadarajan, 1995)

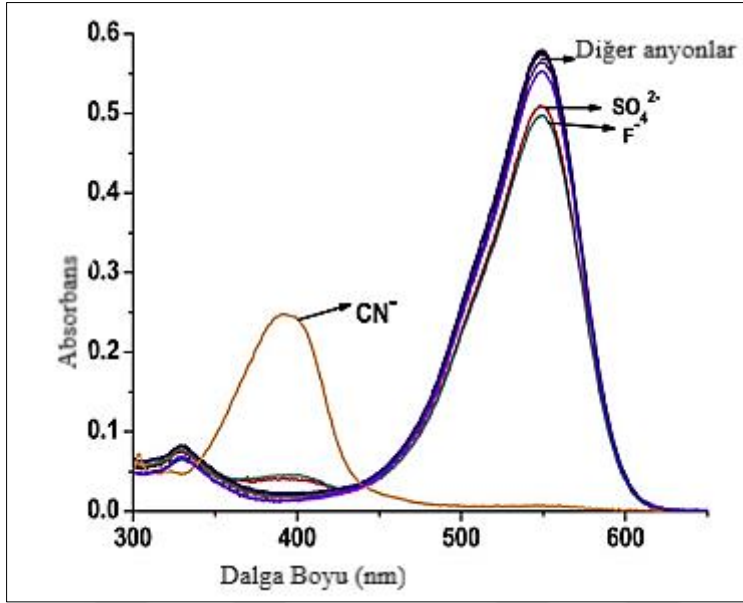


Şekil 2.6. Lazer boyası DACH'ın yapısını

Zhou ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada floresan anyon sensörü geliştirmişlerdir (Zhou, Lv, Hao, Liu, & Guo, 2012). Dietilaminokumarin floroformu ve 1,3-indandion yapısı içeren, genişletilmiş π -konjugasyonunun yanı sıra dietilaminokumarinden konjuge 1,3-indandion parçasına kadar güçlü ICT'ye sahip olan Prob1'i tasarlamış ve sentezlemişlerdir. Bu sensör CN^- anyonu için ayırt edicidir. Prob1'e siyanür anyonunun Michael katılmasıyla konjugasyonun kesilmesi nedeniyle ICT bloke olmaktadır. Prob 1, CH_3CN içerisinde 548 nm'de absorpsiyon yaparken, CN^- katılması sonrasında 390 nm'de absorpsiyon bandı görülmüş, renk mordan renksiz hale gelmiştir. Şekil 2.7' de prob 1 in CH_3CN çözücüsü içindeki çeşitli anyonlarla etkileşiminin absorpsiyon grafiği ve renk değişimi verilmiştir.

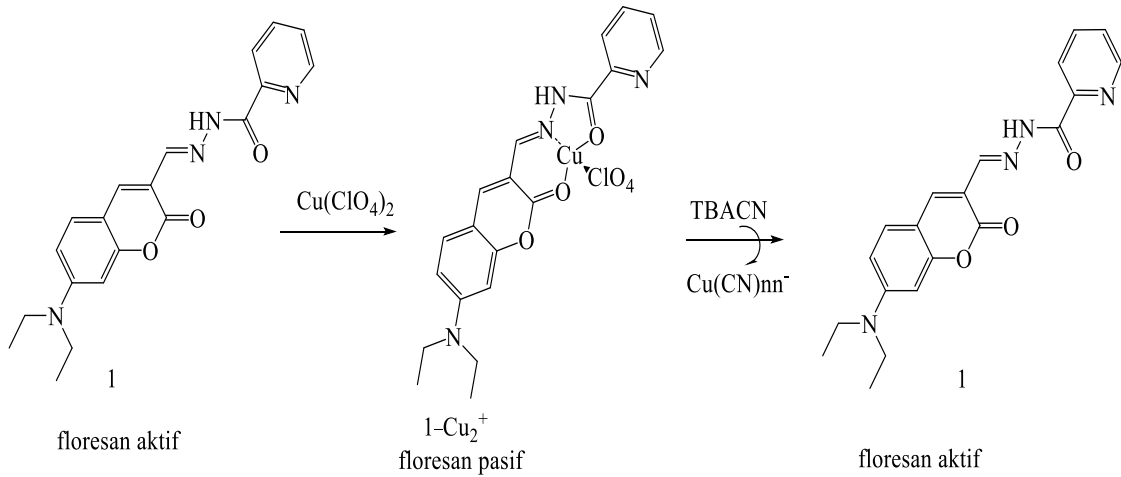


Şekil 2.7. Prob1'in CN^- anyonunu algılama mekanizması



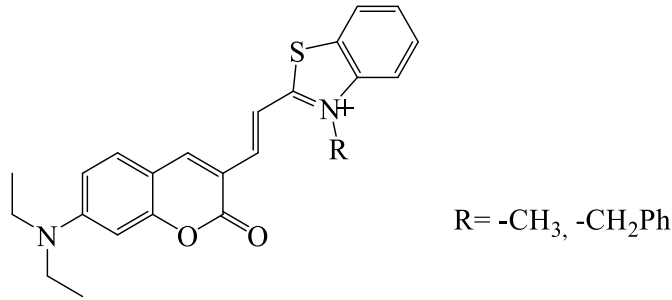
Şekil 2.8. MeCN varlığında prob1 in çeşitli anyonlarla etkileşiminin absorpsiyon grafiği

Wang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada N,N-dietilkumarinden yola çıkarak sentezledikleri floresans aktif bileşiklerin Cu^{2+} katyonu ile oluşturduğu koordinasyon bileşiğinde floresanın sönümlendiğini, sonrasında CN^- anyonu ile bu bileşik bir araya geldiğinde floresanın tekrar aktif hale geldiğini belirlemişlerdir (K. Wang ve ark., 2016).



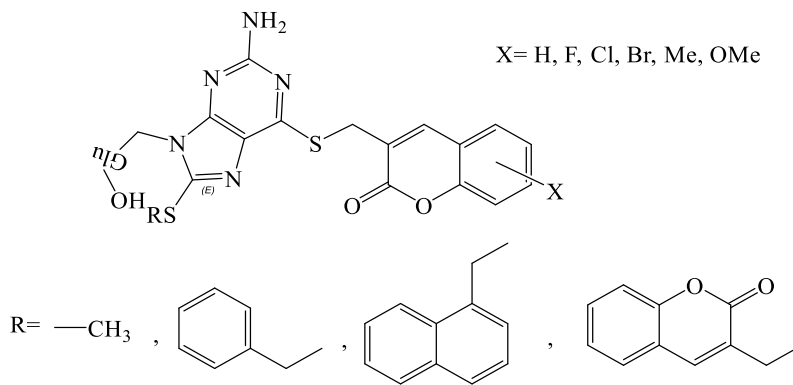
Şekil 2.9. Kumarin türevi bileşiğin Cu^{2+} ve CN^- ile etkileşimi

Lin ve arkadaşları çalışmalarında 3- konumunda elektron çekici 7- konumunda elektron verici grupların bağlı olduğu kumarin halkasını bir katyon sensörü olarak kullanmış, bileşiğin floresanından yararlanarak Fe^{3+} katyonu için iyi bir sensör elde etmişlerdir (Lin,



Şekil 2.12. Kumarin-hemisiyanin hibridi bileşiklerin yapıları

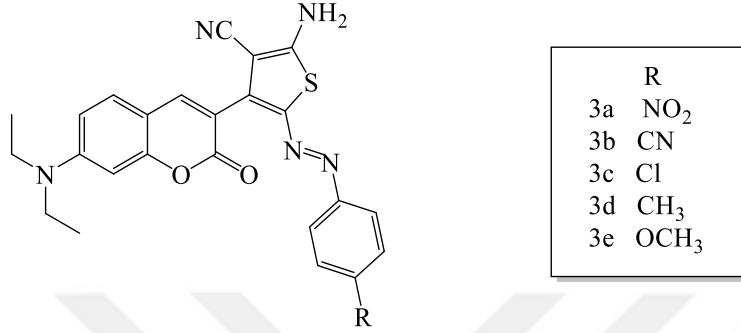
Chikungunya ateşi ilk kez 1952-1953'te Doğu Afrika'daki salgın hastalık olarak tanımlanmıştır. Afrika, Asya, Avrupa ve Amerika'da chikungunya virüsü (CHIKV) salgınları meydana gelmeye devam etmiştir. Bugüne kadar chikungunya ateşi yaklaşık 40 ülkeye yayılmıştır. Bu hastalıkla müdahale edecek etkili aşılardan ve antiviral ilaçların bulunmamasından dolayı, Jih Ru Hwu ve arkadaşları tarafından 21 yeni konjuge bileşik tasarlanmıştır. Çalışmalarında kumarintiyoguanosin konjugatları sentezlenmiş ve CHIKV'ye karşı antiviral etkinlikleri araştırılmıştır. 7f, 7g ve 14k konjugatlarının sırasıyla 9,9, 10,3 ve 13,9 mM EC₅₀ değerlerinde CHIKV replikasyonunu engellediği bulunmuştur. SI değerleri 9,37 ile 21,7 arasında değişmiştir. Böylece kumarinin bu aşının yapısı için önemli olduğu da belirlenmiştir (Hwu ve ark., 2019).



Şekil 2.13. Jih Ru Hwu ve arkadaşları tarafından hazırlanan yapı

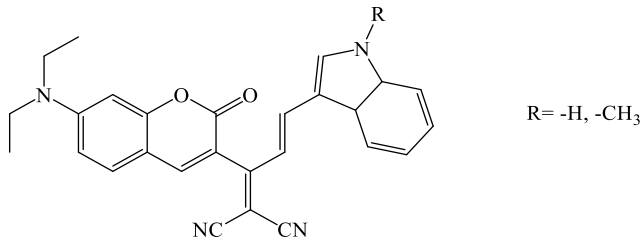
Ayare ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada Şekil 2.14 'de yapıları görülen 3(a-e) bileşikler sentezlenmiştir. Bu çalışmada kumarin halkasının 3- ve 7- konumlarının özellikleri kullanılmış ayrıca azo köprüsünden yararlanılarak elektronların delokalizasyonu sağlanmıştır. Akseptör olarak kullanılan grupların elektron çekme yetenekleri arttıkça (NO₂> CN> Cl> Me> OMe) azo boyar maddelerin renkleri koyu kahverengiyeye kaymıştır.

Yapılan bu çalışmada elde edilen kumarin temelli azo boyar maddelerin antimikrobiyal özellikleri *Staphylococcus Aureus* ve *Klebsiella Pneumoniae* bakterilerine karşı test edilmiştir. Antimikrobiyal aktiviteleri etkinliklerinin 3a, 3b, 3c, 3d, 3e sırasıyla azaldığı gözlemlenmiştir (Ayare N. N., 2019)



Şekil 2.14. *Staphylococcus Aureus* ve *Klebsiella Pneumoniae* bakterilerine karşı etkileşen bileşikler

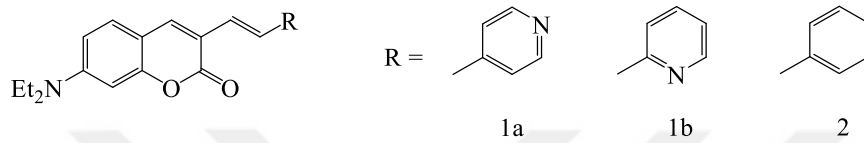
Aksungur ve arkadaşları tarafından sentezlenen CI-1 ve CI-2 boyar maddelerinin fotofiziksel özellikleri ve anyon algılama yetenekleri DFT ve TD-DFT ile değerlendirilmiştir. CI-1 ve CI-2 bileşikler DMSO'da CN⁻ anyonu ile farklı fotofiziksel özellikler göstermiştir. TGA sonucu, boyar maddelerin uygulamalar için yeterli termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Bu çalışma, CI-2'nin kullanım potansiyeli olduğunu ve test edilen mantar türlerine karşı etkili olabileceğini göstermiştir. Ayrıca CI-1 ve CI-2 bileşikler, DNA da konformasyonel değişiklikler göstermiştir. DNA'nın ilaç tasarımı için önemli farmakolojik hedef olduğu kabul edilmiştir (Aksungur ve ark., 2017).



Şekil 2.15. CI-1 ve CI-2 bileşiği

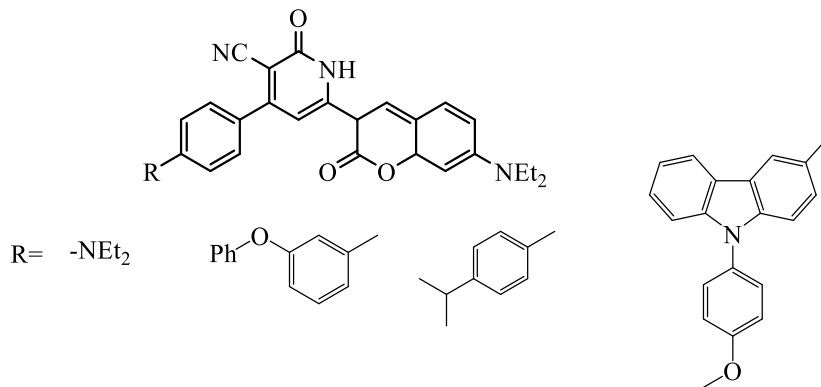
Elektron çeken grup kumarinin 3-pozisyonundan bağlandığında, 7-dietilaminokumarinin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının, molekül içi yük aktarımı (ICT) işlemine bağlı olarak kırmızıya kayma göstermesi beklenmektedir. Long ve arkadaşları, bu yeni bileşiklerin asidik pencerede pH'ya oranlı bir tepki göstereceğini öngörmüşlerdir. Burada,

asidik pH için florofor olarak kumarin ve reseptör olarak piridin ile asidik pH için yeni bir oranmetrik sensör türü 1a ve 1b geliştirilmiştir. 1a kodlu bileşiğin 0,1 M potasyum fosfat tamponunda %40 etanol içinde pH sı 7,0; 5,4; 4,2; 3,0 iken renginde sarıdan turuncuya değişim gözlenmektedir. Amino-kumarin temelli floresan oranmetrik sensörlerin, asidik pH sensörü ve canlı hücreleri görüntülemeye uygulama alanı bulmuştur. pH sensörü, yüksek hassasiyeti, basitliği ve girişimsel olmaması gibi arzu edilen özelliklerinden dolayı avantajlı olduğunu belirtmişlerdir (Long ve ark., 2013).



Şekil 2.16. 1a, 1b ve 2 kodlu bileşikler

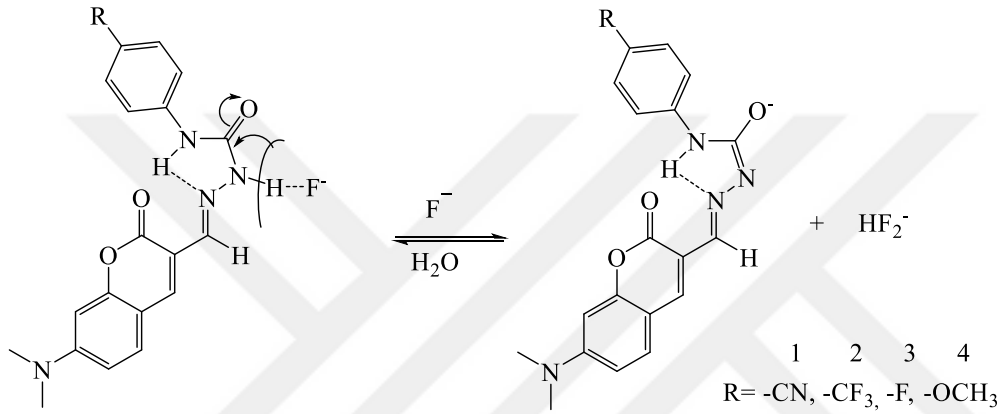
Kadam ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda D- π -A- π -D konjugasyonu gösteren yapılar üzerinde çalışılmıştır. Yapılarda, yüksek stokes kayması göstermesi ve katı halde floresan olması nedeniyle kumarin halkası temel yapı olarak tercih edilmiştir. Bileşiklerin optik özellikleri incelenmiştir. MLK(1-4) bileşiklerinin Stokes kayması ile Lippert-Mataga işlevi arasındaki doğrusal korelasyon, dielektrik sabiti ve kırılma indisi gibi çözücü parametrelerinin polar çözücülerdeki batokromik kayma gösteren emisyonlar için uygun olduğunu göstermişlerdir (Kadam, Patil, Sekar, 2019).



Şekil 2.17. MLK(1-4) kodlu bileşikler

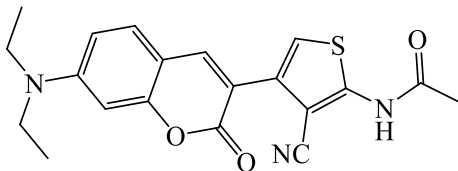
Cigán ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kumarin fenilsemikarbazon iskeleti içeren bir D- π -A sistemi oluşturulmuştur. Bu sistem anyon bulunan ortamda su sensörü geliştirmek amacıyla kullanılmıştır. Suyun eklenmesi kumarin fenilsemikarbazonenolat

formunu daha az konjuge keto formuna dönüştürmüş, turuncu-sarı renk değişimi meydana gelmiştir. Polar aprotik çözücülerde eş zamanlı floresan artışı gerçekleşmiştir. Asit-baz enolat / keto (hidrazonolat / hidrazit) dengesinde bir baz olarak suyla yarışan polar protik çözücüler ve çalışılan kemosensörlerin bu çözücülerde düşük seviyeli su miktarı tayini için bile kullanılabileceğini belirtilmişlerdir. Ayrıca sentezlenen 1 nolu bileşik MeCN varlığında floresandır. F⁻ anyonu eklendiğinde floresanın sönümlendiği, sonrasında ortama su eklendiğinde floresan özelliğini geri kazandığı gözlenmiştir (Cigán ve ark., 2016).

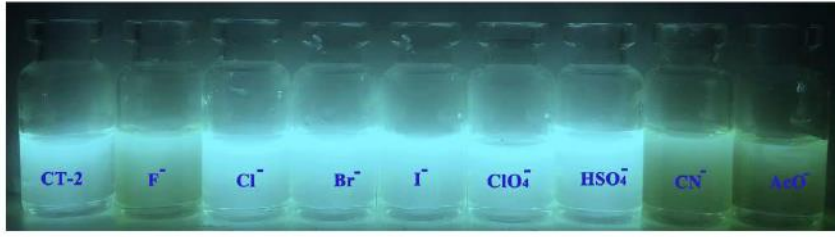


Şekil 2.18. Cigán ve arkadaşları tarafından geliştirilen kemosensörün tersinir tepkime şeması

Kumarin bileşiğinin 3- konumundan elektron çekici bir tiyofen türevi ile bir araya getirilmesiyle CT-2 kemosensörü elde edilmiştir. Bu sensör F⁻, CN⁻, AcO⁻ anyonları varlığında aktiflik gösteren floresan bir kemosensördür. CT-2 kodlu bileşiğin 1.10⁻³ M çözeltisinin DMSO içerisinde UV ışığı altında anyon ilaveleri ile görünümü Şekil 2.21’de verilmiştir. Kuantum kimyasal çalışmalar floresan sönümlenmesinin molekül içi yük transferinden kaynaklandığını ortaya koymuştur (Yanar ve ark., 2016).

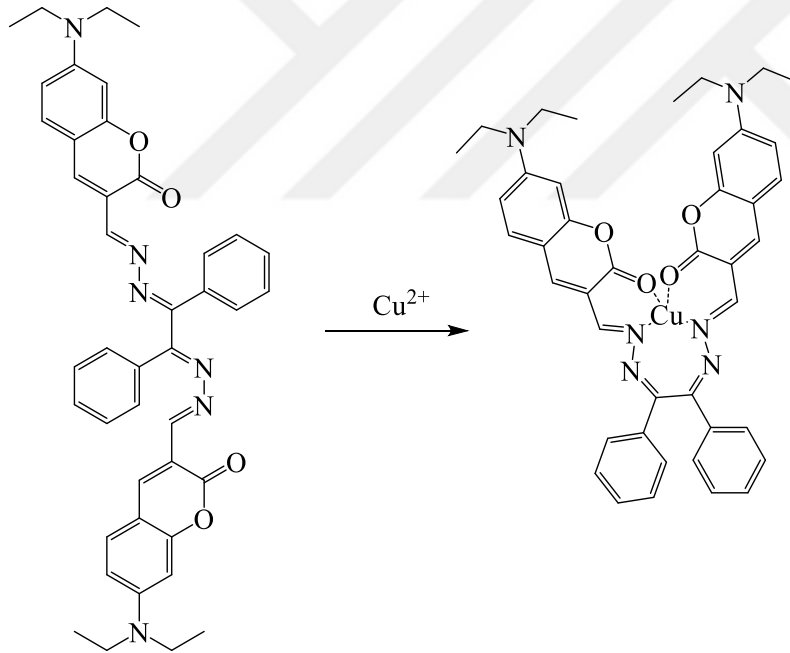


Şekil 2.19. CT-2 kodlu bileşik

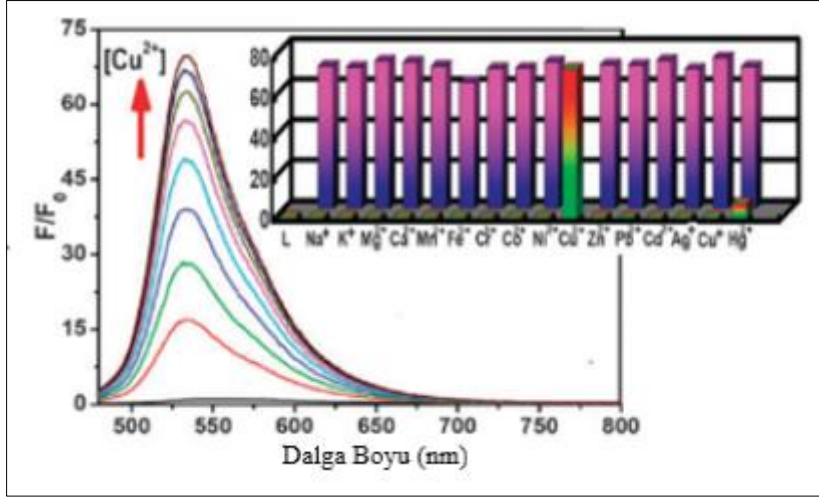


Şekil 2.20. CT-2 kodlu bileşiğin 1.10^{-3} M çözeltisinin DMSO içerisinde UV ışığı altında anyon ilaveleri ile görünüşleri

He ve arkadaşları tarafından geliştirilen dietilaminokumarin türevi bileşiğin floresan olmadığı bilinmektedir. Bu bileşiğin Cu^{2+} kationuyla oluşturduğu koordinasyon bileşiğinin floresan olduğu ve canlı hücrelerinde Cu^{2+} iyonunun belirlenmesinde etkin algılama sensörü olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Bileşiğin katyonlarla etkileşiminin floresan değişimi Şekil 2.22’te görülmektedir (He ve ark., 2010).

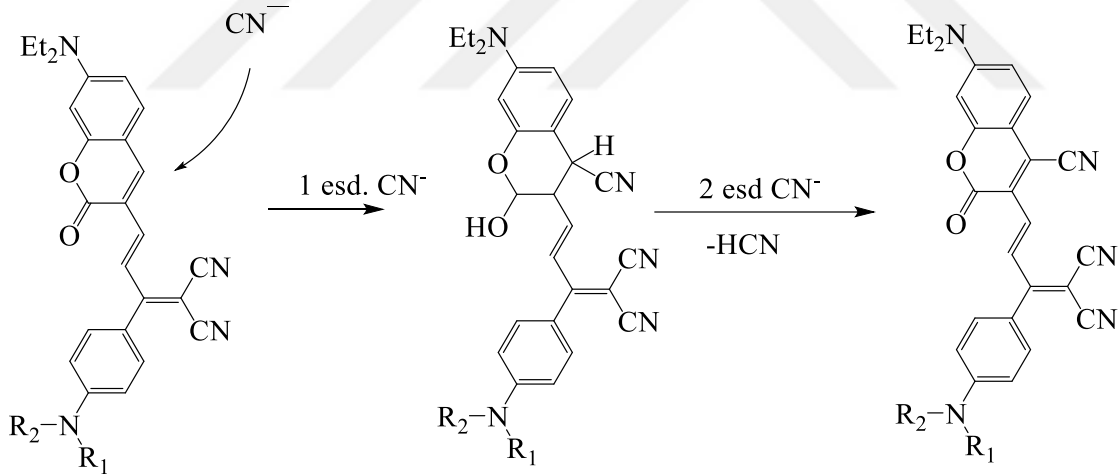


Şekil 2.21. Dietilkumarin türevi bileşiğinin CH_3CN varlığında Cu^{2+} ile tepkimesi



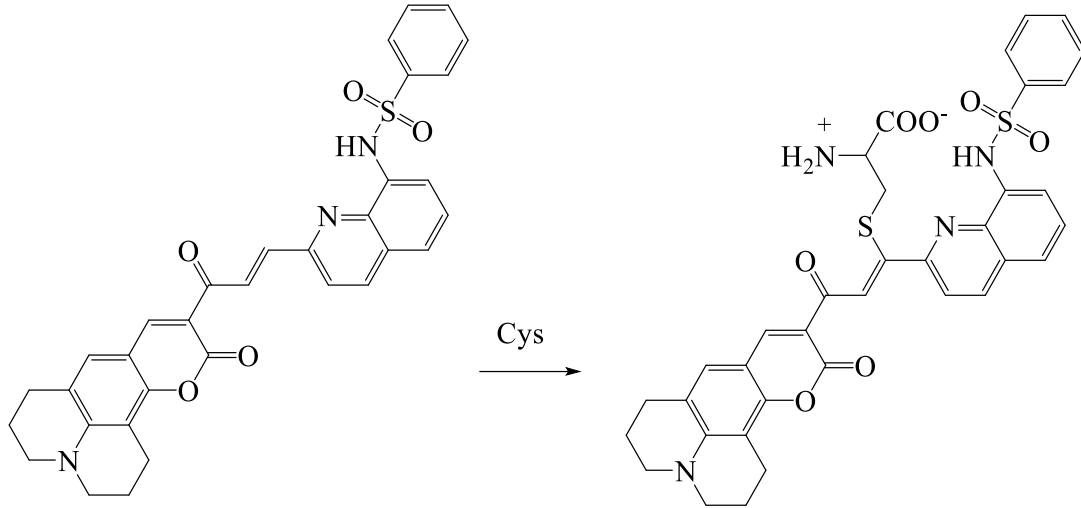
Şekil 2.22. Dietilkumarin türevi bileşiğin katyonlarla etkileşiminin floresan değişimi

Burcu Aydın'ın çalışmasında 2 nolu bileşiğe Michael katılması gerçekleşmektedir. Bu çalışmada CN^- katılmasıyla görünür bölgede ve UV ışığı altında kolorimetrik renk değişimi gözlenmiştir (Aydın, 2019).

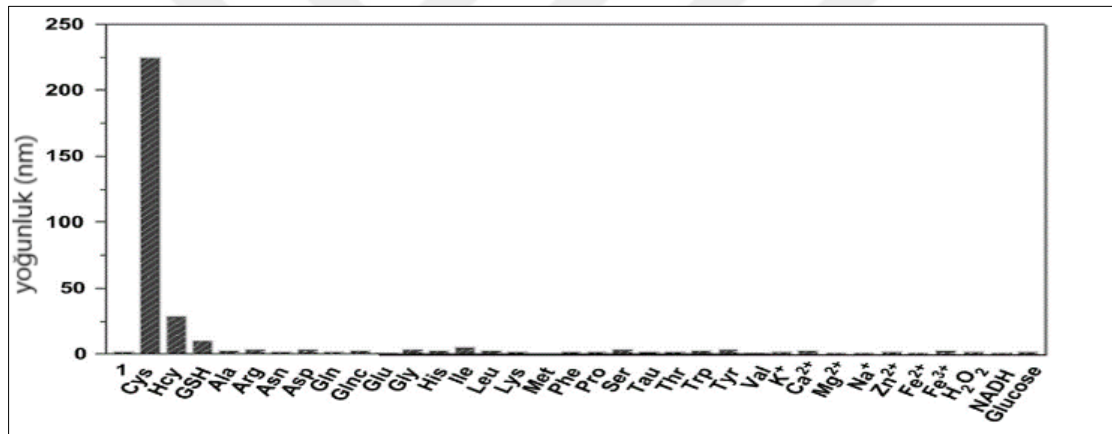


Şekil 2.23. 2 nolu bileşiğe CN^- katılması

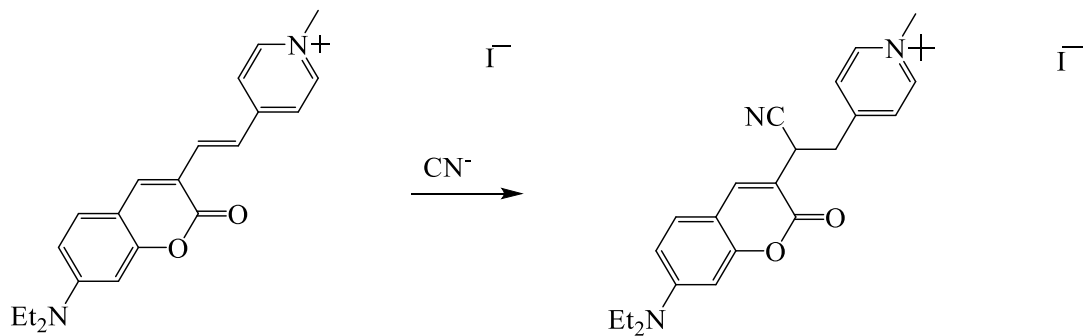
Jung ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Cys nin tayini üzerinde durulmuştur. Cys'in diğer yapısal ve işlevsel olarak benzer amino asitlerden (Hcy ve GSH) ayrılması, tanınması ve algılanması önemlidir. Bu özgül durum, floresansın devreye girmesi için Michael tipi bir reaksiyonun kullanılmasını içeren bir işlemle elde edilmiştir. Bu prob, HepG2 hücrelerinde hücre içi Cys'in floresan görüntülemesinde başarı sağlamıştır (Jung ve ark., 2012).



Şekil 2.24. Cys için seçici olan bileşiğe Cys katılması



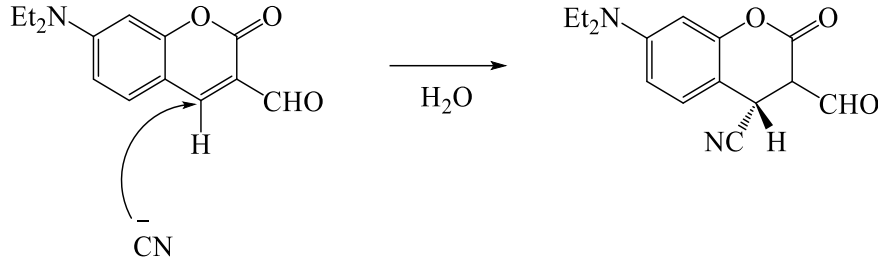
Şekil 2.25. Cys için seçici olan probun Cys, diğer aminoasit ve katyonlarla etkileşimi



Şekil 2.26. CN^- anyonunun nükleofilik katılması sonucu kolorimetrik ve floresan değişim gösteren bileşik

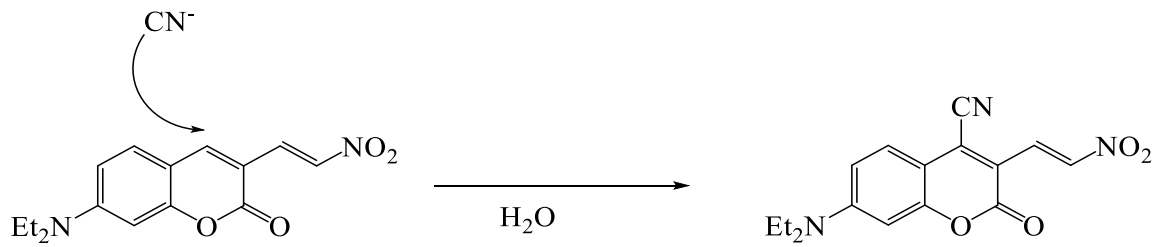
H-yapıştırma motifleri, nükleofilik ekleme, metal kompleksi yer değiştirme yaklaşımı ve buna dayanarak siyanür (CN^-) problemleri geliştirmek için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu

problar arasında, birçok prob, moleküller arası yük transferi (BİT) açıldığından ya da spektral değişimi indükleyerek bloke edildiğinden CN⁻'e tanıma gösterir. BİT tabanlı siyanür seçici problemlerin kolorimetrik ve oranmetrik floresan değişikliklerini elde etmek çok daha kolaydır (Zhu ve ark., 2019).

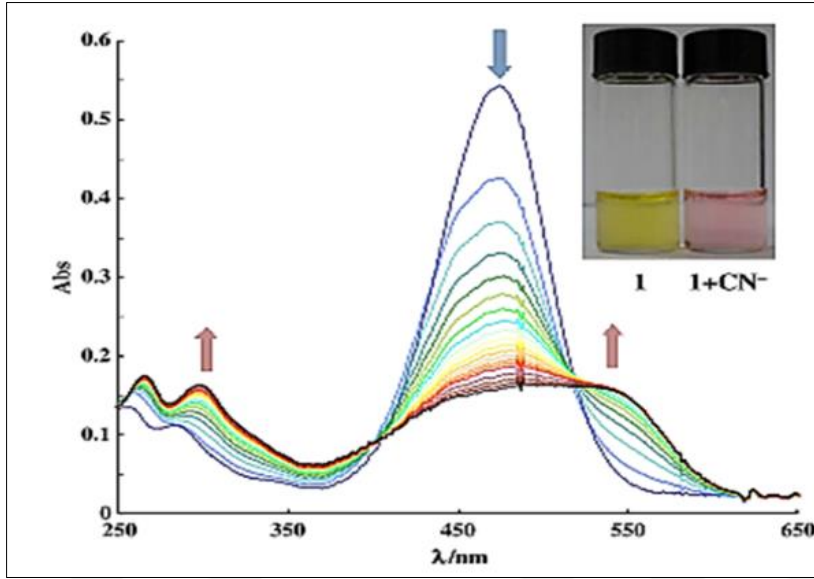


Şekil 2.27. 1 nolu bileşiğin sulu ortamda siyanür anyonu ile tepkimesi

Floresan sinyal birimi olarak kumarin, Michael akseptör grubu olarak α,β -doymamış nitro grubu içeren 1 bileşiğinin çeşitli anyonlara karşı davranışı Kim ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Bileşiğe anyonlar içerisinde yalnızca Michael katılması ile CN⁻ anyonunun katılması ile floresanda artış gözlenmiştir. Ayrıca UV-GB spektrumunda hipokromik kayma (absorpsiyon şiddeti azalması) görülmüştür (Kim, 2010).

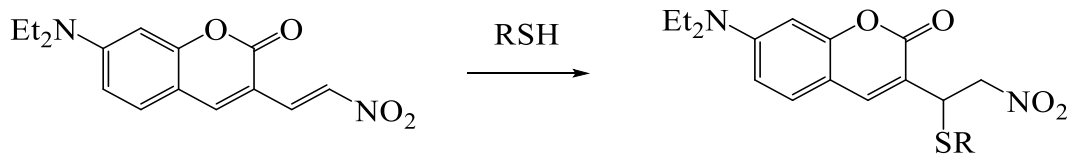


Şekil 2.28. Siyanür anyonunun sulu ortamda bileşiğe katılmasını gösteren tepkime



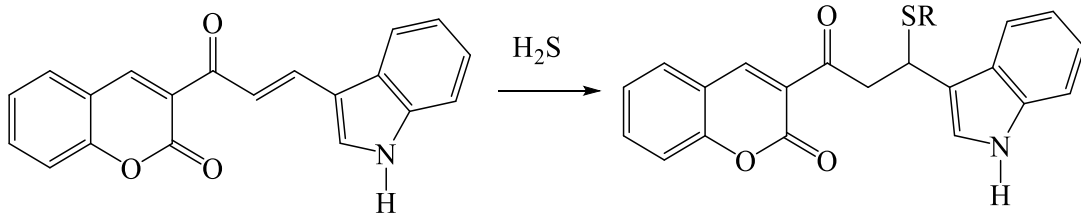
Şekil 2.29. Siyanür anyonu katılmasıyla UV spektrumunda meydana gelen değişim

Sun ve arkadaşları tasarladıkları molekülde bulunan N, N-dietilamino kısmının moleküle elektron sağladığını nitroolefin kısmının ise elektron çekici özelliği nedeniyle yapıda kullanıldığını belirtmiştir. Floresanı (PET) sönmülediği bilinen nitroolefin yapısını kullanarak molekülde floresanı zayıflatmışlardır. Yapıya Michael mekanizması ile tiyollerin katılması ile ikili bağ kırılmış ve elektron aktarımı durmuş böylece elektron çekici grubun konjugasyon dışında kalmasıyla molekül içi yük transferi (ICP) bloke edilmiştir. Bu durum absorpsiyon spektrumunda maviye kaymayı



Şekil 2.30. Nitroolefin yapısı içeren kumarin bileşiğine tiyollerin katılması

Jin ve arkadaşları, sulu ortamda hidrojen sülfür belirlemede etkin kumarin temelli bir prob sentezlemişlerdir. Floresan olmayan bileşik H_2S ile tepkimeye girdiğinde floresan olmaktadır. YFT hesaplamasında HOMO-LUMO enerjilerinin arasındaki farkın azalmasının görsel olarak UV ışığında floresan artışına neden olduğu belirtilmiştir. Ayrıca tiyol grubunun bağlanması ICP'yi durdurmuş ve floresan yoğunluğu artmıştır (Jin, Tan, Dai, Bai, Wang, 2019).



Şekil 2.31. Kumarin temelli yeni yapının H₂S ile tepkimesi

2.8. Doğrusal Olmayan Optik (NLO)

Işığın davranışını ve ışığın polarizasyonuna elektrik alanının doğrusal olmayan şekilde cevap vermesini tanımlayan optik dalıdır. Bir başka deyişle gelen ışık etkileştiği farklı ortam ile absorpsiyon, yansıma ve kırılma gibi durumlara maruz kalır ve bu gibi durumlara doğrusal olmayan optik özellik adı verilir. Farklı elektron dağılımına sahip moleküller yoğun ışığa maruz kaldığında elektron yoğunluğu polarize olur ve görsel olarak ilgi çekici özellikler meydana gelir. Bu tip asimetrik elektron yoğunluğuna sahip maddelere NLO maddeler denir.

Son yıllarda NLO malzemeler üzerinde çalışmalar artmıştır. Bu malzemeler; optik sınırlayıcılarda, optik bellek depolamada, telekomünikasyonda, biyo-görüntüleme, insan gözü ve optik sensörlerin korunmasında kullanılan fotokopik mikroskop ve lazer sistemlerinde kullanılmaktadır.

NLO maddeler, ω frekansında bir sinüzoidal dalganın, polarizasyonda simetrik olmayan bir dalgalanmaya neden olur. Bu durumda dipol moment ve polarizasyon;

$$\mu = \mu_o + a_{ij}E + \beta_{ijk}EE + \gamma_{ijkl}EEE + \dots \quad (2.1)$$

$$P = P_o + \chi_{ij}^{(1)}E + \chi_{ijk}^{(2)}EE + \chi_{ijkl}^{(3)}EEE + \dots \quad (2.2)$$

eşitlikleri ile ifade edilir.

μ_o = Ortamın dipol momenti

α_{ij} = Lineer polarizebilite,

P_o = Ortamın polarizasyonu

α = Moleküler polarizebilite

β = Birinci hiperpolarizebilite

γ = İkinci hiperpolarizebilite

$\chi(n)$ = n. derece (n=1, 2, 3,...) elektriksel duyarlılıktır.

Derece arttıkça katsayı değerleri küçülür. Doğrusal olmayan optik özellikler yüksek alanda oluşur. İkinci derece terimler, ikinci harmonik oluşum ve doğrusal elektro-optik etkilere; Üçüncü derece terimler, üçüncü harmonik oluşumu ve kuadratik elektro-optik etkilere neden olur. Bundan dolayı, bu tür malzemeler, doğrusal olmayan optik malzemeler olarak adlandırılır. Dipol moment;

$$\mu = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)} \quad (2.3)$$

Bu hesaplamalar günümüzde birçok paket programla yapılabilmektedir. Bu program çıktıları, sistem ile NLO özelliklerin arasındaki ilişkilerin açıklamasında kolaylık sağlar.

α = Polarizasyon

β = birinci dereceden hiperpolarizebilite

Uygulanan elektromanyetik alandaki sistemin yanıtını karakterize etmeye yardımcı olur. Program çıktıları α_{xx} , α_{xy} , α_{yy} , α_{xz} , α_{yz} , α_{zz} ve β_{ijk} (i, j, k = x, y ve z) kombinasyon değerlerini sağlar.(Hannachi, Haroun, Khireddine, Chermette, 2019).

α = İzotropik polarizasyon

β = Birinci derece hiperpolarizibilite

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.4)$$

$$\beta = \sqrt{(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)} \quad (2.5)$$

β_x , β_y , β_z değerleri ise aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3}\sum_{j \neq i}(\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (2.6)$$

Yukarıda belirtilen formüldeki β_x , β_y , β_z değerleri aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanır. (Marinescu, 2018).

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (2.7)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yyz} \quad (2.8)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xzz} + \beta_{yyz} \quad (2.9)$$

NLO özelliğe sahip bileşikler tasarlanırken farklı fonksiyonel gruplar ve π -konjugasyon sistemine sahip gruplar kullanılır, böylece elektronik ve optik özellikleri değiştirmek söz konusu olabilir. D- π - A sistemi içeren yapıların polarize edilebilirlikleri fazladır (J. Sun ve ark., 2019).

NLO sistemleri molekül içi yük transferine sahiptirler çünkü D- π - A sistemi içerirler. D- π - A sistemlerini oluşturmak için sıklıkla kullanılan hetereosiklik bileşiklerden bir tanesi de kumarin türevleridir (Özarslan ve ark., 2020).

2.9. Hesaplamalı Kimya

Schrödinger'in 1933 yılında Nobel ödülü almasının ardından Schrödinger denkleminin üzerinde çalışmalar artmıştır. Bu çalışmalar sırasında kimyada Hesaplamalı Kimya olarak günümüzde bilinen anabilim dalı oluşmuştur. Hesaplamalı Kimya; molekül ve atomların; yapıları, özellikleri ve reaksiyonları hakkında Schrödingerin denkleminde yola çıkılarak elde edilen algoritmalara bağlı deneysel verileri tamamlayıcı veriler üretir (Lewars, 2020;Cramer, 2004).

Hesaplamalı kimyada, bileşiğin yapısındaki bağ uzunlukları, bağlar arasındaki açılar, bağların birbirlerine göre konumları, bileşiğin enerjisi, bileşiğin izomerlerinin enerjisi, HOMO-LUMO orbitallerinin enerjileri, bileşiğin spektral özellikleri; UV-GB spektrumu, infrared spektrumu, nükleer manyetik rezonans spektrumları, molekülle etkileşecek atom ya da molekülün ne taraftan nasıl etkileşeceği gibi birçok bilgiye ulaşılabilir.

2.10. Modeller

Hesaplamalı kimyada Schrödinger'in denkleminde yola çıkarak birçok model öne sürülmüştür. Bu modeller geliştikçe atom ve moleküllerin gerçek dünyaya yansıttıkları davranışlar daha net belirlenmektedir. Dört ayrı model bulunmaktadır. Bunlar;

- Moleküler mekanik,
- Yarı denel (Semi-empirical),
- Ab initio,
- Yoğunluk fonksiyonel teorisi şeklindedir.

2.11. Moleküler Mekanik (MM) Yöntemleri

Moleküler mekanik, yayların topları tuttuğu yapıyı iskelet kabul ederken elektronların varlığını göz ardı eder. MM yardımıyla potansiyel enerjisi, (en azından) bağ, germe, açı bükme, dihedral açılar ve bağlı olmayan etkileşimleri belirlemek mümkündür. MM koordinat verileriyle atomların bulundukları yerlere bağlı olarak çeşitli parametreler oluşturur. Biyomolekülerin ve büyük moleküllerin tasarımında en çok kullanılan yöntemdir. MM genellikle moleküller üzerinde etkili kuvvetleri ve hareketlerini hesaplamada kullanılır. Kısaca moleküler mekanik hareket halindeki molekülleri inceler (Lewars, 2020).

2.12. Yarı Denel (Semi-Empirical) Yöntemler

Semi-empirical isminden anlaşıldığı gibi yarı deneysel kuantum mekaniksel hesaplamalardır. Tüm kuantum mekaniksel yaklaşımlar gibi Schrödinger denklemine dayanmaktadır. Bir Fock matrisinin tekrarlanan (basit ve genişletilmiş Hückel yöntemlerinin aksine) köşegenleştirilmesinin dalga fonksiyonunu ve moleküler enerjiyi rafine ettiği SCF yarı deneysel yöntemlerini ele almaktadır. Bu yöntem ab-initio ve DFT yöntemlerine göre daha hızlıdır. Bunun nedeni olarak da daha fazla ihmal içermesi söylenebilir. Farklı ihmallerle farklı methodlar ve bunlara bağlı setler geliştirilmiştir. Bunlar, CNDO (diferansiyel örtüşmenin tamamen ihmal edilmesi), INDO (diferansiyel örtüşmenin orta düzeyde ihmal edilmesi), NDDO (iki atomlu diferansiyel örtüşmenin ihmal edilmesi) olarak bilinir. Yaygın olarak kullanılan NDDO methodunun temel setleri; AM1, AM1'nin yan ürünü PM3 ve PM3 ün farklı varyasyonlarıdır (PM6, PM9) (Lewars, 2020) (Cramer, 2004).

2.13. Ab Initio Yöntemleri

Ab initio yönteminde moleküller dalga fonksiyonu şeklinde tanımlanırken spin orbitalleri Slater determinantına uyarlanmıştır. Bu yaklaşımla uzaysal orbitaller, temel fonksiyonların doğrusal bir kombinasyonu olarak tanımlanır. Ab initio yöntemlerinden en basiti ve en sık kullanılanı Hartree-Fock (HF) modelidir. Molekül geometrisi, molekül enerjisi, titreşim frekanslarını, molekül yapısını aydınlatmaya yarayan spektrumları, iyonizasyon potansiyelleri, elektron afiniteleri ve elektron dağılımı ile bağlantılı dipol momentleri gibi birçok özellik ab-initio yöntemi yardımıyla hesaplanabilir (Lewars, 2020; Cramer, 2004).

2.14. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin hesaplanmasında elektron yoğunluğu temel alınmaktadır. Elektron yoğunluğu YFT'de, Hartree-Fock teorisinin aksine, doğrudan diferansiyel dalga fonksiyonu ile ilgilenen temel özellik olarak kullanılır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi Hohenberg-Kohn'un 2 teoremini temel alır. Atom ve molekülün özelliklerinin temel durumunun belirlenmesinde kullanılır. Örnek bir elektron yoğunluğuna doğru enerji için eşit ya da daha büyük enerji verir. Elektron yoğunluğunun kullanılması hesaplamayı önemli ölçüde hızlandırır. Çok-gövdeli elektronik dalga fonksiyonu, $3N$ değişkenlerinin bir fonksiyonudur (sistemdeki tüm N atomlarının koordinatları), elektron yoğunluğu sadece x , y , z 'nin bir fonksiyonudur. Hohenburg-Kohn teoremi, herhangi bir sistemin yoğunluğunun, sistemin tüm temel durum özelliklerini belirlediğini iddia eder. Kohn-Sham tarafından verilen yaklaşımda bir sistemin enerjisi, etkileşmeyen elektronlarla idealleştirilmiş enerjiden türetilerek formüle edilir. Enerji denklemlerinde Kohn-Sham orbitallerine verilen enerji en aza indirilerek Kohn-Sham eşitlikleri elde edilebilir Böylece HF eşitliklerine benzer eşitlikler türetilmiş olur, hal enerjisi yoğunluğun bir işlevidir. Bu nedenle, eğer elektron yoğunluğunun işlevsel olduğunu biliyorsak, sistemimizin toplam enerjisini biliyoruzdur. Elektron yoğunluğuna odaklanarak Schrödinger denklemi elde etmek mümkündür. B3LYP en popüler YFT modelidir. Bu model bir melez olarak tanımlanır, çünkü hem gradyan hem de değiş-tokuş korelasyonları için düzeltmeler kullanır. YFT'nin HF metodundan farklılaştığı fonksiyonlar; elektrokimyasal potansiyel, elektronegatiflik, sertlik, yumuşaklık ve Fukui işlevleridir (Cramer, 2004).

Yoğunluk fonksiyonel teorisi; sadece dalga fonksiyonuna değil aynı zamanda yük yoğunluğu olarak adlandırılan ve $r(x, y, z)$ ile gösterilen elektron olasılık yoğunluk fonksiyonuna veya elektron yoğunluğu fonksiyonuna dayanır. Fonksiyon konumları üç değişken (x, y, z) ve n -elektron molekülünün dalga fonksiyonudur. Bu da her elektron için $4n$ değişken, üç uzaysal koordinat ve bir spin koordinatından oluşan fonksiyonu verir. Elektron yoğunluğu üç değişkenli bir fonksiyondur. Sonuç olarak elektron yoğunluğu işlevi, dalga işlevini üç şekilde gölgede bırakır: ölçülebilir, sezgisel olarak anlaşılabilir ve matematiksel olarak takip edilebilir.

Çekirdekler etkin nokta yükler oldukları için konumlarının, elektron yoğunluğundaki yerel maksimumlara karşılık geldiği açık olmalıdır. Bu nedenle Hamiltoniyen'i tamamen belirtmek için geriye kalan tek sorun nükleer atom sayılarının görevidir. Bir elektron yoğunluğunda maksimum r_A bulunan her bir çekirdek için A çekirdeği için bu bilginin de yoğunluktan elde edilebildiği gösterilebilir.

$$N = \int \rho(r) dr \quad (2.11)$$

Burada;

Z , A 'nın atom numarasıdır,

r_A , A 'dan radyal uzaklıktır

ρ , küresel olarak ortalama yoğunluktur.

Yukarıdaki veriler enerjiyi bulmak için herhangi bir kanıt sağlamaz. Bilinen bir yoğunluk verildiğinde, bir kişinin Hamilton operatörü oluşturulabildiğini, Schrödinger denklemini çözebileceğini, dalga fonksiyonlarını ve enerji özdeğerlerini belirleyebileceğini gösterir. Bazı basitleştirmeler önerilebilir.

$$\left. \frac{\partial \rho(r_A)}{\partial r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \rho(r_A) \quad (2.12)$$

Enerji, kinetik ve potansiyel bileşenlere ayrılabilir. Bir değişken olarak sadece elektron yoğunluğunu kullanarak moleküler enerjiyi değerlendirme kararı verildiğinde, en basit yaklaşım sistemin klasik olduğunu düşündürmektedir, bu durumda potansiyel enerji bileşenleri doğrudan belirlenir.

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_k^{\text{çekirdek}} \int \frac{Z_k}{|r - r_k|} \rho(r) dr \quad (2.13)$$

Yoğunluk ve çekirdek arasındaki çekim ve klasik bir yük dağılımının kendi kendini itmesi, r_1 ve r_2 'nin tüm uzayda çalışan kukla entegrasyon değişkenleridir.

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.14)$$

$$T_{ueg}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (2.15)$$

Sürekli bir yük dağılımının kinetik enerjisi daha karmaşıktır. Devam etmek için önce hayali "jellium" maddesini tanıtır. Jellium, eşit dağılmış pozitif yük ile karakterize edilen bir uzayda sonsuz hacimde hareket eden sonsuz sayıda elektrondan oluşan bir sistemdir. (Pozitif yük, çekirdeklerle temsil edildiğinde olduğu gibi, doğada partikül değildir). Tek tip elektron gazı olarak da adlandırılan bu elektronik dağıtım, sabit sıfır olmayan yoğunluğa sahiptir.

$$\left\langle \varphi \left| \sum_{i < j}^{\text{elektron}} \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)h(r_1:r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.16)$$

İlk terim QM interelektronik itmedir. İkinci terim ilk terimdeki (klasik ifade) hataları, ρ ile ilişkili delik fonksiyonunu kullanarak düzeltir. ($h(r_1; r_2)$ gösterimi, deliğin elektron 1'in konumunda ortalandığını vurgular ve buradan bir olarak değerlendirilir. r_2 'yi tanımlayan kalan uzamsal koordinatların fonksiyonu; o zaman, h 'nin değerinin sadece r_1 'in belirli bir değeri için r_2 'nin bir fonksiyonu olarak değiştiğine değil, aynı zamanda h 'nin kesin biçiminin de r_1 'in bir fonksiyonu olarak değişebileceğine dikkat edilmelidir. Delik işlevini daha iyi değerlendirmenin en basit yolu, tek elektronlu bir sistem durumunu düşünmektir. Açıkçası, Eşitlik (2.16) bu durumda sıfır olmalıdır. Ancak, açık bir şekilde, Eşitlik (2.16) sıfır değildir, çünkü ρ uzay boyunca sıfırdan büyük veya sıfıra eşit olmalıdır. Tek elektron durumunda, h 'nin yalnızca yoğunluğun negatifi olduğu açık olmalıdır, ancak çok elektron durumunda, delik fonksiyonunun tam formu nadiren kurulabilir. Kendi kendine etkileşim hatasının yanı sıra, çok elektronlu sistemlerdeki delik fonksiyonları değişim ve korelasyon enerjisini de hesaba katar. Yapım gereği, HF teorisi herhangi bir kendi kendine etkileşim hatasını önler ve değişim enerjisini tam olarak değerlendirir. Ancak, bu çeşitli enerjilerin hesaplandığı dört indisli integralleri değerlendirmek zaman alıcıdır. Slater (1951) HF

hesaplamalarını nasıl hızlandıracağını incelerken Pauli ilkesinin bir sonucunun Fermi değişim deliğinin korelasyon deliğinden daha büyük olması, yani klasik elektronlar arası itmeye yapılan değişim düzeltmelerinin korelasyondan önemli ölçüde daha büyük olduğunun farkındaydı. Bu nedenle Slater, ikincisini görmezden gelmeyi önerdi. Birincisi için basit bir yaklaşım benimsedi. Özellikle, herhangi bir konumdaki değişim deliğinin, o konumdaki yoğunluğun büyüklüğüne bağlı bir yarıçapa sahip sabit potansiyelli bir küre olarak tahmin edilebileceğini öne sürdü. Bu yaklaşımda, değişim enerjisi E_x , Slater'ın türevi olarak belirlenir, α sabitinin değeri 1'dir ve Denklem. (2.17) "Slater gemisi" olarak adlandırılan şeyi tanımlar. Tek tip elektron gazından başlayarak, Bloch ve Dirac birkaç yıl önce benzer bir ifade türetmişlerdir, ancak bu durumda $a = 2/3$ olur.

Bu ifadenin denklemler ile kombinasyonu (2.13) - (2.15), Thomas-Fermi-Dirac modelini tanımlamaktadır, ancak bu model de herhangi bir modern kullanımı göremeyecek kadar hatalı kalmaktadır. Eşitlikteki α 'nın farklı değerleri göz önüne alındığında. (2.17), farklı türetmelerin bir işlevi olarak, birçok erken çalışan, onu ampirik bir değer olarak ele almayı uygun görür ve Denklem (2.17).

$$E_x[\rho(r)] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (2.17)$$

Literatürde Hartree – Fock – Slater hesaplamaları olarak adlandırılır. Çeşitli farklı sistemlerdeki ampirik analiz, $\alpha = 3/4$ 'ün $\alpha = 1$ veya $\alpha = 2/3$ 'ten daha doğru sonuçlar verdiğini göstermektedir (Cramer, 2004).

YFT'de elektron yoğunluğu temel alındığı için daha iyi sonuçlar elde edilmektedir. Hartree Fock hesaplamaları ile yoğunluk fonksiyonel teorisi benzerlik göstermektedir. Ancak HF yaklaşımında hata oranı daha yüksektir. Yarı-denel metodunda ilk önce deneysel veriler elde edilmelidir. Elde edilen veriler üzerinden hesaplamalar yapılmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisinde buna ihtiyaç duyulmamaktadır. Yarı denel metodu yoğunluk fonksiyonel teorisinden çok daha külfetli bir yöntemdir. B3LYP/6-31G (d) gibi YFT yöntemleri, çoğu zaman birçok uygulama için standart bir model kimyası olarak kabul edilir. YFT'de hesaplamalar için çok çeşitli fonksiyonlar ve özellikler bulunmaktadır. En uygun metodu seçebilmek için literatür araştırması yapılmalıdır. Moleküller büyüdükçe analiz süreleri uzamaktadır. Çok fazla fonksiyona sahip olduğu için ilgilenilen sistem için

en iyi seçimin ne olduğu her zaman net değildir. YFT yöntemlerinin çoğu, hidrojen bağlı sistemler ve diğer zayıf bağlı moleküller arası kompleksler için zayıf bir performans sergiler, bu nedenle doğru YFT işlevini seçmeye özen gösterilmelidir (Cramer, 2004; Lewars, 2020).

Polarize fonksiyonlar gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekler ve orbital şekillerinde değişikliğe yol açar.

Difüz fonksiyonlar elektronegatifliği fazla olan atomların, anyonların elektron dağılımını doğru belirlemek için gereklidirler. (+) ağır, (++) hafif atomlar için eklenen difüz fonksiyonlardır. Bir temel setin dengeli olabilmesi için difüz ve polarize fonksiyonlar içermesi gerektiği kabul edilmektedir (Jensen, 2013).

2.15. Geometri Optimizasyonu

Geometri optimizasyonu molekül yapısı ve moleküler tepkimeler ile ilgili hesaplamalı çalışmalarda büyük önem taşır. Hesaplamalı çalışmalarda elektronik yapı özelliklerinin tayini molekülün yapısının büyüklüğüne ve yapısında bulunan bağlara bağlı olduğundan bu çalışmaların süresi farklı uzunluklardadır (Lewars, 2020). Geometri optimizasyonu çalışmasıyla molekülün en düşük enerjili ve en kararlı halini bulmak mümkündür. Bu çalışma atomlar üzerindeki yüklerin sıfır olduğu noktada durabilir bu en düşük enerjili hal olmak durumunda değildir bu bir eyer noktası olabilir. Çalışmanın daha düzgün ilerlemesi ve en düşük enerjili halin daha kolay bulunması için molekül simetrisini sınırlamamak ve tüm alanı taramasına izin vermek gerekir. Adım adım molekülün dönme hareketleriyle meydana gelen yeni konfigürasyonlarının enerjileri karmaşık algoritmalar kullanarak hesaplanır ve elde edilen bütün enerjiler grafik üzerinde gösterili

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Materyal Ve Araçlar

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Aldrich Chemical Company (USA) firmasından temin edilen kimyasal maddeler bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Kullanılan çözücüler spektroskopik saflıktadır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Bileşiklerin ^1H -NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (APT) (75 mHz) spektrumları DMSO- d_6 ve CDCl_3 içinde Bruker Ultrashield NMR spektrofotometresi (Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü) ve Bruker Avance DPX-400 (GÜBİTAM) ile alındı (δ , TMS). FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet iS5 ATR aksesuarlı, 4000-550 cm^{-1} tarama aralığında alındı. Bileşiklerin yüksek çözünürlüklü kütle spektrumları Waters 2695 Alliance Micromass ZQ LC/MS ve Waters LCT Premier XE (TOF MS) cihazları ile alındı. UV-GB absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1800 UV-VIS spektrofotometresi ile emisyon spektrumları ise Jasco FP-8300 ve Cary Eclipse spektrofotometresi ile alındı. Erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazı ile ölçüldü. MDI tekniği için Milestone Start mikrodalga cihazı kullanıldı.

3.1.3. Hesaplamalı yöntem

Bileşiklerin ve siyanür anyonu katılması sonrası elde edilen yapıların geometri optimizasyonları yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT), B3LYP hibrit fonksiyonu ve 6-31+G(d,p) temel seti kullanılarak yapıldı (Becke, 1993). PES hesaplamaları için Hartree-Fock (HF) yöntemi ve 631(d) temel seti kullanıldı. Bileşiklerin elektrostatik potansiyel haritaları, sınır molekül orbitalleri aynı hesaplama yöntemiyle bulundu. YFT/ B3LYP metodu ve farklı temel setlerle farklı çözücüler içerisinde maksimum absorpsiyon dalga boyları ve osilatör kuvvetleri belirlendi. Çözücü etkisi için IEFPCM yöntemi kullanıldı. Geometri optimizasyonu ile elde edilen taban durum geometrilerinin global minimum

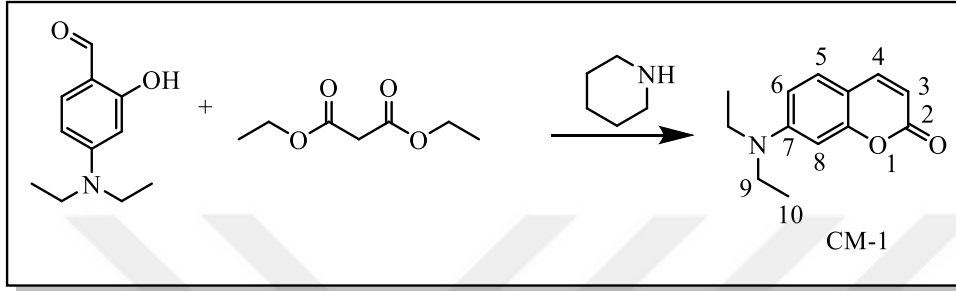
olduğunu anlamak için titreşim frekansları hesaplandı ve sanal frekanslarının sıfır olduğu belirlendi. Hesaplamalarda Gaussian 09 programı kullanıldı (Frisch ve ark., 2010).



4. DENEYSEL KISIM

4.1. Sentez

4.1.1. 7-(*N,N*-Dietilamino)-2H-kromen-2-on (CM-1) bileşiğinin sentezi ve yapısının aydınlatılması



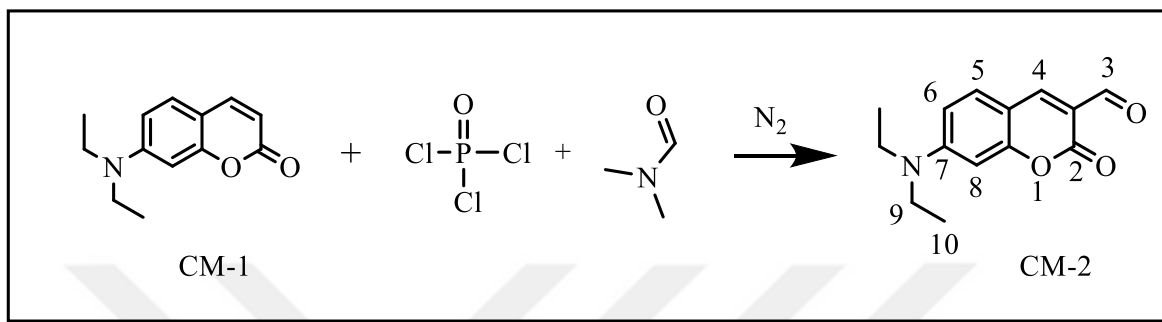
Şekil 4.1. 7-(*N,N*-Dietilamino)-2H-kromen-2-on (CM-1) bileşiğinin tepkime şeması

3,86 g (19,97 mmol) 4-N, N-dietilsalisilaldehit 250 mL’lik balona alınır. Üzerine 60 mL etanol eklenip tamamen çözünmesi sağlanır. Oluşan çözeltinin üzerine 5,87 mL (39,95 mmol) dietilmalonat ve 1 mL piperidin eklenir. 3,5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir. Reaksiyon balonundaki etanol döner buharlaştırıcı ile çekilir. Çözücünden arındırılan reaksiyon ortamına 40 mL buzlu asetik asit ve 40 mL hidroklorik asit eklenir. Reaksiyon bir gece geri soğutucu altında kaynatılır. Devamında balon oda sıcaklığına kadar soğutulur. 600 mL’lik bir beher içerisinde 200 mL buzlu su hazırlanır. Balon içerisinde bulunan sıvılar eksiksiz olarak behere ilave edilir. Yarım saat kadar beherin karışması sağlanır. Reaksiyon ortamının pH’sı %20’lik sodyum hidroksit kullanılarak 5’e getirilir. Oluşan madde çökmeye başlar. Yarım saat kadar balon içindeki karışım karıştırılır. Oluşan katılar süzülerek suyla yıkanır. Saf olarak elde edilebilmesi için ürün etanolden kristallendirilir. Oluşan madde yeşil renklidir (Ordóñez-Hernández ve ark., 2018) Verim %81 (lit.verim %: 67) E.N. 88-89°C (lit. E.N.: 87-88°C).

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7,81 (ikili, $J = 9,3$ Hz, 1H, H-4), 7,41 (ikili, $J = 8,8$ Hz, 1H, H-5), 6,67 (ikilinin ikilisi, $J = 8,8, 2,5$ Hz, 1H, H-6), 6,50 (ikili, $J = 2,5$ Hz, 1H, H-8), 5,98

(ikili, $J = 9.2$ Hz, 1H, H-3), 3,42 (üçlü, $J = 7.0$ Hz, 4H, H-9), 1.11 (üçlü, $J = 7.0$ Hz, 6H, H-10) (Ek 1.Şekil 7.1)

4.1.2. 7-(*N,N*-Dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbaldehit (CM-2) bileşiğinin sentezi ve yapısının aydınlatılması



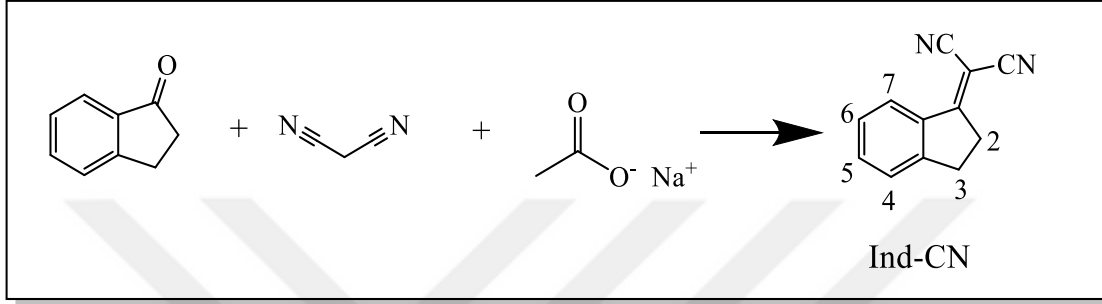
Şekil 4.2. 7-(*N,N*-Dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-karbaldehit (CM-2) bileşiğinin tepkime şeması

İki boyunlu 100 mL'lik bir balona 4,83 mL (51,63 mmol) fosforiklorür (POCl₃) konulur. Azot atmosferi altında geri soğutucuda 50°C'ye kadar ısıtılır. Yeni damıtılmış 1 mL (12,91 mmol) N, N-dimetilformamit (DMF) reaksiyon ortamına damla damla ilave edilir. Reaksiyon ortamı turuncu-kırmızı renk alır. Yarım saat geri soğutucu altında 50°C'da karıştırılır. 20 mL'lik küçük bir beherde 7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on bileşiği 7 mL DMF ile çözülür. Reaksiyon ortamına beherdeki çözelti damla damla ilave edilir. Reaksiyon bir gece boyunca azot ortamında ve geri soğutucu altında 70°C de karıştırılır. Sonrasında balon oda sıcaklığına kadar soğutulur. 400 mL'lik bir beher içerisinde 70 mL kadar buzlu su hazırlanır. Balondaki karışım eksiksiz olarak bu behere eklenir. Yarım saat kadar karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamının pH'sı %20'lik sodyum hidroksit kullanılarak 7'ye ayarlanır. Oluşan madde çökmeye başlar. Yarım saat kadar balon içindeki karışım karıştırılır. Katı süzülüp su ile yıkanır. Saf olarak elde edilebilmesi için ürün etanolden kristallendirilir. Oluşan maddenin rengi kiremit kırmızısıdır (Varadi ve ark., 2018).

Verim: %82 (lit.verim %: 59) E.N.: 164-170°C (lit. E.N.: 162-164°C).

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9,89 (birli, 1H, H-3), 8,39 (birli, 1H, H-4), 7,67 (ikili, $J = 9,0$ Hz, 1H, H-5), 6,81 (ikilinin ikilisi, $J = 9,1, 2,4$ Hz, 1H, H-6), 6,59 (ikili, $J = 2,4$ Hz, 1H, H-8), 3,51 (dörtlü, $J = 7,0$ Hz, 4H, H-9), 1,15 (üçlü, $J = 7,0$ Hz, 6H, H-10) (Ek 1.Şekil 7.2).

4.1.3. 2-(2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril (İnd-CN) bileşiğinin sentezi ve yapısının aydınlatılması

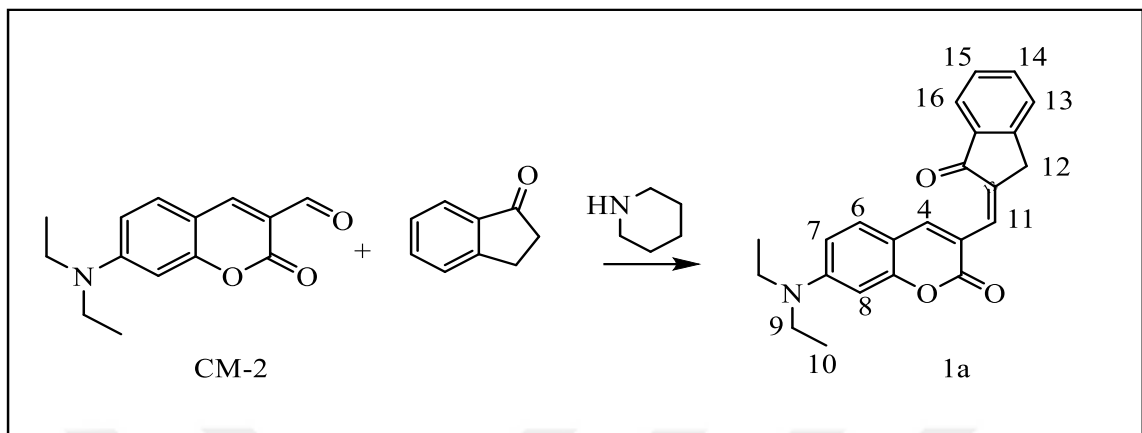


Şekil 4.3. 2-(2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril (İnd-CN) bileşiğinin tepkime şeması

Bir balona 2,00 g (15 mmol) 1-indanon, 0,99 g (15 mmol) malononitril, 1,30 g (15 mmol) susuz sodyum asetat ve 20 mL mutlak etanol konulur. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırılır. Tepkime çözeltisi suyla seyreltilir. Derişik hidroklorik asit kullanılarak pH 3-4'e ayarlanır. Elde edilen katı süzülür. Ham ürün etanolden kristallendirilir. Kirli beyaz renkte, toz halinde ürün elde edilir. (Chen XH, 2009). Verim: % 42; E.N.: 147 - 148 °C (lit: 146 - 148°C)

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm) δ 8,23 (ikili, $J = 8,0$ Hz, 1H, H-4), 7,72 (üçlü, $J = 7,5$ Hz, 1H, H-5), 7,63 (ikili, $J = 7,7$ Hz, 1H, H-7), 7,54 (üçlü, $J = 7,6$ Hz, 1H, H-6), 3,29 (ikilinin ikilisi, $J = 6,2, 4,1$ Hz, 2H, H-3-3'), 3,18 – 3,13 (çoklu, 2H, H-2-2') (Ek 1.Şekil 7.3).

4.1.4. (Z)-7-(N,N-dietilamino)-3-((1-okso-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)metil)-2H-kromen-2-on (1a) bileşiğinin sentezi ve yapısının aydınlatılması



Şekil 4.4. (Z)-7-(N,N-dietilamino)-3-((1-okso-1,3-dihidro-2H-inden-2-iliden)metil)-2H-kromen-2-on (1a) bileşiğinin

100 mL'lik bir balon içerisinde 245 mg (1,00 mmol) 7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (5-8 mL) sikloheksan ile çözülür ve üzerine (1,20 mmol) indanon eklenir. Oluşan çözeltiye 0,2 mL piperidin ilave edilir. Reaksiyon karışımı gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Çöken madde süzülür, sıcak etanolle yıkanır. Turuncu renkli ürün elde edilir. EN: 227-230° C Verim: %83.

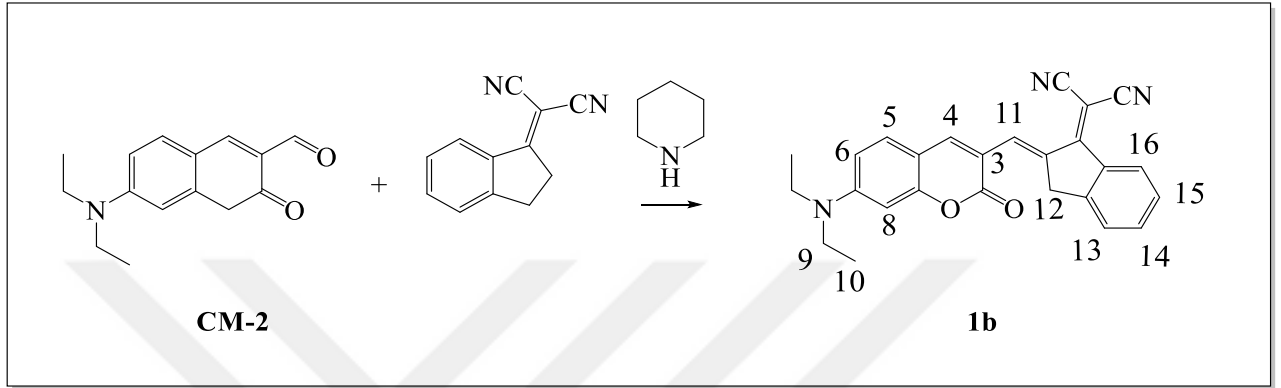
FT-IR (ATR, ν_{max}/cm^{-1}): 3196,3072 (Aromatik ve vinilik C-H) 2975, 2941, 2899, 2851 (Alifatik C-H) 1708, 1683 (C=O), 1612, 1555, 1510 (Ar (C=C)) 1264, 1150 (C-O ve C-N) (Ek 2.Şekil 7.4).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ = 8,37 (birli, 1H, H-4), 7,78 (ikili, $J=7,7$ Hz, 1H, H-5), 7,69 (çoklu, 3H, (H-13,14,16)), 7,63 (birli, 1H, H-8), 7,49 (üçlü, $J=7,1$ Hz, 1H, H-15), 6,78 (ikilinin ikilisi, $J=9,0$ Hz, 1H, H-6), 6,59 (birli, 1H, H-11), 4,14 (birli, 2H, H-12-12'), 3,49 (dörtlü, $J=7,3$ Hz, 4H, H-9), 1,16 (üçlü, $J=7,1$ Hz, 6H, H-10) (Ek 2. Şekil 7.5).

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 193,18; 161,72; 156,69; 152,14; 150,09; 143,76; 137,87; 135,26; 134,74; 131,53; 128,15; 126,97; 126,85; 124,04; 114,25; 110,28; 108,94; 96,80; 44,77; 32,39; 12,84 (Ek 2.Şekil 7.6).

HRMS (m/z): $C_{23}H_{21}NO_3$ bileşiği için temel pik $[M+H]^+$ için hesaplanan 360,1600; bulunan 360,1603 (Ek 2.Şekil 7.7).

4.1.5. (Z)-2-(2-((7-(N,N-dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)-2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril (1b) bileşiğinin sentezi ve yapısının aydınlatılması



Şekil 4.5. (Z)-2-(2-((7-(N,N-dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)metilen)-2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril (1b) bileşiğinin tepkime şeması

100 mL'lik bir balon içerisinde 245 mg (1,00 mmol) 7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (5-8 mL) sikloheksan ile çözülür ve üzerine (1,20 mmol) 2-(2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril eklenir. Oluşan çözeltiye 0,2 mL piperidin ilave edilir. Reaksiyon karışımı gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Çöken madde süzülür, sıcak etanolle yıkanır. Siyah renkli ürün elde edilir. EN: 220 ° C Verim: % 68.

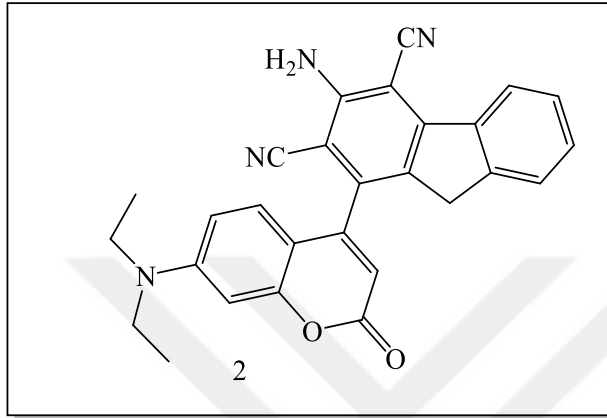
FT-IR (ATR, ν_{max}/cm^{-1}): 3202, 3074 (Aromatik ve vinilik C-H) 2972 (Alifatik C-H) 2207, 2150 ($C\equiv N$), 1708 ($C=O$), 1614; 1565, 1489 (Ar ($C=C$)), 1249, 1192, 1131 ($C-O$ ve $C-N$).

^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.52 (ikili, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-4); 8.38– 7.35 (çoklu, 6H); 6.65 (ikilinin ikilisi, $J = 8.9, 2.5$ Hz, 1H, H-6); 6.44 (ikili, $J = 2.4$ Hz, 1H, H-11); 3.95 (tekli, 2H, H-12); 3.46 (dörtlü, $J = 7.1$ Hz, 4H, H-9); 1.25 (üçlü, $J = 7.1$ Hz, 6H, H-10) (Ek 3.Şekil 7.8).

^{13}C NMR (101 MHz, $DMSO-d_6$, ppm): δ 161,33, 156,96, 148,31, 144,75, 136,40, 134,98, 132,02, 130,94, 128,50, 126,21, 125,21, 114,30, 110,62, 109,40, 96,96, 44,93, 40,68, 40,47, 40,26, 40,05, 39,84, 39,64, 39,43, 37,54, 12,91. (Ek 3.Şekil 7.9).

HR MS (m/z): $C_{26}H_{21}N_3O_2$ bileşiğinin temel piki $[M+H]^+$ için hesaplanan 408,1712; bulunan $[M+H]^+$ 408,1715 (Ek 3.Şekil 7.10).

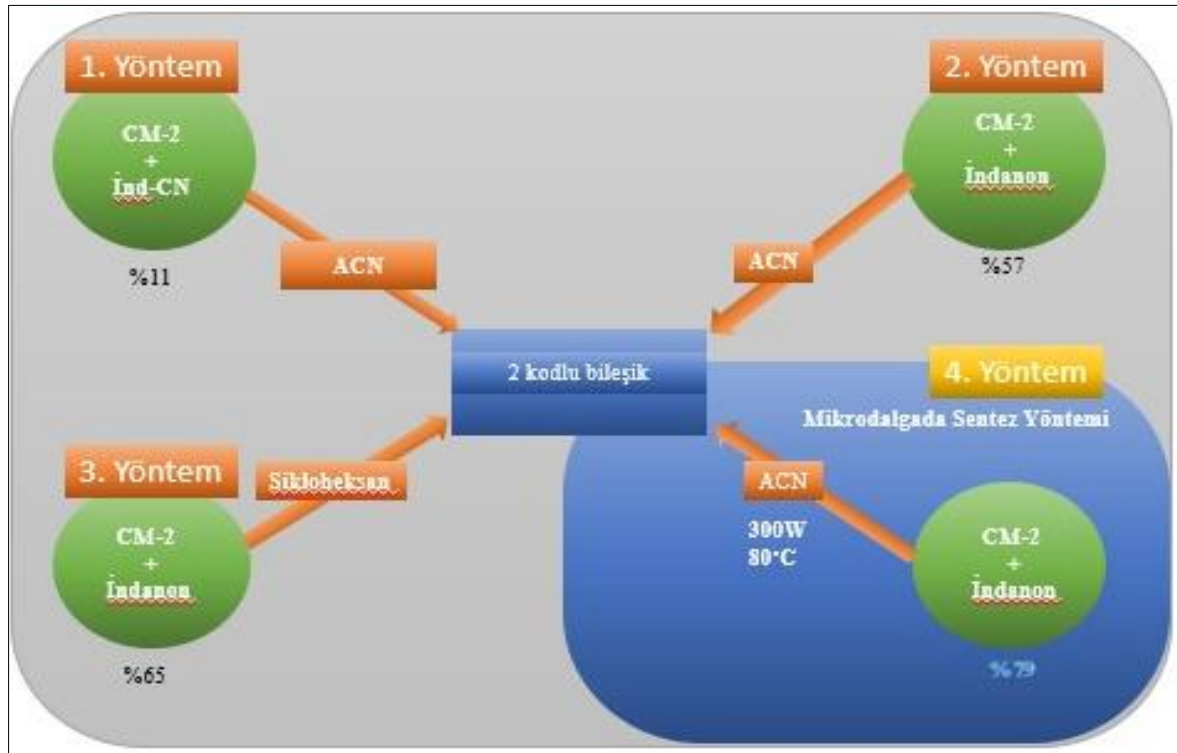
4.1.6. 3-amino-1-(7-(*N,N*-dietilamino)-2-okso-2H-kromen-4-il)-9H-fluoren-2,4-dikarbonitril (2) bileşiğinin sentezi ve yapısının aydınlatılması



Şekil 4.6. 3-amino-1-(7-(*N,N*-dietilamino)-2-okso-2H-kromen-4-il)-9H-fluoren-2,4-dikarbonitril (2) bileşiğinin

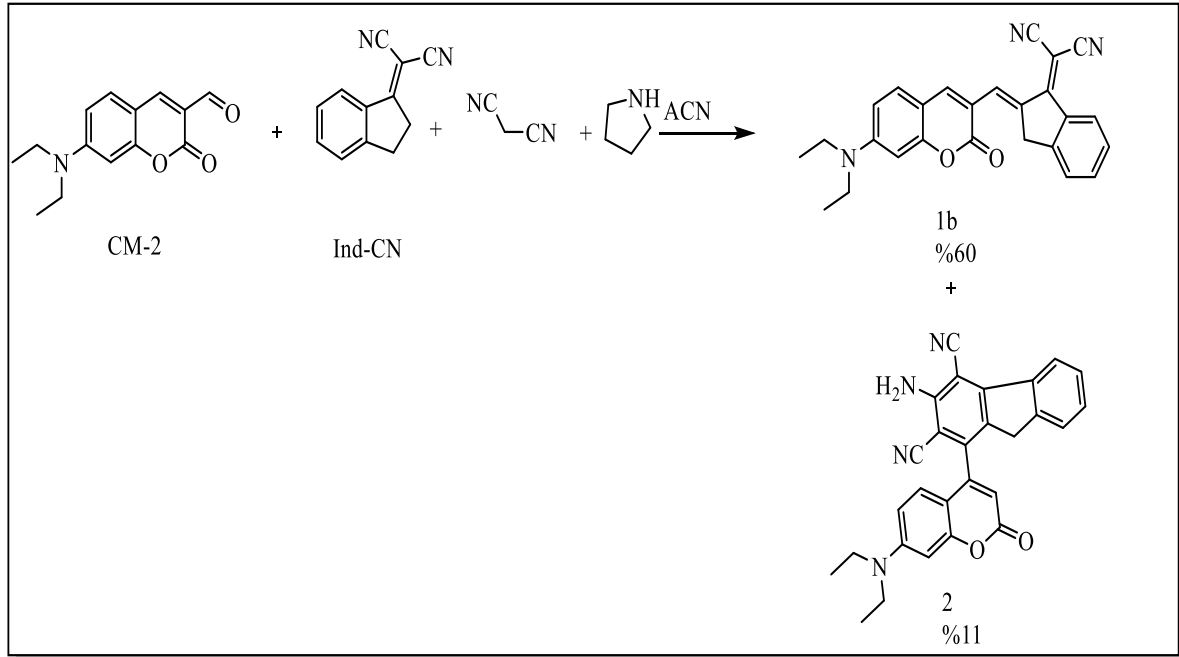
2 kodlu bileşik 1b kodlu bileşiğin sentezinde ortaya çıkan yan üründür. Elde edilen bu yan ürünün fotofiziksel özellikleri ilgi çekicidir. Bu nedenle 2 bileşiğini daha yüksek verimle elde etmek amacıyla çeşitli çözücü ve sentez yöntemleri denendi. Bu 4 farklı yöntem sentez şemasında görülmektedir. 2 bileşiği, turuncu ve yeşil katılar şeklinde elde edildi.

2 Kodlu bileşik için sentez yöntemleri



Şekil 4.7. 2 kodlu bileşik için sentez yöntemlerinin toplu gösterimi

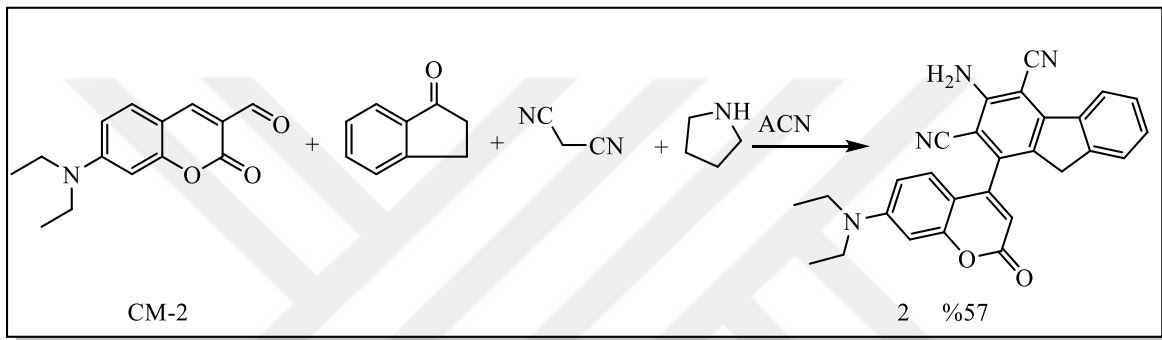
1. Yöntem



Şekil 4.8. 2 kodlu bileşik için sentez yöntemi 1

CM-2 (1mmol), indanon (1mmol) ve malononitril (1mmol) bileşikleri tartılarak 50 ml'lik balon içerisine alındı. 15 mL asetonitril içerisinde çözüldü. Üzerine pirolidin (1mmol) eklendi. 12 saat karıştırıldı. İTK ile reaksiyon takip edildi. Çökme gözlemlendi, ürün etanolle yıkandı. 1b bileşiği etanolde çözünerek süzüntüye geçti. Çözünmeden kalan kısım alındı ve saf ürün toluenden kristallendirildi, açık yeşil renkli 2 bileşiği elde edildi. Bileşik 260°C üzerinde bozundu. Verim: %11.

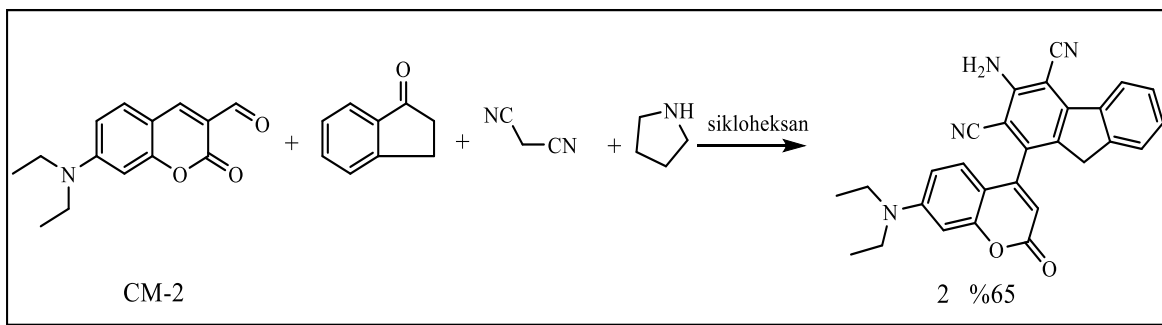
2. Yöntem



Şekil 4.9. 2 kodlu bileşik için sentez yöntemi 2

CM-2 (1 mmol), indanon (1 mmol) ve malononitril (2 mmol) bileşikleri tartılarak 50 ml'lik balon içerisine alındı. 15 mL asetonitril içerisinde çözüldü. Üzerine pirolidin (1mmol) eklendi. 6 saat karıştırıldı. İTK ile reaksiyon takip edildi. Çökme gözlemlendi, ürün süzülerek alındı. Saf ürün toluenden kristallendirildi. Açık yeşil renkli 2 bileşiği elde edildi. Bileşik 260°C üzerinde bozundu. Verim: %57

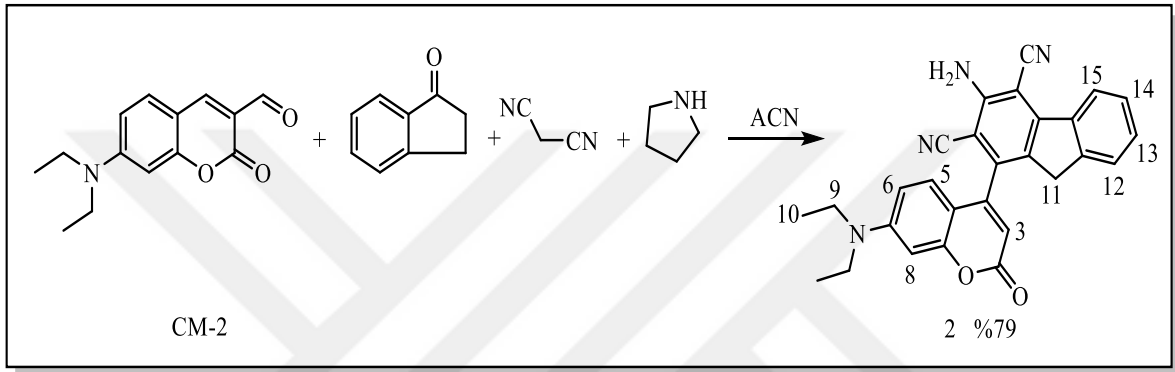
3. Yöntem



Şekil 4.10. 2 kodlu bileşik için sentez yöntemi 3

CM-2 (1mmol), indanon (1mmol) ve malononitril (2mmol) bileşikleri tartılarak 50 ml'lik balon içerisine alındı. 15 mL sikloheksan içerisinde çözüldü. Üzerine Prolidin (1mmol) eklendi. 6 saat karıştırıldı. İTK ile reaksiyon takip edildi. Çökme gözlemlendi, ürün süzülerek alındı. Saf ürün toluenden kristallendirildi. Açık yeşil renkli 2 bileşiği elde edildi. Bileşik 260°C üzerinde bozundu. Verim : %65.

4. Yöntem



Şekil 4.11. 2 kodlu bileşik için sentez yöntemi 4

CM-2 (1 mmol), indanon (1 mmol) ve malononitril (2 mmol) bileşikleri tartılarak 50 ml'lik balon içerisine alındı. 15 mL asetonitril içerisinde çözüldü. Üzerine pirolidin (1mmol) eklendi. Mikrodalga sisteminde geri soğutucu altında 300W, 80°C'de 10 dakikada sentez gerçekleşti ama ilk 3 dakikada renk değişimi gözlemlendi. İTK ile reaksiyon takip edildi. Çökme gözlemlendi, ürün süzülerek alındı. Saf ürün toluenden kristallendirildi. Açık yeşil renkli 2 bileşiği elde edildi. Bileşik 260°C üzerinde bozundu. Verim : %79.

Sentez yöntemleri içerisinde en yüksek verimle en kısa sürede ürünün oluşmasını sağlayan mikrodalga ışıması (MDI) yöntemi olan 4. yöntem en üstün sentez yöntemidir.

FT-IR (ATR, v_{max}/cm^{-1}): 3346-3330 (ikili band, NH₂) 3234, 3088 (aromatik C-H) 2969, 2930 (alifatik C-H) 2224, 2210 (C≡N) 1701 (C=O), 1596, 1581, 1567, 1518 Ar (C=C)) 1245, 1131 (C-O ve C-N) (Ek 4.Şekil 7.10).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8,46 (ikili, 1H, H-15), 7,79 (birli, 1H, H-4), 7,54- 7,48 çoklu, 5H, H-5-6-12-13-14), 6,67 (ikili, 1H, H-6), 6,59 (birli, $J_{H-8} = 2,3$ Hz, 1H), 5,26 (birli,

2H, NH₂), 3,47-4,06 (ikilinin ikilisi, 2H, H-11-11'), 3,49 (dörtlü, $J_{H-9} = 7,0$ Hz, 4H), 1,28 (üçlü, $J_{H-10} = 7,0$ Hz, 6H) (Ek 4. Şekil 7.11).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm): δ 159,65; 157,27; 152,38; 151,75; 147,67; 145,90; 144,63; 140,39; 137,96; 133,48; 130,05; 129,82; 127,47; 125,08; 123,00; 115,60; 109,46; 107,90; 97,23; 45,06; 35,68; 12,45 (Ek 4. Şekil 7.12).

HR MS (*m/z*): C₂₈H₂₂N₄O₂ bileşiğinin temel piki [M+H]⁺ için hesaplanan 447,1821; bulunan [M+H]⁺ 447,1839 (Ek 4. Şekil 7.13).

4.2. Fotokimyasal Özellikler

1a ve 1b bileşiklerinin DMSO içerisinde 10⁻³ M 'lık stok çözeltileri hazırladı. Bunun için; 1a bileşiğinden 3,59 mg alınıp DMSO ile çözelti hacmi 10 mL ye tamamlandı.

1b bileşiğinden 4,07 mg alınıp DMSO ile çözelti hacmi 10 mL ye tamamlandı.

UV spektroskopisiyle çalışırken en büyük absorbans değerinin 1'in altında ve 1'e yakın olduğu değerlerde çalışılması daha doğru sonuçlar elde etmemizi sağladığından 10⁻³ M'lık stok çözeltiler seyreltilerek en uygun molarite tercih edilir.

Çözücü polariteleri E_T (30) ölçeğine göre ve tabloda yukarıdan aşağıya doğru azalan polarite değerlerine göre sıralandı. Bu parametre genellikle Reichardt'ın piridinyum-N-fenolat betain boyasının uzun dalga boylu molekül içi yük transferi (CT) absorpsiyon bandının spektrofotometrik ölçümleriyle gerçekleştirilir (Reichard, 1994).

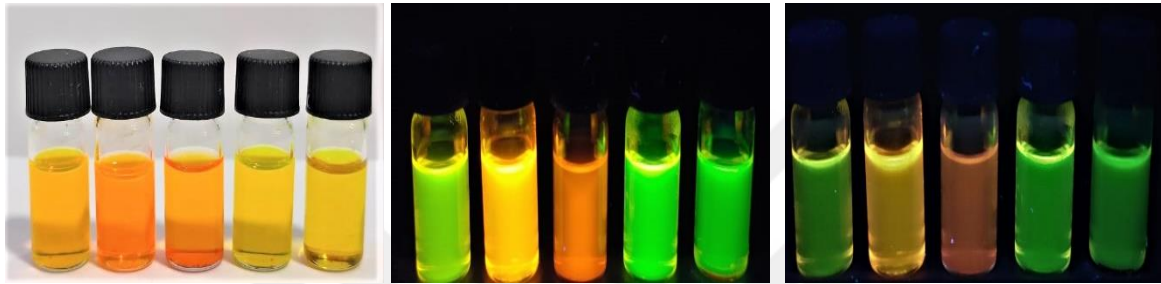
1a ve 1b bileşikleri için kullanılan çözücüler metanol, DMSO, DCM, THF ve toluen sırasında azalan polariteye sahiptirler. 2 bileşiği için kullanılan çözücülerin polaritelerindeki azalma sırası ise DMSO, aseton, DCM ve THF şeklindedir.

Molar absorpsiyon grafiklerinin çizimi için 1980 μ L çözücü üzerine 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 μ L 10⁻³ M da hazırlanan stok çözeltilerinden ilave edilerek absorbansa karşı derişim grafikleri çizildi. 1a, 1b ve 2 bileşikleri için ilgili grafikler Ek 5, Ek 6 ve Ek 7 kısmında yer almaktadır. Grafiklerin eğiminden molar absorpsiyon katsayıları hesaplandı.

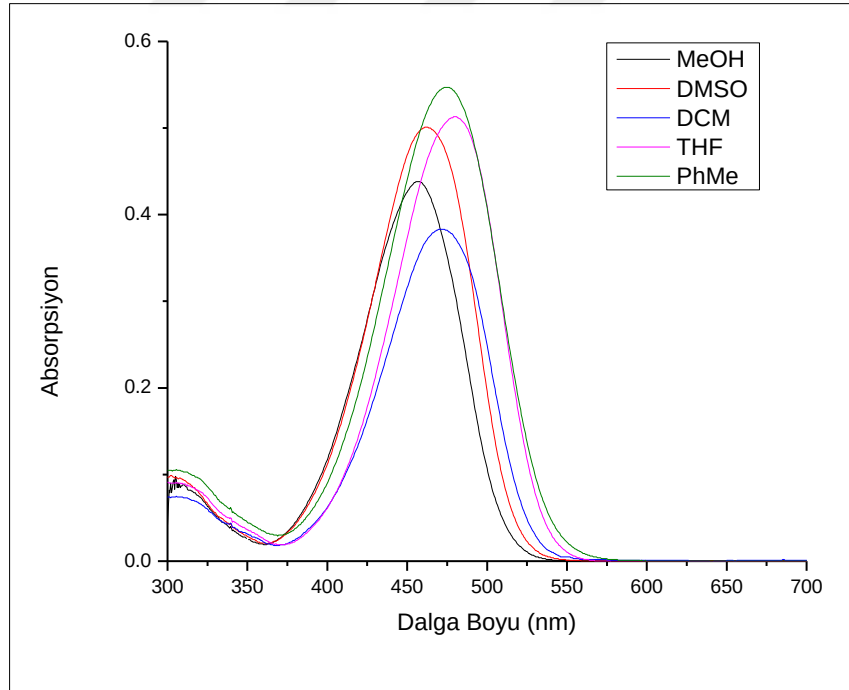
Molar absorpsiyon grafiklerinden elde edilen veriler ışında 1a bileşiğinin $2 \cdot 10^{-5}$ M ve 1b bileşiğinin $3 \cdot 10^{-5}$ M derişimleri üzerinden çalışmalar yapıldı.

4.2.1. 1a ($2 \cdot 10^{-5}$ M) bileşiğinin PhMe, THF, DCM, DMSO ve MeOH çözücülerindeki UV ve florometri çalışması

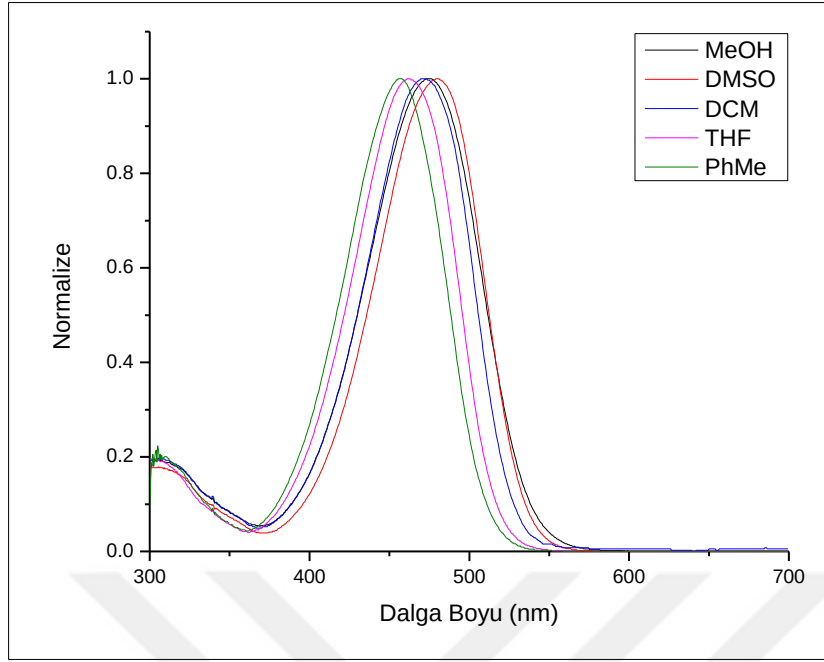
1a bileşiğinin PhMe, THF, DCM, DMSO ve MeOH çözücülerindeki (0,2 M) fotoğrafları Şekil 4.12’de verilmiştir.



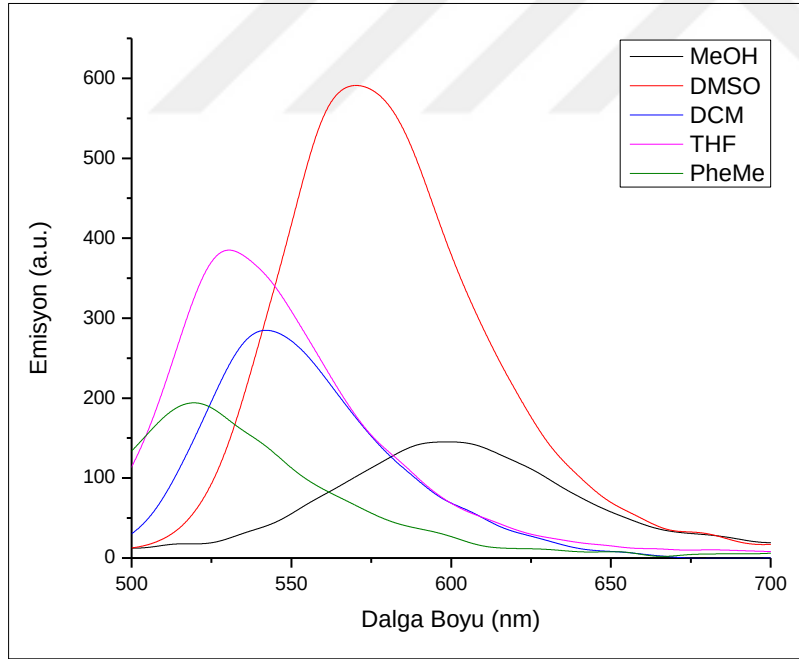
Şekil 4.12. 1a bileşiğinin sırasıyla DCM, DMSO, MeOH, THF, PhMe içerisindeki fotoğrafları (gün ışığında, uzun dalga boyunda ve kısa dalga boyunda)



Şekil 4.13. $2 \cdot 10^{-5}$ M 1a bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiği



Şekil 4.14. $2 \cdot 10^{-5}$ M 1a bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki normalize edilmiş absorpsiyon grafiği



Şekil 4.15. $2 \cdot 10^{-5}$ M 1a bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki emisyon grafiği

Çizelge 4.1. 2.10^{-5} M 1a bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon, normalize edilmiş absorpsiyon ve emisyon grafiklerinden elde edilen veriler

Çözücü	$\lambda_{\text{maks abs}}$	$\lambda_{\text{maks em}}$	Stokes Kayması (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	R ²
MeOH	475	599	123,6	11576	0,9738
DMSO	480	571	90,9	47450	0,9911
DCM	472	520	48,1	21783	0,9984
THF	462	531	69,1	39452	0,9984
TOLUEN	457	520	63,0	21783	0.9984

1a bileşiğinin, artan çözücü polaritelerine göre genel olarak maksimum absorpsiyon değerlerinde artış (pozitif solvatokromik etki) ve emisyon dalga boyu değerlerinde artış (pozitif florosolvatokromik etki) olduğu görüldü (Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15) Bileşiklerin Stokes kaymaları da azalan çözücü polaritesi ile azalmaktadır. Molar absorpsiyon katsayıları 11576 ila 39452 L.mol⁻¹.cm⁻¹ arasında değerlere sahiptir (Çizelge 4.1).

4.2.2. 1 b bileşiğinin (3.10^{-5} M) bileşiğinin PhMe, THF, DCM, DMSO ve MeOH çözücülerindeki UV ve florometri çalışması

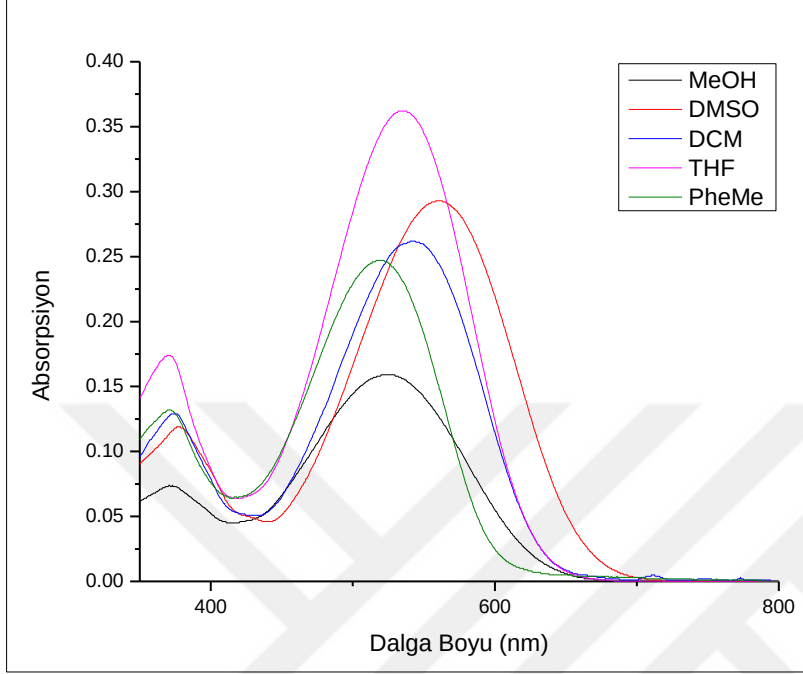
1b bileşiğinin PhMe, THF, DCM, DMSO ve MeOH çözücülerinde içersindeki (0,2 M) fotoğrafları Şekil 4.16'de verilmiştir.



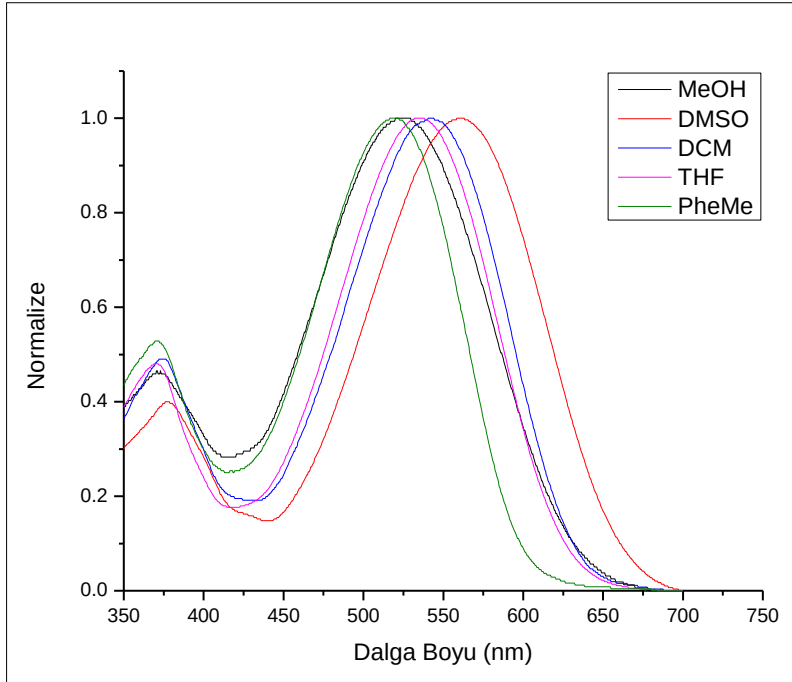
Şekil 4.16. 1b bileşiğinin sırasıyla DCM, DMSO, MeOH, THF, PhMe içerisindeki fotoğrafları (gün ışığında, uzun dalga boyunda ve kısa dalga boyunda)

1b bileşiğinin artan çözücü polaritelerine göre metanol dışında maksimum absorpsiyon dalga boyu değerlerinde artış (pozitif solvatokromik etki) olduğu görüldü (Şekil 4.17, Şekil

4.8). Molar absorpsiyon katsayıları 11993 ila 24823 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ arasında değerlere sahiptir (Çizelge 4.2). Bileşik çözücüler içerisinde emisyon göstermemiştir.



Şekil 4.17. 3.10^{-5} M 1b bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiği



Şekil 4.18. 3.10^{-5} M 1b bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki normalize edilmiş absorpsiyon grafiği

Çizelge 4.2. 3.10^{-5} M 1b bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiğinden elde edilen veriler

Çözücüler	$\lambda_{\text{maks abs}}$	$\lambda_{\text{maks em}}$	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	R ²
MeOH	526	-	11993	0,9996
DMSO	560	-	21783	0,9984
DCM	542	-	18832	0,9991
THF	536	-	20894	0,9994
TOLUEN	518	-	24823	0,9988

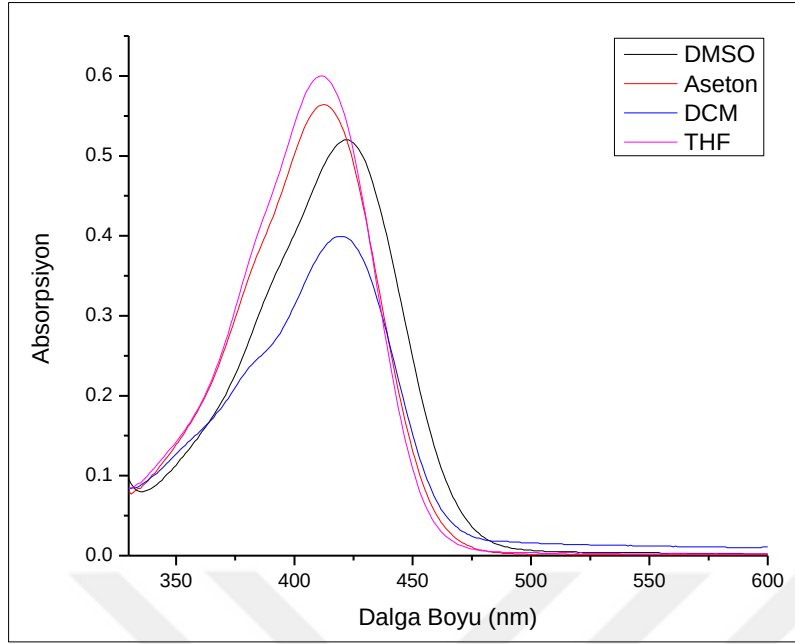
4.2.3. 2 bileşiğinin ($2,5.10^{-5}$ M) Aseton, THF, DCM ve DMSO çözücülerindeki UV ve florometri çalışması

2 bileşiğinin ($2,5.10^{-5}$ M) aseton, DCM, DMSO ve THF içerisindeki fotoğrafları Şekil 4.19’de verilmiştir.

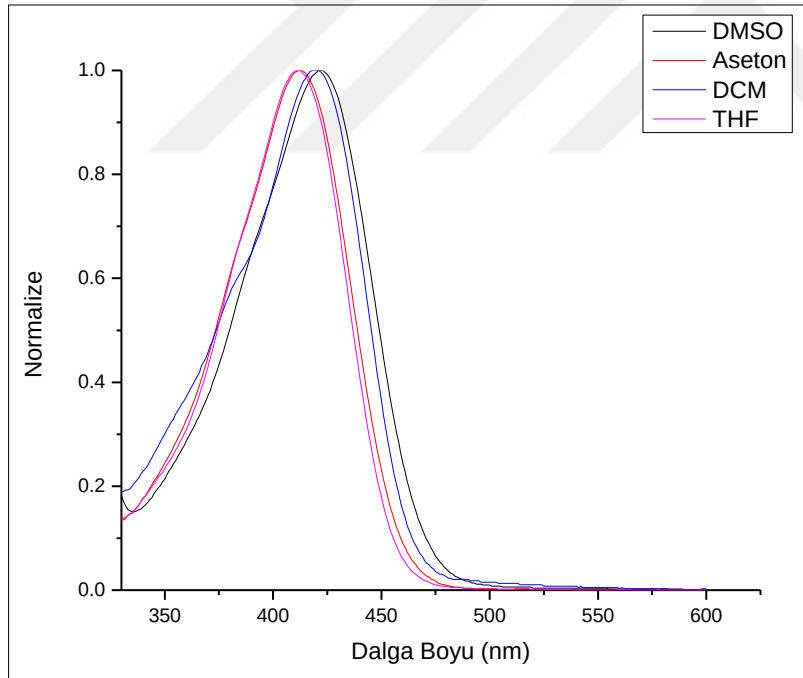


Şekil 4.19. 2 kodlu bileşiğin sırasıyla THF, DMSO, DCM, Aseton içerisindeki fotoğrafları (gün ışığında, uzun dalga boyunda ve kısa dalga boyunda)

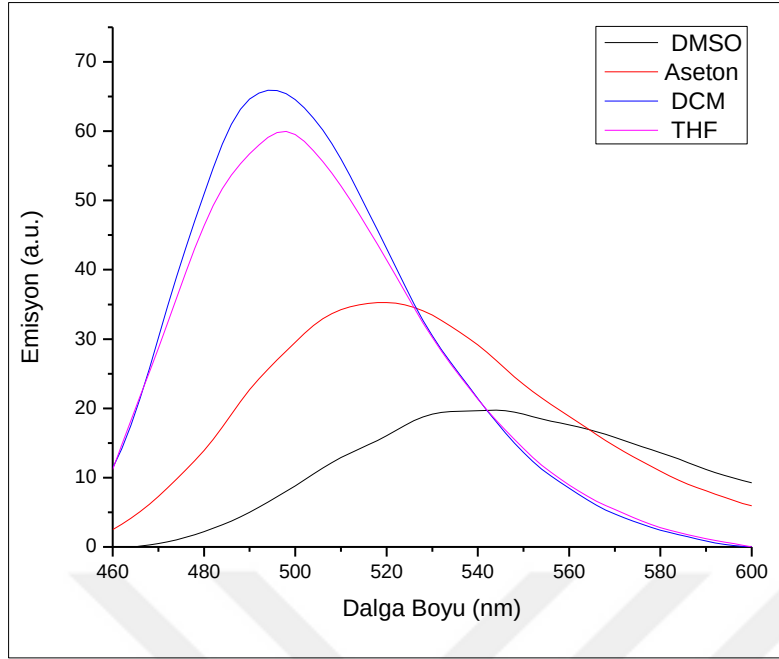
2 bileşiğinin, artan çözücü polaritelerine göre genel olarak maksimum absorpsiyon dalga boyu değerlerinde artış (pozitif solvatokromik etki) ve emisyon dalga boyu değerlerinde artış (pozitif florosolvatokromik etki) olduğu görüldü (Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22) Bileşiklerin Stokes kaymaları da artan çözücü polaritesi ile artmaktadır. Molar absorpsiyon katsayıları 22281 ila 30920 L.mol⁻¹.cm⁻¹ arasında değerlere sahiptir (Çizelge 4.3).



Şekil 4.20. $2 \cdot 10^{-5}$ M 2 bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiği



Şekil 4.21. $2 \cdot 10^{-5}$ M 2 bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki normalize edilmiş absorpsiyon grafiği



Şekil 4.22. $2,5 \cdot 10^{-5}$ M 2 bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki emisyon grafiği

Çizelge 4.3. $2,5 \cdot 10^{-5}$ M 2 bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon grafiğinden elde edilen veriler

Çözücüler	$\lambda_{\text{maks abs}}$	$\lambda_{\text{maks em}}$	Stokes Kayması (nm)	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	R^2
DMSO	422	546	123,2	23117	0,9989
Aseton	412	519	106,8	30462	0,9998
DCM	419	495	75,9	22281	1,0000
THF	412	498	85,6	30920	0,9995

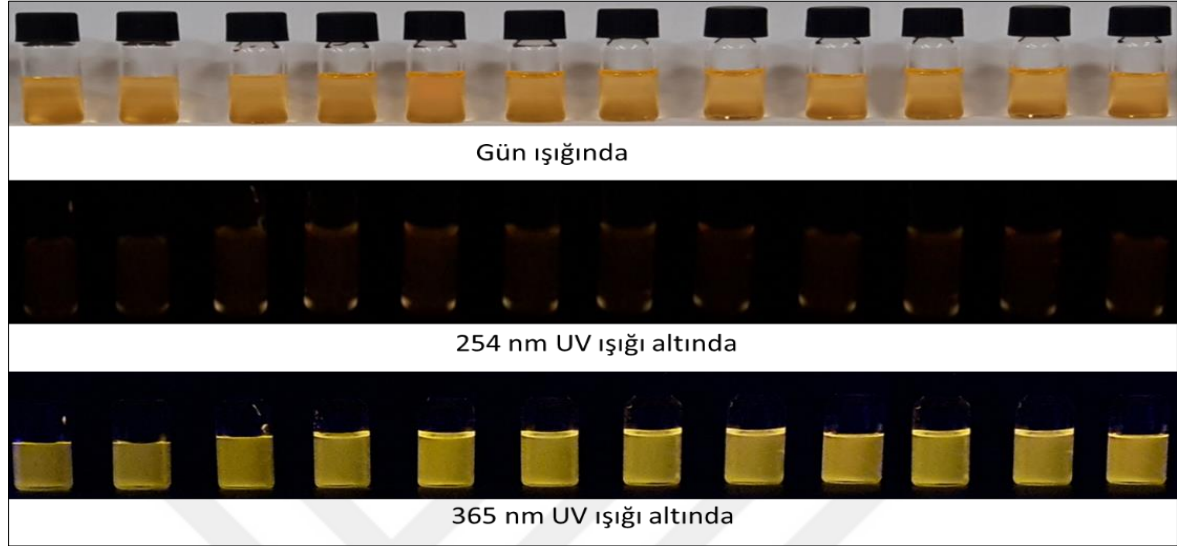
4.3. Farklı Anyonlar ile Yapılan Çalışmalar

Stok çözeltinin fotofiziksel çalışmalarında seçilen derişiminden (10^{-5} M) yola çıkılır. Anyon çözeltileri 10^{-2} M olarak hazırlanır. Anyon olarak tetrabütülamonyum tuzları kullanılır. Anyon çalışması için 2 mL kadar 10^{-5} M bileşiğin üzerine 50 eşdeğer anyon eklenir ve herhangi değişim olup olmadığı gözlemlenir.

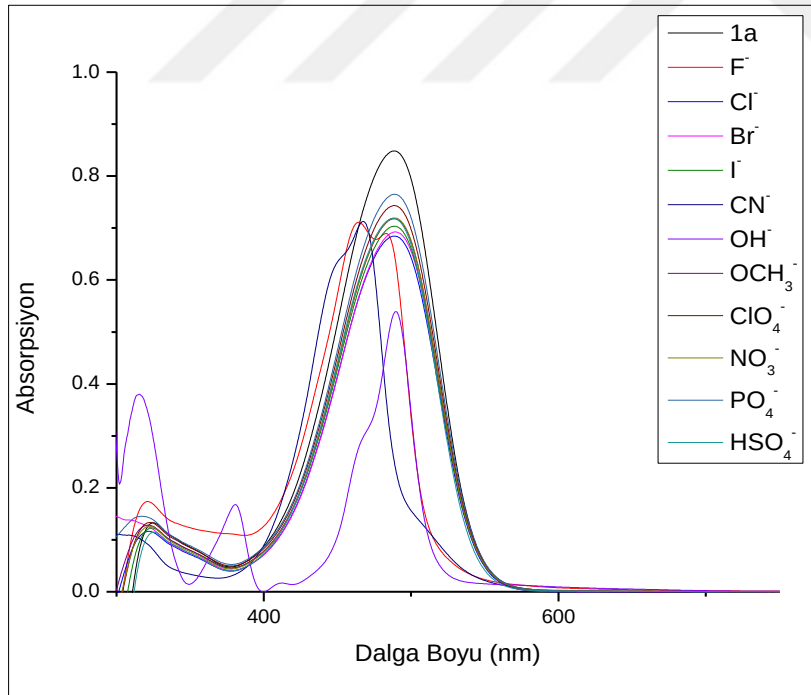
4.3.1. 1a bileşiği için farklı anyonlar ile yapılan çalışma

1a bileşiği çalışmalarında 2×10^{-5} M 1a ($40 \mu\text{L}$ 10^{-3} M 1a bileşiği alınıp $1960 \mu\text{L}$ DMSO eklenmiştir) bileşiğinden 2 mL kullanılmış üzerine 50 eşdeğer ($200 \mu\text{L}$, 1×10^{-2} M) anyon

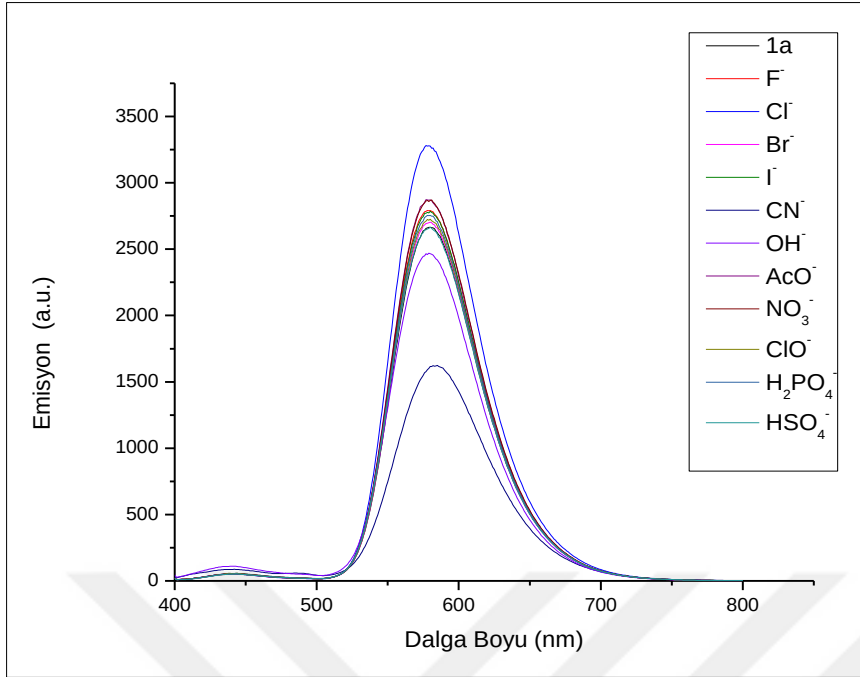
çözeltilerinden sırasıyla F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , OH^- , NO_3^- , AcO^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$ ve sonuncusu ise anyon eklenmediği halidir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. 1a bileşiğinin çeşitli anyonlar ile etkileşimi



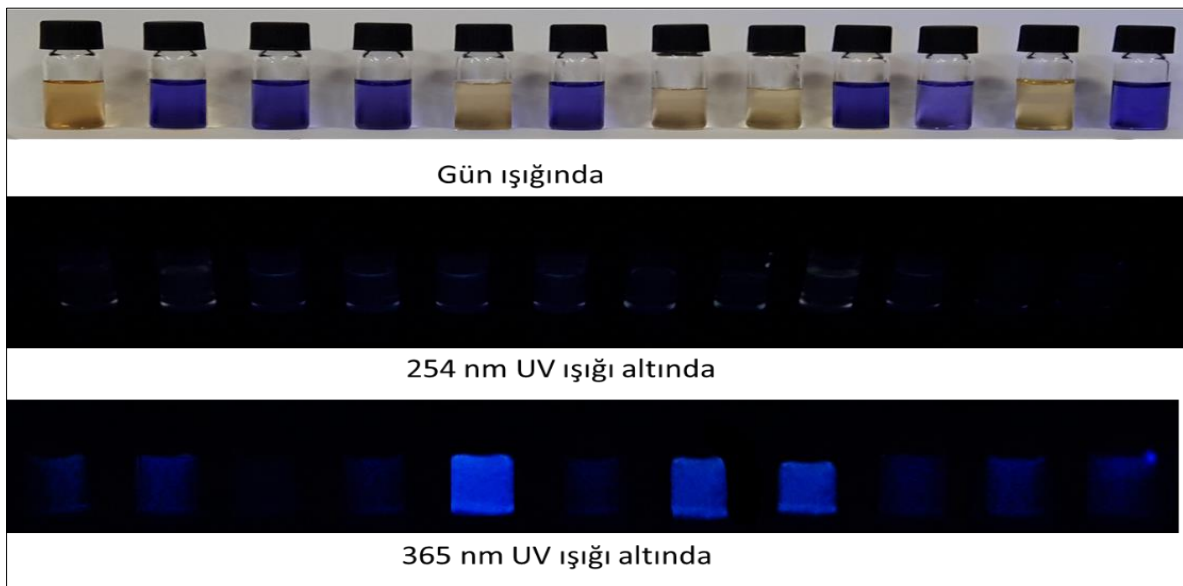
Şekil 4.24. 1a bileşiğinin farklı anyonlarla etkileşim UV grafiği



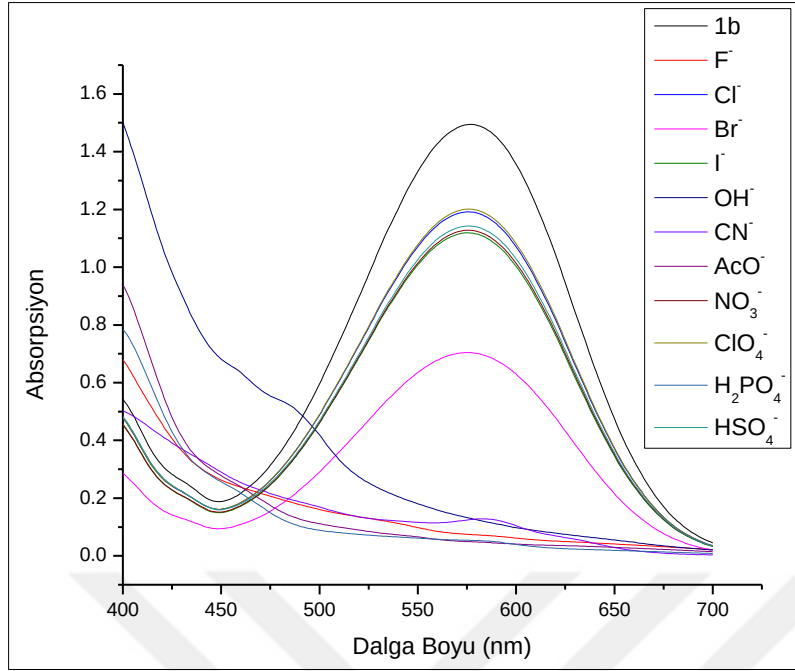
Şekil 4.25. 1a bileşiğinin farklı anyonlarla etkileşim emisyon grafiği

4.3.2. 1b bileşiği için farklı anyonlar ile yapılan çalışma

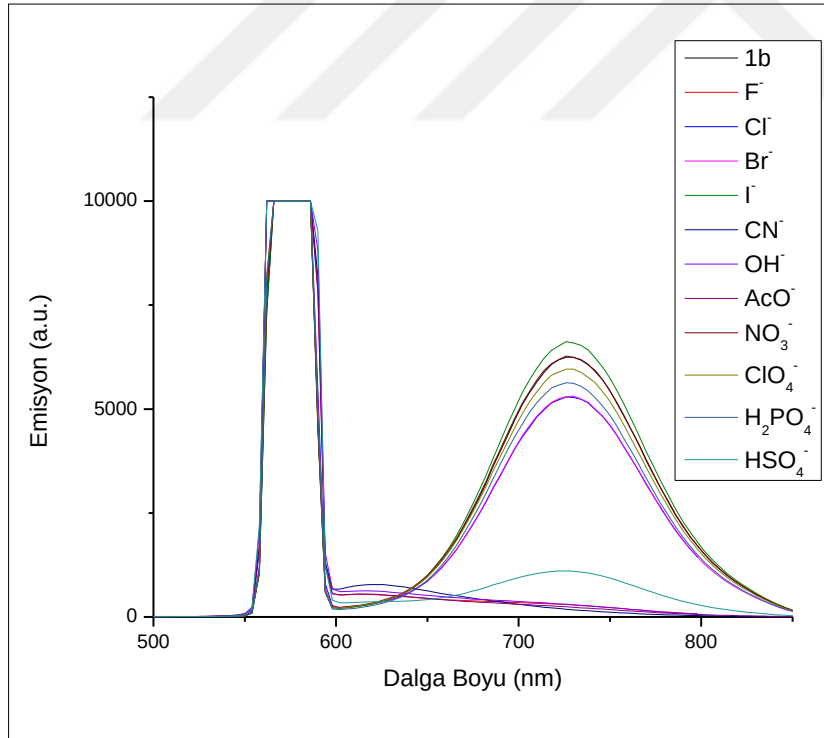
1b bileşiği çalışmalarında 3.10^{-5} M 1b (60 μ L 10^{-3} M 1b bileşiği alınıp 1940 μ L DMSO eklenmiştir.) bileşiğinden 2mL kullanılmış üzerine 50 eşdeğer (300 μ L, 1×10^{-2} M) anyon çözeltilerinden sırasıyla F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, OH⁻, NO₃⁻, AcO⁻, HSO₄⁻, H₂P0₄⁻ ve sonuncusu ise anyon eklenmediği halidir (Şekil 4.26).



Şekil 4.26. 1b bileşiğinin farklı anyonlarla etkileşimi



Şekil 4.27. 1b bileşiğinin farklı anyonlarla etkileşim UV grafiği

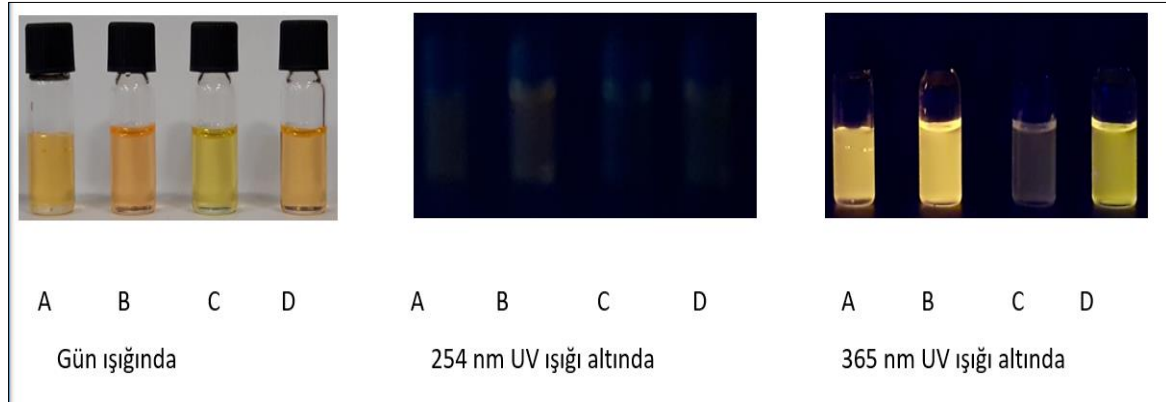


Şekil 4.28. 1b bileşiğinin farklı anyonlarla etkileşiminin emisyon grafiği

1b bileşiğinin fosforesans özelliği gösterdiği Şekil 4.28’da görülmektedir.

4.4. CN⁻Anyonu Etkileşim Çalışmaları

4.4.1. 1a bileşiği için CN⁻anyonu etkileşim çalışmaları



Şekil 4.29. 1a Bileşiği için CN⁻anyonu etkileşim fotoğrafları

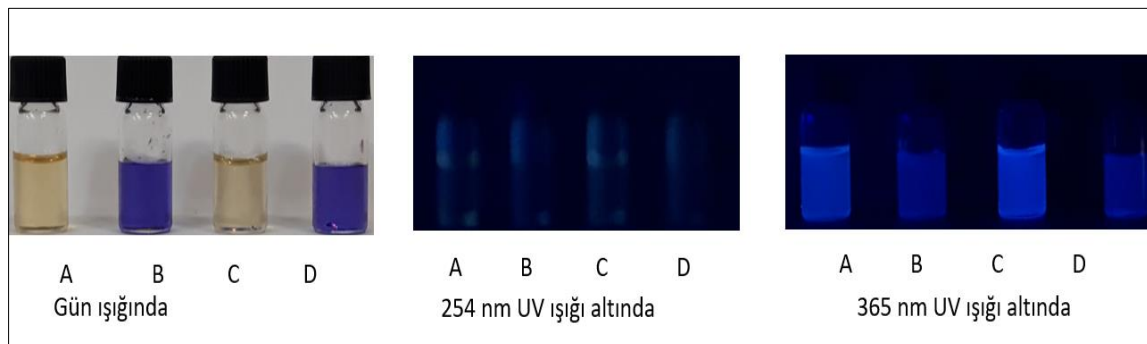
A= 1×10^{-5} M 1a DMSO-su (9:1) + 50 eşdeğer CN⁻

B= 1×10^{-5} M 1a DMSO-su (9:1)

C= 1×10^{-5} M 1a DMSO + 50 eşdeğer CN⁻

D= 1×10^{-5} M 1a DMSO

4.4.2. 1b bileşiği için CN⁻anyonu etkileşim çalışmaları



Şekil 4.30. 1b Bileşiği için CN⁻Anyonu etkileşim fotoğrafları

A= 1×10^{-5} M 1a DMSO-su (9:1) + 50 eşdeğer CN⁻

B= 1×10^{-5} M 1a DMSO-su (9:1)

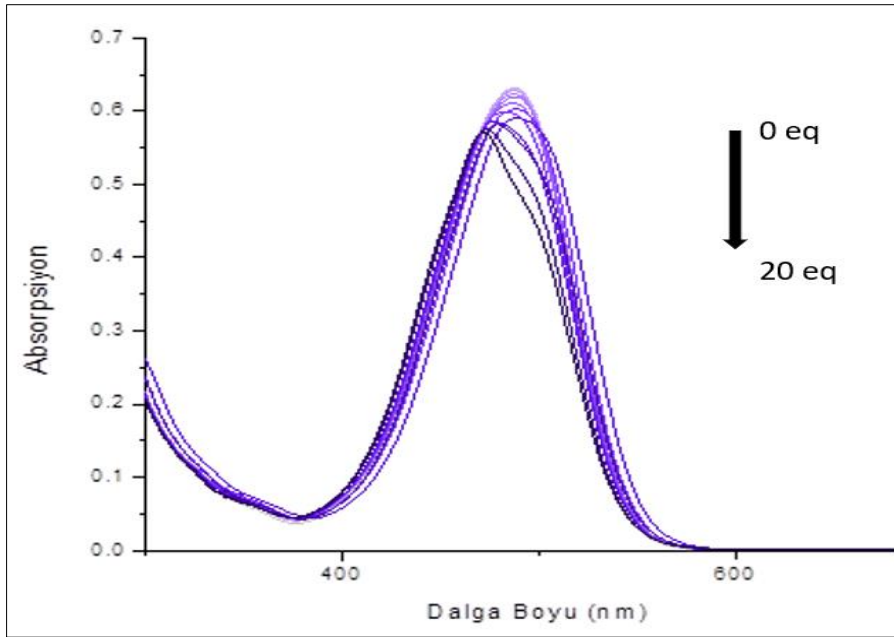
C= 1×10^{-5} M 1a DMSO + 50 eşdeğer CN⁻

D= 1×10^{-5} M 1a DMSO

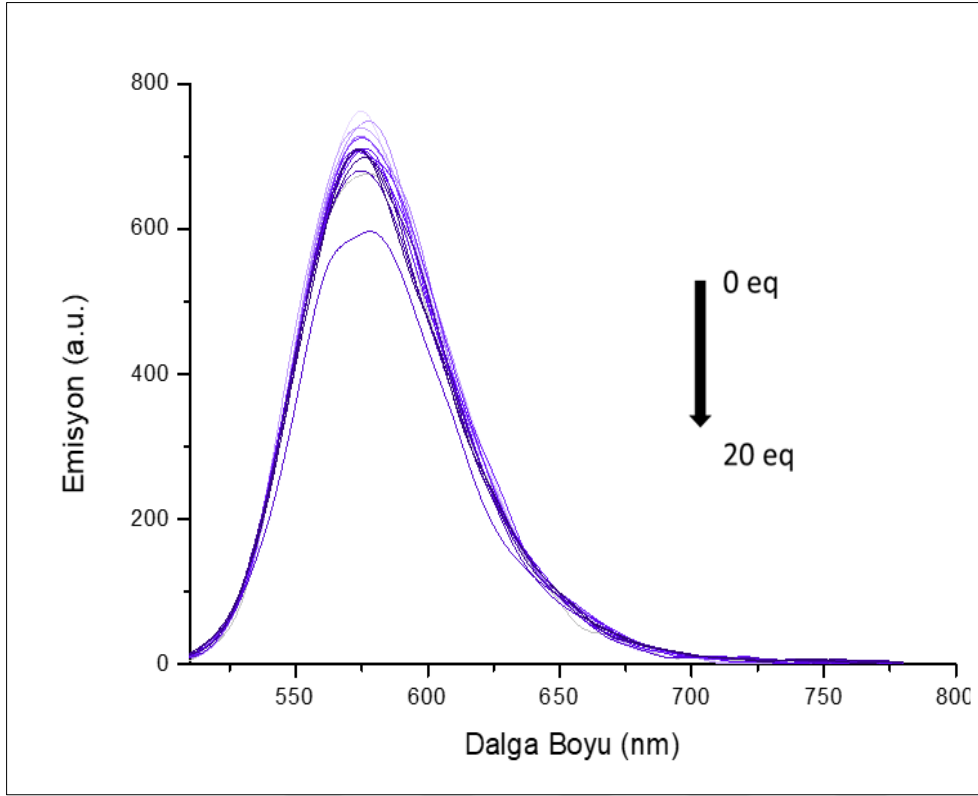
4.5. CN⁻ Anyonu Etkileşimi UV Spektrometresi ve Florometri Çalışmaları

4.5.1. 1a bileşiği için CN⁻ anyonu etkileşimi UV spektrometresi ve florometri çalışmaları

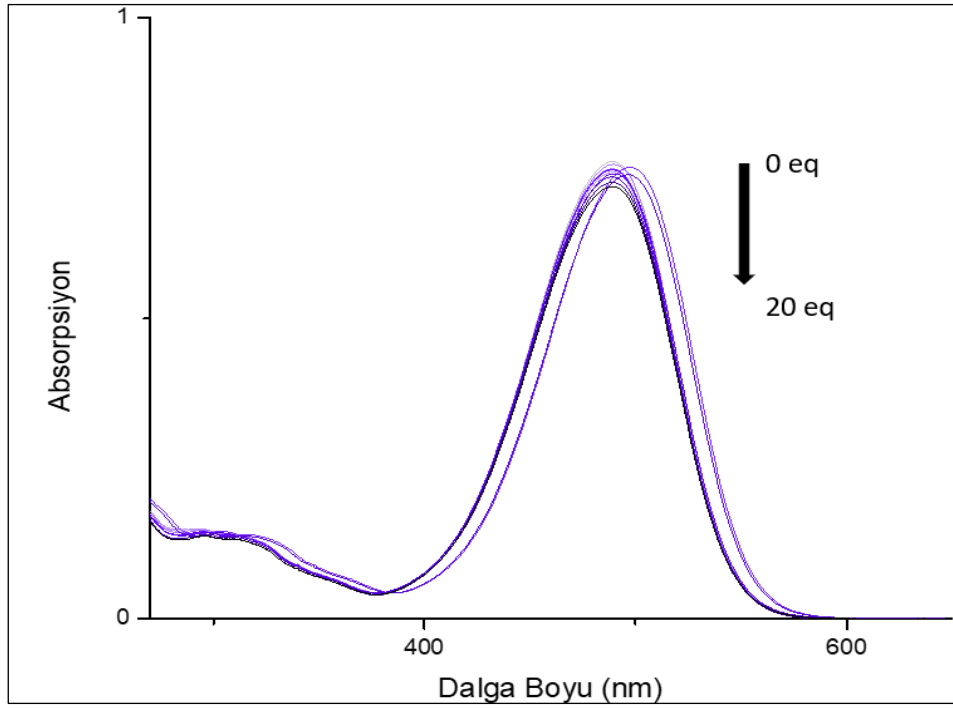
1a bileşiğinin $2 \cdot 10^{-5}$ M DMSO çözeltisine eşdeğer molarlarda 0' dan başlayarak 20 eşdeğer molara kadar CN⁻ anyonunun 10^{-2} M DMSO'daki çözeltisinden eklenerek grafikler ele edilmiştir. Aynı işlem çözücünün DMSO : Su (9:1) olduğu şartlarda tekrarlanmıştır.



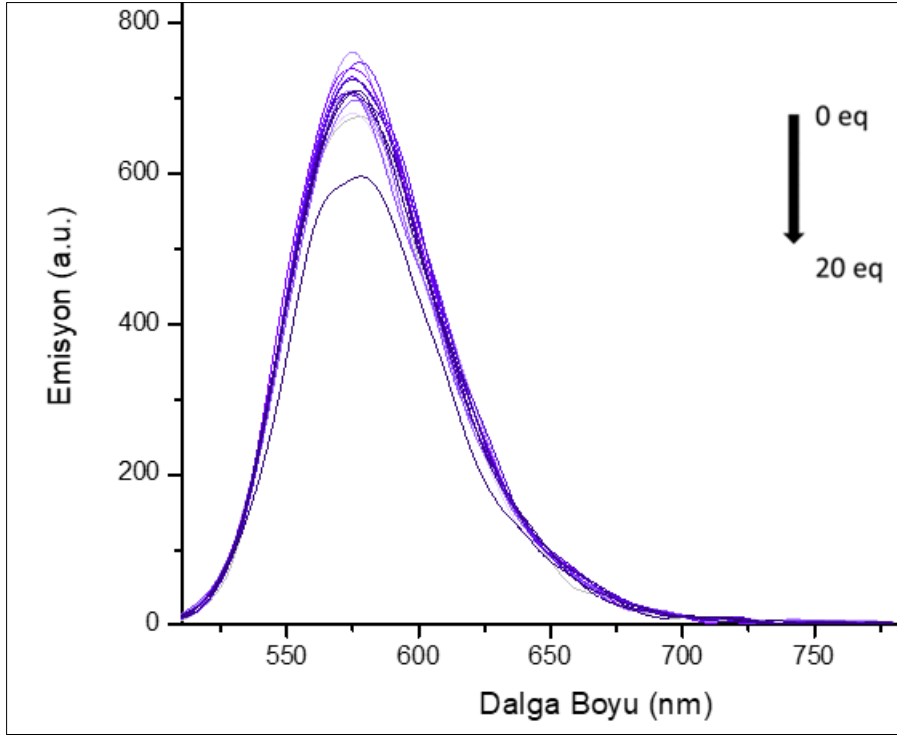
Şekil 4.31. $2 \cdot 10^{-5}$ M 1a bileşiğinin DMSO içerisinde CN⁻ anyonu ile titrasyonunun absorpsiyon grafiği



Şekil 4.32. 2.10^{-5} M 1a bileşiğinin DMSO içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun emisyon grafiği



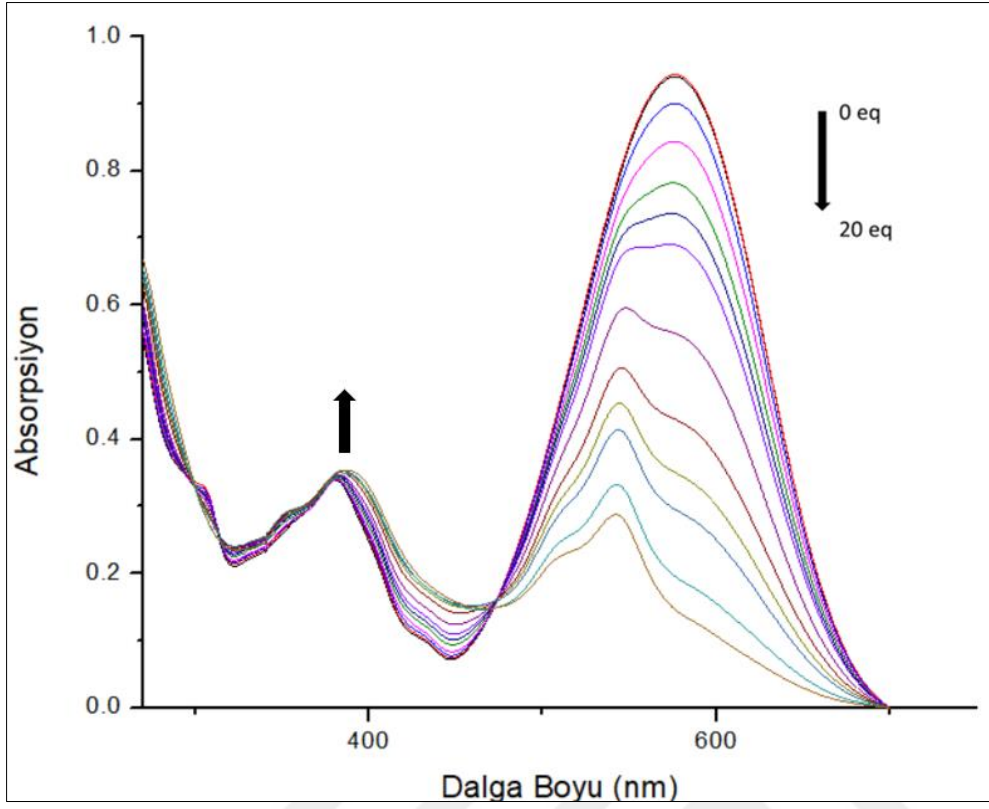
Şekil 4.33. 2.10^{-5} 1a bileşiğinin DMSO:su (9:1) içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun absorpsiyon grafiği



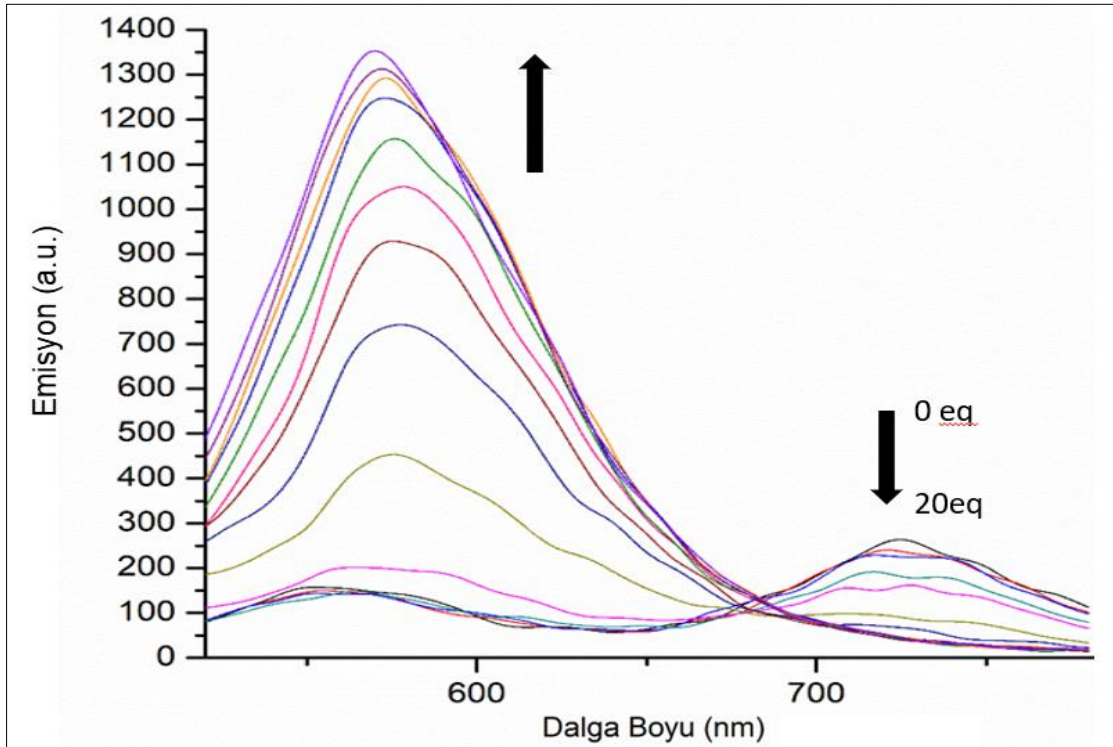
Şekil 4.34. $2 \cdot 10^{-5}$ 1a bileşiğinin DMSO:Su (9:1) içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun emisyon grafiği

4.5.2. 1b bileşiği için CN^- anyonu etkileşimi UV spektrometresi ve florometri çalışmaları

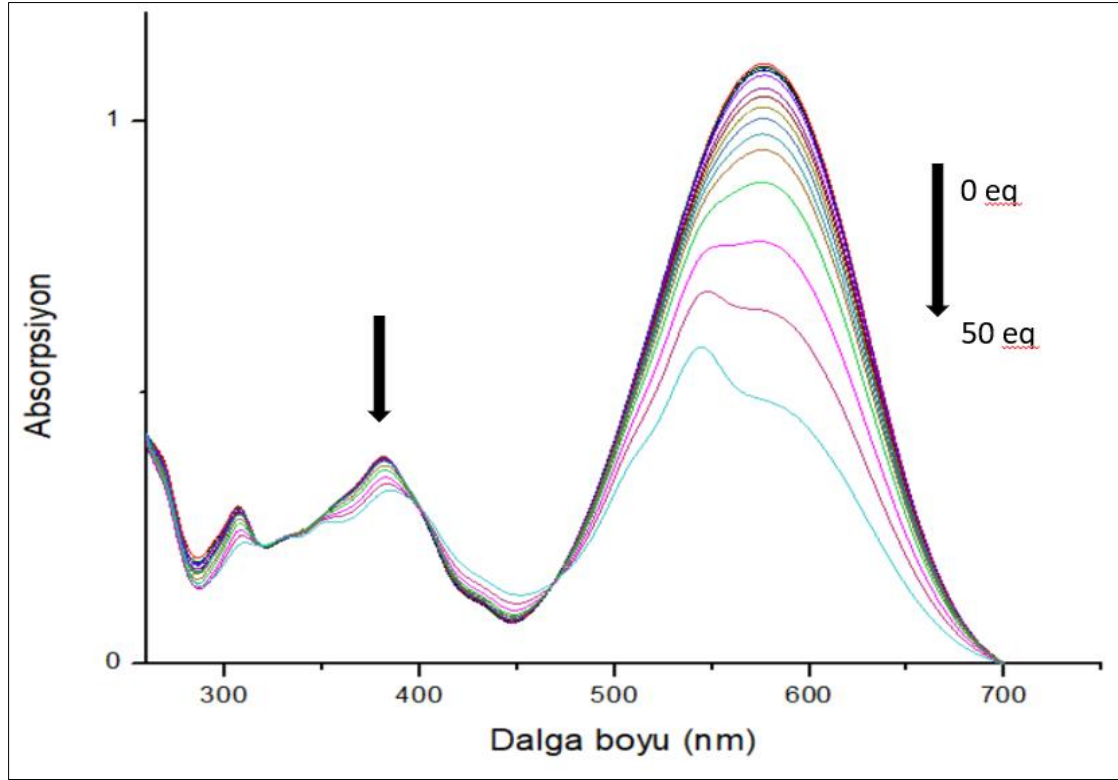
1b bileşiğinin $3 \cdot 10^{-5}$ M DMSO çözeltisine eşdeğer molarlarda 0' dan başlayarak 20 eşdeğer molar kadar CN^- anyonunun 10^{-2} M DMSO'daki çözeltisinden eklenerek grafikler ele edilmiştir. Aynı işlem çözücünün DMSO : Su (9:1) olduğu şartlarda tekrarlanmıştır.



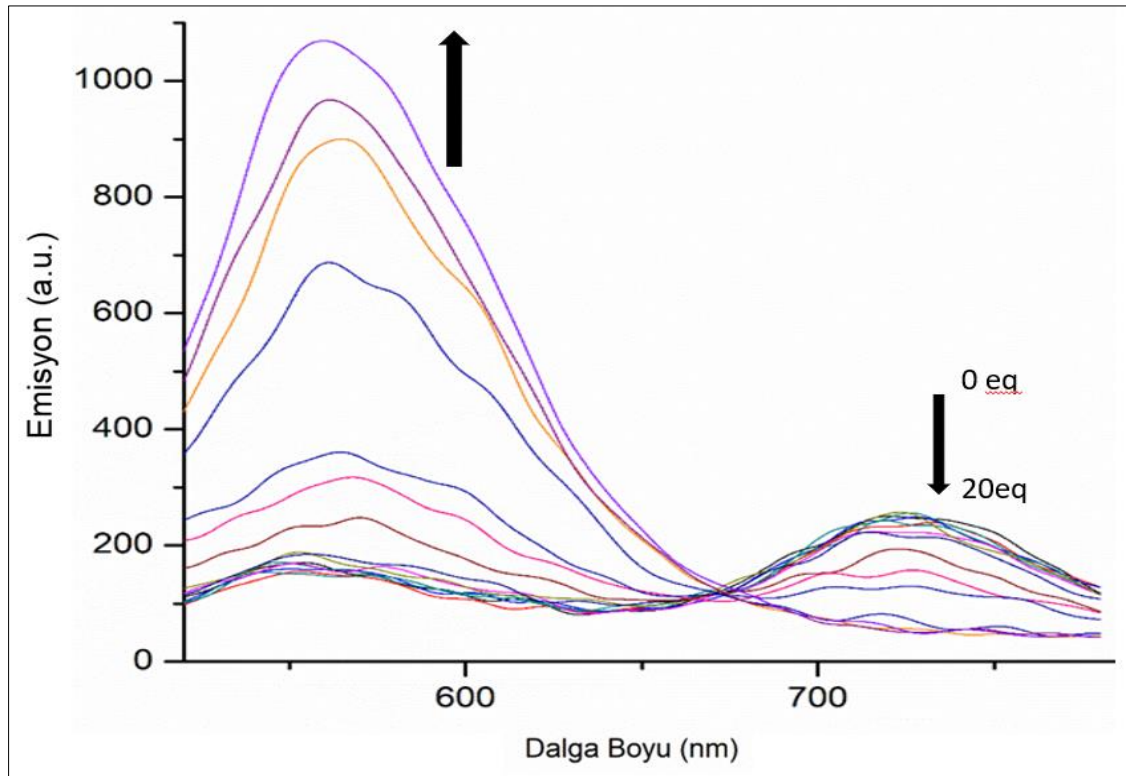
Şekil 4.35. $3 \cdot 10^{-5}$ 1b bileşiğinin DMSO içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun absorpsiyon grafiği



Şekil 4.36. $3 \cdot 10^{-5}$ M 1b bileşiğinin DMSO içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun emisyon grafiği



Şekil 4.37. 3.10^{-5} 1b bileşiğinin DMSO:su (9:1) içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun absorpsiyon grafiği



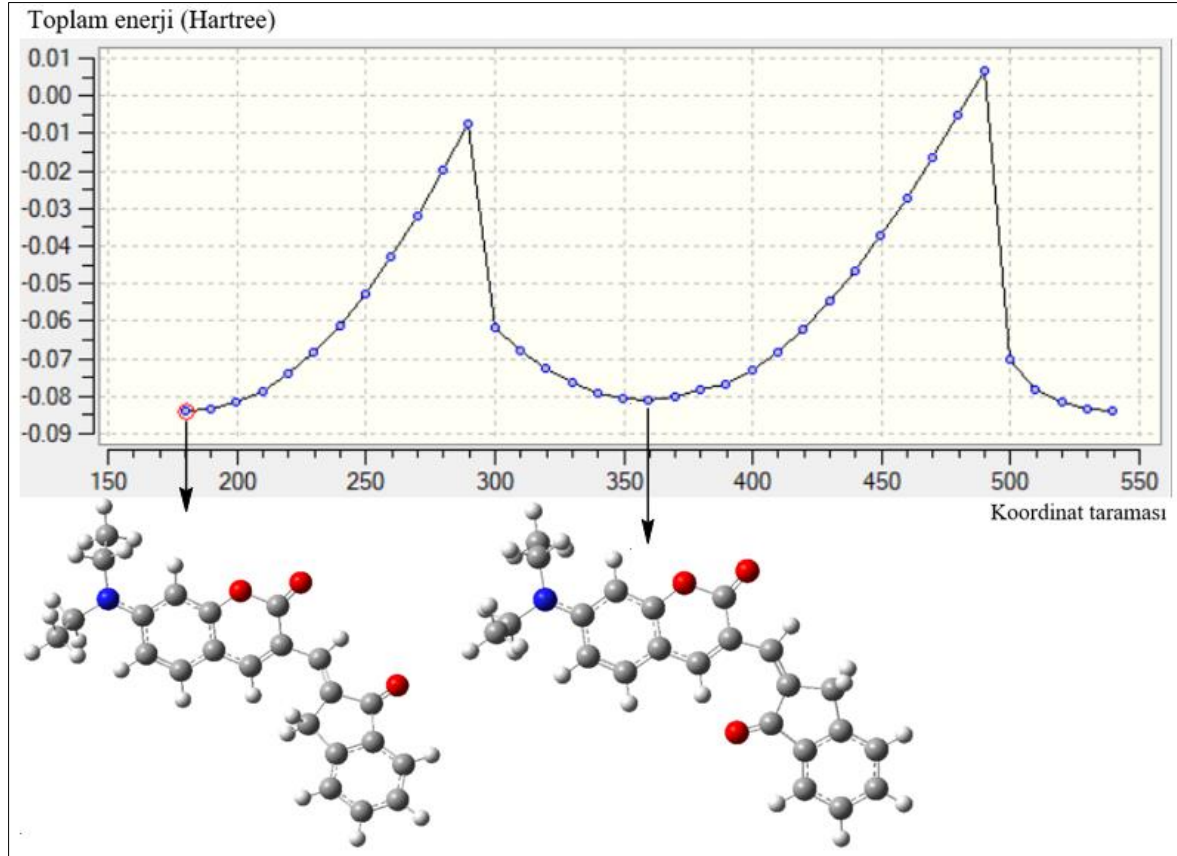
Şekil 4.38. 3.10^{-5} M 1b bileşiğinin DMSO:su (9:1) içerisinde CN^- anyonu ile titrasyonunun emisyon grafiği

5. HESAPLAMALI YÖNTEMLER

5.1. Geometri Optimizasyonu

Tez çalışması kapsamında, öncelikle bileşik 1a, 1b ve 2'nin taban durum geometrilerini belirleyebilmek için Hartree-Fock (HF) yöntemi ve 6-31G temel seti kullanıldı ve ilgili dihedral açılar etrafında 10°'lik değişimlerle 0-360° aralığında tarama (scan) işlemi yapıldı. Potansiyel enerji yüzeyi (PES) hesaplamalarının ardından elde edilen minimum enerjili konformerler YFT hesaplamaları çerçevesinde B3LYP metodu (Becke, 1993) ile 631+G(d,p) temel seti kullanılarak yeniden optimize edildi.

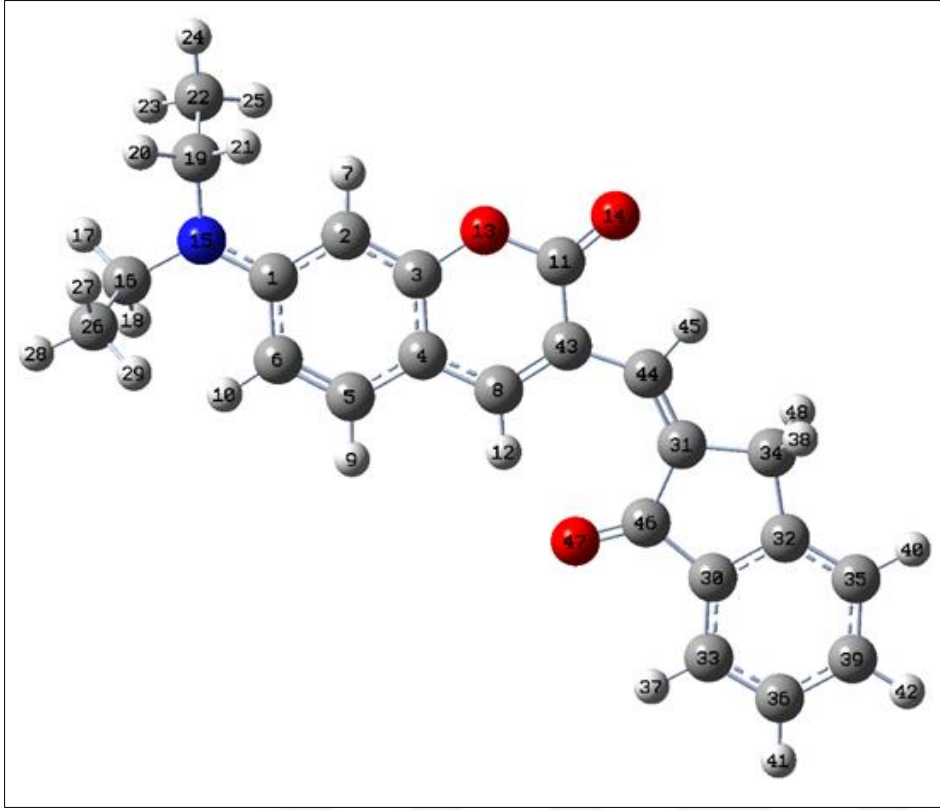
1a bileşiğinin C34-C31-C44-C43 dihedral açısı etrafında HF/6-31G yöntemi ile tarama ile yapıldığında elde edilen konformerleri Şekil 5.1'de görülmektedir. Konformerlerin B3LYP/ 6-31+G(d,p) toplam enerjileri ve molekül polaritesinin bir ölçüsü olan dipol moment değerleri Çizelge 5.1'de verildi. Bu konformerler içinde en düşük enerjili konformer olan K1 konformer, 1a'nın optimize(taban durum) geometrisidir. 1a'nın optimize geometrisinin atom simgeleri ve numaraları Şekil 5.2'de, geometri parametreleri olan bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri Ek 8'de verildi.



Şekil 5.1. 1a bileşiğinin C34-C31-C44-C43 dihedral açısı etrafında HF/6-31G yöntemi ile tarama grafiği ve elde edilen en kararlı konformerleri

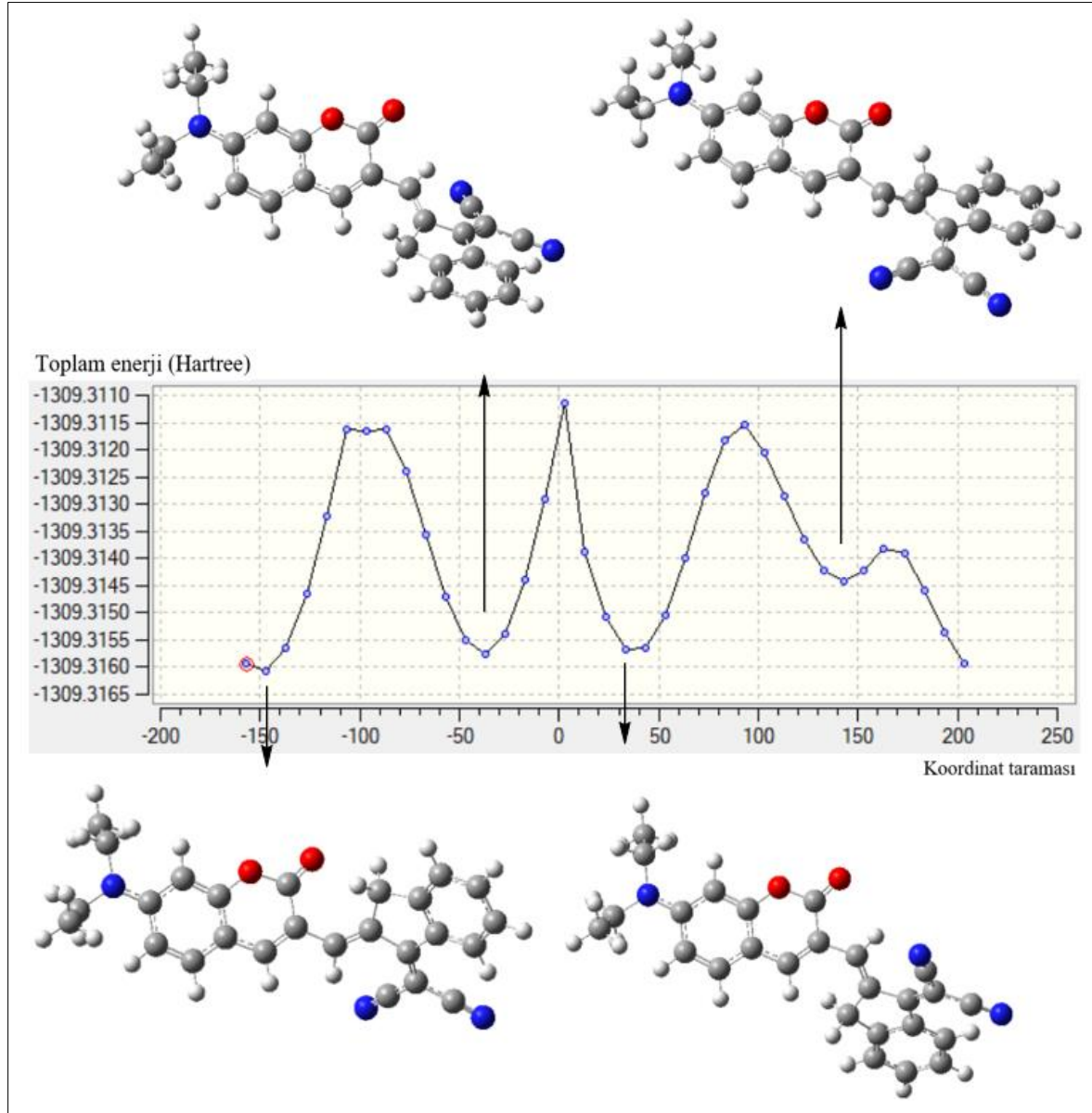
Çizelge 5.1. 1a bileşiğinin konformerlerinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrilerinin top-çubuk modelleri, toplam enerjileri ve dipol momentleri

K1 = -1169,60272813 a.u. $\mu = 5,2991$ D	K2 = - 1169,60158545 a.u. $\mu = 11,9111$ D



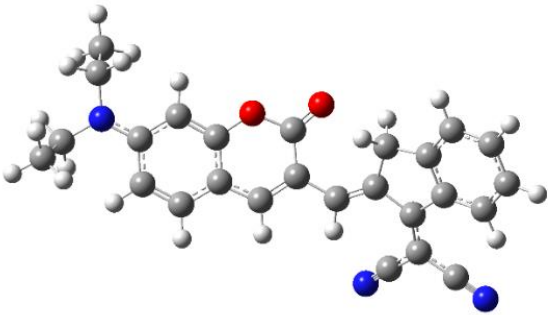
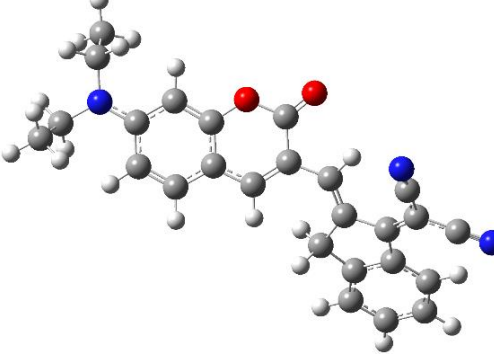
Şekil 5.2. 1a bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin atom numaraları ile top-çubuk modeli

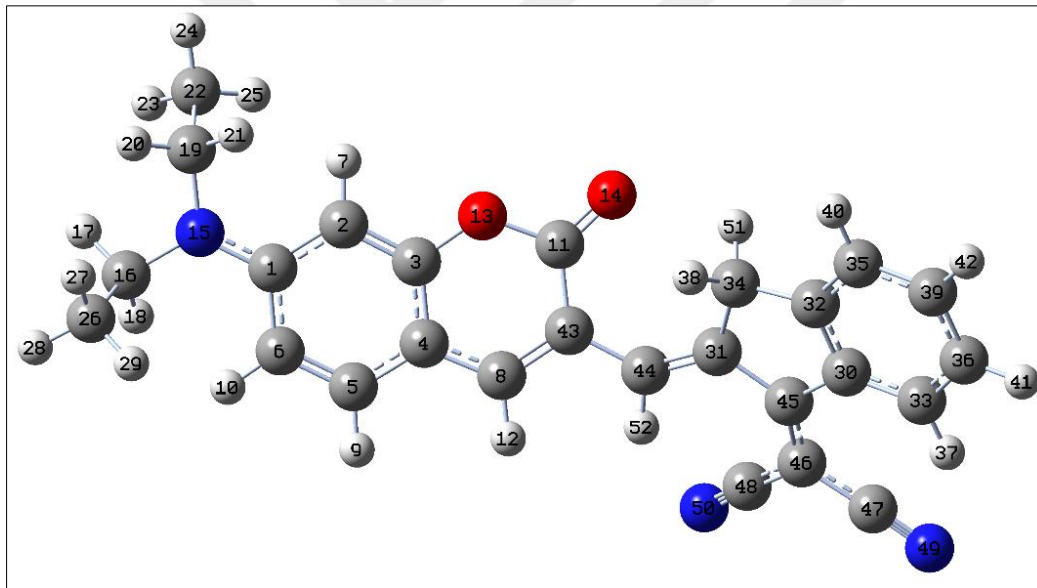
1b bileşiğinin C8-C43-C44-C32 dihedral açısı etrafında HF/6-31G yöntemi ile tarama yapıldığında elde edilen konformerleri Şekil 5.3'de görülmektedir. Konformerlerin B3LYP/ 6-31+G(d,p) toplam enerjileri ve dipol moment değerleri Çizelge 5.2'de verildi. Bu konformerler içinde en düşük enerjili konformer olan K'1 konformer, 1b'nin optimize geometrisidir. 1b'nin optimize geometrisinin atom simgeleri ve numaraları Şekil 5.4'te, geometri parametreleri olan bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri Ek 9'da verildi.



Şekil 5.3. 1b bileşiğinin C34-C31-C44-C43 dihedral açısı etrafında HF/6-31G yöntemi ile tarama grafiği ve elde edilen en kararlı konformerleri

Çizelge 5.2. 1b bileşiğinin konformerlerinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrilerinin top-çubuk modelleri, toplam enerjileri ve dipol momentleri

	
K'1 = -1318,15610059 a.u. μ = 13,5522 D	K'2 = -1318,15464117 a.u. μ = 15,9884 D

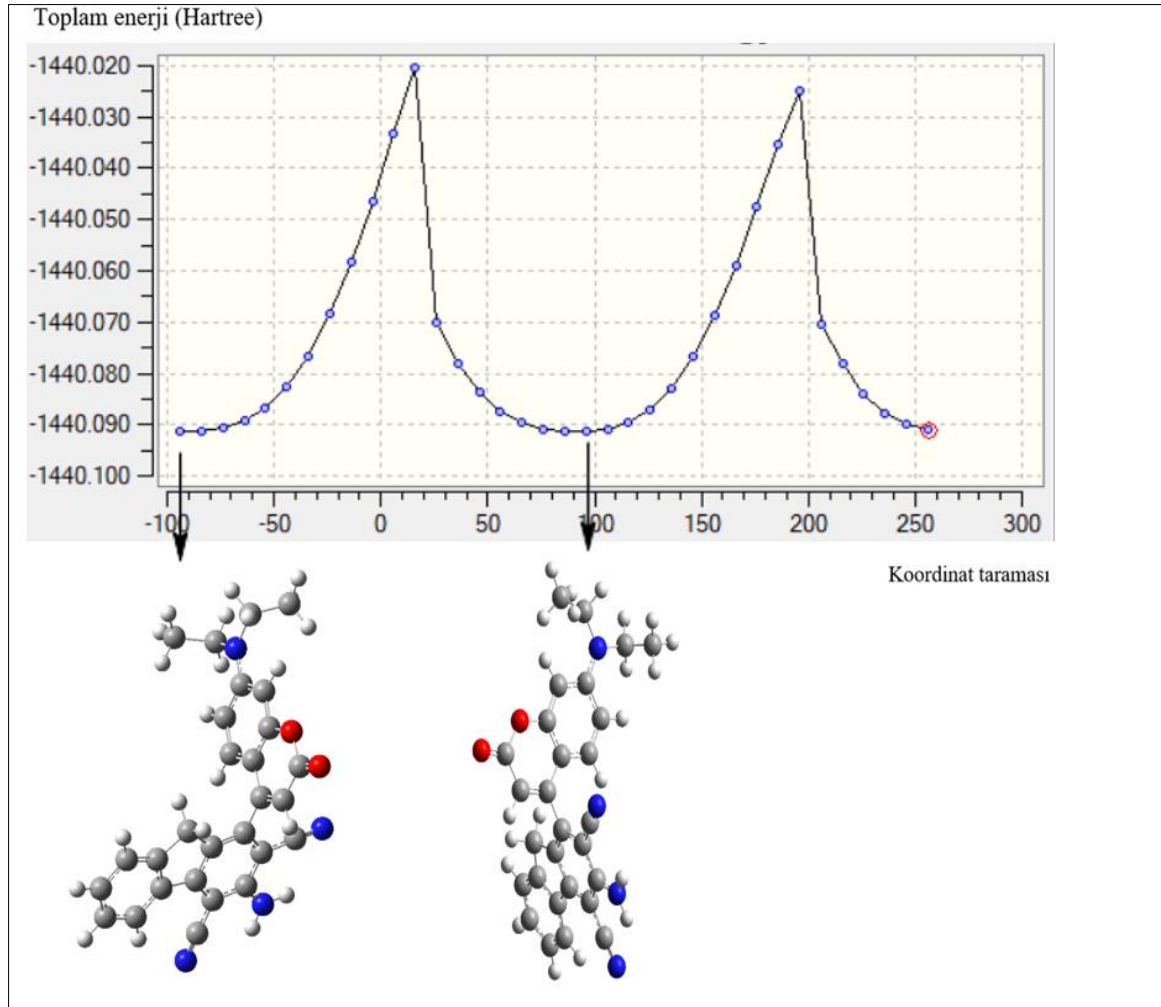


Şekil 5.4. 1b bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin atom numaraları ile top-çubuk modeli

1a ve 1b bileşiklerinin temel iskelet yapıları aynı olduğu için optimize geometri parametreleri çok benzerdir. Örneğin, C11-C13 bağ uzunlukları 1,393 Å ve 1,398 Å, C1-N15 bağ uzunlukları sırasıyla 1,451 Å ve 1,455 Å dır. 2 bileşiği için ise C11-C13 bağ uzunluğu 1,212 Å ve C1-N15 bağ uzunluğu 1,376 Å olarak ölçüldü. 1a ve 1b vinil karbonları olan C44-C31 bağ uzunlukları ise sırasıyla 1,364 Å ve 1, 362 Å olarak belirlendi. 1a bileşiğinin taban durum geometrisine bakıldığında 1a bileşiğinin etil grupları dışında tamamen düzlemsel olduğu görüldü. 1b bileşiğinde disiyanometilinden

düzlemsellikten sapma gösterdi; 1a için 0,04° olarak belirlenen C43-C44-C31-C45 dihedral açısının 1b bileşiğinde 117,8° olduğu görüldü. C16-N15-C19 açısı 1a ve 1b için 116,1° olarak ölçüldü. 1a bileşiğindeki indanon halkasındaki karbonil grubunun yerini 1b bileşiğinde disiyanometilen grubunun alması C11-C43-C44-C31 dihedral açısında bir değişime yol açtı; C11-C43-C44-C31 dihedral açısı, 1a için -179,4° ve 1b için 28,3° olarak belirlendi. 2 bileşiğinin C31-C45-C46-C48 dihedral açısının ise 2,30° olduğu görüldü. 2 bileşiğinde floren halkası ile kumarin halkası arasında 86,8° lik bir burulma açısı olduğu belirlendi. C53-N54 ve C55-N56 bağ uzunlukları 1,17° ve C48-N50 1,36° olarak bulundu. Amino grubuna ait N-H bağları olan N50-H51 ve N50-H52 ise 1,01 Å olarak ölçüldü.

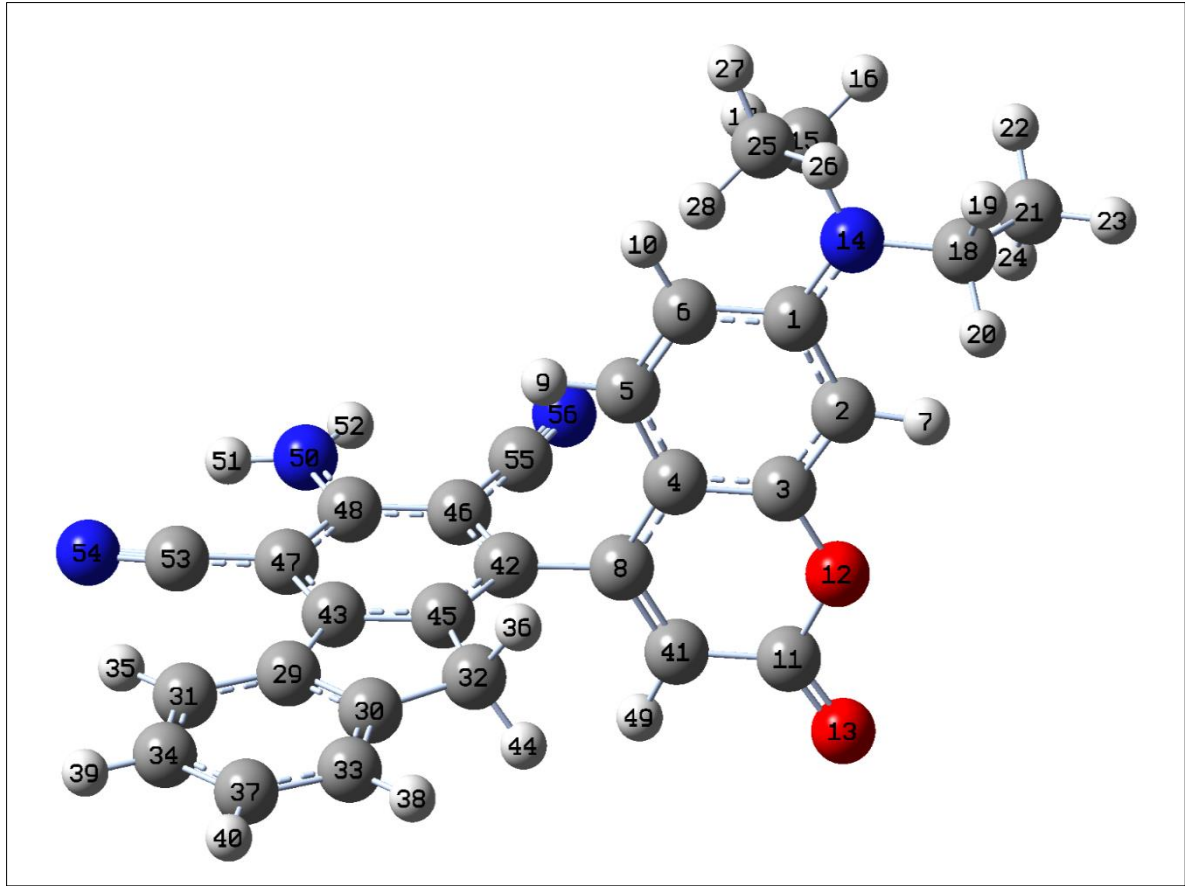
2'nin C4-C8-C42-C45 ve C2-C1-N14-C15 dihedral açılar etrafında HF/6-31G yöntemi ile tarama yapıldığında elde edilen konformerleri Şekil 5.5'te görülmektedir. Konformerlerin B3LYP/ 6-31+G(d,p) toplam enerjileri ve göreceli enerjileri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Bu konformerler içinde en düşük enerjili konformer olan K"1 konformer, 2'nin optimize geometrisidir. 2'nin optimize geometrisinin atom simgeleri ve numaraları Şekil 5.6'te, geometri parametreleri olan bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri Ek 10'da verildi.



Şekil 5.5. 2 bileşiğinin C41-C8-C42-C46 dihedral açısı etrafında HF/6-31G yöntemi ile tarama grafiği ve elde edilen en kararlı konformerleri

$K'1 = -1449,77993894 \text{ a.u.}$ $\mu = 8,1232 \text{ D}$	$K'2 = -1449,77990805 \text{ a.u.}$ $\mu = 8,1348 \text{ D}$

Çizelge 5.3. 2 bileşiğinin konformerlerinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrilerinin top-çubuk modelleri, toplam enerjileri ve dipol momentleri



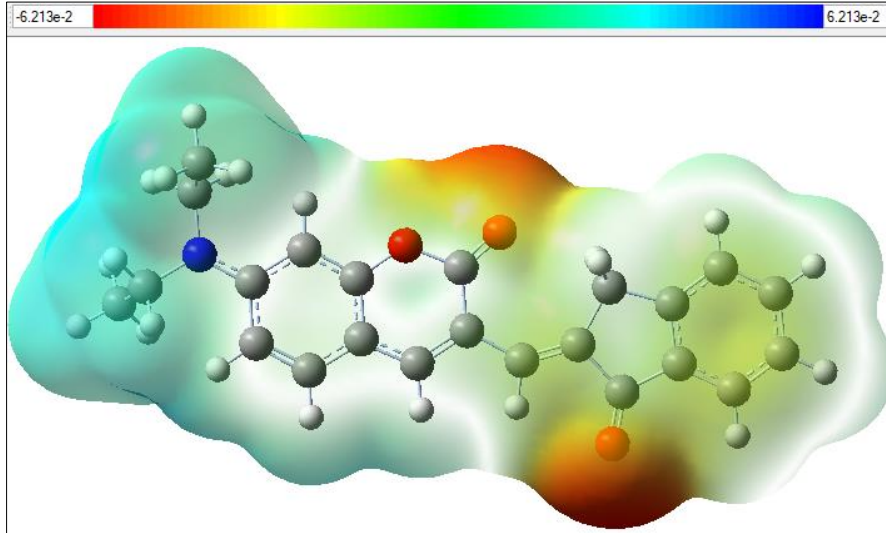
Şekil 5.6. 2 bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin atom numaraları ile top-çubuk modeli

5.2. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası

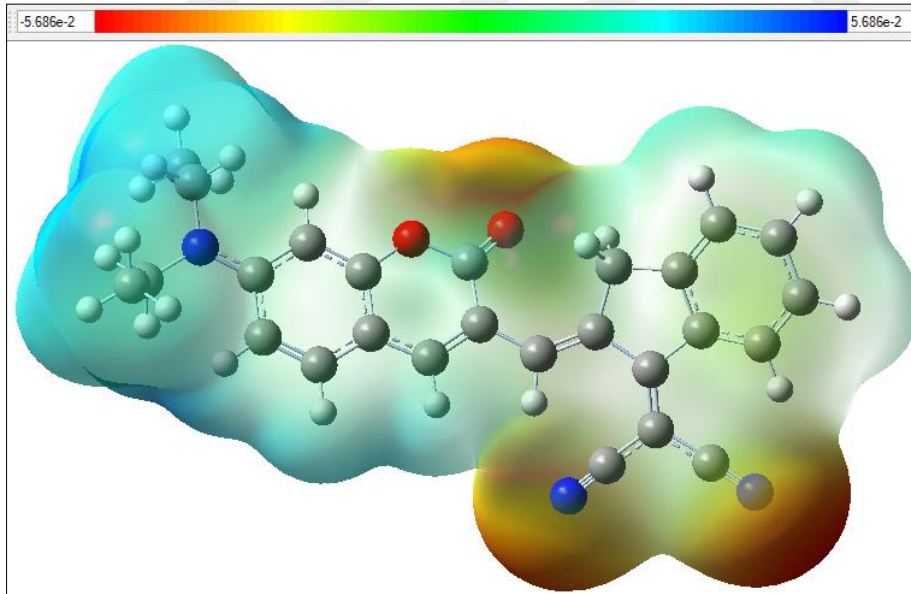
Moleküler elektrostatik potansiyel haritası, Moleküllerin şekli, yük yoğunluğu, boyutu, polaritesi ve elektrofilik ve nükleofilik saldırıya yönelik göreceli reaktiviteleri hakkında bilgi verir.

Nükleofilik veya elektrofilik bölge hakkında bilgi edinebilmek için 1a, 1b ve 2 bileşiklerinin elektrostatik potansiyel yüzey haritası B3LYP / 6-31+G(d,p) seviyesinde elde edildi. Elektrostatik potansiyeller kırmızıdan mavi renge doğru artar, yani kırmızı renkli bölgeler nükleofilik bölgeleri, mavi renkli bölgeler ise elektrofilik bölgeleri sergiler. 1a'nın MEP haritasında, pozitif potansiyel bölgelerinin, N,N-dietilamino grubu üzerinde, negatif potansiyel bölgelerinin ise oksijen atomları etrafında olduğu görülmektedir (Şekil 5.7). 1b'nin MEP haritasında, pozitif potansiyel bölgelerinin, N,N-dietilamino grubu üzerinde, negatif potansiyel bölgelerinin ise oksijen ve siyano grubu azot atomları

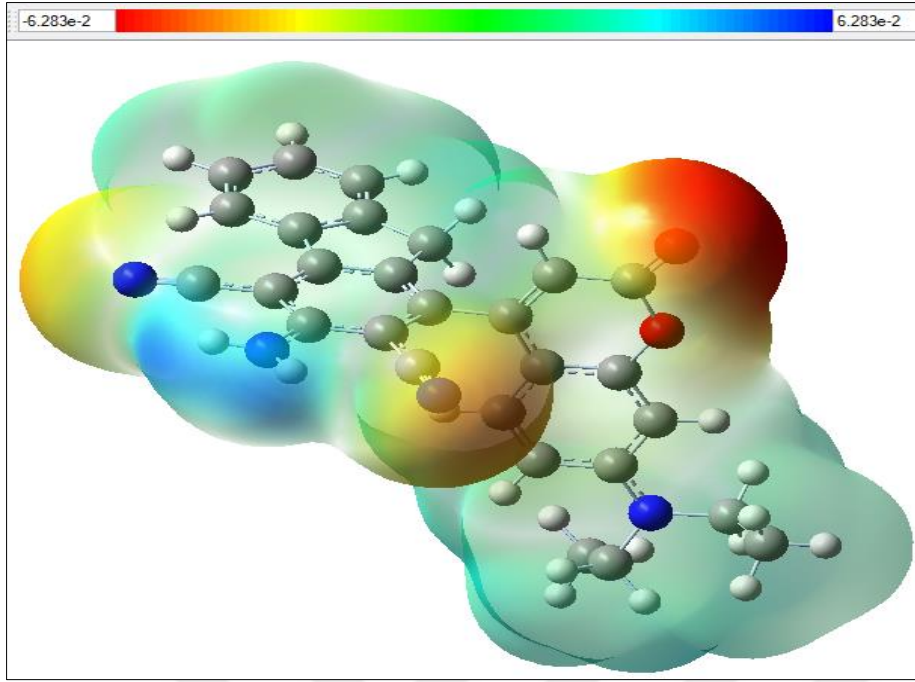
etrafında olduğu görülmektedir (Şekil 5.8). 2'nin MEP haritasında, pozitif potansiyel bölgeleri amino grubu azot atomu üzerinde, negatif potansiyel bölgeleri karbonil grubunun oksijen atomu etrafındadır (Şekil 5.9).



Şekil 5.7. 1a bileşiğinin MEP haritası



Şekil 5.8. 1b bileşiğinin MEP haritası



Şekil 5.9. 2 bileşiğinin MEP haritası

5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları

Bileşiklerin farklı çözücüler içerisinde hesaplanan absorpsiyon spektrumlarının 6-31G temel setine difüz ve polarize fonksiyonların ilavesiyle λ_{maks} üzerindeki değişimler incelendi (Çizelge 5.4). 1a bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyları deneysel sonuçlarla kıyaslandığında -9 ve +20 nm aralığında farklılık olduğu görüldü. Deneysel λ_{maks} değerlerine en yakın sonuçları veren temel setler, metanol, DMSO ve DCM için 6-31G, THF ve toluen için ise 6-31G+ temel setidir. En büyük fark, 6-31G temel setine difüz fonksiyon ilavesi ile elde edilen 6-31G+ temel seti ile elde edilen λ_{maks} değerlerinde görüldü. Difüz fonksiyon ilavesinden sonra polarize fonksiyonların eklenmesi ile elde edilen 6-31G+(d) ve 6-31G+(dp) temel setleri 2 ila 5 nm'lik batokromik kaymalara neden oldu. Maksimum absorpsiyon dalga boylarının %99,1429 – 99,6392 aralığında katkı değerlerine sahip olan HOMO'dan LUMO'ya geçişlere karşılık geldiği görüldü. Genel olarak 6-31G temel setine difüz ve polarize fonksiyon ilavesinin maksimum absorpsiyon dalga boylarını kırmızıya kaydırması belirlendi.

Çizelge 5.4. 1a bileşiğinin deneysel ve B3LYP yöntemiyle farklı temel setlerde maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{maks}), osilatör kuvvetleri (f) ilgili geçişler ve katkı değerleri (w)

Çözücü		Deneysel	6-31G	f	6-31G+	f	6-31G+(d)	f	6-31G+(dp)	f
MeOH	λ_{maks}	475	468	1,0402	480	1,0306	482	1,0518	483	1,0497
	Geçiş		H→L		H→L		H→L		H→L	
	w (%)		99,2725		99,2077		99,2641		99,2725	
DMSO	λ_{maks}	480	471	1,0610	484	1,0516	486	1,0732	489	1,1152
	Geçiş		H→L		H→L		H→L		H→L	
	w (%)		99,2753		99,5912		99,6392		99,2584	
DCM	λ_{maks}	472	486	1,0622	480	1,0543	483	1,0754	484	1,0734
	Geçiş		H→L		H→L		H→L		H→L	
	w (%)		99,2612		99,1880		99,2387		99,2387	
THF	λ_{maks}	462	467	1,0579	479	1,0503	481	1,0713	482	1,0692
	Geçiş		H→L		H→L		H→L		H→L	
	w (%)		99,2584		99,1880		99,5997		99,2443	
Toluen	λ_{maks}	457	462	1,0740	473	1,0701	476	0,1517	477	1,0880
	Geçiş		H→L		H→L		H→L		H→L	
	w (%)		99,2161		99,1429		99,1936		99,1964	

1b bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyları deneysel sonuçlarla kıyaslandığında -21 ila +9 nm aralığında farklılık olduğu görüldü (Çizelge 5.5). Deneysel λ_{maks} değerlerine en yakın sonuçları veren temel setler, metanol, ve toluen için 6-31G, DCM ve THF için 6-31G+, ve DMSO için ise 6-31G+(dp) temel setidir. En büyük fark, 6-31G temel setine difüz fonksiyon ilavesi ile elde edilen 6-31G+ temel seti ile elde edilen λ_{maks} değerlerinde görüldü. Difüz fonksiyon ilavesinden sonra polarize fonksiyonların eklenmesi ile elde edilen 6-31G+(d) ve 6-31G+(dp) temel setleri 9 ila 21 nm'lik batokromik kaymalara neden oldu. Maksimum absorpsiyon dalga boylarının 99,4501 – 99,6731 aralığında katkı değerlerine sahip olan HOMO'dan LUMO'ya geçişlere karşılık geldiği görüldü. Genel olarak 6-31G temel setine difüz ve

polarize fonksiyon ilavesinin maksimum absorpsiyon dalga boylarını kırmızıya kaydırduğu belirlendi.

Çizelge 5.5. 1b bileşiğinin deneysel ve B3LYP yöntemiyle farklı temel setlerde maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{maks}), osilatör kuvvetleri (f), ilgili geçişler ve katkı değerleri (w)

Çözücü		Den.	6-31G	f	6-31G+	f	6-31G+(d)	f	6-31G+(dp)	f
MeOH	λ_{maks}	526	535	1,0118	546	1,0080	553	1,0132	554	1,0127
	Geçiş		H→L		H→L		H→L		H→L	
	w (%)		99,6731		99,6081		99,6646		99,6703	
DMSO	λ_{maks}	560	539	1,0357	550	1,0320	558	1,0379	559	1,0375
	Geçiş		H→L		H→L		H→L		H→L	
	w (%)		99,6731		99,5912		99,6392		99,6420	
DCM	λ_{maks}	542	533	1,0448	543	1,0470	550	1,0511	554	1,0506
	Geçiş		H→L		H→L		H→L		H→L	
	w (%)		99,6307		99,5573		99,6025		99,6053	
THF	λ_{maks}	536	530	1,0464	541	1,0450	548	1,0486	549	1,0480
	Geçiş		H→L		H→L		H→L		H→L	
	w (%)		99,6194		99,5545		99,5997		99,6025	
Toluen	λ_{maks}	518	517	1,0197	525.98	1,1001	532	1,1003	533	1,0994
	Geçiş		H→L		H→L		H→L		H→L	
	w (%)		99,4812		99,4501		99,4840		99,4868	

2 bileşiğinin farklı çözücüler (THF, DMSO, DCM, aseton) içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyları deneysel sonuçlarla kıyaslandığında deneysel sonuçların 40 ila 48 nm aralığında daha batokromik değerlerde çıktığı görüldü (Çizelge 5.6.). Deneysel λ_{maks} değerlerine en yakın sonuçları veren temel set bütün çözücüler için 6-31G+ temel setidir. 6-31G temel setine difüz ve polarize fonksiyon ilavesi ile elde edilen λ_{maks} değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Maksimum absorpsiyon dalga boylarına en büyük katkı %91,0710 – 96,7090 aralığında katkı oranlarına sahip olan HOMO' dan LUMO+1'e geçişlere karşılık gelen geçiş ve %2,0285 – 6,8110 aralığında katkı değerlerine

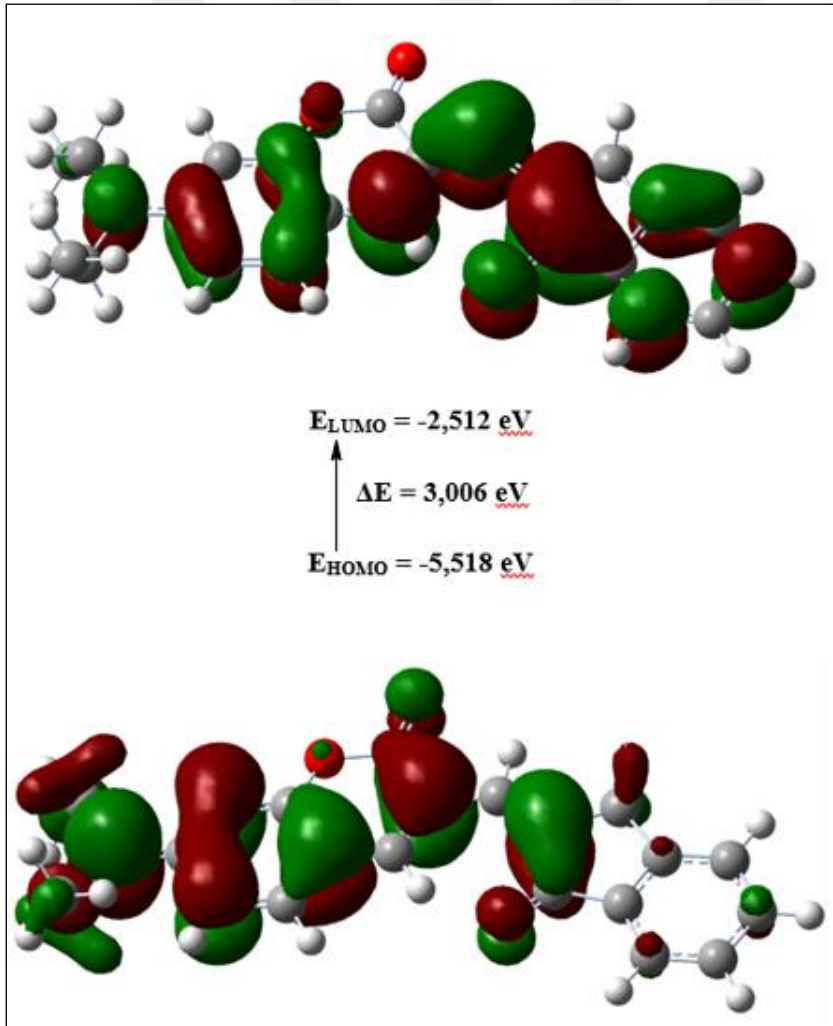
sahip olan HOMO-1'den LUMO'ya geçişlere karşılık gelen geçiştir. Genel olarak 6-31G temel setine difüz fonksiyon ilavesi ile elde edilen 6-31G+ temel seti ile hesaplanan maksimum absorpsiyon dalga boyları 11 ila 13 nm kırmızıya kaydı. 6-31G+ temel setine polarize fonksiyon ilavesinde ise 1-3 nm lik maviye kayma görüldü.

Çizelge 5.6. 2 bileşiğinin deneysel ve B3LYP yöntemiyle farklı temel setlerde maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{maks}), osilatör kuvvetleri (f), ilgili geçişler ve katkı değerleri (w)

Çözücü		Den.	6-31G	f	6-31G+	f	6-31G+(d)	f	6-31G+(dp)	f
DMSO	λ_{maks}	422	374	0,5151	387	0,5023	384	0,5311	384	0,5313
	Geçişler		H-1→L				H-1→L		H-1→L	
	w (%)		5,2494				5,4179		4,9250	
	Geçişler		H→L+1		H→L+1		H→L+1		H→L+1	
	w (%)		92,3630		95,9666		92,5070		93,0248	
Aseton	λ_{maks}	412	372	0,5074	385	0,4943	382	0,5233	383	0,5231
	Geçişler		H-1→L		H-1→L		H-1→L		H-1→L	
	w (%)		5,7700		2,0285		6,0860		5,5072	
	Geçişler		H→L+1		H→L+1		H→L+1		H→L+1	
	w (%)		91,7226		95,7090		91,7335		92,3169	
DCM	λ_{maks}	419	371	0,5224	384	0,5101	381	0,5401	382	0,5397
	Geçişler		H-1→L		H-1→L		H-1→L		H-1→L	
	w (%)		5,8460		2,0260		6,3820		5,7176	
	Geçişler		H→L+1		H→L+1		H→L+1		H→L+1	
	w (%)		91,7985		95,8558		91,5630		92,2190	
THF	λ_{maks}	412	371	0,5209	382	0,5084	380	0,5388	381	0,5383
	Geçişler		H-1→L		H-1→L		H-1→L		H-1→L	
	w (%)		6,16426		2,11685 8		6,8110		6,0998	
	Geçişler		H→L+1		H→L+1		H→L+1		H→L+1	
	w (%)		91,4412		95,7313		91,0710		91,7958	

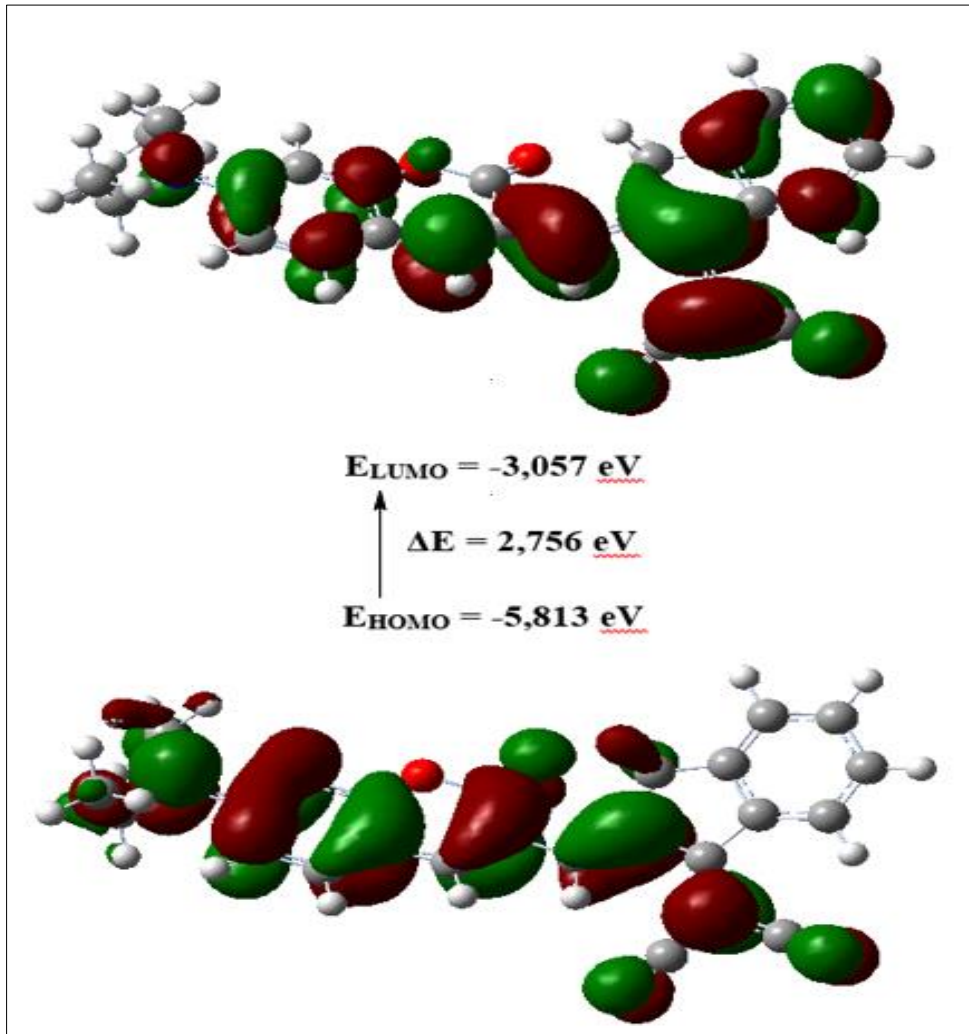
5.4. Bileşiklerin Sınır Molekül Orbitaleri

Bir molekülün elektron verme kabiliyetinin HOMO ile elektron kabul etme kabiliyetinin ise LUMO tarafından açıklandığı iyi bilinmektedir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu, bir molekülün kimyasal kararlılığı hakkında bilgi verir. 6-31+G (d,p) temel seti ve B3LYP kullanılarak elde edilen 1a'nın sınır molekül orbitalleri Şekil 5.10'da verilmiştir. HOMO, tüm molekül üzerinde lokalize iken, LUMO, etil grubu dışında tüm molekül üzerinde lokalize edilmiştir. HOMO ve LUMO'nun enerjisi sırasıyla -2,512 eV ve -5,518 eV'dir ve enerji aralığı ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) 3,006 eV'dir. Maksimum absorpsiyon dalga boyuna karşılık gelen geçişler Çizelge 5.7'de görüldüğü gibi HOMO'dan LUMO'ya karşılık gelen geçişlerdir.



Şekil 5.10. 1a bileşiğinin HOMO ve LUMO orbitalleri

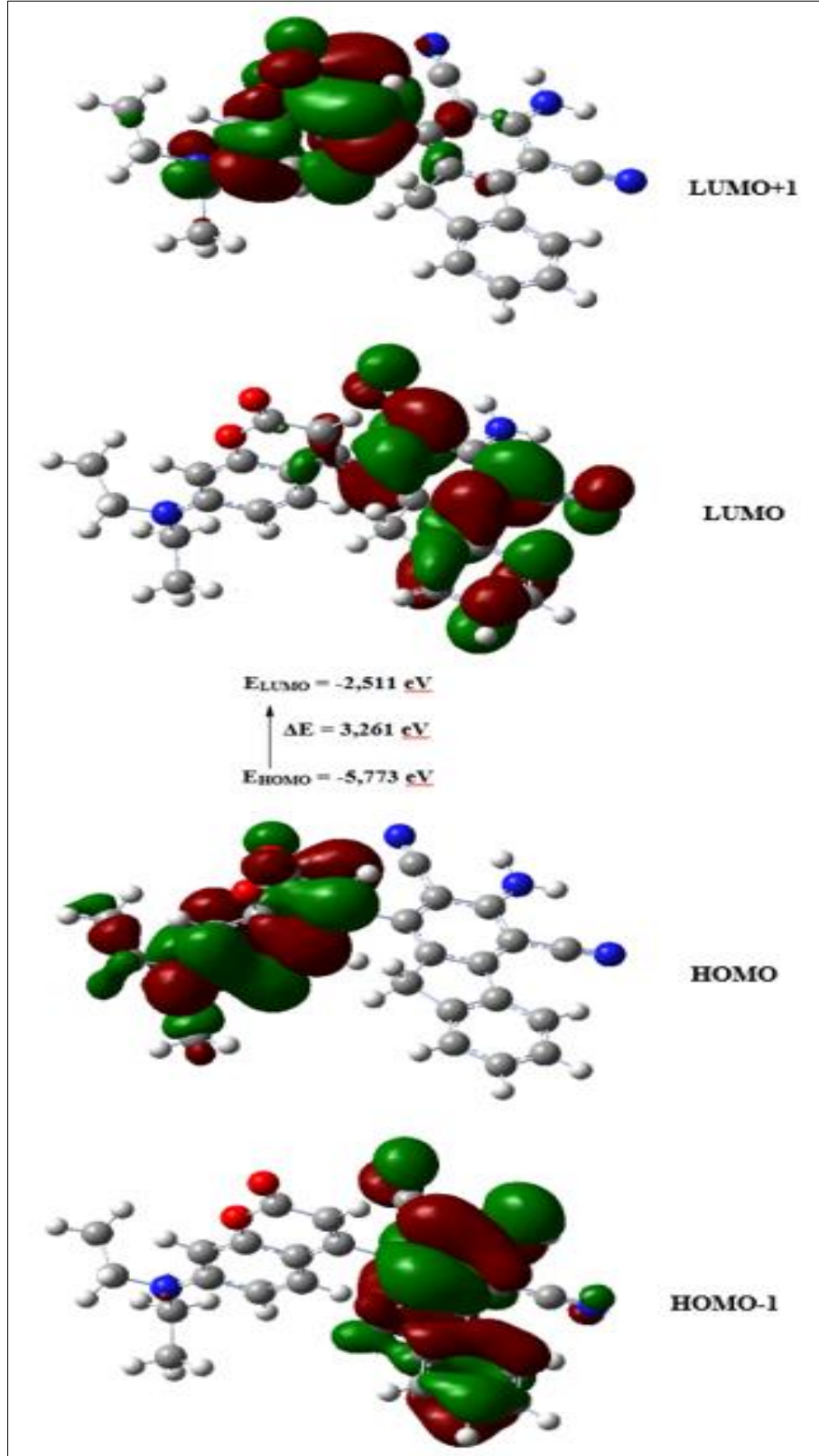
6-31+G (d,p) temel seti ve B3LYP kullanılarak elde edilen 1b'nin sınır molekül orbitalleri Şekil 5.11'de verilmiştir. HOMO, tüm molekül üzerinde lokalize iken, LUMO, etil grubu dışında tüm molekül üzerinde lokalize edilmiştir. HOMO ve LUMO'nun enerjisi sırasıyla -5,813 eV ve -3,057 eV'dir ve enerji aralığı ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) 2,756 eV'dir. Maksimum absorpsiyon dalga boyuna karşılık gelen geçişler Çizelge 5.7'de görüldüğü gibi HOMO'dan LUMO'ya karşılık gelen geçişlerdir.



Şekil 5.11. 1b bileşiğinin HOMO ve LUMO orbitalleri

6-31+G (d,p) temel seti ve B3LYP kullanılarak elde edilen 2'nin molekül orbitalleri (MO'lar) Şekil 5.12'de verilmiştir. HOMO, tüm molekül üzerinde lokalize iken, LUMO, etil grubu dışında tüm molekül üzerinde lokalize edilmiştir. HOMO ve LUMO'nun enerjisi sırasıyla -5,773 eV ve -2,511 eV'dir ve enerji aralığı ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) 3,261 eV'dir.

Maksimum absorpsiyon dalga boyuna karşılık gelen geçişlere en büyük katkı Çizelge 5.7’da görüldüğü gibi HOMO’dan LUMO+1’e karşılık gelen geçişlerdir.

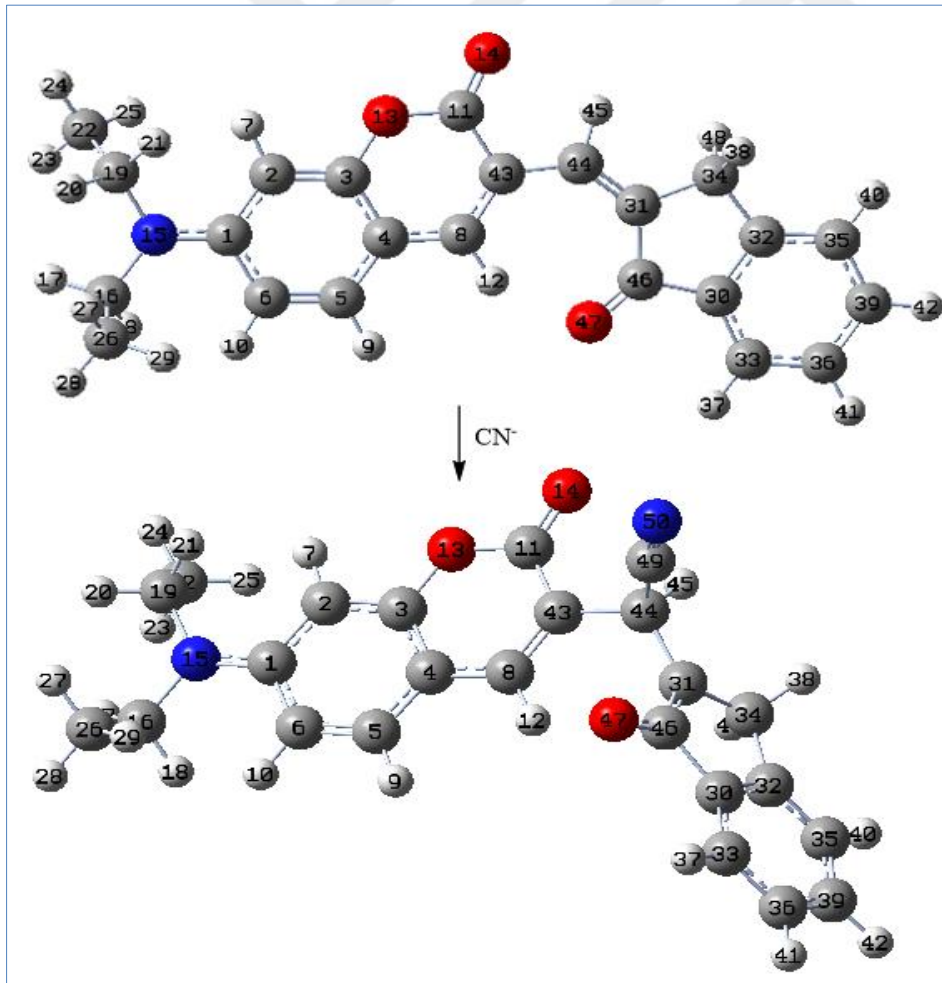


Şekil 5.12. 2 bileşiğinin HOMO-1,HOMO, LUMO ve LUMO+1 orbitalleri

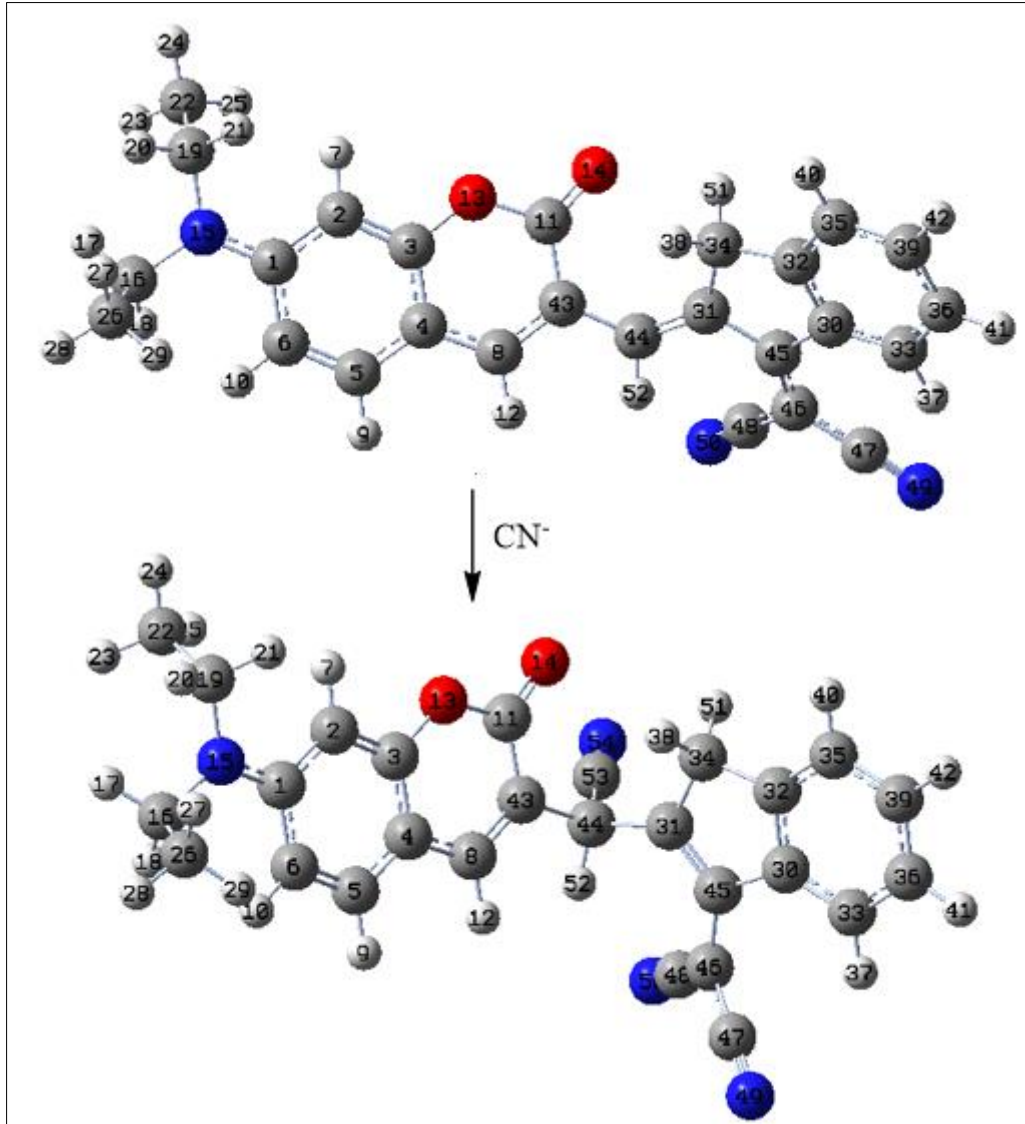
5.5. Bileşiklerin Siyanür Anyonu ile Etkileşim Mekanizmaları ve Oluşan Komplekslerin Absorpsiyon Spektrumları

1a ve 1b bileşiklerinin deneysel olarak siyanür anyonu ile etkileşime girdiği belirlendi. 1a ve 1b'nin siyanür anyonu ile etkileşim mekanizmaları YFT hesaplamaları ile incelendi. Bileşiklerin YFT/IEFPCM/B3LYP/631G+(d,p) seviyesinde DMSO çözücüsü içerisinde geometri optimizasyonları yapıldı.

B3LYP/6-31G+(d,p) gaz fazı hesaplamalarında siyanür anyonunun $-C=C-$ karbonuna katılacağı öngörüldü ve $1a+CN^-$ ve $1b+CN^-$ kompleksleri DMSO içerisinde IEFPCM/B3LYP /6-31G+(d,p) ile modellendi. $1a+CN^-$ ve $1b+CN^-$ komplekslerinin yapıları sırasıyla Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'de, B3LYP /6-31G+(d,p) ile DMSO içerisinde elde edilen absorpsiyon spektrum verileri ise Çizelge 5.7'de verildi.



Şekil 5.13. 1a bileşiği ve $1a+CN^-$ kompleksinin DMSO içerisinde B3LYP /6-31G+(d,p) optimize geometrileri

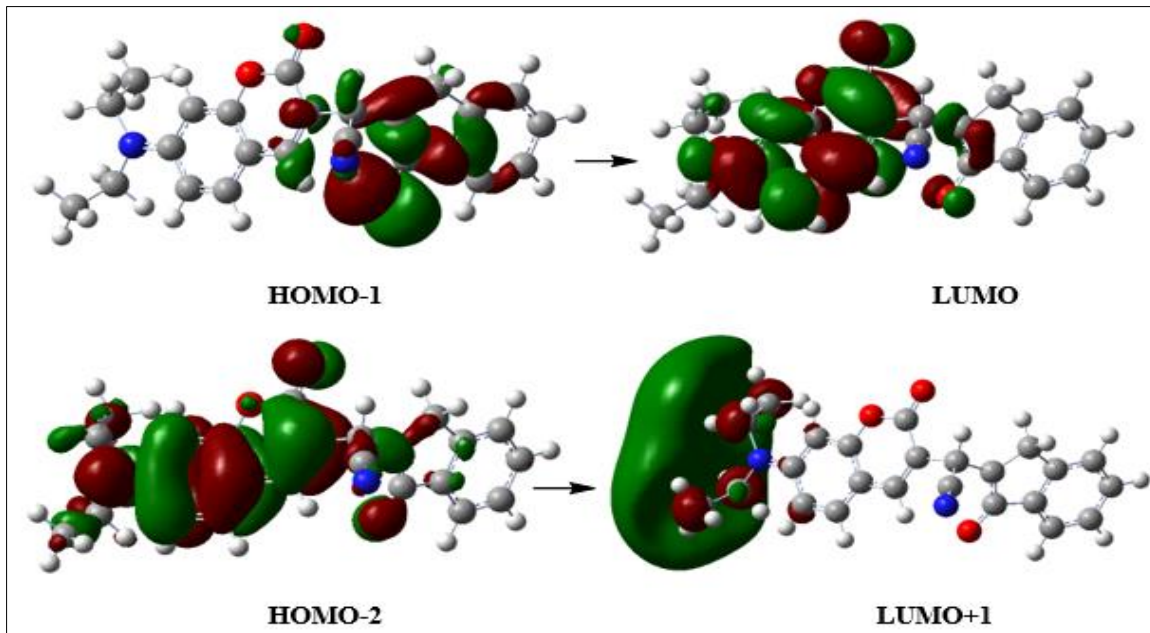


Şekil 5.14. 1b bileşiği ve 1b+ CN^- kompleksinin DMSO içerisinde B3LYP /6-31G+(d,p) optimize geometrileri

Çizelge 5.7. 1a ve 1b bileşikleri ile 1a+CN⁻ ve 1b+CN⁻ komplekslerinin DMSO içerisinde B3LYP /6-31G+(d,p) absorpsiyon spektrum verileri

	$\lambda_{\text{den.maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{hes.maks}}$ (nm)	f	Geçişler	w (%)
1a	480	489	1,1152	H → L	99,3
1a+CN ⁻	472	376	0,3522	H-1 → L	62,3
				H-2 → L+1	33
1b	560	560	1,0819	H → L	99,6
1b+CN ⁻	542				
	387	384	0,7561	H-1 → L	88,4
				H → L+1	9,9

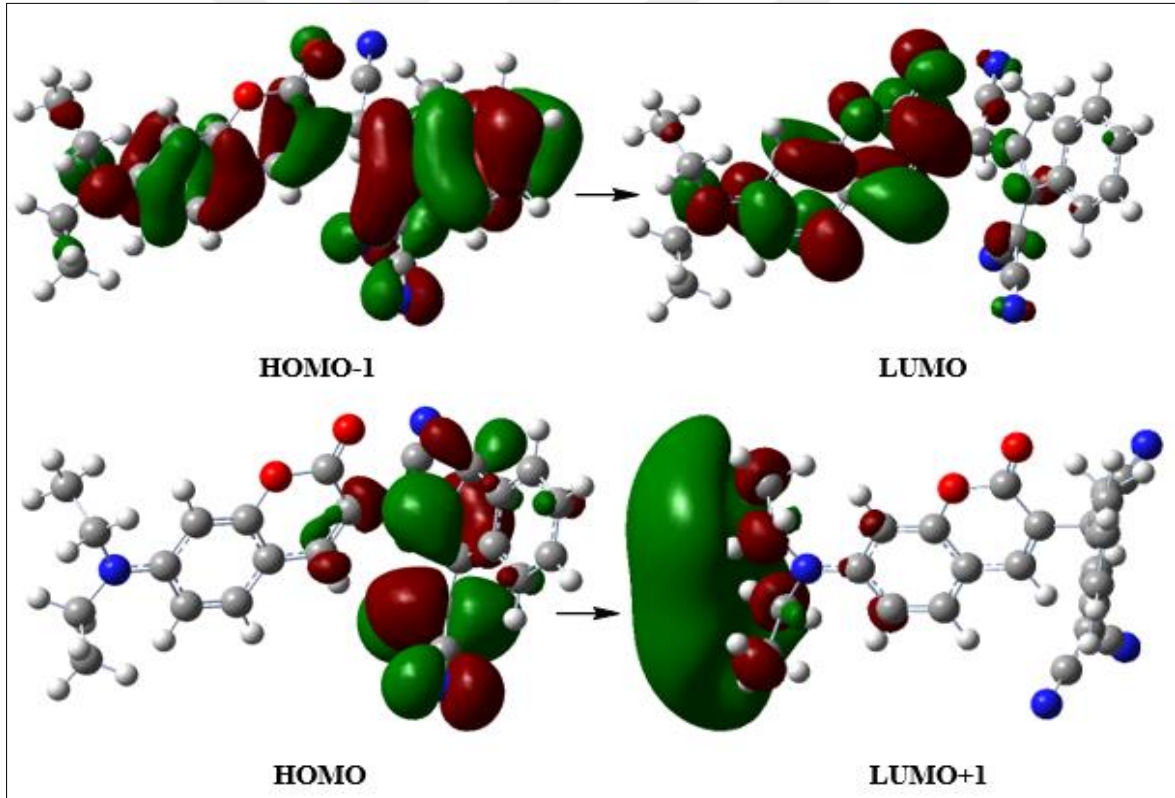
TD-DFT/6-31+G(d,p)/B3LYP kullanılarak DMSO içinde elde edilen 1a+CN⁻ kompleksinin maksimum absorpsiyon dalga boyu olan 376 nm'ye karşılık gelen ve osilatör kuvveti f=0,3522 olan geçişler Şekil 5.15'de verilmiştir. Geçişlerde katkısı en fazla olan HOMO-1→LUMO (%62,3) geçiştir. HOMO-2→LUMO+1 geçişi ise %33,0 katkı göstermiştir. 1a+CN⁻ kompleksinin teorik olarak hesaplanan 376 nm'deki λ_{maks} değeri, deneysel olarak elde edilen 472 nm ile uyum göstermemektedir.



Şekil 5.15. 1a+CN⁻ kompleksinin TD-DFT/6-31+G(d,p)/B3LYP ile DMSO içinde elde edilen λ_{maks} 'a karşılık gelen geçişlerin MO'ları

TD-DFT/6-31+G(d,p)/B3LYP kullanılarak DMSO içinde elde edilen 1b+CN⁻ kompleksinin maksimum absorpsiyon dalga boyu olan 384 nm'ye karşılık gelen ve osilatör kuvveti $f=0,7561$ olan geçişler Şekil 5.16'da verilmiştir. Geçişlerde katkısı en fazla olan HOMO-1→LUMO (%88,5) geçişidir. HOMO→LUMO+1 geçişi ise %9,9 katkı göstermiştir.

1b bileşiğinin deneysel sonuçlarına bakıldığında eklenen siyanür anyonunun eşdeğer mol sayısı arttıkça 387 nm'deki absorpsiyon band şiddetinin arttığı 560 nm'deki absorpsiyon band şiddetinin ise azaldığı görüldü. 1b+CN⁻ kompleksinin hesaplamalı yöntemle belirlenen λ_{maks} değeri 384 nm'dir ve siyanür anyonunun eşdeğer mol sayısı arttıkça şiddeti artan 387 nm'deki absorpsiyon bandı ile uyum göstermektedir. 1a bileşiğinde ise hesaplanan λ_{maks} değeri deneysel sonuçla uyuşmamaktadır.



Şekil 5.16. 1b+CN⁻ kompleksinin TD-DFT/6-31+G(d,p)/B3LYP ile DMSO içinde elde edilen λ_{maks} 'a karşılık gelen geçişlerin MO'ları

1a ve 1b bileşikler ile 1a+CN⁻ ve 1b+CN⁻ komplekslerinin optimize geometrilerinde seçilmiş bazı bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı değerleri Çizelge 5.8'de verildi. 1a ve 1b bileşikler için bağ uzunluklarındaki en belirgin fark 31C ile 44C atomları arasındaki

uzaklıktır, 31C-44C bağ uzunluğu siyanür anyonu katılması öncesinde 1a için 1,366 Å iken katılmadan sonra 1,509 Å olarak, 1b için ise 1,367 Å iken katılmadan sonra 1,519 Å olarak belirlendi. 44C'a siyanür katılması ile bu atom sp^2 melezleşmesinden sp^3 melezleşmesine geçtiği için molekülde düzlemsellikten sapma gözlemlendi. 8C-43C-44C-31C dihedral açısı 1a için katılma öncesinde $0,7^\circ$ iken katılma sonrasında $161,7^\circ$ olarak, 1b için ise katılma öncesinde $-153,2^\circ$ iken katılma sonrasında $98,8^\circ$ olarak belirlendi. 8C-43C-44C-45H dihedral açısı 1a için katılma öncesinde $-179,5^\circ$, katılma sonrasında $137,1^\circ$ oldu, 1b için bu dihedral açı 8C-43C-44C-52H'e karşılık geldi ve katılma öncesinde $20,9^\circ$, katılma sonrasında $19,2^\circ$ olarak ölçüldü. 31C-44C-43C bağ açısı 1a ve 1b için sırasıyla katılma öncesinde $134,9^\circ$ ve $130,7^\circ$, sonrasında ise $116,6^\circ$ ve $114,8^\circ$ olarak belirlendi. 1b bileşiğinde 8C-43C-44C-31C dihedral açısı katılma sonrasında en büyük değişikliği gösteren dihedral açı oldu ve katılma öncesinde $-153,2^\circ$, katılma sonrasında $-98,8^\circ$ olarak ölçüldü.

Çizelge 5.8. 1a ve 1b bileşikleri ile 1a+CN⁻ ve 1b+CN⁻ komplekslerinin DMSO içerisinde B3LYP /6-31G+(d,p) seçilmiş bazı optimize geometri parametreleri

1a Bileşiği					
Bağ uzunluğu (Å)	1a	1a+CN ⁻	Bağ açısı (°)	1a	1a+CN ⁻
1C-2C	1,422	1,418	2C-3C-13O	117,1	117,0
1C-15N	1,364	1,371	5C-4C-8C	124,7	125,1
3C-4C	1,413	1,409	13O-11C-14O	115,7	116,2
3C-13O	1,372	1,374	1C-15C-16C	122,3	122,2
8C-43C	1,388	1,366	8C-43C-44C	127,2	123,0
C11-13O	1,384	1,388	31C-44C-43C	134,9	116,6
C11-14O	1,224	1,228	30C-46C-47O	124,5	106,2
11C-43C	1,469	1,448	31C-46C-47O	128,6	123,5
43C-44C	1,448	1,534	45H-44C-49C		104,0
31C-34C	1,529	1,513	Dihedral açısı (°)		
31C-44C	1,366	1,509	1C-2C-3C-13O	179,7	179,8
31C-46C	1,482	1,393	13O-11C-43C-44C	179,8	178,4
30C-32C	1,402	1,407	44C-31C-46C-47O	-0,6	17,1
34C-38H	1,098	1,103	8C-43C-44C-31C	0,7	161,7
32C-35C	1,396	1,393	8C-43C-44C-45H	-179,5	137,1
1b Bileşiği					
Bağ uzunluğu (Å)	1b	1b+CN ⁻	Bağ açısı (°)	1b	1b+CN ⁻
1C-2C	1,423	1,419	2C-3C-13O	117,3	117,1
1C-15N	1,362	1,369	5C-4C-8C	125,1	125,2
3C-4C	1,415	1,410	13O-11C-14O	115,7	116,3
3C-13O	1,370	1,373	1C-15C-16C	122,4	122,2
8C-43C	1,390	1,370	8C-43C-44C	118,6	120,4
C11-13O	1,390	1,387	31C-44C-43C	130,7	114,8
C11-14O	1,220	1,225	44C-31C-34C	126,7	123,3
11C-43C	1,462	1,450	31C-45C-46C	126,5	128,6
43C-44C	1,448	1,529	45H-46C-48C	124,0	122,1
31C-34C	1,517	1,512	38H-34C-31C	112,0	112,2
31C-44C	1,367	1,519	Dihedral açısı (°)		
31C-45C	1,463	1,370	1C-2C-3C-13O	178,9	179,6
30C-32C	1,412	1,410	13O-11C-43C-44C	-176,0	-178,7
34C-38H	1,095	1,098	44C-31C-45C-46C	23,6	5,6
32C-35C	1,393	1,392	8C-43C-44C-31C	-153,2	-98,8
45C-46C	1,397	1,469	8C-43C-44C-52H	20,9	19,2
47C-49N	1,167	1,177	31C-45C-46C-48C	6,8	3,5

6. BİLEŞİKLERİN DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK (NLO) ÖZELLİKLERİ

Bileşiklerin gaz fazında B3LYP / 6-31G+(d,p) seviyesinde toplam moleküler dipol moment (μ_t), hiperpolarizebilite (α_t), birinci derece hiperpolarizabilite (β_t) ve bunların bileşenleri hesaplandı, bu değerler Çizelge 6.1’de verildi. Üre, moleküler sistemlerin NLO özelliklerinde kullanılan prototip bir moleküldür. Bu nedenle karşılaştırma amacıyla eşik değer olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Gaussian çıktısında α ve β bileşenlerinin değerleri atomik birim (au) cinsindendir, bu nedenle elektronik birimlere (esu) dönüştürüldü (α ; 1 au = $0,1482 \times 10^{-24}$ esu, β ; 1 au = $8,6393 \times 10^{-33}$ esu). 1a bileşiği için hesaplanan $\mu_t = 5,30$ D, $\alpha_t = 162,1 \times 10^{-24}$ esu ve $\beta_t = 126,3 \times 10^{-30}$ esu’dur. Üre için karşılık gelen değerler $\mu_t = 3,98$ D, $\alpha_t = 4,94 \times 10^{-24}$ esu ve $\beta_t = 0,498 \times 10^{-30}$ esu’dur. 1b bileşiği için hesaplanan $\mu_t = 13,55$ D, $\alpha_t = 67,1 \times 10^{-24}$ esu ve $\beta_t = 205,2 \times 10^{-30}$ esu’dur. 2 bileşiği için hesaplanan $\mu_t = 8,12$ D, $\alpha_t = 162,1 \times 10^{-24}$ esu ve $\beta_t = 28,4 \times 10^{-30}$ esu’dur. 1a, 1b ve 2 bileşiklerinin β değerleri üreninki ile karşılaştırıldığında, sırasıyla, 254, 412 ve 57 kat daha büyük olduğu görüldü. Bu bileşiklerin içerisinde toplam dipol momentü üreninkinden yaklaşık 13,55 kat daha büyük olan 1b bileşiğinin toplam birinci derece hiperpolarize edilebilirliği en yüksektir ve üreninkinden 412 kat daha büyük çıkmıştır. 1a bileşiği için β_{xyy} , en yüksek değere sahiptir, yani xyy-doğrultusunda elektron dağılımı en fazladır, 1b bileşiği için β_{xxy} , en yüksek değere sahiptir yani xxy-doğrultusunda elektron dağılımı en fazladır. 2 bileşiği için ise β_{xxz} en yüksek değerdedir ve dolayısıyla xxz-doğrultusunda elektron dağılımı en fazladır.

Hesaplanan birinci dereceden hiperpolarizebilite büyüklükleri bileşiklerin NLO materyallerinin geliştirilmesinde potansiyel aday olabileceğini göstermektedir.

Çizelge 6.1. 1a, 1b ve 2 bileşiklerinin NLO bileşenleri (a.u) ile μ_t (D), α_t (esu) ve β_t (esu) değerleri

	1a	1b	2
μ_x	1,6862459	4,8061435	1,1045032
μ_y	-1,2200832	-1,754536	2,6079007
μ_z	0,1204238	1,5004158	-1,4808488
μ_t (D)	5,30	13,55	8,12
α_{xx}	1553,340234	791,4162445	499,569992
α_{xy}	-14,0686295	0,7975386	-23,51601
α_{yy}	1204,757637	365,0623019	369,091431
α_{xz}	-14,0671791	4,0856598	0,2900265
α_{yz}	131,4872479	-4,3132233	8,927957
α_{zz}	523,7731485	202,3400337	342,600814
α_t ($\times 10^{-24}$) esu	162,1	67,1	59,8
β_{xxx}	-14640,41	-24940,4046	-2426,0132
β_{xxy}	-455,117029	3624,919942	-1187,7885
β_{xyy}	35,1150587	1280,551044	56,5814928
β_{yyy}	-292,220848	230,6162305	-397,35471
β_{xxz}	22,197493	241,76095	979,67019
β_{xyz}	7,0047324	-169,673445	687,151878
β_{yyz}	16,7873713	-155,951096	-36,938289
β_{xzz}	11,2751497	220,4009348	-359,18751
β_{yzz}	-67,1036617	14,0304385	-8,6341878
β_{zzz}	18,2826407	121,838998	-52,362035
β_t ($\times 10^{-30}$) esu	126,3	205,2	28,4

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kumarin bileşiğinden çıkılarak, donör- π -akseptör (D- π -A) yapısı gösterebilecek ve molekül içi elektron transferine sahip olabilecek 1a, 1b ve 2 bileşikler sentezlendi. 1a ve 1b bileşikler geleneksel yöntemlerle sentezlendi. 2 bileşiğinin sentezi hem geleneksel hem de mikrodalga ışıması (MDI) yöntemi ile gerçekleştirildi ve en yüksek verimle en kısa sürede ürünün oluşmasını sağlayan MDI yönteminin en üstün sentez yöntemi olduğu belirlendi.

1a, 1b ve 2 bileşiklerinin, çözücülerin artan çözücü polaritelerine göre genel olarak maksimum absorpsiyon dalga boyu değerlerinde artış, 1a ve 2 bileşiklerinin emisyon dalga boylarında artış olduğu görüldü. 1b bileşiğinin emisyon göstermediği belirlendi. Bileşiklerin Stokes kaymaları da artan çözücü polaritesi ile artma gösterdi.

Bileşiklere beklenildiği gibi Michael katılmasıyla tiyol grubu içeren bileşiklerin katılmadığı yapılan UV-GB ve floresans spektroskopisi çalışmaları ile belirlendi. Dolayısıyla tiyol gruplarıyla yapılacak olan etkileşim çalışmalarından vazgeçildi.

Bileşiklerin DMSO çözeltilerine belirli miktarda F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , OH^- , NO_3^- , AcO^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$ anyonları eklendiğinde 1a ve 1b bileşiklerinde floresans ve renk değişimleri gözlemlendi. 2 bileşiği ise anyonlarla etkileşime girmede. 1a ve 1b bileşiklerinin anyon kemosenörü olma ihtimalini detaylı biçimde incelemek amacıyla DMSO ve DMSO-su (9:1) çözücülerinde F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , OH^- , NO_3^- , AcO^- , HSO_4^- ve $H_2PO_4^-$ anyonlarına karşı gösterdiği etkileşimler UV-GB spektroskopisi ve floresans spektroskopisi yöntemleriyle incelendi. Özellikle 1a maddesinin siyanür anyonuna karşı spesifik bir seçiciliği olduğu belirlendi. 1b bileşiğinin ise fosforesans özelliği gösterdiği belirlendi.

1b bileşiği, dietilaminokumarin floroforu ve disiyanometilen indan yapısı içerir ve genişletilmiş π -konjugasyonunun yanı sıra dietilaminokumarinden konjuge disiyanometilen indan parçasına kadar güçlü ICT'ye sahiptir. 1b, deneysel olarak DMSO içerisinde 560 nm'de absorpsiyon yaparken, CN^- katılması sonrasında 542 nm'de ve 387 nm'de absorpsiyon bandı gösterdi. Eklenen CN^- anyonunun eşdeğer mol sayısının

arttırılması ile 542 nm'deki band şiddetinin azaldığı (hipokromik etki), 387 nm'deki band şiddetinin ise arttığı (hiperkromik etki) belirlendi. Yapıya Michael mekanizması ile CN⁻ katılması ile ikili bağ kırılmış ve elektron aktarımı durmuş böylece elektron çekici grubun konjugasyon dışında kalmasıyla molekül içi yük transferi (ICP) bloke edilmiştir. Teorik hesaplamalarda 1b bileşiğinin λ_{maks} değeri 560 nm'de, 1b'nin CN⁻ anyonu eklenmiş kompleksinin ise λ_{maks} değeri 384 nm'de görüldü. Bu değerler deneysel sonuçlarla uyum içerisindedir. 1a bileşiği, DMSO içerisinde 480 nm'de absorpsiyon yaparken, CN⁻ katılması sonrasında 472 nm'de absorpsiyon bandı görüldü. 1a bileşiğinde hesaplanan λ_{maks} değeri 384 nm'dir ve deneysel sonuç ile uyuşmamaktadır.

Teorik hesaplama sonuçları elde edilen deneysel sonuçları ile kıyaslandı. Sentezlenen bileşiklerin kristal yapıları elde edilemediği için bileşiklerin YFT/B3LYP/631G+(d,p) seviyesinde gaz fazında elde edilen optimize geometrileri, yapıları hakkında bilgi edinmemizi sağladı. Farklı çözücüler içerisinde ve farklı temel setlerle maksimum absorpsiyon dalga boyları ve osilatör kuvvetleri belirlendi. 631G temel seti ile hesaplanan maksimum absorpsiyon dalga boylarına difüz ve polarize fonksiyon ilavesinin etkisini incelemek ve deneysel sonuçlara en yakın sonuçlara ulaşabilmek için 631G+, 631G+(d) ve 631G+(d,p) temel setleri ile de hesaplamalar tekrarlandı. En iyi sonuçlar 1a bileşiği için 631G ve 631G+, 1b bileşiği için 631G+(d) ve 631G+(d,p), 2 bileşiği için 631G+ temel seti ile elde edildi. 1a ve 1b bileşiklerinin maksimum absorpsiyon değerlerinin HOMO'dan LUMO'ya geçişlere karşılık geldiği görüldü. 2 bileşiği için ise en yüksek katkıya sahip geçiş HOMO'dan LUMO+1'e geçişlere karşılık gelmiştir. Genel olarak 6-31G temel setine difüz ve polarize fonksiyon ilavesinin maksimum absorpsiyon dalga boylarını kırmızıya kaydırıldığı ve difüz fonksiyon ilavesinin etkisinin daha fazla olduğu belirlendi.

Nükleofilik veya elektrofilik bölge hakkında bilgi edinebilmek için 1a, 1b ve 2 bileşiklerinin elektrostatik potansiyel yüzey haritaları B3LYP / 6-31+G(d,p) seviyesinde elde edildi.

1a, 1b ve 2 bileşiklerinin β değerleri üreninki ile karşılaştırıldığında, sırasıyla, 254, 412 ve 57 kat daha büyük olduğu görüldü. Bu değerler, bileşiklerin NLO materyallerinin geliştirilmesinde potansiyele sahip olabileceğini gösterdi.

KAYNAKLAR

- Aksungur, T., Aydiner, B., Seferoğlu, N., Özkütük, M., Arslan, L., Reis, Y., Seferoğlu, Z. (2017). Coumarin-indole conjugate donor-acceptor system: Synthesis, photophysical properties, anion sensing ability, theoretical and biological activity studies of two coumarin-indole based push-pull dyes. *Journal of Molecular Structure*, 1147, 364-379.
- Alizada, M., Gul, A., Oguz, M., Kursunlu, A. N., & Yilmaz, M. (2021). Ion sensing of sister sensors based-on calix[4]arene in aqueous medium and their bioimaging applications. *Dyes and Pigments*, 184.
- Ayare N. N., R. S. H., Sekar N. (2019). Photostable coumarin containing azo dyes with multifunctional property. *Dyes and Pigments*, 163, 692-699.
- Ayare, N. N., Sharma, S., Sonigara, K. K., Prasad, J., Soni, S. S., & Sekar, N. (2020). Synthesis and computational study of coumarin thiophene-based D- π -A azo bridge colorants for DSSC and NLOphoric application. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 394.
- Aydiner, B. A. C. (2019). A chemodosimeter approach for selective colorimetric and fluorimetric cyanide detection using coumarin based fluorescent dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 382.
- Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 1372-1377.
- Bindewald, E., Lorenz, R., Hübner, O., Brox, D., Herten, D. P., Kaifer, E., & Himmel, H. J. (2015). Tetraguanidino-functionalized phenazine and fluorene dyes: synthesis, optical properties and metal coordination. *Dalton Transactions*, 44(7), 3467-3485.
- Chattha, F. A., Nisa, M., Munawer, M. A., & Kousar, S. (2016). Coumarin-Based Heteroaromatics as Plant Growth Regulators. *In Plant Growth*.
- Chen XH, C. X., Zhao ZJ, Lu P, Wang YG. (2009). 2,4-Dicyano-3-diethylamino-9,9-diethylfluorene Based Blue Light-emitting Star-shaped Compounds: Synthesis and Properties. *Chinese Journal of Chemistry*, 27, 971-977.
- Cheng, J., Zhou, X., & Xiang, H. (2015). Fluorescent metal ion chemosensors via cation exchange reactions of complexes, quantum dots, and metal-organic frameworks. *Analyst*, 140(21), 7082-7115.
- Cho, E., Perebikovskiy, A., Benice, O., Holmberg, S., Madou, M., & Ghazinejad, M. (2018). Rapid Iodine Sensing on Mechanically Treated Carbon Nanofibers. *Sensors (Basel)*, 18(5).

- Cigán, M., Gašpar, J., Gáplovská, K., Holekšiová, J., Jakusová, K., Donovalová, J., Stankovičová, H. (2016). Coumarin phenylsemicarbazones: sensitive colorimetric and fluorescent “turn-on” chemosensors for low-level water content in aprotic organic solvents. *New Journal of Chemistry*, 40(10), 8946-8953.
- Computation sparks chemical discovery. (2020). *Nat Commun*, 11(1), 4811.
- Cramer, C. J. (2004). *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models* (2 ed.). Department of Chemistry and Supercomputing Institute, *University of Minnesota*, USA.
- Deore, P. S., Coman, D. S., & Manderville, R. A. (2019). A coumarin-hemicyanine hybrid as a ratiometric fluorescent sensor of microenvironment proticity. *Chem Commun (Camb)*, 55(24), 3540-3543.
- Engblom, S. O. (1998). The phosphate sensor. *Biosens Bioelectron*, 13(9), 981-994.
- Erdik, E. (1993). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Ankara: Gazi Büro Kitabevi.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J. (2010). Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Griffiths, J., Millar, V., & Bahra, G. S. (1995). The Influence of Chain-Length and Electron-Acceptor Residues in 3-Substituted 7-N,N-Diethylaminocoumarin Dyes. *Dyes and Pigments*, 28(4), 327-339.
- Hannachi, D., Haroun, M. F., Khireddine, A., & Chermette, H. (2019). Optical and nonlinear optical properties of Ln(Tp)₂, where Ln = La,...,Lu and Tp = tris(pyrazolyl)borate: a DFT+TD-DFT study. *New Journal of Chemistry*, 43(36), 14377-14389.
- He, G., Zhao, X., Zhang, X., Fan, H., Wu, S., Li, H., Duan, C. (2010). A turn-on PET fluorescence sensor for imaging Cu²⁺ in living cells. *New Journal of Chemistry*, 34(6).
- Hwu, J. R., Huang, W. C., Lin, S. Y., Tan, K. T., Hu, Y. C., Shieh, F. K., Tsay, S. C. (2019). Chikungunya virus inhibition by synthetic coumarin-guanosine conjugates. *Eur J Med Chem*, 166, 136-143.

- Irfan, M., Belfield, K. D., & Saeed, A. (2015). Carbazole/fluorene based conjugated small molecules: synthesis and comparative studies on the optical, thermal and electrochemical properties. *RSC Advances*, 5(60), 48760-48768.
- İnci Başıer, Y. İ. (1990). Boyar Siegel, R. L., Miller, K. D., & Jemal, A. (2015). Cancer statistics, 2015. CA: a cancer journal for clinicians, 65(1), 5-29. adde Kimyası. Istanbul: Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayın.
- Jensen, F. (2013). Introduction to computational chemistry. John Wiley&Sons. *Chapter 5*, page 192-299.
- Jin, L., Tan, X., Dai, L., Bai, H., & Wang, Q. (2019). Modulation of fluorescence sensing properties of coumarin-based fluorescent probe for H₂S and its application in cell imaging. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 221, 117187.
- Jung, H. S., Han, J. H., Pradhan, T., Kim, S., Lee, S. W., Sessler, J. L., Kim, J. S. (2012). A cysteine-selective fluorescent probe for the cellular detection of cysteine. *Biomaterials*, 33(3), 945-953.
- Kadam, M. M. L., Patil, D. S., & Sekar, N. (2019). Red emitting coumarin based 4, 6-disubstituted-3-cyano-2-pyridones dyes – Synthesis, solvatochromism, linear and non-linear optical properties. *Journal of Molecular Liquids*, 276, 385-398.
- Kadayat, T. M., Banskota, S., Bist, G., Gurung, P., Magar, T. B. T., Shrestha, A., Lee, E. S. (2018). Synthesis and biological evaluation of pyridine-linked indanone derivatives: Potential agents for inflammatory bowel disease. *Bioorg Med Chem Lett*, 28(14), 2436-2441.
- Kasumbwe, K., Venugopala, K. N., Mohanlall, V., & Odhav, B. (2014). Antimicrobial and antioxidant activities of substituted halogenated coumarins. *Journal of Medicinal Plants Research*, 8(5), 274-281.
- Kim, G.-J., & Kim, H.-J. (2010a). Coumarinyl aldehyde as a Michael acceptor type of colorimetric and fluorescent probe for cyanide in water. *Tetrahedron Letters*, 51(21), 2914-2916.
- Kim, G.-J., & Kim, H.-J. (2010b). Doubly activated coumarin as a colorimetric and fluorescent chemodosimeter for cyanide. *Tetrahedron Letters*, 51(1), 185-187.
- Lewars, E. G. *Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*.
- Li, Y., Chen, J., & Chu, T.-S. (2016). Sensing mechanism for a fluorescent off-on chemosensor for cyanide anion. *Journal of Luminescence*, 179, 203-210.
- Lin, W., Yuan, L., & Cao, X. (2008). A rational approach to emission ratio enhancement of chemodosimeters via regulation of intramolecular charge transfer. *Tetrahedron Letters*, 49(46), 6585-6588.

- Long, L., Li, X., Zhang, D., Meng, S., Zhang, J., Sun, X., Wang, L. (2013). Amino-coumarin based fluorescence ratiometric sensors for acidic pH and their application for living cells imaging. *RSC Advances*, 3(30).
- Maity, S. B., Banerjee, S., Sunwoo, K., Kim, J. S., & Bharadwaj, P. K. (2015). A fluorescent chemosensor for Hg(2+) and Cd(2+) ions in aqueous medium under physiological pH and its applications in imaging living cells. *Inorg Chem*, 54(8), 3929-3936.
- Marinescu, M. (2018). Synthesis and Nonlinear Optical Studies on Organic Compounds in Laser-Deposited Films. In *Applied Surface Science*.
- Mir, F. A., Shakeel u, R., Asokan, K., Khan, S. H., & Bhat, G. M. (2014). Optical, DC and AC electrical investigations of 4-hydroxy coumarin molecule as an organic Schottky diode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(3), 1258-1263.
- Ordóñez-Hernández, J., Jiménez-Sánchez, A., García-Ortega, H., Sánchez-Puig, N., Flores-Álamo, M., Santillan, R., & Farfán, N. (2018). A series of dual-responsive Coumarin-Bodipy probes for local microviscosity monitoring. *Dyes and Pigments*, 157, 305-313.
- Özarslan, A., Çakmaz, D., Erol, F., Şenöz, H., Seferoğlu, N., Barsella, A., & Seferoğlu, Z. (2020). Synthesis and investigation of photophysical, NLO and thermal properties of D- π -A- π -D dyes. *Journal of Molecular Structure*.
- Padalia, S. a. (2015). Effect of chemically synthesized Coumarin derivative against *Candida albicans* as an antifungal agent. *Int. J. of Life Sciences*.
- Patil, S. A., Patil, R., & Patil, S. A. (2017). Recent developments in biological activities of indanones. *Eur J Med Chem*, 138, 182-198.
- Raju, B. B., & Varadarajan, T. S. (1995). Photophysical properties and energy transfer dye laser characteristics of 7-diethylamino-3-heteroaryl coumarin in solution. *Laser Chemistry*, 16(2), 109-120.
- Reichard, C. (1994). Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical reviews*, 94, 2319-2358.
- Ren, J., Wu, Z., Zhou, Y., Li, Y., & Xu, Z. (2011). Colorimetric fluoride sensor based on 1,8-naphthalimide derivatives. *Dyes and Pigments*, 91(3), 442-445.
- Resmi Mohan, M. V., Venkatasubramanian Sivakumar. (2019). Microwave Assisted Rapid Extraction and Characterization of Coumarin from Fig Plant (*Ficus carica*). *Asian Journal of Science and Applied Technology*, 8, 1-4.
- Rohini K, S. P. S. (2014). Therapeutic Role of Coumarins and Coumarin-Related Compounds. *Journal of Biofertilizers & Biopesticides*, 05(01).

- Şahin Gül, D., Ogutcu, H., & Hayvalı, Z. (2020). Investigation of photophysical behaviours and antimicrobial activity of novel benzo-15-crown-5 substituted coumarin and chromone derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1204.
- Sakamoto, C. M., Jannasch, H. W., Coletti, L. J., Johnson, K. S., Swift, D. D., & Riser, S. C. (2013). Long-Term Nitrate Measurements in the Ocean Using the in situ Ultraviolet Spectrophotometer: Sensor Integration into the APEX Profiling Float. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 30(8), 1854-1866. d
- Shaya, J., Fontaine-Vive, F., Michel, B. Y., & Burger, A. (2016). Rational Design of Push–Pull Fluorene Dyes: Synthesis and Structure–Photophysics Relationship. *Chemistry-A European Journal*, 22(30), 10627-10637.
- Sukriti Nigam, J. V. R., B S Jayashree. (2013). Microbial biotransformation—A novel approach for modification on coumarin substrates. *Indian Journal of Biotechnology*, 12, 379-385.
- Sun, J., Zheng, M., Jia, J., Wang, W., Cui, Y., & Gao, J. (2019). New Coumarin-benzoxazole derivatives: Synthesis, photophysical and NLO properties. *Dyes and Pigments*, 164, 287-295.
- Sun, Y. Q., Chen, M., Liu, J., Lv, X., Li, J. F., & Guo, W. (2011). Nitroolefin-based coumarin as a colorimetric and fluorescent dual probe for biothiols. *Chem Commun (Camb)*, 47(39), 11029-11031.
- Tombak, A., Ocak, Y. S., Asubay, S., Kilicoglu, T., & Ozkahraman, F. (2014). Fabrication and electrical properties of an organic–inorganic device based on Coumarin 30 dye. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 24, 187-192.
- Varadi, L., Wang, M., Mamidi, R. R., Luo, J. L., Perry, J. D., Hibbs, D. E., & Groundwater, P. W. (2018). A latent green fluorescent styrylcoumarin probe for the selective growth and detection of Gram negative bacteria. *Bioorg Med Chem*, 26(16), 4745-4750.
- Yalcin, E., Duyar, H., Cakmaz, D., Şahin, E., & Seferoğlu, Z. (2019). The synthesis of blue emitting 3-Amino-1-hetarylfluorenes and their unprecedented alkylated derivatives. *Tetrahedron*, 75(35), 130464.
- Wang, K., Ma, L., Liu, G., Cao, D., Guan, R., & Liu, Z. (2016). Two fluorescence turn-on coumarin Schiff's base chemosensors for cyanide anions. *Dyes and Pigments*, 126, 104-109.
- Wang, X. L., Yang, F., Xue, Z. Y., Wang, X. Q., & Chen, C. (2015). Facile synthesis and fluorescent properties of coumarin-7 and its isomer 4-(2-benzimidazolyl)-7-(diethylamino) coumarin. *Journal Of Chemical Research*, 39(4), 213-215.
- Yanar, U., Babür, B., Pekyılmaz, D., Yahaya, I., Aydiner, B., Dede, Y., & Seferoğlu, Z. (2016). A fluorescent coumarin-thiophene hybrid as a ratiometric chemosensor for anions: Synthesis, photophysics, anion sensing and orbital interactions. *Journal of Molecular Structure*, 1108, 269-277.

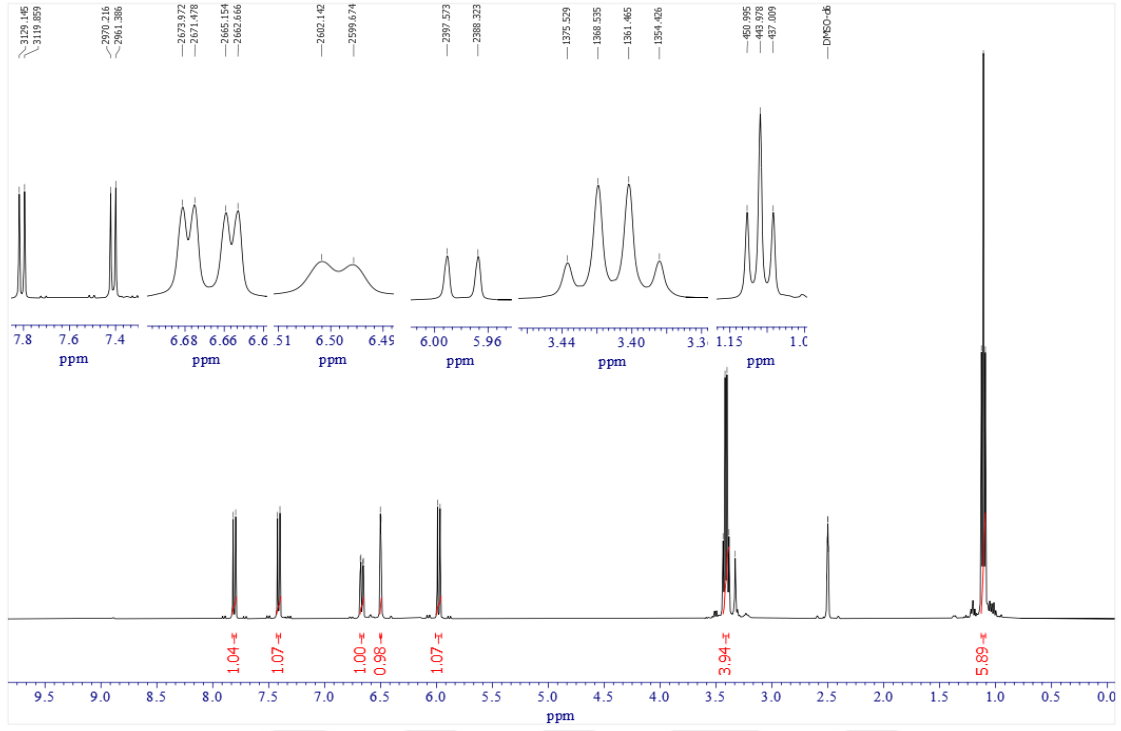
- Yao, J., Dou, W., Qin, W., & Liu, W. (2009). A new coumarin-based chemosensor for Fe^{3+} in water. *Inorganic Chemistry Communications*, 12(2), 116-118.
- Zhou, X., Lv, X., Hao, J., Liu, D., & Guo, W. (2012). Coumarin-indanedione conjugate as a doubly activated Michael addition type probe for the colorimetric and ratiometric fluorescent detection of cyanide. *Dyes and Pigments*, 95(2), 168-173.
- Zhou, X., Lv, X., Hao, J., Liu, D., & Guo, W. (2012b). Coumarin-indanedione conjugate as a doubly activated Michael addition type probe for the colorimetric and ratiometric fluorescent detection of cyanide. *Dyes and Pigments*, 95(2), 168-173.
- Zhu, Y., Wang, K., Song, W., Dong, B., Zhao, S., Guan, R., Lin, W. (2019). A mitochondria-targeted ratiometric fluorescent probe for endogenous cyanide in biological samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 294, 283-290.



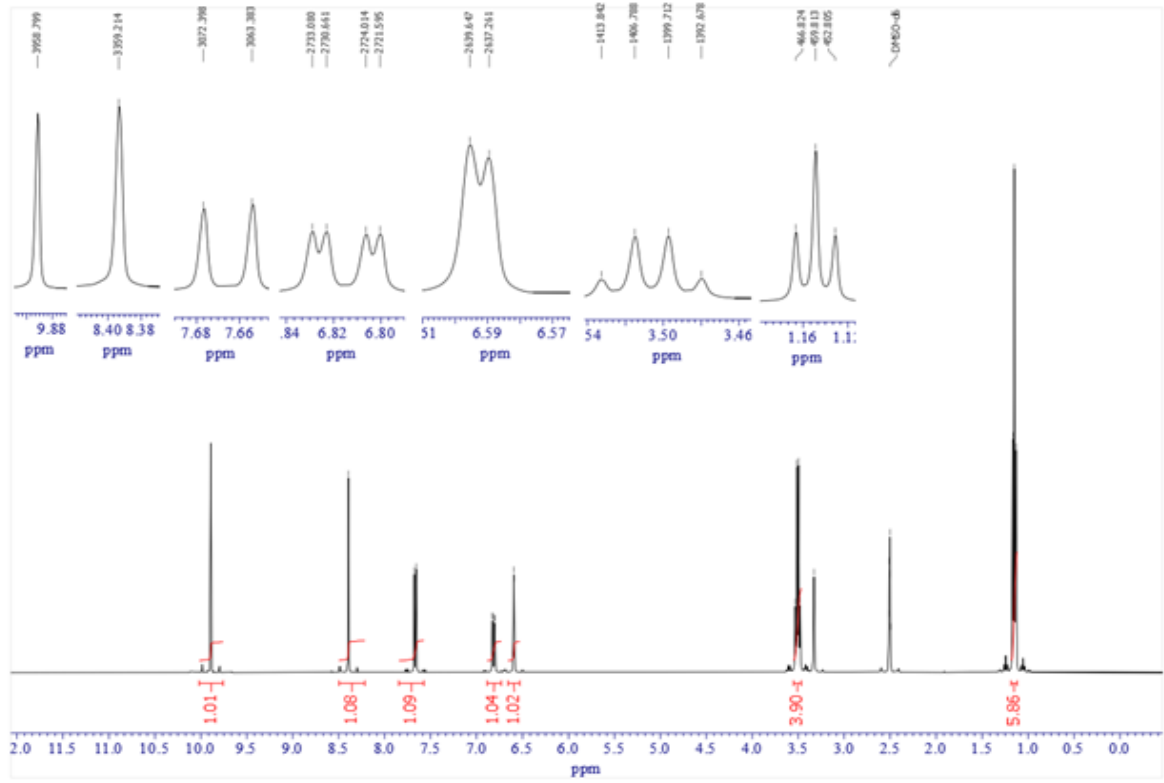


EKLER

EK-1. Giriş bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumları

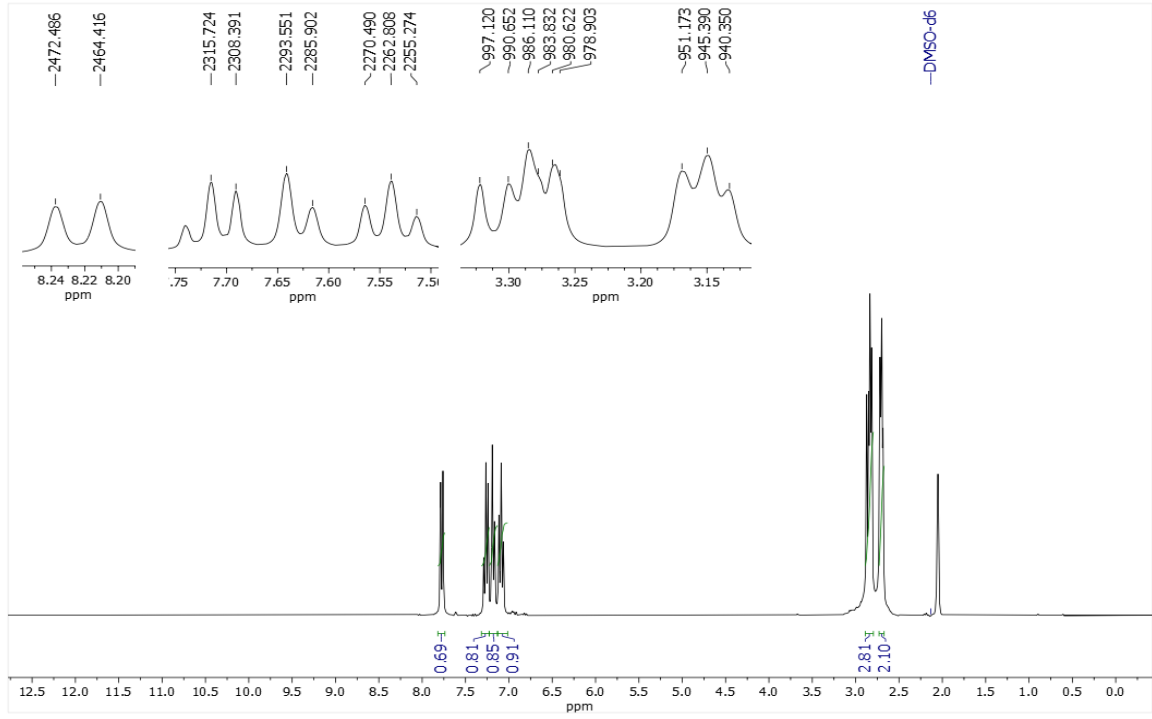


Şekil 7.1. CM-1 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu



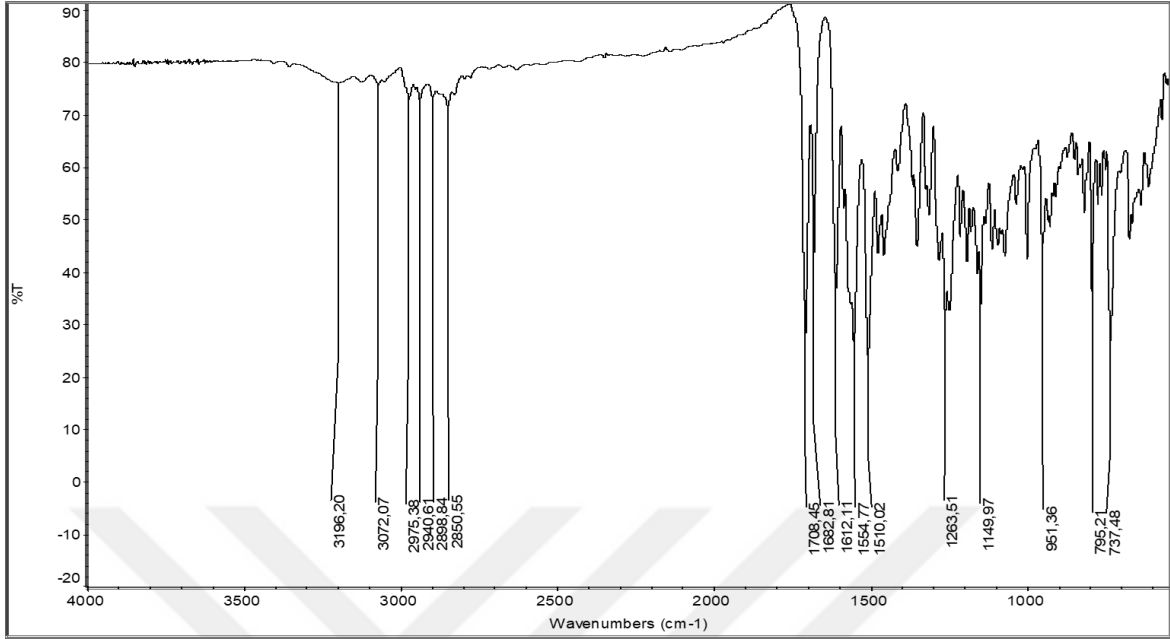
Şekil 7.2. CM-2 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Giriş bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumları

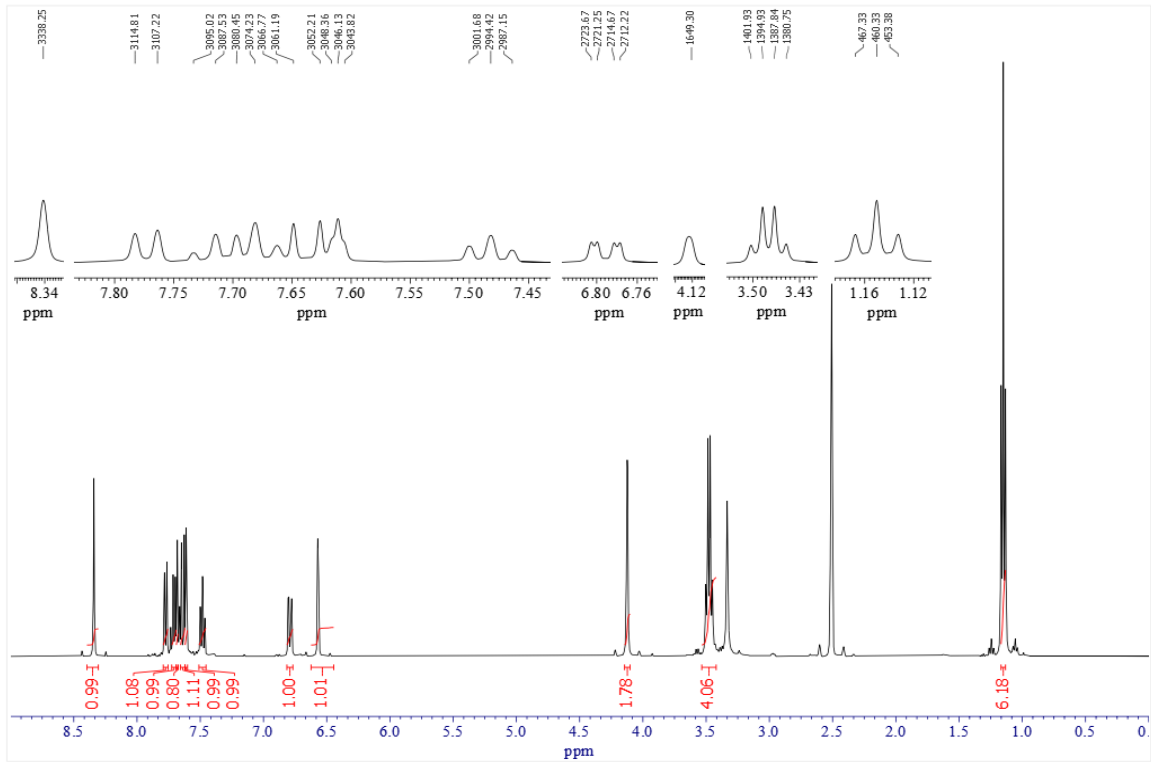


Şekil 7.3. IND-CN bileşiği için ^1H -NMR spektrumu

EK-2. 1a bileşiğinin spektrumları

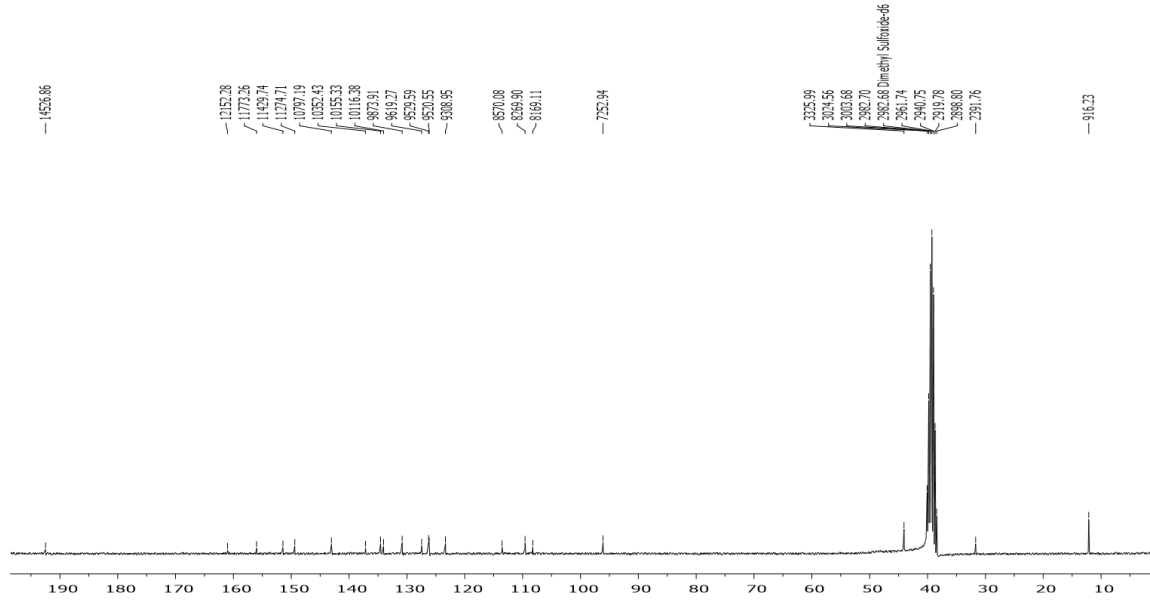
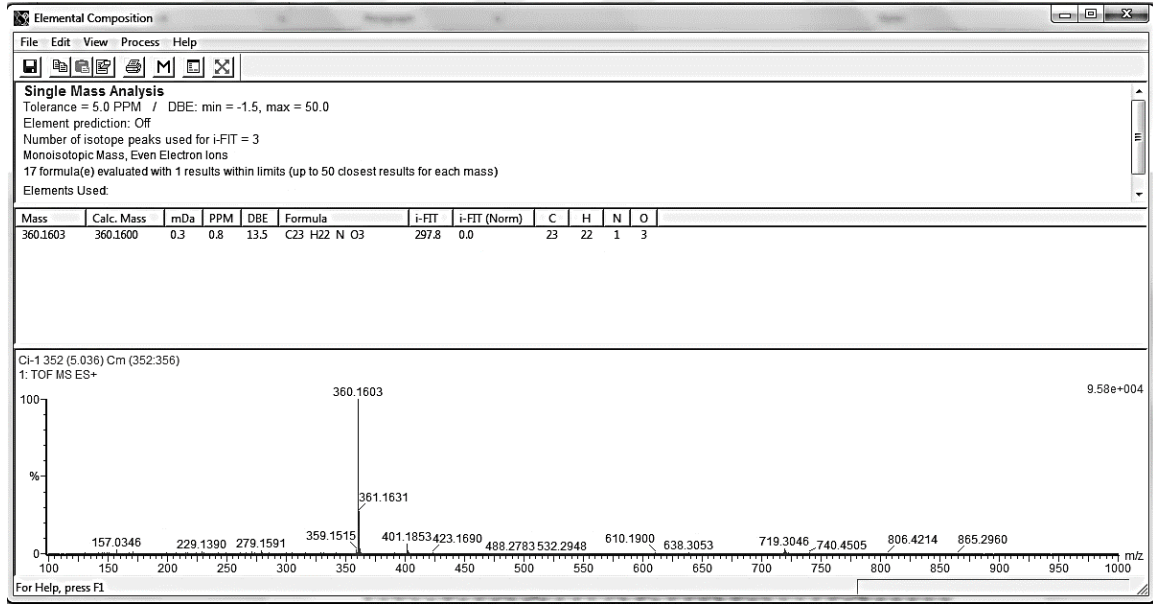


Şekil 7.4. 1a bileşiği için FT-IR spektrumu



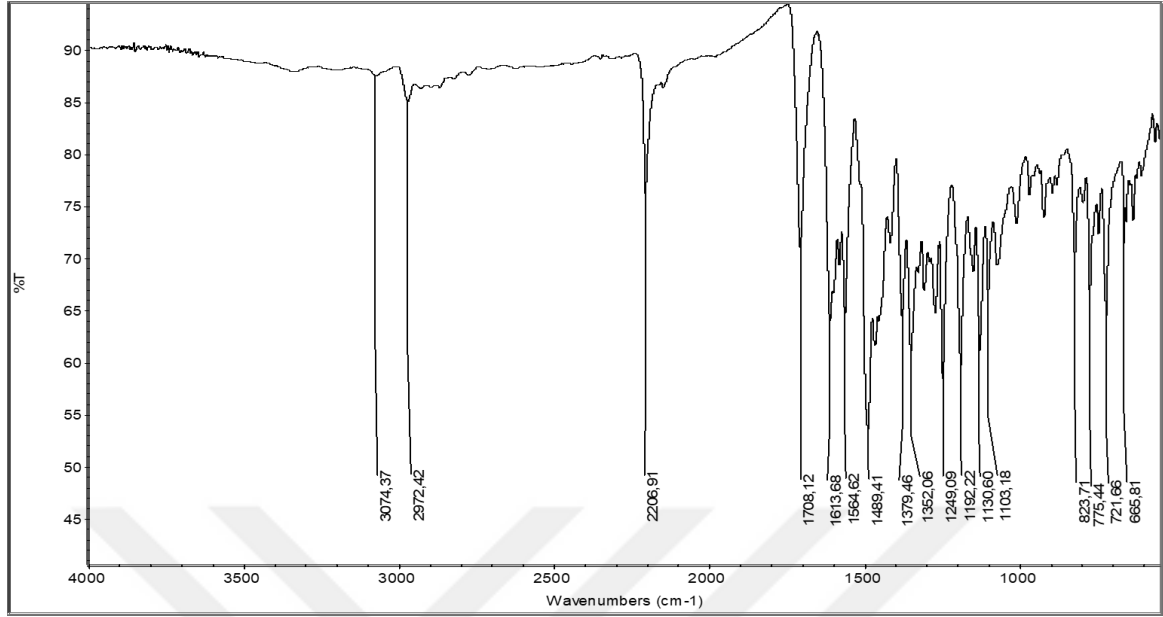
Şekil 7.5. 1a bileşiği için ¹H-NMR spektrumu

EK-2. (devam) 1a bileşiğinin spektrumları

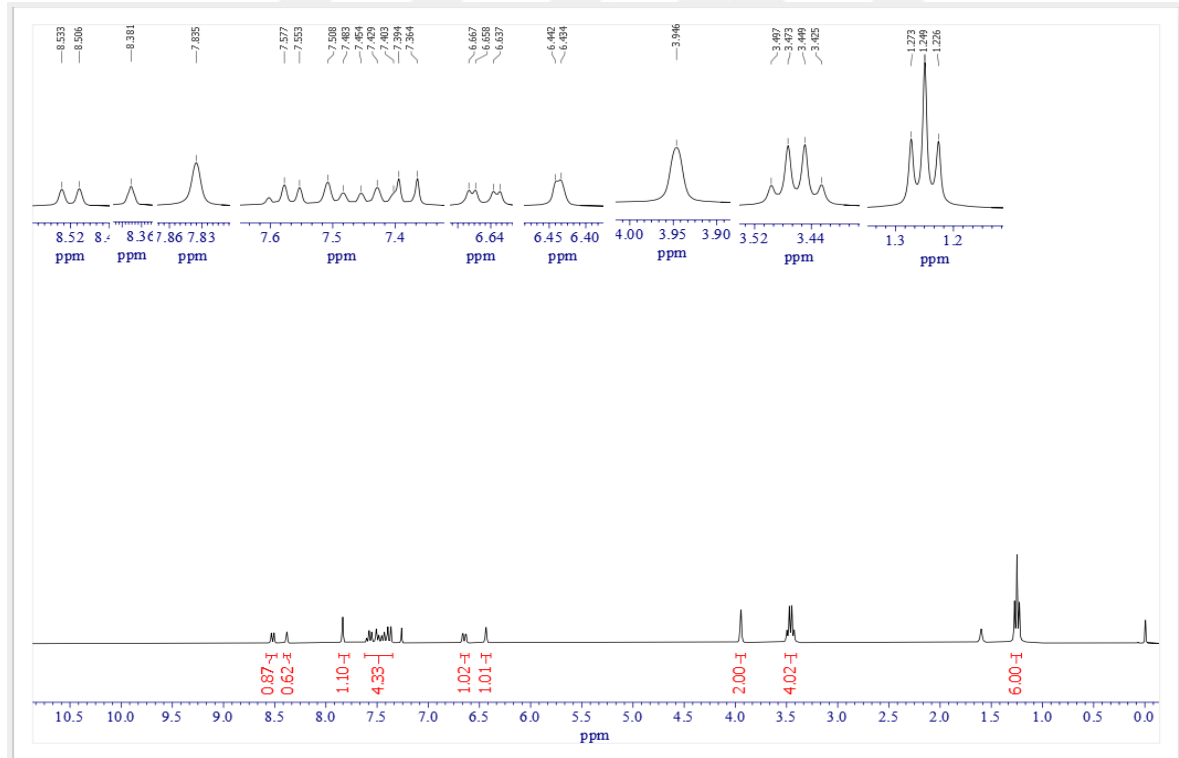
Şekil 7.6. 1a bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 7.7. 1a bileşiği için MS spektrumu

EK-3. 1b bileşiğinin spektrumları

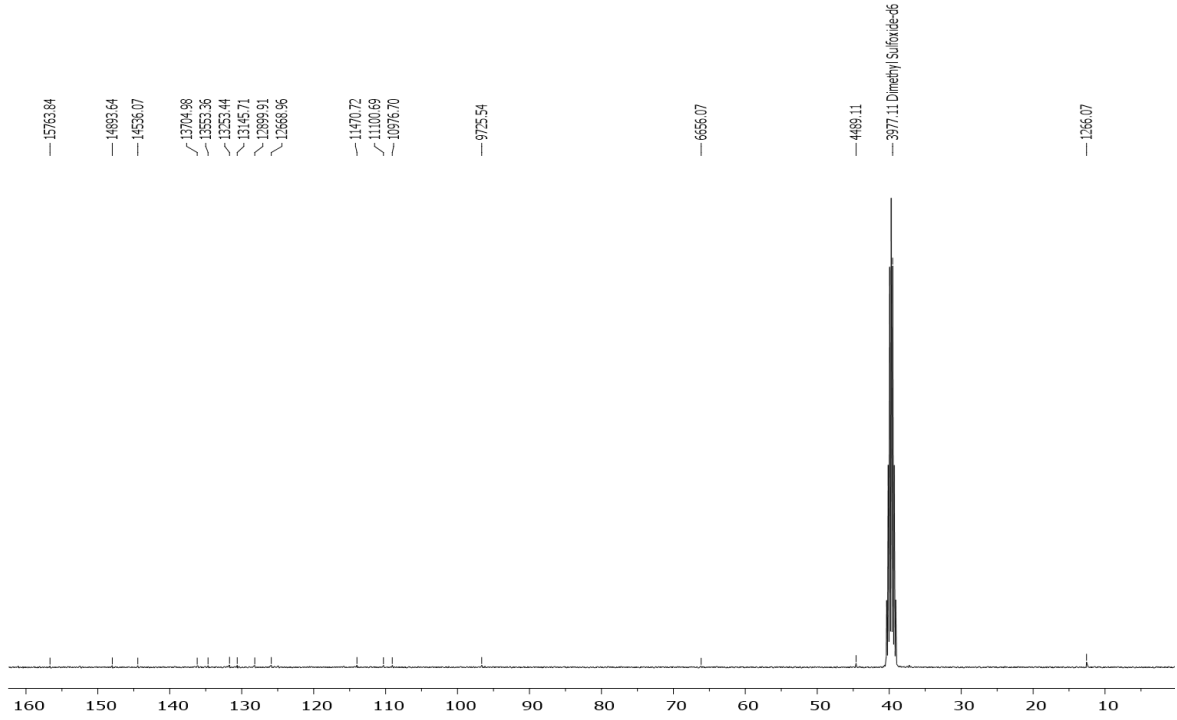
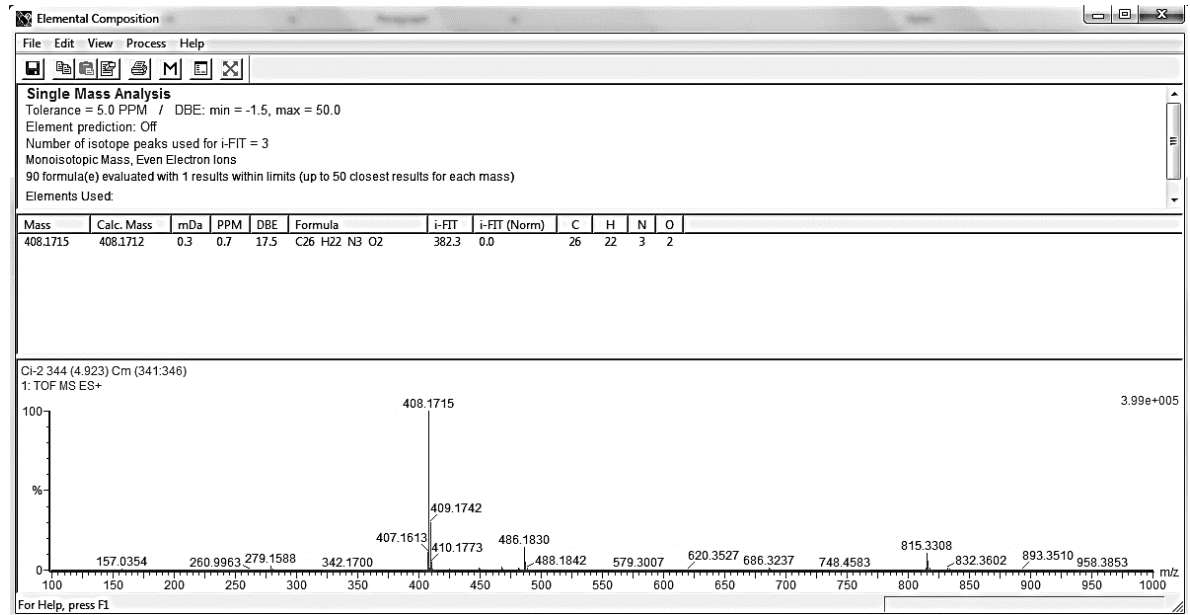


Şekil 7.8 1b bileşiği için FT-IR spektrumu



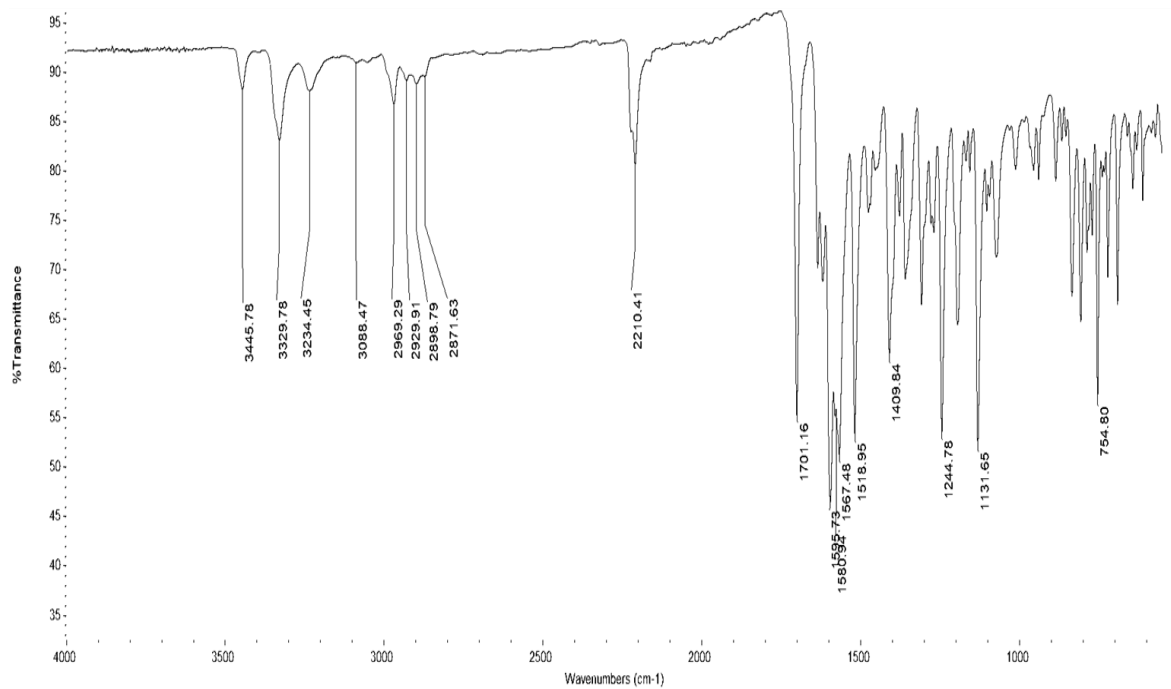
Şekil 7.9. 1b bileşiği için ¹H-NMR spektrumu

EK-3. (devam) 1b bileşığının spektrumları

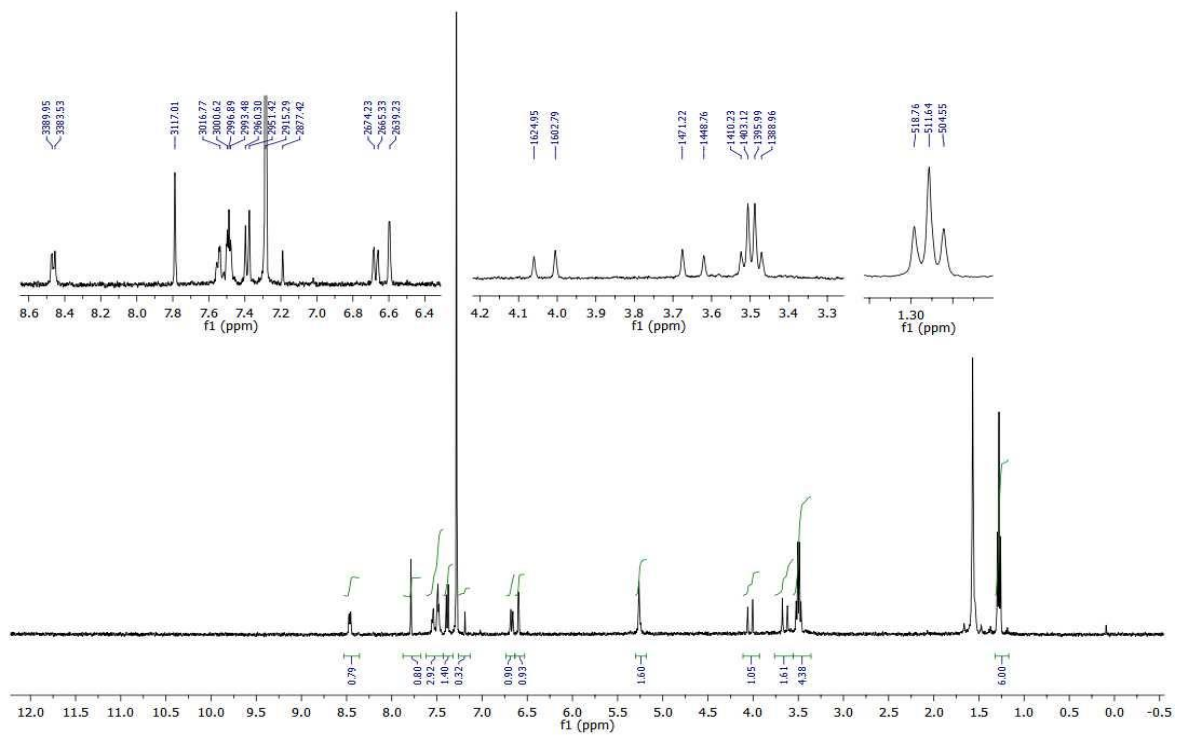
Şekil 7.10. 1b bileşığı için ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 7.11. 1b bileşığı için MS spektrumu

EK-4. 2 bileşiğinin spektrumları

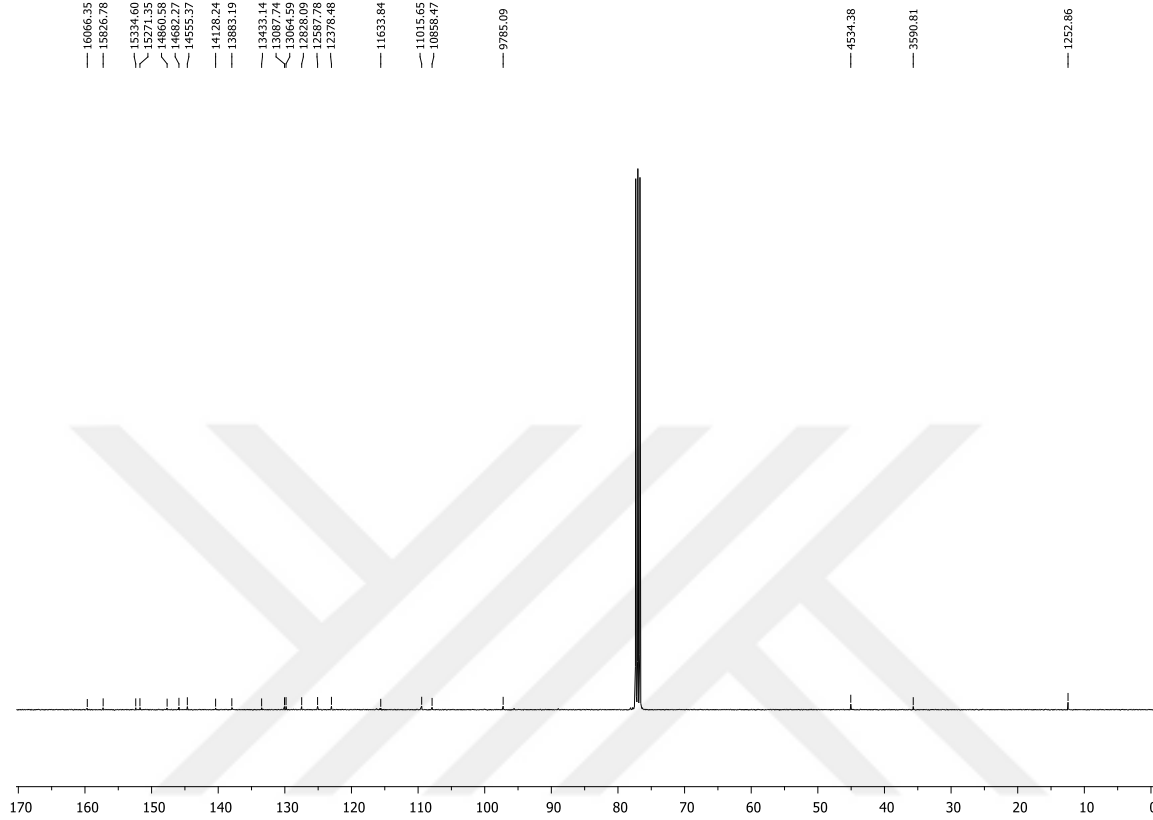


Şekil 7.12. 2 bileşiği için FT-IR spektrumu

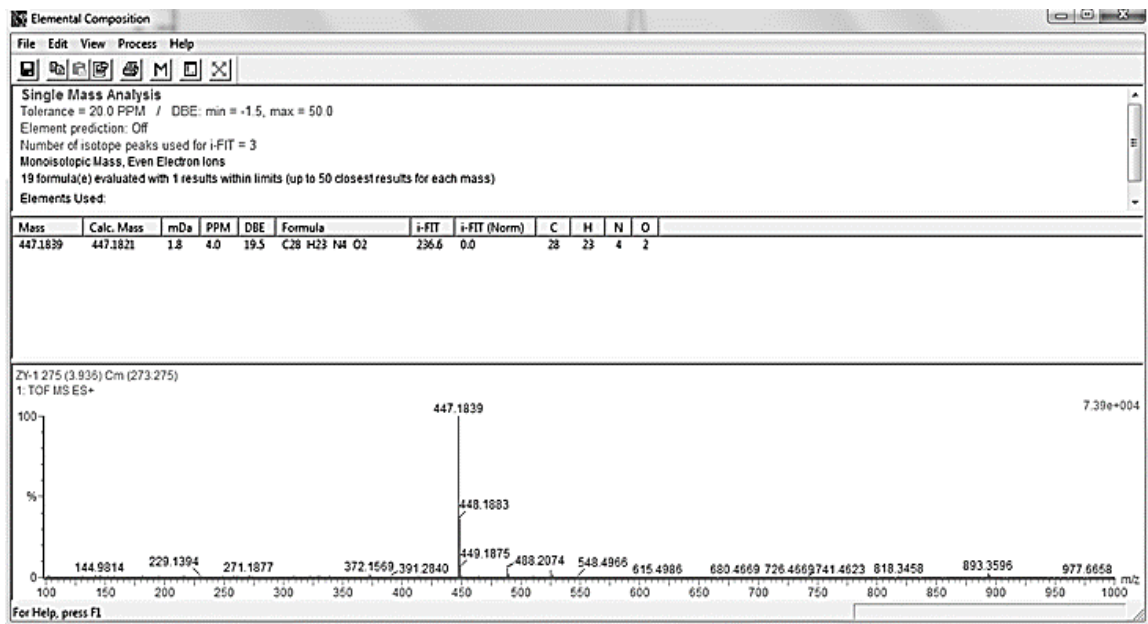


Şekil 7.13. 2 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu

EK-4. (devam) 2 bileşiğinin spektrumları

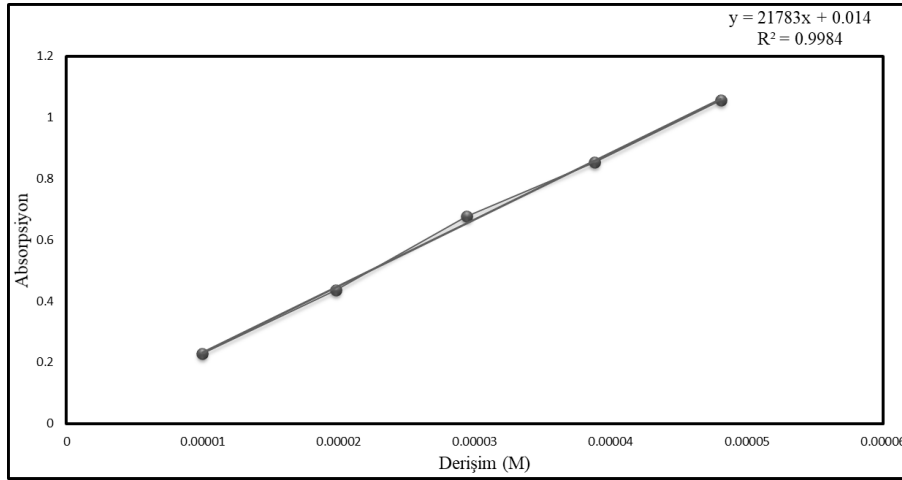


Şekil 7.14. 2 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu

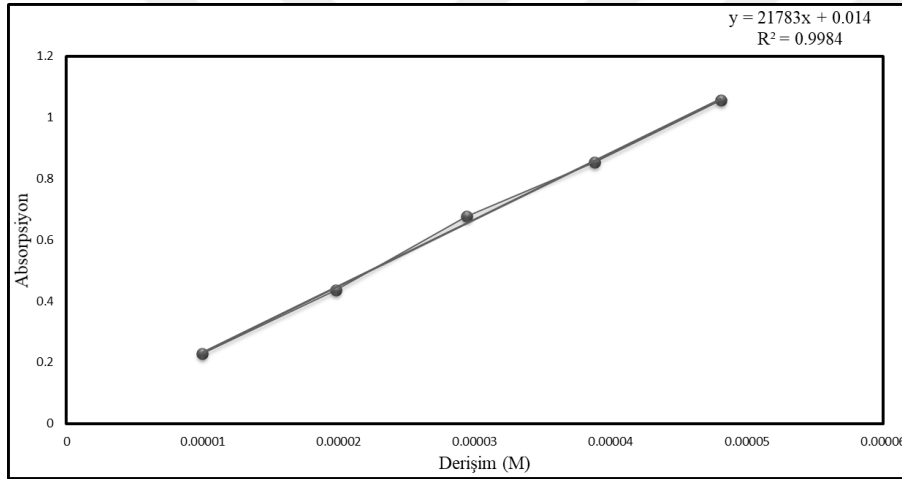


Şekil 7.15.. 2 bileşiği için MS spektrumu

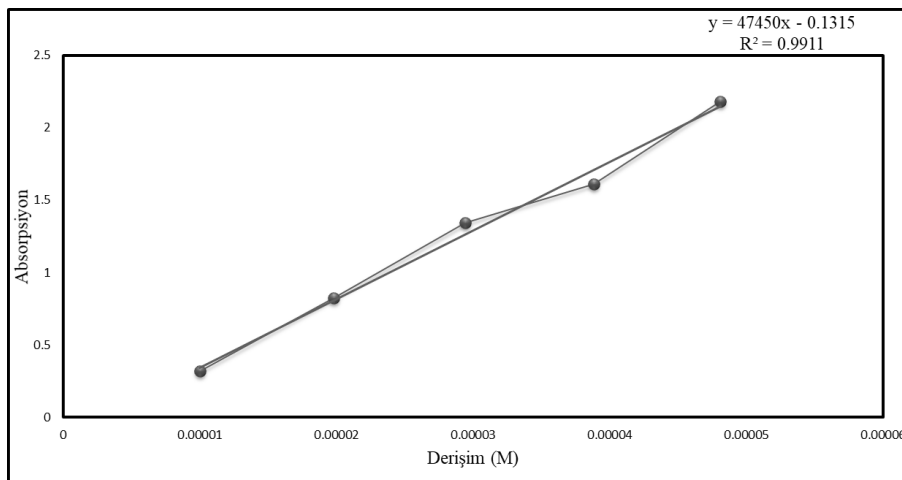
EK-5. 1a bileşiğinin molar absorpsiyon grafikleri



Şekil 7.16. 1a bileşiğinin DCM'deki molar absorpsiyon grafiği

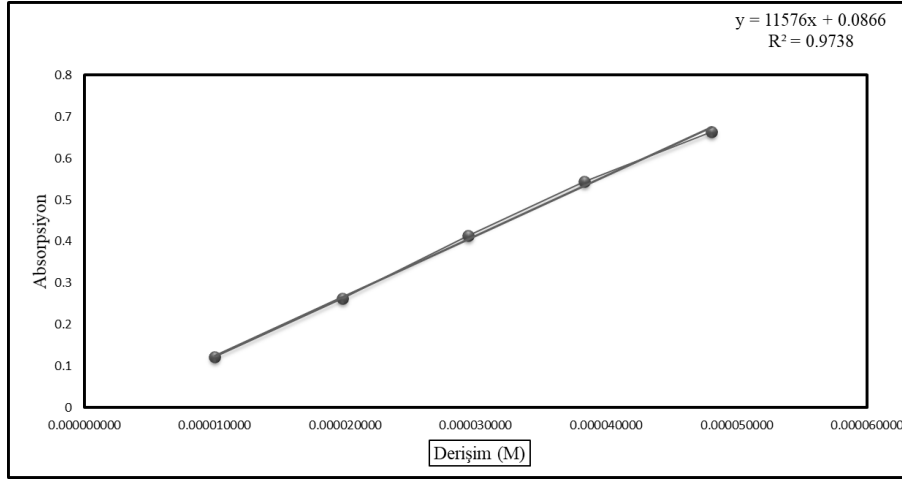


Şekil 7.17.1a bileşiğinin toluendeki molar absorpsiyon grafiği

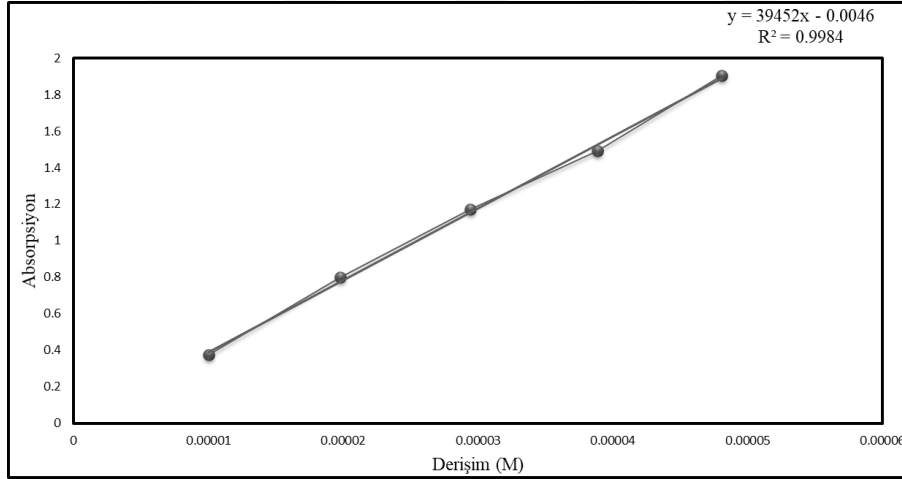


Şekil 7.18.1a bileşiğinin DMSO'daki molar absorpsiyon grafiği

EK-5. (devam)1a bileşiğinin molar absorpsiyon grafikleri

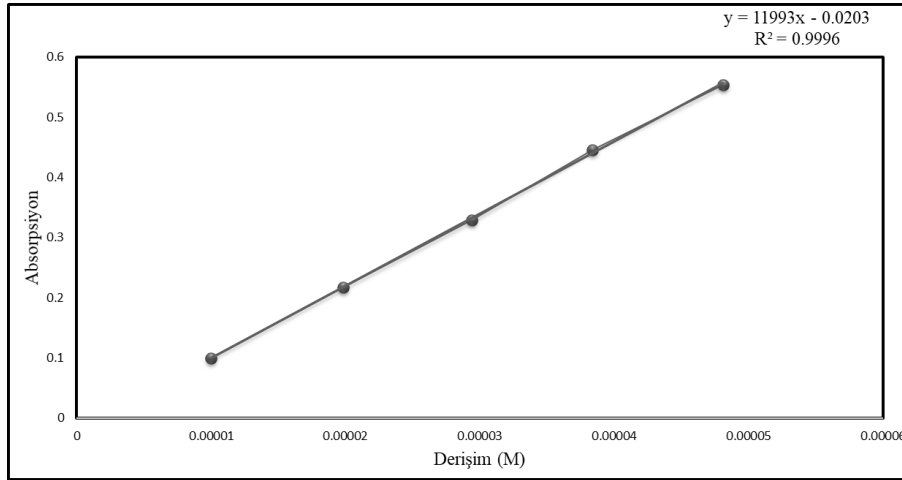


Şekil 7.19.1a bileşiğinin metanoldeki molar absorpsiyon grafiği

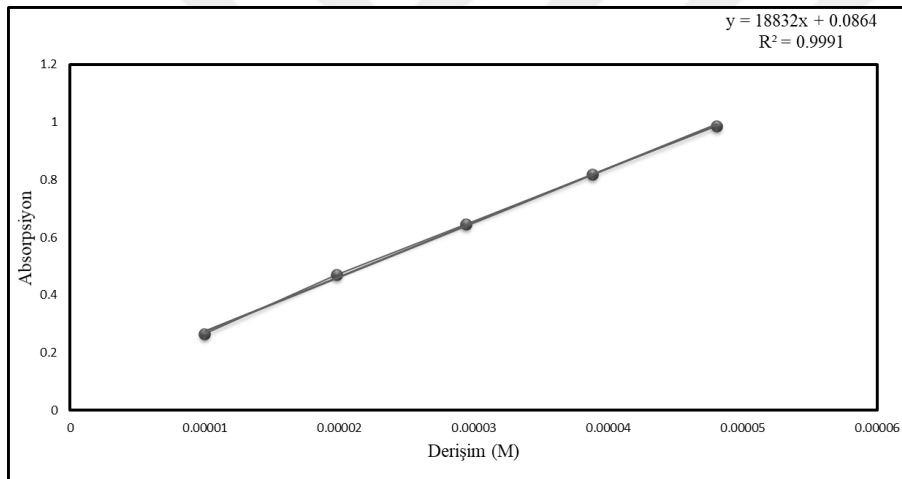


Şekil 7.20. 1a bileşiğinin THF'deki molar absorpsiyon grafiği

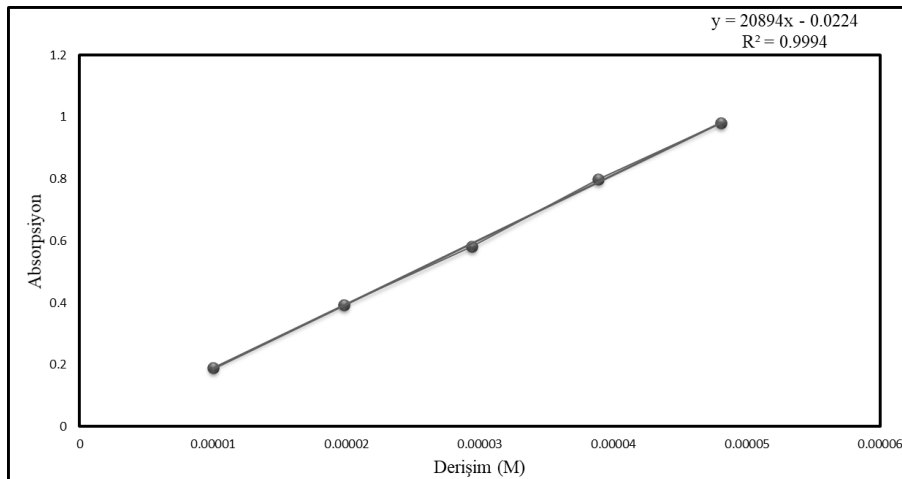
EK-6. 1b Bileşiğinin Molar Absorpsiyon Grafikleri



Şekil 7.21. 1b bileşiğinin metanoldeki molar absorpsiyon grafiği

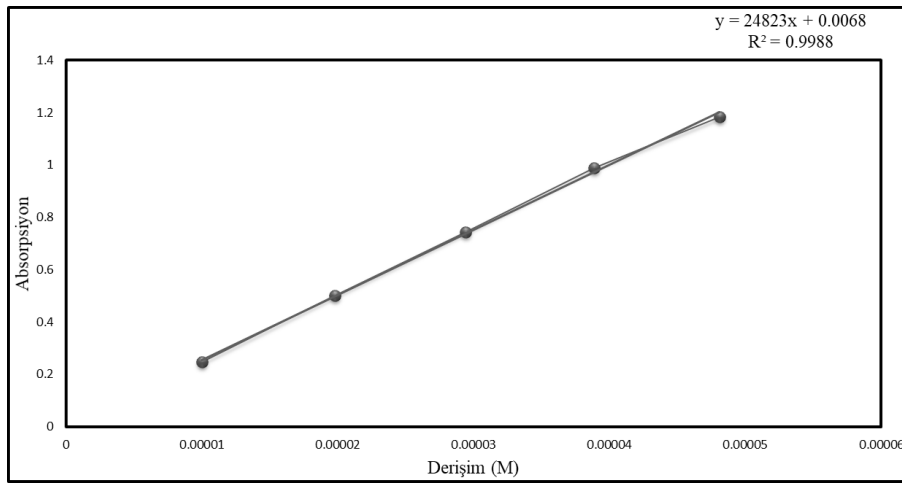


Şekil 7.22. 1b bileşiğinin DCM'deki molar absorpsiyon grafiği

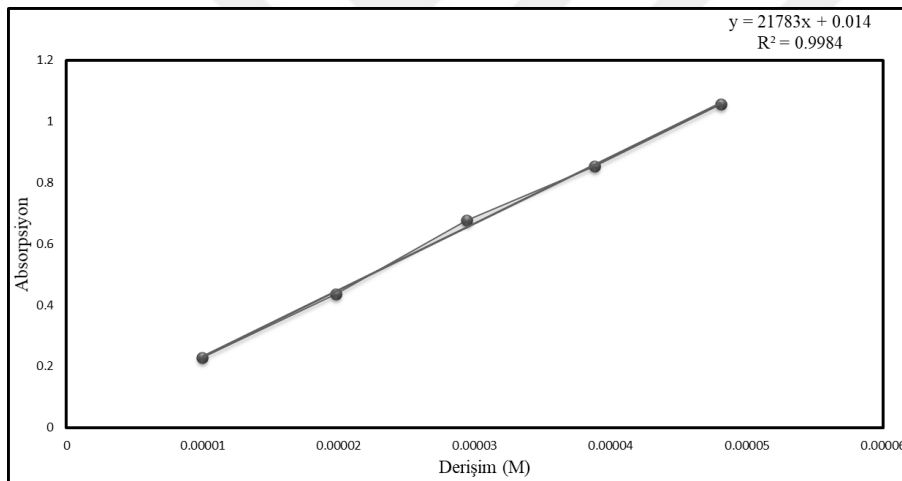


Şekil 7.23. 1b bileşiğinin THF'deki molar absorpsiyon grafiği

EK-6. (devam) 1b Bileşiğinin Molar Absorpsiyon Grafikleri

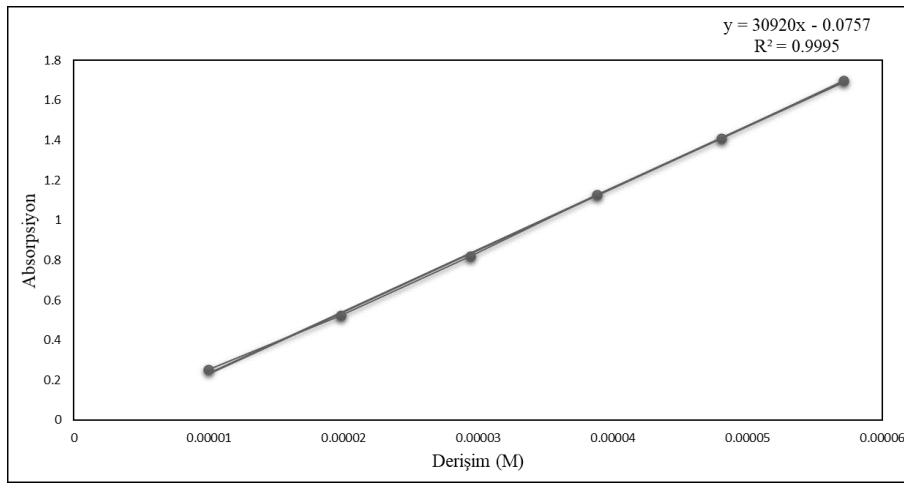


Şekil 7.24.1b bileşiğinin toluendeki molar absorpsiyon grafiği

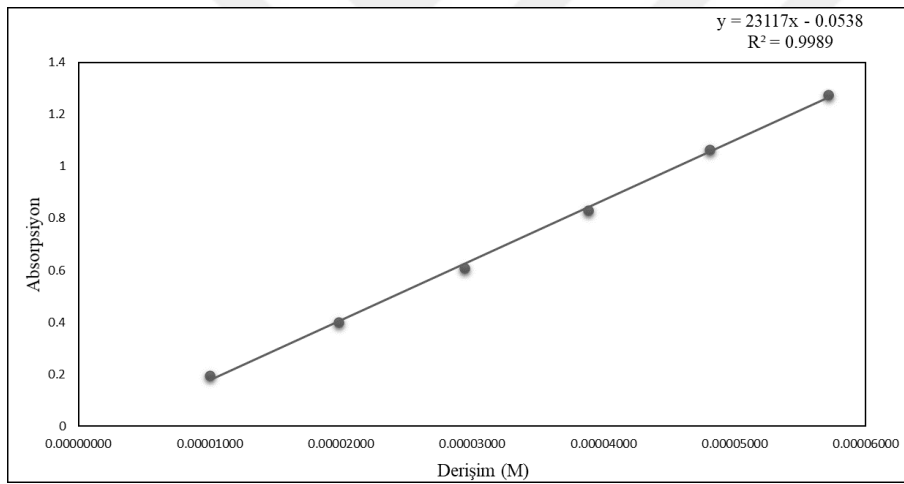


Şekil 7.25..1b bileşiğin DMSO daki molar absorpsiyon grafiği

EK-7. 2 bileşiğinin molar absorpsiyon grafikleri

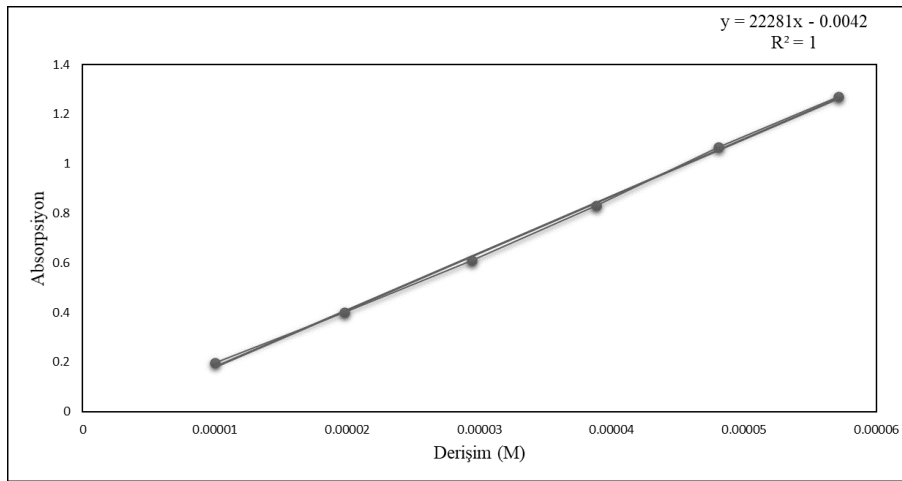


Şekil 7.26 .2 bileşiğın THF’deki molar absorpsiyon grafiğı

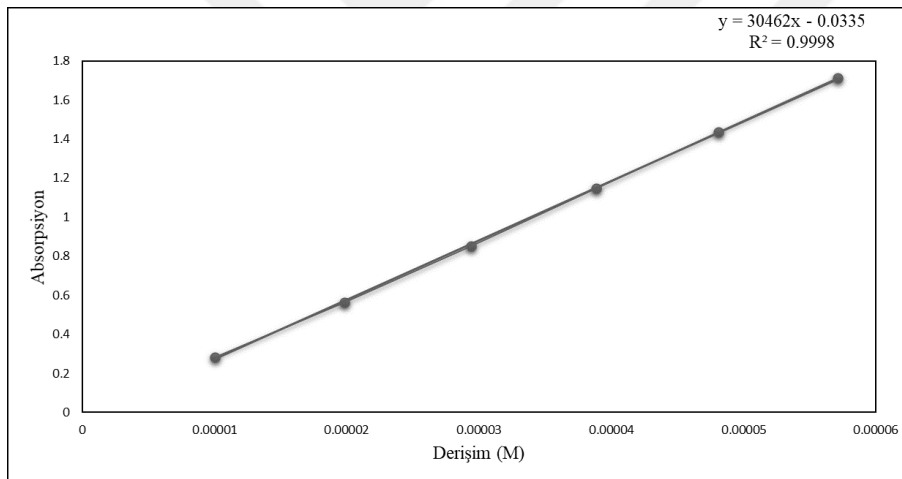


Şekil 7.27.2 bileşiğın DMSO’deki molar absorpsiyon grafiğı

EK-7. (devam) 2 bileşiminin molar absorpsiyon grafikleri

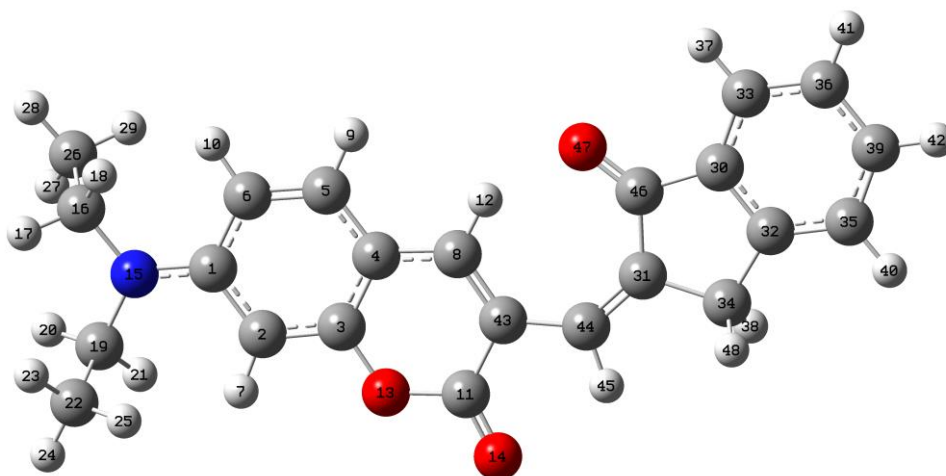


Şekil 7.28.2 bileşimin DCM'deki molar absorpsiyon grafiği



Şekil 7.29. 2 bileşimin asetonadaki molar absorpsiyon grafiği

EK-8. 1a bileşiği için geometrik parametreler



BAĞ ATOMLARI	BAĞ UZUNLUĞU	BAĞ ATOMLARI	BAĞ AÇISI	BAĞ ATOMLARI	DİHEDRAL AÇI
C1-C2	1.42	C2-C1-C6	117.57	C6-C1-C2-C3	-0,02
C1-C6	1.43	C2-C1-N15	121.23	C6-C1-C2-C7	178,69
C1-N15	1.38	C6-C1-N15	121.20	C15-C1-C2-C3	179,86
C2-C3	1.39	C1-C2-C3	120.07	C15-C1-C2-C7	-1,44
C2-H7	1.08	C1-C2-H7	122.37	C2-C1-C6-C5	-0,28
C3-C4	1.41	C3-C2-H7	117.54	C2-C1-C6-C10	178,67
C3-O13	1.37	C2-C3-C4	122.87	C15-C1-C6-C5	179,85
C4-C5	1.41	C2-C3-O13	117.01	C15-C1-C6-C10	-1,21
C4-C8	1.42	C4-C3-O13	120.12	C2-C1-C15-C16	174,54
C5-C6	1.38	C3-C4-C5	116.67	C2-C1-C15-C19	-5,01
C5-H9	1.09	C3-C4-C8	118.84	C6-C1-C15-C16	-5,59
C6-10	1.08	C5-C4-C8	124.49	C6-C1-C15-C19	174,87
C8-H12	1.09	C4-C5-C6	121.73	C1-C2-C3-C4	0,33
C8-C43	1.38	C4-C5-H9	118.63	C1-C2-C3-C13	179,81
C11-O13	1.39	C6-C5-H9	119.64	C7-C2-C3-C4	-178,44
C11-O14	1.21	C1-C6-C5	121.09	C7-C2-C3-C13	1,05
C11-C43	1.48	C1-C6-H10	120.34	C2-C3-C4-C5	-0,32
N15-C16	1.98	C5-C6-H10	118.56	C2-C3-C4-C8	179,52
N15-C19	1.46	C4-C8-C12	119.75	C13-C3-C4-C5	-179,80
C16-H17	1.46	C4-C8-C43	121.67	C13-C3-C4-C8	0,05
C16-H18	1.10	C12-C8-C43	118.59	C2-C3-C13-C1	-179,48
C16-C26	1.09	O13-C11-O14	116.35	C4-C3-C13-C1	0,02
C19-H20	1.53	O13-C11-C43	117.25	C3-C4-C5-C6	0,02
C19-H21	1.10	O14-C11-C43	126.41	C3-C4-C5-C9	-179,52
C19-C22	1.09	C3-C13-C11	123.34	C8-C4-C5-C6	-179,81

EK-8. (devam) 1a bileşigi için geometrik parametreler

C22-H23	1.53	C1-N15-16	122.14	C8-C4-C5-C9	0,64
C22-H24	1.10	C1-N15-C19	121.78	C3-C4-C8-C12	-179,99
C22-H25	1.10	C16-N15-C19	116.08	C3-C4-C8-C43	-0,17
C26-H27	1.09	N15-C16-H17	107.17	C5-C4-C8-C12	-0,16
C26-H28	1.10	N15-C16-H18	109.42	C5-C4-C8-C43	179,66
C26-H29	1.10	N15-C16-C26	113.85	C4-C5-C6-C1	0,28
C30-C32	1.09	H17-C16-H18	105.74	C4-C5-C6-C10	-178,68
C30-C33	1.40	H17-C16-C26	109.65	C9-C5-C6-C1	179,82
C30-C46	1.40	H18-C16-C26	110.64	C9-C5-C6-C10	0,86
C31-C34	1.48	N15-C19-H20	107.23	C4-C8-C43-C1	0,21
C31-C44	1.53	N15-C19-H21	109.26	C4-C8-C43-C44	-179,70
C31-C46	1.36	N15-C19-C22	113.85	C12-C8-C43-C11	-179,96
C32-C34	1.49	H20-C19-H21	105.83	C12-C8-C43-C44	0,12
C32-C35	1.51	H20-C19-C22	109.68	C14-C1-C13-C3	-179,99
C33-C36	1.40	H21-C19-C22	110.63	C43-C1-C13-C3	0,03
C33-C37	1.39	C19-C22-H23	110.96	C13-C1-C43-C8	-0,14
C34-H38	1.09	C19-C22-H24	110.23	C13-C1-C43-C44	179,79
C34-H48	1.10	C19-C22-H25	111.39	C14-C1-C43-C8	179,87
C35-C39	1.10	H23-C22-H24	108.00	C14-C1-C43-C44	-0,20
C35-H40	1.40	H23-C22-H25	107.89	C1-C15-C16-C17	-150,09
C36-C39	1.09	H24-C22-H25	108.24	C1-C15-C16-C18	-35,89
C36-H41	1.41	C16-C26-H27	110.96	C1-C15-C16-C26	88,48
C39-H42	1.09	C16-C26-28	110.28	C19-C15-C16-C17	29,48
C43-C44	1.09	C16-C26-H29	111.33	C19-C15-C16-C18	143,69
C44-H45	1.45	H27-C26-28	108.00	C19-C15-C16-C26	-91,94
C46-O47	1.09	H27-C26-H29	107.83	C1-C15-C19-C20	-150,68
		H28-C26-H29	108.31	C1-C15-C19-C21	-36,41
		C32-C30-C33	121.72	C1-C15-C19-C22	87,81
		C32-C30-C46	110.30	C16-C15-C19-C20	29,75
		C33-C30-C46	127.98	C16-C15-C19-C21	144,01
		C34-C31-C44	120.39	C16-C15-C19-C22	-91,77
		C34-C31-C46	108.24	C15-C16-C26-C27	58,98
		C44-C31-C46	131.37	C15-C16-C26-C28	178,61
		C30-C32-C34	110.52	C15-C16-C26-C29	-61,13
		C30-C32-H35	119,92	C17-C16-C26-C27	-61,05
		C34-C32-H35	129,56	C17-C16-C26-C28	58,57
		C30-C33-C36	118,27	C17-C16-C26-C29	178,84
		C30-C33-H37	119,94	C18-C16-C26-C27	-177,30
		C36-C33-H37	121,79	C18-C16-C26-C28	-57,67

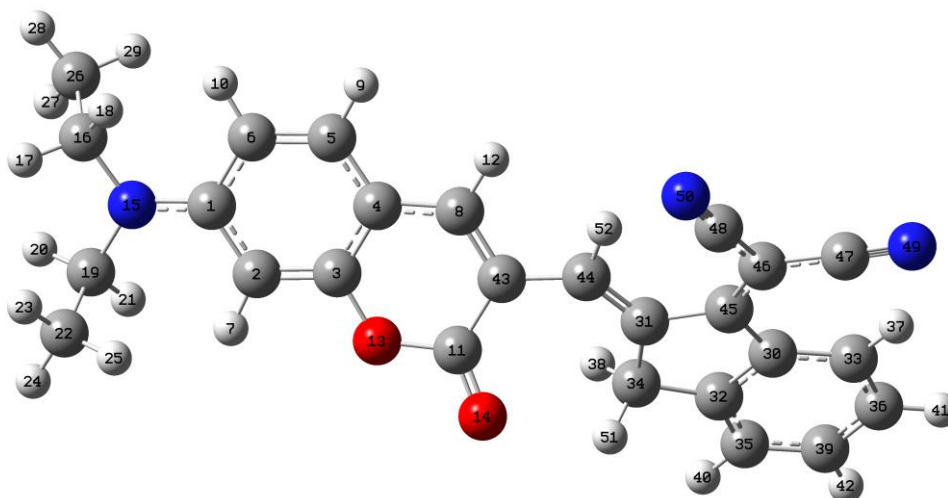
EK-8. (devam) 1a bileşigi için geometrik parametreler

		C31-C34-C32	104,25	C18-C16-C26-C29	62,59
		C31-C34-H38	111,61	C15-C19-C22-C23	59,49
		C31-C34-H48	111,62	C15-C19-C22-C24	179,09
		C32-C34-H38	111,38	C15-C19-C22-C25	-60,73
		C32-C34-H48	111,44	C20-C19-C22-C23	-60,65
		H38-C34-H48	106,64	C20-C19-C22-C2	58,95
		C32-H35-C39	118,68	C20-C19-C22-C25	179,12
		C32-H35-H40	121,01	C21-C19-C22-C23	-177,02
		C39-H35-H40	120,31	C21-C19-C22-C24	-57,43
		C33-C36-C39	120,28	C21-C19-C22-C25	62,75
		C33-C36-H41	120,14	C33-C30-C32-C34	179,99
		C39-C36-H41	119,58	C33-C30-C32-C35	-0,02
		H35-C39-C36	121,13	C46-C30-C32-C34	0,01
		H35-C39-H42	119,49	C46-C30-C32-C35	180,00
		C36-C39-H42	119,38	C32-C30-C33-C36	0,01
		C8-C43-C11	118,79	C32-C30-C33-C37	-179,96
		C8-C43-C44	127,20	C46-C30-C33-C36	179,99
		C11-C43-C44	114,01	C46-C30-C33-C37	0,02
		C31-C44-C43	134,40	C32-C30-C46-C31	0,15
		C31-C44-H45	114,56	C32-C30-C46-C47	-179,83
		C43-C44-H45	111,04	C33-C30-C46-C31	-179,83
		C30-C46-C31	106,69	C33-C30-C46-C47	0,18
		C30-C46-O47	124,50	C44-C31-C34-C32	-179,53
		C31-C46-O47	128,81	C44-C31-C34-C38	60,12
				C44-C31-C34-C48	-59,12
				C46-C31-C34-C32	0,24
				C46-C31-C34-C38	-120,10
				C46-C31-C34-C48	120,66
				C34-C31-C44-C43	179,76
				C34-C31-C44-C45	-0,03
				C46-C31-C44-C43	0,04
				C46-C31-C44-C45	-179,75
				C34-C31-C46-C30	-0,24
				C34-C31-C46-C47	179,74
				C44-C31-C46-C30	179,50
				C44-C31-C46-C47	-0,52
				C30-C32-C34-C31	-0,15
				C30-C32-C34-C38	120,35
				C30-C32-C34-C48	-120,70

EK-8. (devam) 1a bileşigi için geometrik parametreler

				C35-C32-C34-C31	179,86
				C35-C32-C34-C38	-59,64
				C35-C32-C34-C48	59,32
				C30-C32-C35-C39	0,02
				C30-C32-C35-C40	-179,98
				C34-C32-C35-C39	-179,99
				C34-C32-C35-C40	0,01
				C30-C33-C36-C39	0,01
				C30-C33-C36-C41	-179,97
				C37-C33-C36-C39	179,97
				C37-C33-C36-C41	-0,01
				C32-C35-C39-C36	0,00
				C32-C35-C39-C42	179,99
				C40-C35-C39-C36	180,00
				C40-C35-C39-C42	-0,01
				C33-C36-C39-C35	-0,01
				C33-C36-C39-C42	180,00
				C41-C36-C39-C35	179,97
				C41-C36-C39-C42	-0,02
				C8-C43-C44-C31	0,56
				C8-C43-C44-C45	-179,64
				C1-C43-C44-C31	-179,36
				C1-C43-C44-C45	0,44

EK-9. 1b bileşiği için geometrik parametreler



BAĞ ATOMLARI	BAĞ UZUNLUĞU	BAĞ ATOMLARI	BAĞ AÇISI	BAĞ ATOMLARI	DİHEDRAL AÇI
1C-2C	1,42	2C-1C-6C	117,55	6C-1C-2C-3C	-0,07
1C-6C	1,43	2C-1C-15N	121,29	6C-1C-2C-7H	178,07
1C-15N	1,37	6C-1C-15N	121,15	15N-1C-2C-3C	179,96
2C-15N	1,39	1C-2C-3C	120,07	15N-1C-2C-7H	-1,89
2C-3C	1,08	1C-2C-7H	122,35	2C-1C-6C-5C	0.05
3C-4C	1,41	3C-2C-7H	117,56	2C-1C-6C-10H	178.96
3C-13O	1,36	2C-3C-4C	122,80	15N-1C-6C-5C	-179.98
4C-5C	1,41	2-3C-13O	117,24	15N-1C-6C-10H	-1.07
4C-8C	1,42	4C-3C-13O	119,95	2C-1C-15N-16C	174.28
5C-6C	1,38	3C-4C-5C	116,81	2C-1C-15N-19C	-5.09
5C-9H	1,09	3C-4C-8C	117,90	6C-1C-15N-16C	-5.69
6C-10H	1,08	5C-4C-8C	125,28	6C-1C-15N-19C	174.95
8C-12H	1,09	4C-5C-6C	121,60	1C-2C-3C-4C	-0.12
8C-43C	1,38	4C-5C-9H	118,90	1C-2C-3C-13O	178,73
11C-13O	1,40	6C-5C-9H	119,49	7C-2C-3C-4C	-178,35
11C-14O	1,21	1C-6C-5C	121,16	7C-2C-3C-13O	0,50
11C-43C	1,47	1C-6C-10H	120,30	2C-3C-4C-5C	0,31
14O-51H	2,28	5C-6C-10H	118,53	2C-3C-4C-8C	-178,64
15N-16C	1,47	4C-8C-12H	118,40	13O-3C-4C-5C	-178,51
15N-19C	1,47	4C-8C-43C	122,89	13O-3C-4C-8C	2,53
16C-17H	1,10	12H-8C-43C	118,71	2C-3C-13O-11C	-177,52
16C-18H	1,09	13O-11C-14O	116,02	4C-3C-13O-11C	1,37
16C-26C	1,53	13O-11C-43C	116,67	3C-4C-5C-6C	-0,32
19C-20H	1,10	14O-11C-43C	127,29	3C-4C-5C-9H	-179,74
19C-21H	1,09	3C-13O-11C	123,88	8C-4C-5C-6C	178,54

EK-9. (devam) 1b bileşigi için geometrik parametreler

19C-22C	1,53	1C-15N-16C	122,21	8C-4C-5C-9H	-0,87
22C-23H	1,10	1C-15N-19C	121,78	3C-4C-8C-12H	179,12
22C-24H	1,10	16C-15N-19C	116,01	3C-4C-8C-43C	0,10
22C-25H	1,09	15N-16C-17H	107,10	5C-4C-8C-12H	0,26
26C-27H	1,10	15N-16C-18H	109,41	5C-4C-8C-43C	-178,76
26C-28H	1,10	15N-16C-26C	113,85	4C-5-6C-1C	0,15
26C-29H	1,09	17H-16C-18H	105,71	4C-5C-6C-10H	-178,78
30C-32C	1,41	17H-16C-26C	109,63	9H-5C-6C-1C	179,56
30C-33C	1,41	18H-16C-26C	110,75	9H-5C-6C-10H	0,63
30C-45C	1,47	15N-19C-20H	107,16	4C-8C-43C-11C	-6,18
31C-34C	1,52	15N-19C-21H	109,21	4C-8C-43C-44C	178,66
31C-44C	1,36	15N-19C-22C	113,85	12H-8C-43C-11C	174,81
31C-45C	1,48	20H-19C-21H	105,83	12H-8C-43C-44C	-0,36
32C-34C	1,50	20H-19C-22C	109,69	14O-11C-13O-3C	170,96
32C-35C	1,39	21H-19C-22C	110,73	43C-11C-13O-3C	-7,39
33C-36C	1,39	19C-22C-23H	110,99	13O-11C-43C-8C	9,51
33C-37H	1,08	19C-22C-24H	110,16	13O-11C-43C-44C	-175,62
34C-38H	1,10	19C-22C-25H	111,48	14O-11C-43C-8C	-168,62
34C-51H	1,09	23H-22C-24H	107,97	14O-11C-43C-44C	6,25
35C-39C	1,40	23H-22C-25H	107,89	1C-15N-16C-17H	-150,18
35C-40H	1,09	24H-22C-25H	108,23	1C-15N-16C-18H	-36,05
36C-39C	1,40	16C-26C-27H	110,97	1C-15N-16C-26C	88,46
36C-41H	1,09	16C-26C-28H	110,21	19C-15N-16C-17H	29,22
39C-42H	1,09	16C-26C-29H	111,44	19C-15N-16C-18H	143,35
43C-44C	1,45	27H-26C-28H	107,98	19C-15N-16C-26C	-92,14
44C-52H	1,08	27H-26C-29H	107,84	1C-15N-19C-20H	-150,70
45C-46C	1,39	28H-26C-29H	108,28	1C-15N-19C-21H	-36,50
46C-47CC	1,43	32C-30C-33C	119,76	1C-15N-19C-22C	87,83
46C-48C	1,43	32C-30C-45C	109,00	16C-15N-19C-20H	29,90
47C-49N	1,17	33C-30C-45C	131,24	16C-15N-19C-21H	144,10
48C-50N	1,17	34C-31C-44C	126,86	16C-15N-19C-22C	-91,57
		34C-31C-45C	108,50	15N-16C-26C-27H	58,88
		44C-31C-45C	124,24	15N-16C-26C-28H	178,44
		30C-32C-34C	111,06	15N-16C-26C-29H	-61,32
		30C-32C-35C	120,94	17H-16C-26C-27H	-61,06
		34C-32C-35C	127,99	17H-16C-26C-28H	58,50
		30C-33C-36C	118,97	17H-16C-26C-29H	178,74
		30C-33C-37H	121,64	18H-16C-26C-27H	-177,34
		36C-33C-37H	119,39	18H-16C-26C-28H	-57,78
		31C-34C-32C	103,59	18H-16C-26C-29H	62,47

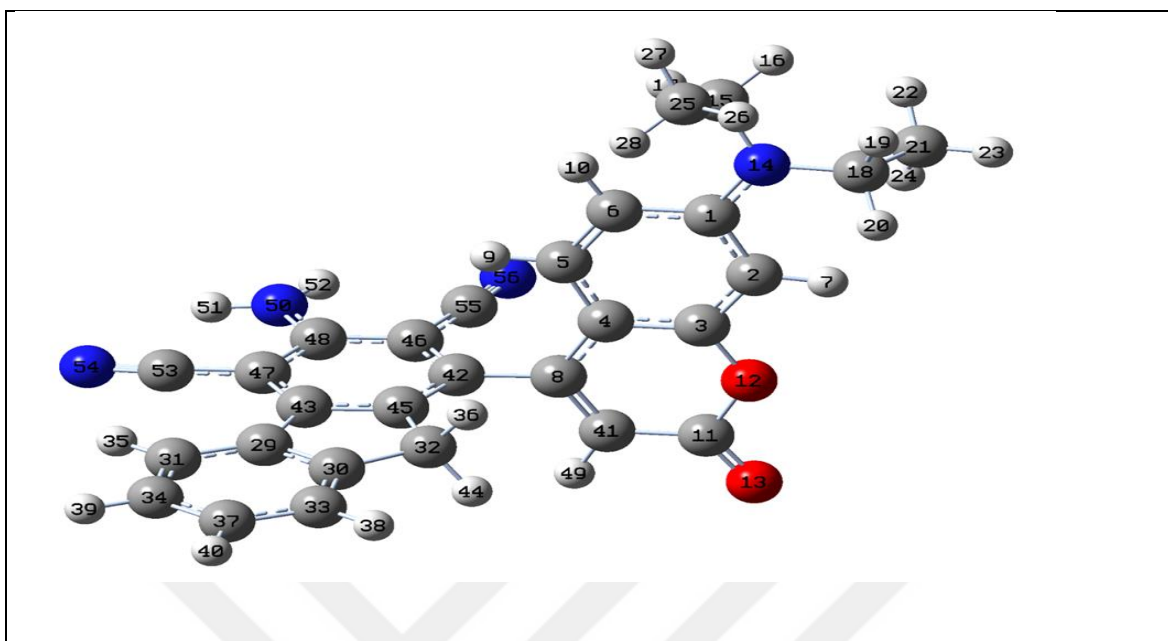
EK-9. (devam) 1b bileşigi için geometrik parametreler

		31C-34C-38H	111,81	15N-19C-22C-23H	59,45
		31C-34C-51H	111,19	15N-19C-22C-24H	178,98
		32C-34C-38H	112,37	15N-19C-22C-25H	-60,85
		32C-34C-51H	112,10	20H-19C-22C-23H	-60,60
		38H-34C-51H	105,94	20H-19C-22C-24H	58,92
		32C-35C-39C	119,01	20H-19C-22C-25H	179,10
		32C-35C-40H	120,45	21H-19C-22C-23H	-177,04
		39C-35C-40H	120,54	21H-19C-22C-24H	-57,52
		33C-36C-39C	120,89	21H-19C-22C-25H	62,66
		33C-36C-41H	119,33	33C-30C-32C-34C	179,28
		39C-36C-41H	119,79	33C-30C-32C-35C	0,19
		35C-39C-36C	120,44	45C-30C-32C-34C	-0,60
		35C-39C-42H	119,84	45C-30C-32C-35C	-179,69
		36C-39C-42H	119,72	32C-30C-33C-36C	0,11
		8C-43C-11C	118,06	32C-30C-33C-37H	179,76
		8C-43C-44C	118,08	45C-30C-33C-36C	179,95
		11C-43C-44C	123,66	45C-30C-33C-37H	-0,39
		31C-44C-43C	131,78	32C-30C-45C-31C	-4,63
		31C-44C-52H	116,57	32C-30C-45C-46C	173,38
		43C-44C-52H	111,52	33C-30C-45C-31C	175,51
		30C-45C-31C	107,17	33C-30C-45C-46C	-6,48
		30C-45C-46C	125,57	44C-31C-34C-32C	164,87
		31C-45C-46C	127,22	44C-31C-34C-38H	43,65
		45C-46C-47C	123,31	44C-31C-34C-51H	-74,55
		45C-46C-48C	124,31	45C-31C-34C-32C	-8,07
		47C-46C-48C	112,36	45C-31C-34C-38H	-129,29
			117,55	45C-31C-34C-51H	112,51
			121,29	34C-31C-44C-43C	5,95
			121,15	34C-31C-44C-52H	-169,53
			120,07	45C-31C-44C-43C	177,85
			122,35	45C-31C-44C-52H	2,37
			117,56	34C-31C-45C-30C	8,00
			122,80	34C-31C-45C-46C	-169,97
			117,24	44C-31C-45C-30C	-165,17
				44C-31C-45C-46C	16,86
				30C-32C-34C-31C	5,35
				30C-32C-34C-38H	126,19
				30C-32C-34C-51H	-114,62
				35C-32C-34C-31C	-175,64
				35C-32C-34C-38H	-54,79

EK-9. (devam) 1b bileşiği için geometrik parametreler

			35C-32C-34C-51H	64,39
			30C-32C-35C-39C	-0,31
			30C-32C-35C-40H	179,65
			34C-32C-35C-39C	-179,24
			34C-32C-35C-40H	0,72
			30C-33C-36C-39C	-0,27
			30C-33C-36C-41H	179,72
			37H-33C-36C-39C	-179,94
			37H-33C-36C-41H	0,05
			32C-35C-39C-36C	0,14
			32C-35C-39C-42H	-179,88
			40H-35C-39C-36C	-179,81
			40H-35C-39C-42H	0,17
			33C-36C-39C-35C	0,15
			33C-36C-39C-42H	-179,83
			41H-36C-39C-35C	-179,84
			41H-36C-39C-42H	0,18
			8C-43C-44C-31C	-156,86
			8C-43C-44C-52H	18,79
			11C-43C-44C-31C	28,27
			11C-43C-44C-52H	-156,08
			30C-45C-46C-47C	3,61
			30C-45C-46C-48C	-175,31
			31C-45C-46C-47C	-178,78
			31C-45C-46C-48C	2,30
BAĞ ATOMLARI				
46C-47C-49N-48C--1C		177,67		
46C-48C-50N-47C--1C		177,41		
46C-47C-49N-48C--2C		180,35		
46C-48C-50N-47C--2C		179,82		

EK-10. 2 bileşiği geometrik parametreler



BAĞ ATOMLARI	BAĞ UZUNLUĞU	BAĞ ATOMLARI	BAĞ AÇISI	BAĞ ATOMLARI	DİHEDRAL AÇI
1C-2C	1,4139	2C-1C-6C	117,2443	6C-1C-2C-3C	0,1365
1C-6C	1,4279	2C-1C-14N	121,3956	6C-1C-2C-7H	178,6469
1C-14N	1,3765	6C-1C-14N	121,3599	14N-1C-2C-3C	179,9907
2C-3C	1,3884	1C-2C-3C	120,5072	14N-1C-2C-7H	-1,4989
2C-7H	1,0813	1C-2C-7H	122,3438	2C-1C-6C-5C	-0,4205
3C-4C	1,4116	3C-2C-7H	117,1332	2C-1C-6C-10H	178,8957
3C-12O	1,3674	2C-3C-4C	122,6008	14N-1C-6C-5C	179,7251
4C-5C	1,4106	2C-3C-12O	116,2508	14N-1C-6C-10H	-0,9586
4C-8C	1,4418	4C-3C-12O	121,1473	2C-1C-14N-15C	174,0788
5C-6C	1,3809	3C-4C-5C	116,5151	2C-1C-14N-18C	-5,0058
5C-9H	1,0856	3C-4C-8C	117,892	6C-1C-14N-15C	-6,0729
6C-10H	1,0818	5C-4C-8C	125,5924	6C-1C-14N-18C	174,8425
8C-41C	1,3634	4C-5C-6C	121,9632	1C-2C-3C-4C	0,2867
8C-42C	1,4958	4C-5C-9H	119,1376	1C-2C-3C-12O	179,912
11C-12O	1,3959	6C-5C-9H	118,8988	7H-2C-3C-4C	-178,2993
11C-13O	1,2124	1C-6C-5C	121,1673	7H-2C-3C-12O	1,3261

EK-10. (devam) 2 bileşği geometrik parametreler

11C-41C	1,4528	1C-6C-10H	120,4924	2C-3C-4C-5C	-0,4157
14N-15C	1,4643	5C-6C-10H	118,3368	2C-3C-4C-8C	179,3559
14N-18C	1,4644	4C-8C-41C	119,8808	12O-3C-4C-5C	179,9768
15C-16H	1,0953	4C-8C-42C	120,2714	12O-3C-4C-8C	-0,2515
15C-17H	1,0941	41C-8-42C	119,8432	2C-3C-12O-11C	-179,6404
15C-25C	1,5345	12O-11C-13	117,5701	4C-3C-12O-11C	-0,0092
18C-19H	1,0954	12O-11C-41C	116,2115	3C-4C-5C-6C	0,1242
18C-20H	1,0943	13O-11C-41C	126,2176	3C-4C-5C-9H	-179,6768
18C-21C	1,5346	3C-12O-11C	122,7816	8C-4C-5C-6C	-179,6275
21C-22H	1,0951	1C-14N-15C	122,0743	8C-4C-5C-9H	0,5715
21C-23H	1,0956	1C-14N-18C	121,7325	3C-4C-8C-41C	0,1928
21C-24H	1,0937	15C-14N-18C	116,1873	3C-4C-8C-42C	179,4106
25C-26H	1,0951	14N-15C-16H	107,215	5C-4C-8C-41C	179,9415
25C-27H	1,0957	14N-15C-17H	109,4125	5C-4C-8C-42C	-0,8407
25C-28H	1,094	14N-15C-25C	113,8878	4C-5C-6C-1C	0,2926
29C-30C	1,4134	16H-15C-17H	105,6924	4C-5C-6C-10H	-179,038
29C-31C	1,4017	16H-15C-25C	109,6105	9H-5C-6C-1C	-179,9059
29C-43C	1,4678	17H-15C-25C	110,6464	9H-5C-6C-10H	0,7635
30C-32C	1,5112	14N-18C-19H	107,2309	4C-8C-41C-11C	0,1181
30C-33C	1,3915	14N-18C-20H	109,2345	4C-8C-41C-49H	-179,5511
31C-34C	1,396	14N-18C-21C	113,9407	42C-8C-41C-11C	-179,103
31C-35H	1,084	19H-18C-20H	105,7857	42C-8C-41C-49H	1,2277
32C-36H	1,0979	19H-18C-21C	109,6551	4C-8C-42C-45C	-93,5922
32C-44H	1,0974	20H-18C-21C	110,6231	4C-8C-42C-46C	86,7815
32C-45C	1,5131	18C-21C-22H	110,9477	41C-8C-42C-45C	85,6258
33C-37C	1,3996	18C-21C-23H	110,2177	41C-8C-42C-46C	-94,0004
33C-38H	1,0867	18C-21C-24H	111,4464	13O-11C-12O-3C	-179,3751

EK-10. (devam) 2 bileşği geometrik parametreler

34C-37C	1,4015	22H-21C-23H	107,9983	41C-11C-12O-3C	0,3107
34C-39H	1,0858	22H-21C-24H	107,8621	12O-11C-41C-8C	-0,3657
37C-40H	1,0861	23H-21C-24H	108,247	12O-11C-41C-49H	179,3237
41C-49H	1,0834	15C-25C-26H	110,9402	13O-11C-41C-8C	179,2891
42C-45C	1,3898	15C-25C-27H	110,3061	13O-11C-41C-49H	-1,0215
42C-46C	1,4151	15C-25C-28H	111,3506	1C-14N-15C-16H	-149,8589
43C-45C	1,4119	26H-25C-27H	107,9963	1C-14N-15C-17H	-35,691
43C-47C	1,406	26H-25C-28H	107,8285	1C-14N-15C-25C	88,7078
46C-48C	1,4244	27H-25C-28H	108,299	18C-14N-15C-16H	29,2735
46C-55C	1,4274	30C-29C-31C	120,5096	18C-14N-15C-17H	143,4415
47C-48C	1,4249	30C-29C-43C	108,1286	18C-14N-15C-25C	-92,1597
47C-53C	1,4256	31C-29C-43C	131,3619	1C-14N-18C-19H	-150,8841
48C-50N	1,3605	29C-30C-32C	110,5512	1C-14N-18C-20H	-36,6871
50N-51H	1,0087	29C-30C-33C	120,4716	1C-14N-18C-21C	87,5814
50N-52H	1,0089	32C-30C-33C	128,9769	15C-14N-18C-19H	29,9803
53C-54N	1,1661	29C-31C-34C	118,6048	15C-14N-18C-20H	144,1772
55C-56N	1,1659	29C-31C-35H	121,3216	15C-14N-18C-21C	-91,5543
		34C-31C-35H	120,0735	14N-15C-25C-26H	59,0763
		30C-32C-36H	112,0669	14N-15C-25C-27H	178,7015
		30C-32C-44H	111,9728	14N-15C-25C-28H	-61,027
		30C-32C-45C	102,4521	16H-15C-25C-26H	-61,0171
		36H-32C-44H	106,4629	16H-15C-25C-27H	58,6081
		36H-32C-45C	112,0183	16H-15C-25C-28H	178,8795
		44H-32C-45C	112,0053	17H-15C-25C-26H	-177,1901
		30C-33C-37C	118,9252	17H-15C-25C-27H	-57,5649
		30C-33C-38H	120,7331	17H-15C-25C-28H	62,7065
		37C-33C-38H	120,3417	14N-18C-21C-22H	59,3981

EK-10. (devam) 2 bileşği geometrik parametreler

		31C-34C-37C	120,8148	14N-18C-21C-23H	178,9732
		31C-34C-39H	119,4916	14N-18C-21C-24H	-60,8171
		37C-34C-39H	119,6936	19H-18C-21C-22H	-60,7832
		33C-37C-34C	120,6739	19H-18C-21C-23H	58,7918
		33C-37C-40H	119,6759	19H-18C-21C-24H	179,0016
		34C-37C-40H	119,6501	20H-18C-21C-22H	-177,0828
		8C-41C-11C	122,0855	20H-18C-21C-23H	-57,5078
		8C-41C-49H	122,1943	20H-18C-21C-24H	62,702
		11C-41C-49H	115,7195	31C-29C-30C-32C	179,823
		8C-42C-45C	120,6468	31C-29C-30C-33C	-0,0232
		8C-42C-46C	120,3394	43C-29C-30C-32C	-0,1439
		45C-42C-46C	119,0128	43C-29C-30C-33C	-179,9901
		29C-43C-45C	108,5954	30C-29C-31C-34C	0,043
		29C-43C-47C	130,8881	30C-29C-31C-35H	-179,9078
		45C-43C-47C	120,5165	43C-29C-31C-34C	-179,999
		32C-45C-42C	128,8127	43C-29C-31C-35H	0,0502
		32C-45C-43C	110,2725	30C-29C-43C-45C	0,0866
		42C-45C-43C	120,9148	30C-29C-43C-47C	-179,9392
		42C-46C-48C	121,34	31C-29C-43C-45C	-179,8754
		42C-46C-55C	121,2731	31C-29C-43C-47C	0,0989
		48C-46C-55C	117,386	29C-30C-32C-36H	120,3913
		43C-47C-48C	119,7502	29C-30C-32C-44H	-120,0503
		43C-47C-53C	122,638	29C-30C-32C-45C	0,1396
		48C-47C-53C	117,6116	33C-30C-32C-36H	-59,7793
		46C-48C-47C	118,4654	33C-30C-32C-44H	59,7791
		46C-48C-50N	120,7299	33C-30C-32C-45C	179,9691
		47C-48C-50N	120,8001	29C-30C-33C-37C	-0,0163

EK-10. (devam) 2 bileşği geometrik parametreler

		48C-50N-51H	120,5684	29C-30C-33C-38H	179,9008
		48C-50N-52H	120,5086	32C-30C-33C-37C	-179,831
		51H-50N-52H	118,1563	32C-30C-33C-38H	0,0861
				29C-31C-34C-37C	-0,024
				29C-31C-34C-39H	-179,9695
				35H-31C-34C-37C	179,9275
				35H-31C-34C-39H	-0,018
				30C-32C-45C-42C	179,931
				30C-32C-45C-43C	-0,0847
				36H-32C-45C-42C	59,6456
				36H-32C-45C-43C	-120,3701
				44H-32C-45C-42C	-59,9016
				44H-32C-45C-43C	120,0827
				30C-33C-37C-34C	0,0354
				30C-33C-37C-40H	179,9507
				38H-33C-37C-34C	-179,882
				38H-33C-37C-40H	0,0332
				31C-34C-37C-33C	-0,0153
				31C-34C-37C-40H	-179,9306
				39H-34C-37C-33C	179,93
				39H-34C-37C-40H	0,0148
				8C-42C-45C-32C	0,435
				8C-42C-45C-43C	-179,5478
				46C-42C-45C-32C	-179,9338
				46C-42C-45C-43C	0,0833
				8C-42C-46C-48C	179,4299
				8C-42C-46C-55C	-0,2138

EK-10. (devam) 2 bileşği geometrik parametreler

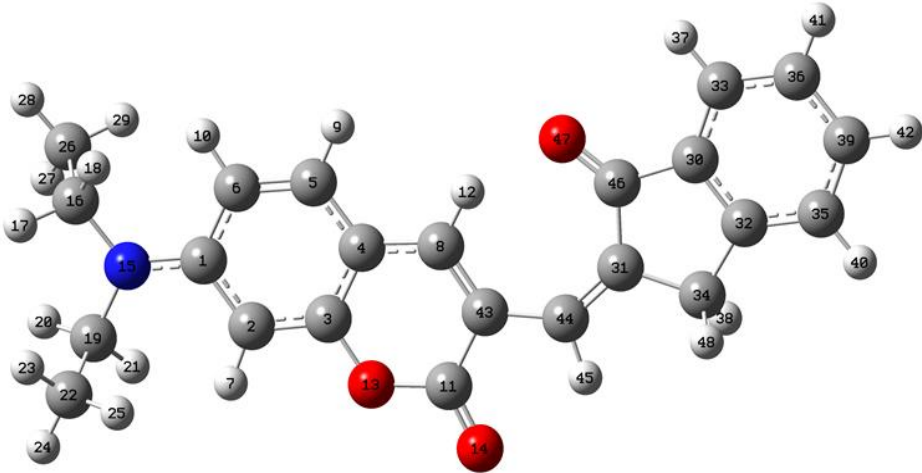
				45C-42C-46C-48C	-0,2024
				45C-42C-46C-55C	-179,8462
				29C-43C-45C-32C	0,0039
				29C-43C-45C-42C	179,9896
				47C-43C-45C-32C	-179,9735
				47C-43C-45C-42C	0,0122
				29C-43C-47C-48C	-179,9636
				29C-43C-47C-53C	-0,1396
				45C-43C-47C-48C	0,0081
				45C-43C-47C-53C	179,832
				42C-46C-48C-47C	0,221
				42C-46C-48C-50N	179,4521
				55C-46C-48C-47C	179,8781
				55C-46C-48C-50N	-0,8908
				43C-47C-48C-46C	-0,1217
				43C-47C-48C-50N	-179,3522
				53C-47C-48C-46C	-179,9544
				53C-47C-48C-50N	0,8151
				46C-48C-50N-51H	175,2029
				46C-48C-50N-52H	5,4164
				47C-48C-50N-51H	-5,584
				47C-48C-50N-52H	-175,3705

BAĞ ATOMLARI	
47C-53C-54N-31C-1C	183,8056
46C-55C-56N-1C-1C	183,6766
47C-53C-54N-31C-2C	180,0591
46C-55C-56N-1C-2C	183,0196

EK-11. 1a bileşiği için koordinat tabloları

1a bileşiği

E(RB3LYP) = -1169,60272813a,u



Merkez Numarası	Atomun Numarası	Atom Tipi	Koordinatlar (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	4,13	-0,46	0,03
2	6	0	3,49	0,80	-0,07
3	6	0	2,11	0,88	-0,09
4	6	0	1,27	-0,25	-0,01
5	6	0	1,92	-1,50	0,10
6	6	0	3,29	-1,62	0,11
7	1	0	4,05	1,73	-0,12
8	6	0	-0,13	-0,07	-0,03
9	1	0	1,30	-2,40	0,16
10	1	0	3,73	-2,60	0,17
11	6	0	0,19	2,37	-0,21
12	1	0	-0,79	-0,93	0,04
13	8	0	1,56	2,13	-0,19
14	8	0	-0,16	3,53	-0,30

EK-11.(devam) 1a bileşği için koordinat tabloları

15	7	0	5,50	-0,57	0,05
16	6	0	6,18	-1,85	0,28
17	1	0	7,13	-1,63	0,77
18	1	0	5,60	-2,44	1,00
19	6	0	6,37	0,60	-0,14
20	1	0	7,30	0,24	-0,60
21	1	0	5,91	1,27	-0,87
22	6	0	6,69	1,35	1,16
23	1	0	7,19	0,70	1,88
24	1	0	7,35	2,20	0,95
25	1	0	5,78	1,74	1,63
26	6	0	6,43	-2,65	-1,01
27	1	0	7,05	-2,07	-1,71
28	1	0	6,96	-3,58	-0,77
29	1	0	5,49	-2,90	-1,51
30	6	0	-4,96	-0,88	0,08
31	6	0	-3,26	0,78	-0,08
32	6	0	-5,62	0,35	-0,02
33	6	0	-5,66	-2,09	0,20
34	6	0	-4,62	1,47	-0,13
35	6	0	-7,01	0,39	-0,01
36	6	0	-7,05	-2,05	0,21
37	1	0	-5,11	-3,03	0,28
38	1	0	-4,76	2,04	-1,06
39	6	0	-7,72	-0,81	0,11
40	1	0	-7,55	1,33	-0,09
41	1	0	-7,62	-2,96	0,30

EK-11.(devam) 1a bileşği için koordinat tabloları

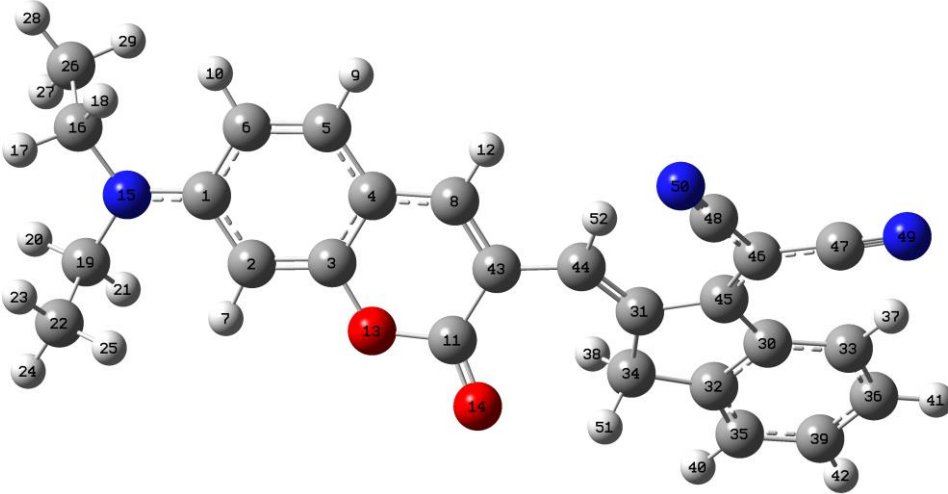
42	1	0	-8,81	-0,80	0,12
43	6	0	-0,70	1,19	-0,12
44	6	0	-2,11	1,51	-0,15
45	1	0	-2,27	2,59	-0,24
46	6	0	-3,49	-0,68	0,05
47	8	0	-2,66	-1,59	0,12
48	1	0	-4,74	2,20	0,69



EK-12. 1b bileşiği için koordinat tabloları

1b bileşiği için

E(RB3LYP) = -1318,15610059 a.u,



Merkez Numarası	Atomun Numarası	Atom Tipi	Koordinatlar (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	C	4,96	0,18	0,19
2	6	C	3,96	-0,71	-0,28
3	6	C	2,63	-0,32	-0,28
4	6	C	2,20	0,94	0,19
5	6	C	3,21	1,82	0,66
6	6	C	4,54	1,46	0,66
7	1	H	4,19	-1,68	-0,69
8	6	C	0,81	1,22	0,18
9	1	H	2,92	2,80	1,03
10	1	H	5,26	2,16	1,05
11	6	C	0,35	-0,93	-0,88
12	1	H	0,48	2,19	0,55
13	8	O	1,71	-1,20	-0,77
14	8	O	-0,31	-1,75	-1,49
15	7	N	6,28	-0,19	0,20

EK-12. (devam) 1b bileşigi için koordinat tabloları

16	6	C	7,34	0,75	0,57
17	1	H	8,24	0,46	0,01
18	1	H	7,09	1,75	0,21
19	6	C	6,72	-1,53	-0,18
20	1	H	7,64	-1,74	0,37
21	1	H	5,98	-2,26	0,17
22	6	C	6,97	-1,70	-1,69
23	1	H	7,74	-1,01	-2,03
24	1	H	7,31	-2,72	-1,90
25	1	H	6,06	-1,52	-2,27
26	6	C	7,65	0,78	2,07
27	1	H	7,96	-0,21	2,42
28	1	H	8,47	1,48	2,28
29	1	H	6,78	1,09	2,65
30	6	C	-4,94	-0,56	0,31
31	6	C	-2,67	-0,04	-0,17
32	6	C	-4,21	-1,77	0,33
33	6	C	-6,31	-0,57	0,62
34	6	C	-2,78	-1,55	-0,05
35	6	C	-4,84	-2,98	0,65
36	6	C	-6,93	-1,77	0,94
37	1	H	-6,90	0,34	0,62
38	1	H	-2,08	-1,94	0,70
39	6	C	-6,20	-2,97	0,96
40	1	H	-4,27	-3,90	0,65
41	1	H	-7,98	-1,78	1,19
42	1	H	-6,70	-3,90	1,21

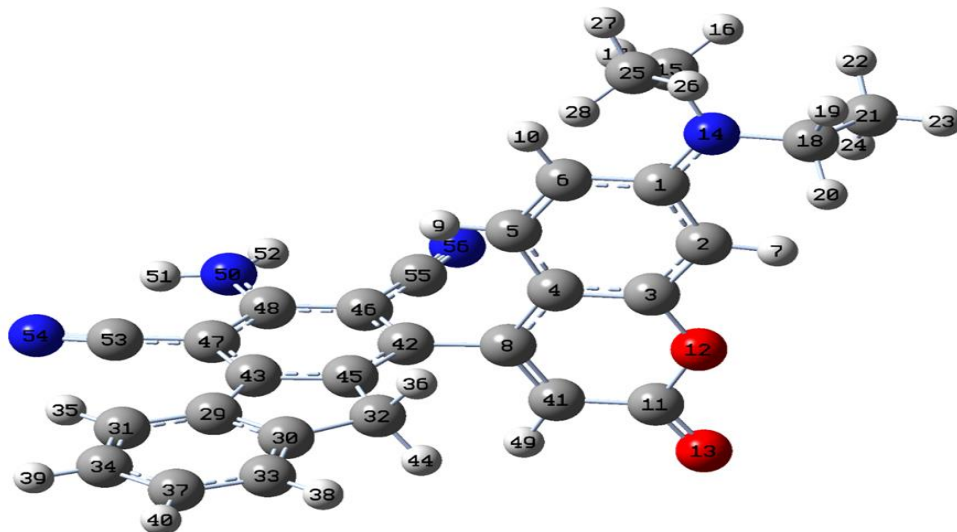
EK-12. (devam) 1b bileşigi için koordinat tabloları

43	6	C	-0,13	0,32	-0,27
44	6	C	-1,53	0,70	-0,21
45	6	C	-4,03	0,54	-0,07
46	6	C	-4,41	1,85	-0,31
47	6	C	-5,75	2,32	-0,16
48	6	C	-3,52	2,87	-0,77
49	7	N	-6,83	2,75	-0,05
50	7	N	-2,84	3,74	-1,14
51	1	H	-2,52	-2,04	-0,99
52	1	H	-1,65	1,78	-0,12

EK-13. 2 bileşiği için koordinat tabloları

2 bileşiği için

E(RB3LYP) = -1449,77993894 a.u.,



Merkez Numarası	Atomun Numarası	Atom Tipi	Koordinatlar (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	1	C	3,84	0,62	-0,51
2	2	C	3,75	0,02	0,76
3	3	C	2,55	-0,49	1,22
4	4	C	1,36	-0,44	0,46
5	5	C	1,46	0,16	-0,81
6	6	C	2,64	0,68	-1,29
7	7	H	4,61	-0,09	1,41
8	8	C	0,17	-1,02	1,03
9	9	H	0,57	0,23	-1,44
10	10	H	2,65	1,15	-2,27
11	11	C	1,43	-1,61	3,06
12	12	O	2,56	-1,05	2,47
13	13	O	1,55	-2,08	4,17
14	14	N	5,03	1,14	-0,98

EK-13. (devam) 2 bileşği için koordinat tabloları

15	15	C	5,17	1,65	-2,35
16	16	H	6,20	1,48	-2,66
17	17	H	4,56	1,04	-3,03
18	18	C	6,23	1,18	-0,15
19	19	H	6,83	2,04	-0,49
20	20	H	5,95	1,41	0,88
21	21	C	7,08	-0,10	-0,22
22	22	H	7,41	-0,30	-1,24
23	23	H	7,97	0,01	0,41
24	24	H	6,52	-0,97	0,13
25	25	C	4,82	3,14	-2,49
26	26	H	5,46	3,75	-1,85
27	27	H	4,96	3,46	-3,53
28	28	H	3,78	3,33	-2,21
29	29	C	-4,00	1,27	0,16
30	30	C	-3,23	1,97	1,12
31	31	C	-5,25	1,76	-0,23
32	32	C	-1,93	1,24	1,38
33	33	C	-3,70	3,15	1,68
34	34	C	-5,72	2,95	0,34
35	35	H	-5,86	1,24	-0,97
36	36	H	-1,06	1,87	1,15
37	37	C	-4,95	3,64	1,29
38	38	H	-3,11	3,69	2,42
39	39	H	-6,69	3,34	0,04
40	40	H	-5,33	4,56	1,72
41	41	C	0,21	-1,57	2,27

EK-13. (devam) 2 bileşği için koordinat tabloları

42	42	C	-1,12	-0,98	0,27
43	43	C	-3,25	0,08	-0,25
44	44	H	-1,83	0,95	2,43
45	45	C	-2,03	0,05	0,46
46	46	C	-1,43	-2,01	-0,66
47	47	C	-3,57	-0,94	-1,17
48	48	C	-2,66	-2,01	-1,38
49	49	H	-0,66	-2,02	2,73
50	50	N	-2,94	-3,00	-2,28
51	51	H	-3,84	-3,03	-2,74
52	52	H	-2,32	-3,79	-2,38
53	53	C	-4,79	-0,95	-1,90
54	54	N	-5,77	-1,03	-2,53
55	55	C	-0,53	-3,09	-0,89
56	56	N	0,14	-4,01	-1,15



GAZİ GELECEKTİR...