

**KUMARİN TEMELLİ FLORESAN KEMOSENSÖRLERİN
SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

**SYNTHESIS OF COUMARIN BASED FLUORESCENT
CHEMOSENSORS AND INVESTIGATION OF THEIR
PHOTOPHYSICAL PROPERTIES**

EBRU GÜLŞEN

**PROF. DR. HÜLYA ŞENÖZ
PROF. DR. ZEYNEL SEFEROĞLU
Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

EBRU GÜLŞEN' in hazırladığı **"Kumarın Temelli Floresan Kemosensörlerin Sentezi ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi"** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Pervin ÜNAL CİVCİR
Başkan



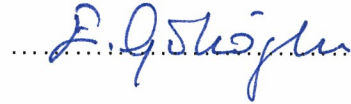
Prof. Dr. Hülya ŞENÖZ
Danışman



Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU
Üye



Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU
Üye



Dr. Öğr. Üyesi Dilek IŞIK TAŞGIN
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ **Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☒ **Tezimin/Raporumun 24.7.2018 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ **Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- ☐ **Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

26.7.2018

(imza)

Öğrencinin Adı Soyadı

Ebru GÜLSEN

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

18/07/2018

EBRU GÜLŞEN

ÖZET

KUMARİN TEMELLİ FLORESAN KEMOSENSÖRLERİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

EBRU GÜLŞEN

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hülya ŞENÖZ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

Haziran, 2018, 172 sayfa

Kumarin bileşikleri yüksek kuantum verimleri ve geniş Stokes kaymaları ile üstün fotofiziksel ve biyolojik aktivite gibi farklı özelliklere sahip heterosiklik bileşiklerdir. Kumarin bileşiklerinin farklı konumlarına elektron çekici/verici grupların takıldığı sistemlerde molekül içi yük transferinin artması ile floresans özelliklerinin arttığı ve anyonlarla etkileştirildiğinde floresans sönümlenmesi/artışı ile ortamdaki anyonların tespit edildiği bilinmektedir. Bu amaçla, tez kapsamında florofor grup olarak kumarin temelli amit, üre, sülfonamit fonksiyonel gruplarına sahip bileşikler elde edilmiş ve yapıları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, HR-MS ile yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini belirlemek için farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelenmiş, kuantum verimleri ve Stokes kaymaları hesaplanmıştır. Bileşiklerin termal kararlılıkları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ölçümleri ile belirlenmiştir. Ayrıca bileşiklerin çeşitli anyonlara karşı duyarlılık/seçicilik özellikleri spektrofotometrik, spektroflorimetrik ve $^1\text{H-NMR}$ titrasyon yöntemi ile araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Floresan anyon kemosenörleri, Kumarin, Tiyofen, Kumarin-tiyofen türevleri, Spektroflorimetrik/spektrofotometrik titrasyon, Molekül içi yük transfer mekanizması (ICT).

ABSTRACT

SYNTHESIS OF COUMARIN BASED FLUORESCENT CHEMOSENSORS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

EBRU GÜLŞEN

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Hülya ŞENÖZ

Co-supervisor: Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

June, 2018, 172 pages

Coumarin ring is heterocyclic compound with different properties such as superior photophysical and biological activity with high quantum yields and broad Stokes shifts. It is known that in systems in which electron attracting/donating groups are attached to different positions of the coumarin ring, the fluorescence properties are increased by increasing the intramolecular charge transfer and when the anions are activated, the anions in the medium are detected by fluorescence decrease/increase. In this study, amide, urea, sulfonamide compounds containing the coumarin ring as the fluorophore group were synthesized, the structure of these compounds characterized with using ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, HR-MS. In order to determine the photophysical properties of the synthesized compounds, absorption and emission spectra were investigated in solvents with different polarities, quantum yields and Stokes shifts were calculated. The thermal stability of the compounds was determined by Thermal Gravimetric Analysis (TGA) measurements. In addition, the sensitivity/selectivity properties of the compounds to various anions were investigated by spectrophotometric, spectrofluorimetric and ^1H NMR titration method.

Keywords: Fluorescence chemosensors, Fluorescent hybrid molecules, Anion sensors, Coumarin, Thiophene, Spectrofluorimetric/Spectrophotometric titration, Intramolecular charge transfer (ICT).

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında beni her zaman destekleyen, bu süreçte gerekli bütün yardım, tavsiye ve yönlendirmeleri yapan tez danışmanlarım Prof. Dr. Hülya ŞENÖZ ve Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU'na çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında laboratuvarı bünyesindeki florimetri cihazını kullanımına sunarak gösterdiği destekten ötürü Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Mehmet Sayim KARACAN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalar esnasında gösterdikleri destekten ötürü laboratuvar arkadaşlarım Burcu AYDINER, Tuğçe AKSUNGUR, Halil DUYAR, Ergin KELEŞ, Emine ÇATAL ve Deniz ÇAKMAZ'a teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında, 114Z980 nolu 1001 proje ile destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında verdikleri destek ve onlardan çaldığım zamanlar için gösterdikleri sabır için başta sevgili eşim Ozan GÜLŞEN olmak üzere aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER.....	vi
ŞEKİLLER.....	vii
RESİMLER.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Kumarin Bileşikleri.....	4
2.1.1. Kumarin bileşiklerinin genel sentez yöntemleri.....	4
2.1.2. Kumarin bileşiklerinin farmakoloji alanında kullanımı.....	7
2.1.3. Kumarin bileşiklerinin sensör teknolojisinde kullanımı.....	8
2.1.4. Kumarin bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri.....	12
2.2. Tiyofen Bileşikleri.....	15
2.2.1. Tiyofen bileşiklerinin genel sentez yöntemleri.....	15
2.2.2. Tiyofen bileşiklerinin kullanım alanları.....	18
2.3. Anyon Tayininde Kemosensörler.....	21
2.3.1. Anyonlar ve önemi.....	21
2.3.2. Anyon-kemosensör etkileşimi.....	24
3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	26
4. DENEYSEL KISIM.....	28
4.1. Materyal ve Araçlar.....	28
4.2. Bileşiklerin Sentezi.....	28
4.2.1. Kumarin bileşiklerinin sentezi.....	28
4.2.2. 2-Kumarinil-1-etilidenmalononitril bileşiklerinin sentezi.....	29
4.2.3. Kumarin-tiyofen bileşiklerinin sentezi.....	30
4.2.4. Amit ve disülfonamit bileşiklerinin sentezi.....	31
4.2.5. Monosülfonamit bileşiklerinin sentezi.....	36

4.2.6. Üre bileşiklerinin sentezi.....	38
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	39
5.1. Kumarin Bileşiklerinin Sentezi.....	39
5.2. 2-Kumarinil-1-etilidenmalononitril Bileşiklerinin Sentezi.....	39
5.3. Kumarin-Tiyofen Bileşiklerinin Sentezi.....	40
5.4. Amit, Disülfonamit, Monosülfonamit, Üre Bileşiklerinin Sentezi.....	41
6. BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	50
6.1. Sentezlenen Bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumlarının İncelenmesi.....	51
6.2. Anyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları.....	72
6.2.1. 75a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	72
6.2.2. 75b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	75
6.2.3. 76a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	77
6.2.4. 76b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	78
6.2.5. 77a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	81
6.2.6. 77b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	82
6.2.7. 78a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	83
6.2.8. 78b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	85
6.2.9. 79a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	87
6.2.10. 79b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	88
6.2.11. 80a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	90
6.2.12. 80b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	92
6.2.13. 81a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	94
6.2.14. 81b bileşiğinin spektrofotometrik kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	96
6.2.15. 82a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	98
6.2.16. 82b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	100
6.2.17. 83a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	102
6.2.18. 83b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu.....	108
7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZLERİ.....	110
8. SONUÇLAR.....	113
KAYNAKLAR.....	117
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 5.1. 72a ve 72b'nin genel ve MDI yöntemi ile elde edilen verimleri.....	39
Çizelge 5.2. 73a ve 73b'nin genel ve MDI yöntemi ile elde edilen verimleri.....	40
Çizelge 5.3. 75a, 75b, 76a, 76b, 77a, 77b, 80a ve 80b bileşiklerinin karakteristik ¹ H NMR spektrum pikleri.....	43
Çizelge 5.4. 75b, 76b, 77a, 77b, ve 80b bileşiklerinin FT-IR spektrum verileri.....	43
Çizelge 5.5. Disülfonamit 78a, 78b, 79a, 79b ve monosülfonamit 81a, 81b, 82a, 82b bileşiklerinin karakteristik ¹ H NMR spektrum pikleri.....	45
Çizelge 5.6. Disülfonamit 78a, 78b, 79a, 79b ve monosülfonamit 81a, 81b, 82a, 82b bileşiklerinin FT-IR spektrum verileri.....	45
Çizelge 6.1. 74a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	51
Çizelge 6.2. 74b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	52
Çizelge 6.3. 75a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	53
Çizelge 6.4. 75b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	54
Çizelge 6.5. 76a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	55
Çizelge 6.6. 76b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	56
Çizelge 6.7. 77a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	57
Çizelge 6.8. 77b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	58
Çizelge 6.9. 78a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	59
Çizelge 6.10. 78b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	60
Çizelge 6.11. 79a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	61
Çizelge 6.12. 79b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	62
Çizelge 6.13. 80a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	63
Çizelge 6.14. 80b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	64
Çizelge 6.15. 81a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	65
Çizelge 6.16. 81b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	66
Çizelge 6.17. 82a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	67
Çizelge 6.18. 82b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	68
Çizelge 6.19. 83a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	69
Çizelge 6.20. 83b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri.....	70
Çizelge 7.1. Bileşik 75a-83a'nın termal bozunma (Td) sıcaklıkları.....	111
Çizelge 7.2. Bileşik 75b-83b'nin termal bozunma (Td) sıcaklıkları.....	112

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 1.1. Kumarin ve kromenin yapıları ve numaralandırılmaları.....	2
Şekil 1.2. Floresan kemosensör olarak tasarlanan bileşiklerin genel yapısı.....	3
Şekil 2.1. Perkin yöntemi ile kumarin sentezi ve önerilen sentez mekanizması.....	4
Şekil 2.2. Pechmann yöntemi ile kumarin sentezi ve önerilen sentez mekanizması.....	5
Şekil 2.3. Knoevenagel yöntemi ile kumarin sentezi ve önerilen sentez mekanizması.....	6
Şekil 2.4. Diğer yöntemler ile kumarin sentezleri.....	7
Şekil 2.5. Monoamin oksidaz-B ve kolinesteraz inhibitör aktivitesine sahip ve Hepatit-C virüsüne karşı etkili olan bileşikler.....	8
Şekil 2.6. Disiyanovinil içeren stiril kumarin türevi ve gün ışında ve UV ışığındaki görüntüleri.....	9
Şekil 2.7. Kumarin-tiyoüre bileşiğine Hg^{+2} eklenmesiyle çözeltideki floresans sönümlenmesi.....	9
Şekil 2.8. Disiyanovinil içeren kumarin bileşiğine siyanür eklenmesiyle renk ve floresan değişimi.....	10
Şekil 2.9. Kumarin-aldehit bileşiğine siyanür eklenmesiyle çözeltideki floresans sönümlenmesi.....	10
Şekil 2.10. Kumarin sensör bileşiğine florür anyonu eklenmesi ile önerilen mekanizma.....	11
Şekil 2.11. Kumarin-pirazolon bileşiğine florür anyonu eklenmesi ile oluşan deprotonasyon ve floresans sönümlenmesi.....	12
Şekil 2.12. Siyanür ve florür anyonların kolorimetrik ve florimetrik olarak belirlenmesinde kullanılma potansiyeli olan bazı kumarin temelli bileşikler.....	12
Şekil 2.13. Kumarin halkasındaki molekül içi yük transferinin artırılması için farklı grupların etkisi.....	13
Şekil 2.14. 7-Aminokumarin bileşiğinin rezonans yapısı.....	13
Şekil 2.15. Ticari olarak kullanılan kumarin 6 ve kumarin 7 bileşikleri.....	14
Şekil 2.16. Akrilik kumaşların boyanmasında kullanılan bazı 7-dietilaminokumarin türevleri.....	14
Şekil 2.17. Biyolojik işaretleyici olarak kullanılan kumarin bileşikleri.....	14

Şekil 2.18. Ticari olarak kullanılan bazı 7-dietilaminokumarin bileşikler...	15
Şekil 2.19. Paal-Knorr yöntemi ile tiyofen sentezi...	15
Şekil 2.20. 1,4-Ditiyan-2,5-diol bileşiğinden tiyofen sentezi...	16
Şekil 2.21. 2,3-Disubstitüye tiyofen bileşiklerinin sentezi...	16
Şekil 2.22. 2-Aminotiyofen bileşiğindeki tautomerleşme...	16
Şekil 2.23. Halka kapanması ile 2-aminotiyofen sentezi...	17
Şekil 2.24. Gewald yöntemi ile 2-aminotiyofen türevlerinin sentezi...	18
Şekil 2.25. Doğal bitkilerden elde edilen tiyofen türevleri...	19
Şekil 2.26. İlaç kimyasında kullanılan bazı tiyofen türevleri...	19
Şekil 2.27. Tiyofen bazlı polimerik malzemeler...	19
Şekil 2.28. Tiyofen temelli azo boyar madde...	20
Şekil 2.29. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan tiyofen türevleri...	21
Şekil 2.30. Bağlanma bölgesi/sinyal alt ünitesi yaklaşımına göre kemosensör/anyon etkileşimi...	24
Şekil 2.31. Yer değiştirme yaklaşımına göre kemosensör/anyon etkileşimi...	25
Şekil 3.1. Tez kapsamında hedeflenen bileşiklerin sentez planı...	27
Şekil 5.1. Kumarin bileşiklerinin sentezi...	39
Şekil 5.2. 2-Kumarinil-1-etilidenmalononitril bileşiklerinin sentezi...	3
Şekil 5.3. Kumarin-tiyofen temelli bileşiklerinin sentezi...	41
Şekil 5.4. Amit bileşiklerinin sentezi...	42
Şekil 5.5. 80b bileşiğinin sentezi...	42
Şekil 5.6. Amit 75a, 75b, nitro benzamit 76a, 76b, trifloro asetamit 77a, 77b ve benzamit 80a, 80b bileşiklerinin yapıları...	42
Şekil 5.7. Disülfonamit bileşiklerinin sentezi...	44
Şekil 5.8. Monosülfonamit bileşiklerinin sentezi...	44
Şekil 5.9. DMSO- d_6 içindeki ($c=10$ mM) 78a üzerine 1 eşdeğer mol TBAF eklenerek alınan ^1H -NMR spektrumu, (a) 78a, (b) 1 eşdeğer mol TBAF (THF içerisinde) eklendikten sonraki ^1H -NMR spektrumu...	46
Şekil 5.10. DMSO- d_6 içindeki ($c=10$ mM) 78a üzerine 1 eşdeğer mol TBA tuzlarının eklenmesi ile alınan ^1H NMR spektrumu...	47
Şekil 5.11. Disülfonamit bileşiklerinin anyonlarla etkileşimi sonucu monodesülfonasyon reaksiyonu için önerilen sentez mekanizması...	47
Şekil 5.12. Üre bileşiklerinin sentezi...	48

Şekil 6.1. 74a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	51
Şekil 6.2. 74b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	52
Şekil 6.3. 75a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	53
Şekil 6.4. 75b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	54
Şekil 6.5. 76a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	55
Şekil 6.6. 76b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	56
Şekil 6.7. 77a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	57
Şekil 6.8. 77b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	58
Şekil 6.9. 78a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	59
Şekil 6.10. 78b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	60
Şekil 6.11. 79a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	61
Şekil 6.12. 79b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	62
Şekil 6.13. 80a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	63
Şekil 6.14. 80b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	64
Şekil 6.15. 81a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	65
Şekil 6.16. 81b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	66
Şekil 6.17. 82a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	67

Şekil 6.18. 82b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	68
Şekil 6.19. 83a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	69
Şekil 6.20. 83b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları.....	70
Şekil 6.21. 75a bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	72
Şekil 6.22. 75a bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	73
Şekil 6.23. DMSO- d_6 içindeki ($c=10$ mM) 75a üzerine 1 eşdeğer molden 5 eşdeğer mole kadar TBAAcO eklenerek alınan ^1H NMR spektrumu a) 75a; (b) 5 μL ; (c) 10 μL ; (d) 15 μL ; (e) 20 μL ve (f) 25 μL TBAAcO.....	74
Şekil 6.24. 75a bileşiğinin AcO^- , $H_2PO_4^-$, CN^- , F^- anyonları ile olası etkileşim mekanizması.....	75
Şekil 6.25. 75b bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	75
Şekil 6.26. 75b bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	76
Şekil 6.27. 76a bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	77
Şekil 6.28. 76b bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	78
Şekil 6.29. 76b bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	79
Şekil 6.30. DMSO- d_6 içindeki 76b (altta) üzerine TBACN eklenerek (üstte) alınan ^1H NMR spektrumu.....	80
Şekil 6.31. 76b bileşiğinin CN^- anyonu ile önerilen etkileşim mekanizması.....	80
Şekil 6.32. 77a bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	81
Şekil 6.33. 77b bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	82
Şekil 6.34. 77b bileşiğinin CN^- anyonu ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumu.....	83

Şekil 6.35. 78a bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	83
Şekil 6.36. 78a bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	84
Şekil 6.37. 78b bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	85
Şekil 6.38. 78b bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	86
Şekil 6.39. 79a bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	87
Şekil 6.40. 79a bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	88
Şekil 6.41. 79b bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	88
Şekil 6.42. 79b bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	90
Şekil 6.43. 80a bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	90
Şekil 6.44. 80a bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	92
Şekil 6.45. 80b bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	92
Şekil 6.46. 80b bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	94
Şekil 6.47. 81a bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	94
Şekil 6.48. 81a bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	96
Şekil 6.49. 81b bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	96
Şekil 6.50. 81b bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	98
Şekil 6.51. 82a bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	98

Şekil 6.52. 82a bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	100
Şekil 6.53. 82b bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	100
Şekil 6.54. 82b bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	102
Şekil 6.55. 83a bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	102
Şekil 6.56. 83a bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları	104
Şekil 6.57. DMSO- d_6 içindeki ($c=0.01$ M) 83a üzerine 1 eşdeğer molden 4 eşdeğer mole kadar TBAAcO eklenerek alınan ^1H NMR spektrumu a) 83a; (b) 1 eşd.; (c) 2 eşd.; (d) 3 eşd.....	105
Şekil 6.58. DMSO- d_6 içindeki ($c=0.01$ M) 83a üzerine 1 eşdeğer molden 4 eşdeğer mole kadar TBAH $_2$ PO $_4$ eklenerek alınan ^1H NMR spektrumu a) 83a; (b) 1 eşd.; (c) 2 eşd.; (d) 3 eşd.; (e) 4 eşd.....	105
Şekil 6.59. DMSO- d_6 içindeki ($c=0.01$ M) 83a üzerine 1 eşdeğer molden 4 eşdeğer mole kadar TBACN eklenerek alınan ^1H NMR spektrumu a) 83a; (b) 1 eşd.; (c) 2 eşd.; (d) 3 eşd.....	106
Şekil 6.60. DMSO- d_6 içindeki ($c=0.01$ M) 83a üzerine 1 eşdeğer molden 4 eşdeğer mole kadar TBAF eklenerek alınan ^1H NMR spektrumu a) 83a; (b) 1 eşd.; (c) 2 eşd.; (d) 3 eşd.; (e) 4 eşd.....	106
Şekil 6.61. 83a'nın anyonlarla etkileşimi sonucu muhtemel rezonans yapıları....	107
Şekil 6.62. 83a bileşiğinin AcO $^-$, H $_2$ PO $_4^-$, CN $^-$, F $^-$ anyonları ile olası etkileşim mekanizması.....	107
Şekil 6.63. 83b bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları.....	108
Şekil 6.64. 83b bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları.....	109
Şekil 7.1. Bileşik 75a-83a'nın TGA eğrileri.....	110
Şekil 7.2. Bileşik 75b-83b'nin TGA eğrileri.....	111
Şekil 8.1. Kumarin tiyofen başlangıç bileşiklerinin sentezi.....	113
Şekil 8.2. Kemosensör olarak tasarlanan bileşiklerin sentezi.....	114
Şekil 8.3. Monodesülfonasyon tepkimesi.....	115

RESİMLER

Sayfa

Resim 5.1. 78a bileşiğinin DMSO içindeki çözeltisine UV ışığı (365 nm) altındaki (c=50 µM) 2 eşdeğer mol oranında anyon ilavesi ile floresans sönümlenmesi (üstte) ve 1 damla asit eklenmesi (altta) ile floresans artışı.....	48
Resim 6.1. 74a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	51
Resim 6.2. 74b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	52
Resim 6.3. 75a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	53
Resim 6.4. 75b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	54
Resim 6.5. 76a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	55
Resim 6.6. 76b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	56
Resim 6.7. 77a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	57
Resim 6.8. 77b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	58
Resim 6.9. 78a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	59
Resim 6.10. 78b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	60
Resim 6.11. 79a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	61
Resim 6.12. 79b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	62
Resim 6.13. 80a bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	63
Resim 6.14. 80b bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	64

Resim 6.15. 81a bileşiminin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	65
Resim 6.16. 81b bileşiminin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	66
Resim 6.17. 82a bileşiminin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	67
Resim 6.18. 82b bileşiminin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	68
Resim 6.19. 83a bileşiminin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	69
Resim 6.20. 83b bileşiminin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları.....	70
Resim 6.21. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 75a bileşimine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	73
Resim 6.22. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 75b bileşimine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	76
Resim 6.23. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 76a bileşimine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	77
Resim 6.24. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 76b bileşimine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	78
Resim 6.25. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 77a bileşimine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	81
Resim 6.26. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 77b bileşimine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	82
Resim 6.27. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 78a bileşimine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	84
Resim 6.28. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 78b bileşimine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	86
Resim 6.29. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 79a bileşimine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	87
Resim 6.30. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 79b bileşimine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	89
Resim 6.31. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 80a bileşimine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	91

Resim 6.32. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 80b bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	93
Resim 6.33. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 81a bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	95
Resim 6.34. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 81b bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	97
Resim 6.35. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 82a bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	99
Resim 6.36. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 82b bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	101
Resim 6.37. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 83a bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler.....	103
Resim 6.38. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) 83b bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler	108

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

g	Gram
Hz	Hertz
J	Jiromanyetik katsayı
mg	Miligram
mM	Milimolar
μ M	Mikromolar
λ	Dalga boyu
Φ	Kuantum verimi

Kısaltmalar

ACN	Asetonitril
Ç	Çoklu
D	Dörtlü
DCM	Diklorometan
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleik asit
DSSC	Boyarmadde duyarlı güneş hücreleri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
İ	İkili
İİ	İkilinin ikilisi
İTK	İnce tabaka kromatografisi
MDI	Mikrodalga Işıması
MYT	Molekül içi yük transferi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TBAF	Tetrabütilamonyum florür
THF	Tetrahidrofuran
T	Tekli
TGA	Termogravimetrik analiz
UV-GB	Ultraviole-Görünür bölge
Ü	Ü

1. GİRİŞ

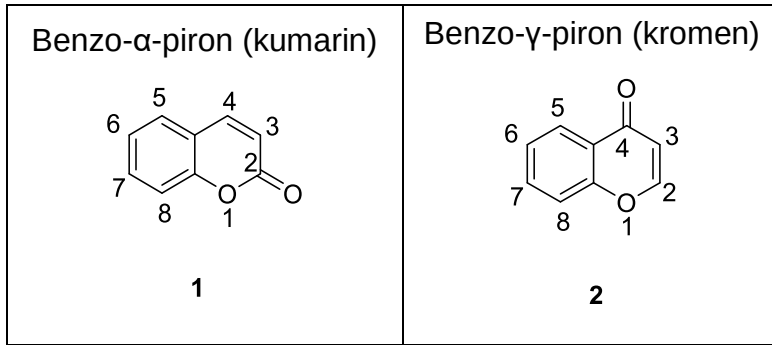
Floresan kemosensörler çevre kimyası, analitik ve bio-medikal kimya için oldukça önemlidir. Bu sensörler hızlı, kesin, uygulaması kolay, düşük maliyetli yöntemlerle aynı ortamda bulunan biyomoleküllerin, iyonların ya da toksik ağır metallerin tespitinde oldukça sık kullanılmaktadır. Özellikle, molekülün tasarım aşamasında çeşitli substitüentlerin yapıya dahil edilmesi, kimyasal ve fotofiziksel özellikleri birbirinden farklı floresan uçların sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle uç olarak genellikle organik boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu çeşitlilik, olası uygulama aralığının oldukça genişlemesini sağlamaktadır.

Birçok ticari floresan boyar madde yapısında kumarin iskeleti içermektedir. Biyoloji, tıp, kozmetik, boyar madde kimyası, boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) yapımı gibi alanlarda göze çarpan kumarin bileşikler yüksek kuantum verimleri, büyük stok kaymaları, mükemmel ışık kararlılıkları ve düşük toksisiteleri nedeniyle kemosensör tasarımlarında oldukça sık kullanılan yapılardır.

Tez çalışmamızda floresan kemosensör özelliğine sahip ana iskeleti 7-konumunda elektron verici $-OCH_3$ ve $-NEt_2$ substitüentlerini içeren kumarin ve amino tiyofenden oluşan bileşikler sentezlenmiştir. Tiyofende bulunan amin grubundan amit, üre, sülfonamit temelli kemosensörler sentezlenmiş ve fotofiziksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

1822 yılında Tonka bitkisinden izole edilen kumarinin ilk sentetik eldesi 1868 yılında Perkin tarafından yapılmıştır [1,2]. İlk sentezinden bu yana üstün fotofiziksel özellikleri ve biyolojik aktifliklerinin ortaya çıkması ile farmakoloji, kimya, biyoloji ve fizik alanlarında ve ticari floresan boyar madde olarak kullanımı artmıştır [3,4].

Kumarin bileşiği, elektron sağlayıcı benzen halkası ile elektron çeken piron halkasının birleşmesi ile benzo- α -piron (kumarin, **1**) ve yapısal izomeri olan benzo- γ -piron (kromen, **2**) olmak üzere iki farklı yapıda bulunmaktadır (Şekil 1.1). Kumarin bileşiğindeki dipol-dipol ve rezonans etkileşimi sayesinde floresans emisyonu gözlemlendiği görülmüştür [5-8].



Şekil 1.1. Kumarin ve kromenin yapıları ve numaralandırılmaları

Kumarinin 3 veya 4 konumuna elektron çekici grupların (heterohalkalı aromatik veya CN, CF₃ vb.) bağlanmasıyla elde edilen türevlerinde, molekül içi yük transferi (MYT) arttığından, floresans davranış eğiliminin arttığı görülmüştür. Yine kumarin bileşiğinin 7- konumuna sırasıyla elektron verici (-OH, -OCH₃, -NH₂, -NEt₂ vb.) substitüentlerin takıldığı türevlerinde, elektron verme kapasitelerine bağlı olarak batokromik bölgeye kaymaktadır [9-12].

Tiyofen, kükürt içeren 5 üyeli heteroaromatik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturur. Victor Meyer tarafından 1882 yılında keşfedilmesinden bu yana, farmakoloji, elektronik cihazlarda ve iletken polimerlerde kullanımı yaygınlaşmıştır [13,14].

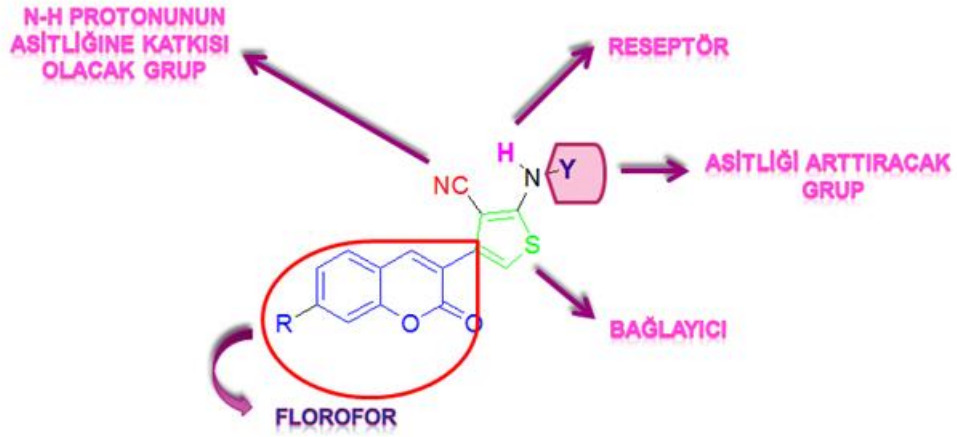
Tiyofende kükürt atomu sp^2 hibritleşmiştir ve sahip olduğu ortaklanmamış bir elektron çiftini π sistemine vererek aromatik altı elektronlu yapıya ulaşılır [15].

Son yıllarda birçok tiyofen türevi, kemoteropik ajan, iltihap giderici ilaç, Alzheimer hastalığının tedavisinde, damar sertliğini önleyici ilaç, anti-bakteriyel ilaç, diş anestezisi gibi alanlarda sıklıkla kullanılmaktadırlar [16-18].

Tiyofen halkası aynı zamanda, DSSC sistemlerindeki termal kararlılığı ve yüksek fotofiziksel özelliğinden dolayı π köprüsü (donör – π köprüsü –akseptör: donörden akseptöre yük aktarımının sağlayan grup) olarak kullanımı artmıştır [19]. Diğer taraftan 2-aminotiyofen içeren azoboyar maddelerin, batokromik bölgeye kaydığı ve daha parlak renkli oldukları bilinmektedir [20-22]. Tüm bu özelliklerinden dolayı, tiyofen halkası, florofor grup olan kumarin bileşiği ile reseptör bölgeyi bağlayacak π köprüsü olarak tasarlanmıştır.

Tez kapsamında tasarlanan floresans kemosensör bileşiklerinin yapısında, üstün fotofiziksel özelliklerinden dolayı florofor grup olarak kumarin türevleri kullanılmıştır. Anyon ile etkileşim gösterecek reseptör (amit, üre) gruplar, kumarin bileşiğine

tiyofen bağlayıcı grubu ile bağlanarak yapıya dahil edilmiştir (Şekil 1.2). Sentezlenen bileşiklerin farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde absorbans ve emisyon grafikleri elde edilerek, fotofiziksel özellikleri belirlenmiştir. Bileşiklerin anyon duyarlılıkları spektrofotometrik ve florimetrik titrasyon yöntemi ile belirlenmiş ve anyonlarla etkileşimleri sırasında renk ve floresan değişimlerini izleyebilmek amacıyla gün ışığındaki ve UV lambası (365 nm) altında fotoğrafı alınmıştır. Üre ve sülfonamid bileşikleri öncü alınarak, anyon bağlanma mekanizmalarının anlaşılabilmesi için ^1H NMR titrasyon tekniği kullanılmıştır. Elde edilen bileşiklerin ısısal kararlılıklarını belirlemek için termal gravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır.



Şekil 1.2. Floresan kemosensör olarak tasarlanan bileşiklerin genel yapısı

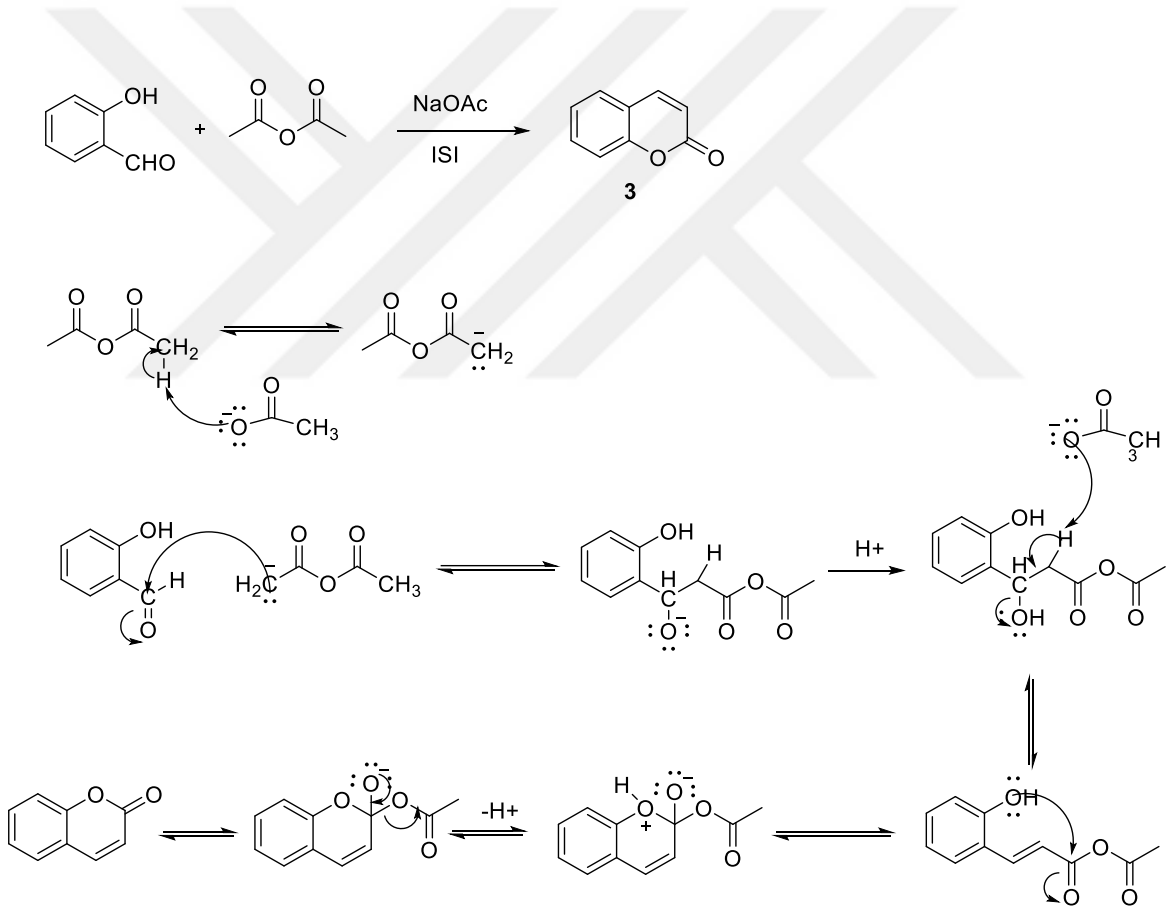
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kumarin Bileşikleri

2.1.1. Kumarin bileşiklerinin genel sentez yöntemleri

Kumarin bileşiğinin ilk olarak 1868'de Perkin tarafından sentezlenmesinin ardından [1,2] Pechmann kondenzasyonu ile 4-substitüye kumarin ve Knoevenagel kondenzasyonu ile 3-substitüye kumarin bileşikleri sentezlenmiştir [23].

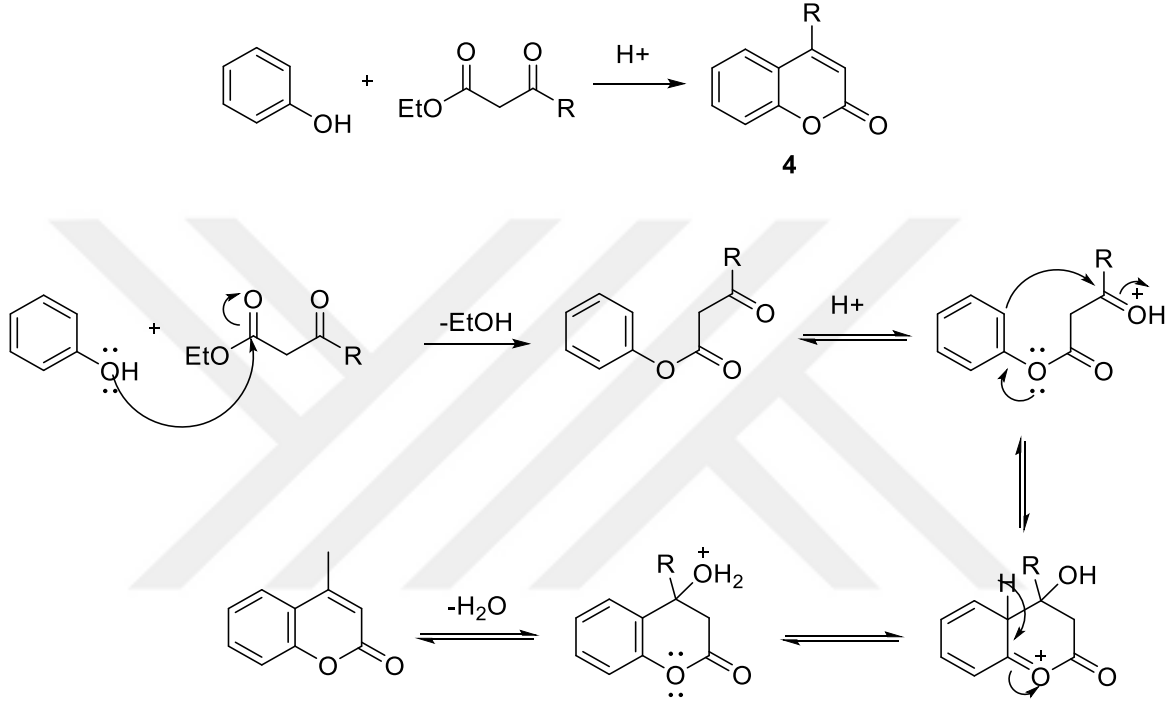
Kumarin sentezinde en önemli basamak piron halkasının oluşumudur. Perkin sentezinde salisil aldehit ile 2 eşdeğer asetik anhidritin aldol kondenzasyonu ile piron halkası oluşmaktadır [2] (Şekil 2.1)



Şekil 2.1. Perkin yöntemi ile kumarin sentezi ve önerilen sentez mekanizması

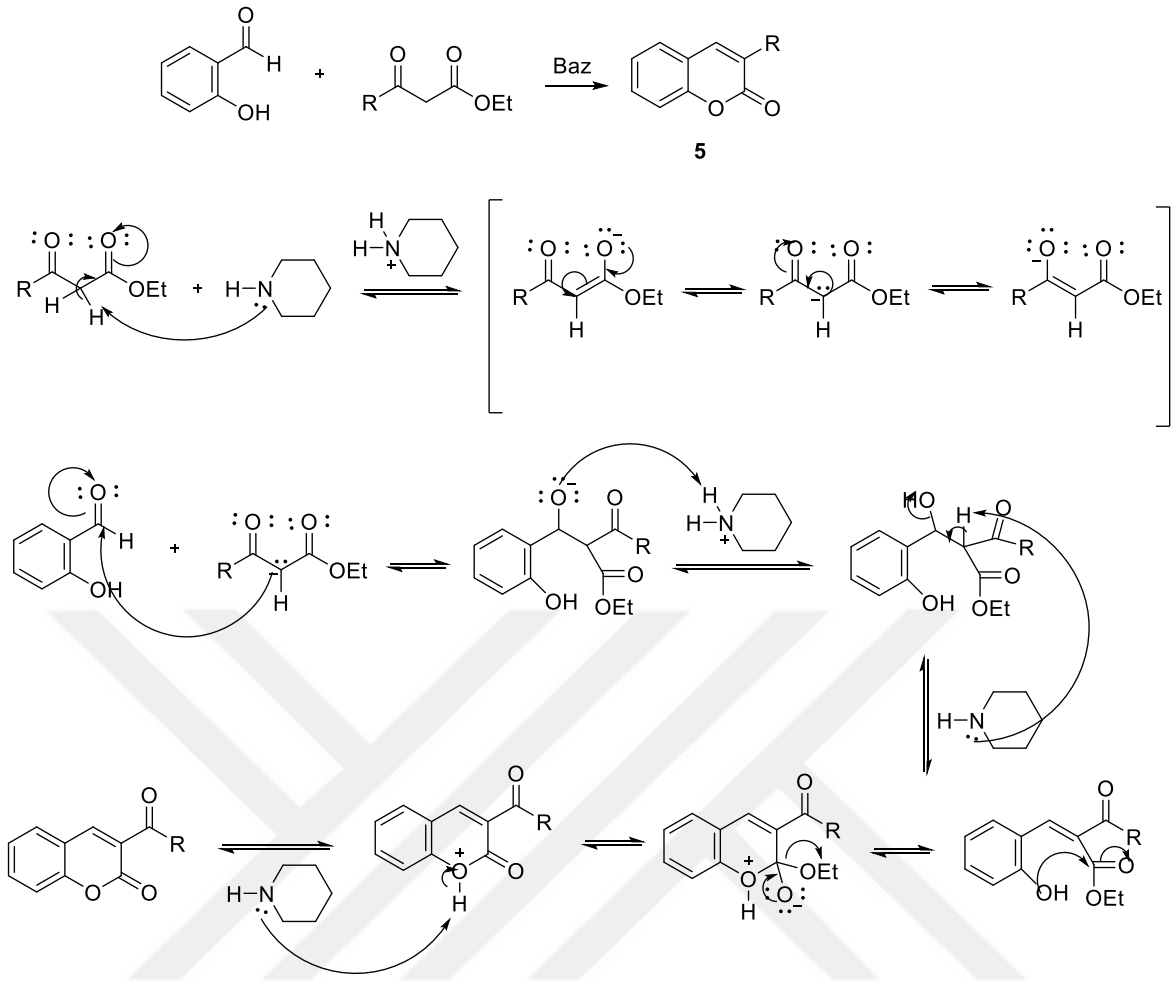
Pechmann yöntemi ile kumarin bileşikleri, fenol veya substitüye fenol bileşiklerinin kuvvetli asit varlığında β -keto esterler ile tepkimeleri sonucunda elde edilir [24-29]. Pechmann sentezinde katalizör olarak sülfirik asitin aşırısının kullanılması, çevre kirliliğine neden olduğu bilindiğinden, daha çevre dostu olduğu bilinen; Nafion H [30],

Zeolit H-BEA Amberlisit 1515 [31], nafion/silika [32], fosfor pentoksit [33,34], alüminyum klorür [35], polianilin destekli asit katalizör [36], trifloroasetik asit [37], Y zeolit [38], aktif kil ve diğer killer [39], W/ZrO₂ [40], iyonik sıvı [41,42], InCl₃ [43], heteropoliasit [44] gibi alternatif katalizörler kullanılmıştır. Pechmann kondenzasyonunda piron halkasının oluşumu Micheal katılması ile gerçekleşir (Şekil 2.2).



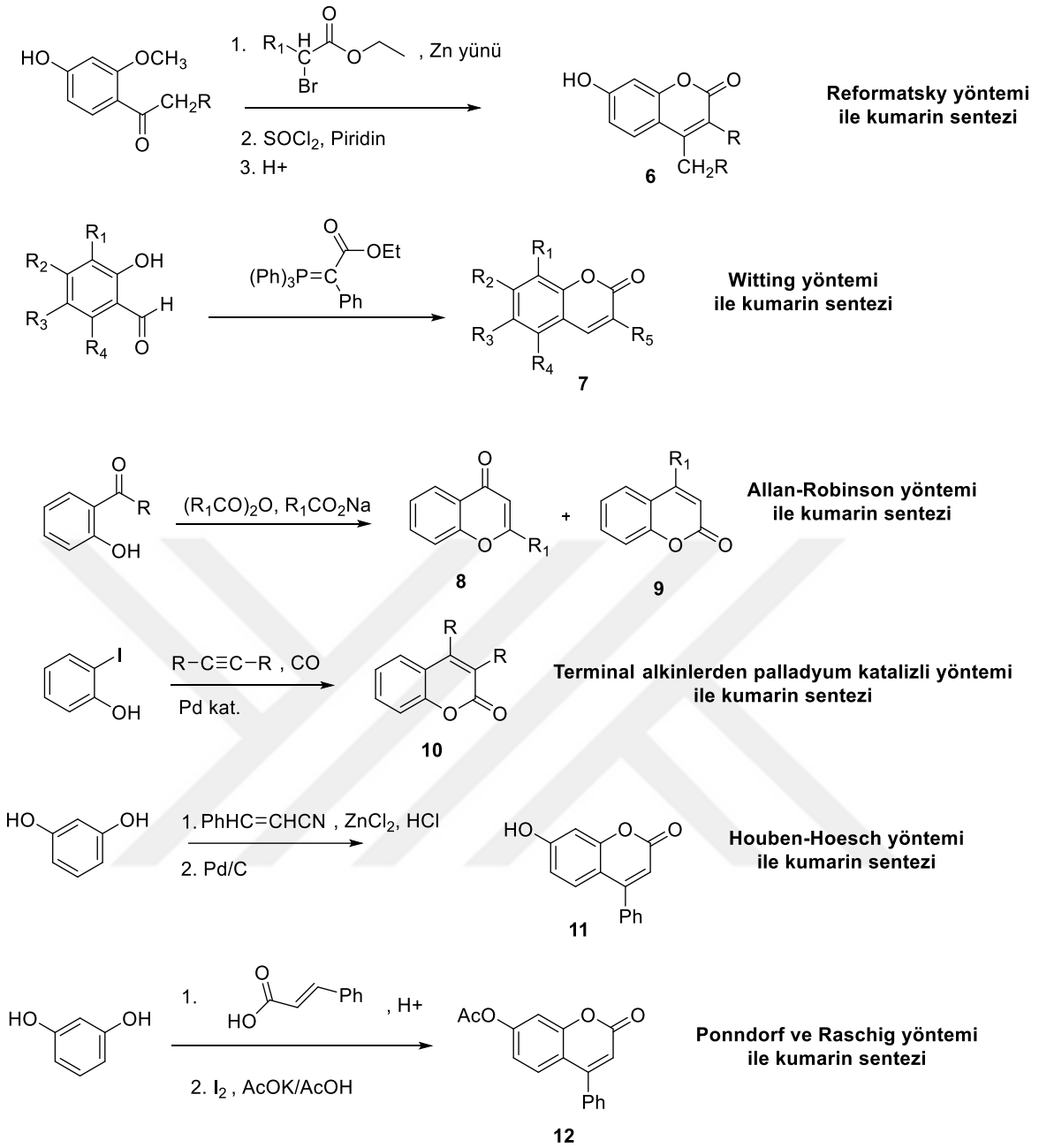
Şekil 2.2. Pechmann yöntemi ile kumarin sentezi ve önerilen sentez mekanizması

Knoevenagel kondenzasyonu ile kumarin bileşikler, o- hidroksi benzaldehitlerin piridin, piperidin veya organik baz varlığında, etilasetoasetat, etil malonat v.b. ile reaksiyonu sonucu elde edilir [45-49]. Tepkimede ilk olarak o-hidroksi benzaldehitin, etilasetoasetat, etil malonat v.b. ile kondenzasyonu sonucu su ayrılması, devamında ikinci bir kondenzasyon ile molekül düzenlenir ve halka kapanması ile piron halkası oluşur [2,50] (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Knoevenagel yöntemi ile kumarin sentezi ve önerilen sentez mekanizması

Literatürde kumarin sentezi için Reformatsky [51], Wittig [52-54], Allan-Robinson [55-57], terminal alkinlerden palladyum katalizli [58], Houben-Hoesch [59-66], Ponndorf ve Raschig [67,68] gibi yöntemler de kullanılmaktadır (Şekil 2.4).

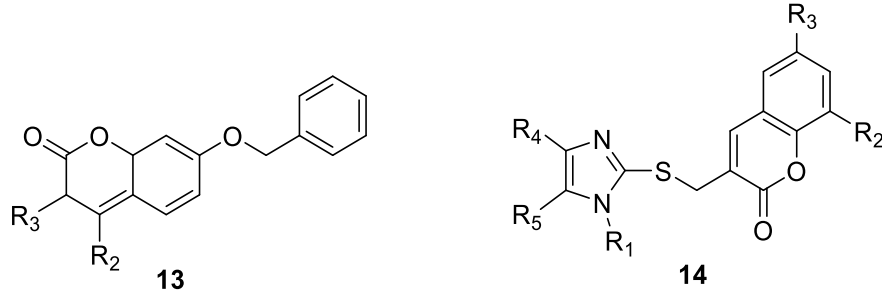


Şekil 2.4. Diğer yöntemler ile kumarin sentezleri

2.1.2. Kumarin bileşiklerinin farmakoloji alanında kullanımı

Kumarin türevleri sahip oldukları aneljezik (ağrı kesici ilaç), anti-bakteriyel, anti-fungal (mantar önleyici ilaç), anti-helmintik (solucan düşürücü ilaç), anti-HIV, anti-inflamatör (iltihap ilacı), anti-kanserojen, anti-koagulan (kan sulandırıcı ilaç), diüretik, anti-oksidan, ateş düşürücü, lipit düşürücü, östrojenik, damar genişletici gibi biyolojik aktivite özelliklerinden dolayı farmakoloji alanında sıklıkla kullanılmıştır [1, 69-81]. 2016 yılında yapılan bir çalışmada; 7-aminokumarin türevleri (**13**) sentezlenmiş Alzheimer hastalığının tedavisinde monoamin oksidaz-B ve

kolinesteraz inhibitör aktivitesi gösterdiği bulunmuştur [82] (Şekil 2.5). 2016 yılında yapılan başka bir çalışmada, imidazol destekli kumarin türevlerinin (**14**) Hepatit-C virüsüne karşı etkili olduğu görülmüştür [83] (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Monoamin oksidaz-B ve kolinesteraz inhibitör aktivitesine sahip ve Hepatit-C virüsüne karşı etkili olan bileşikler

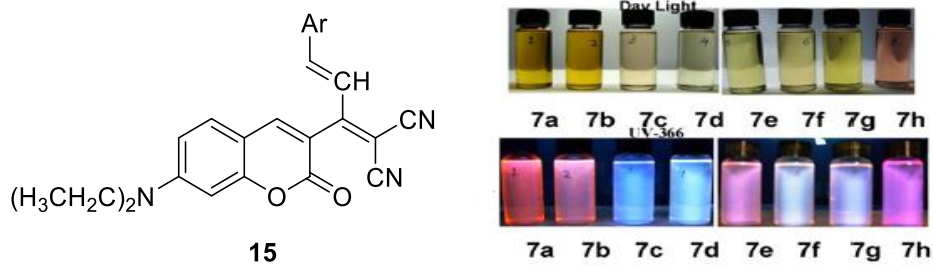
2.1.3. Kumarin bileşiklerinin sensör teknolojisinde kullanımı

Kumarin bileşikleri yüksek optik özellikleri, yüksek ışık kararlılıkları, yüksek kuantum verimi, geniş Stokes kayması ve düşük toksisite özelliklerinden dolayı organik heterosiklik boyar maddelerin ve sensör teknolojisinde kullanılan bileşiklerin önemli bir kısmını oluşturmaktadırlar.

Özellikle 7-substitüye kumarin bileşiklerinin sahip olduğu floresans özellikler çözücü polaritesi, ortam sıcaklığı ve substitüyentlere bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte [87,85], donör-akseptör davranışlarından dolayı floresan kemosensör olarak kullanılma potansiyeli oldukça yüksektir [86-88].

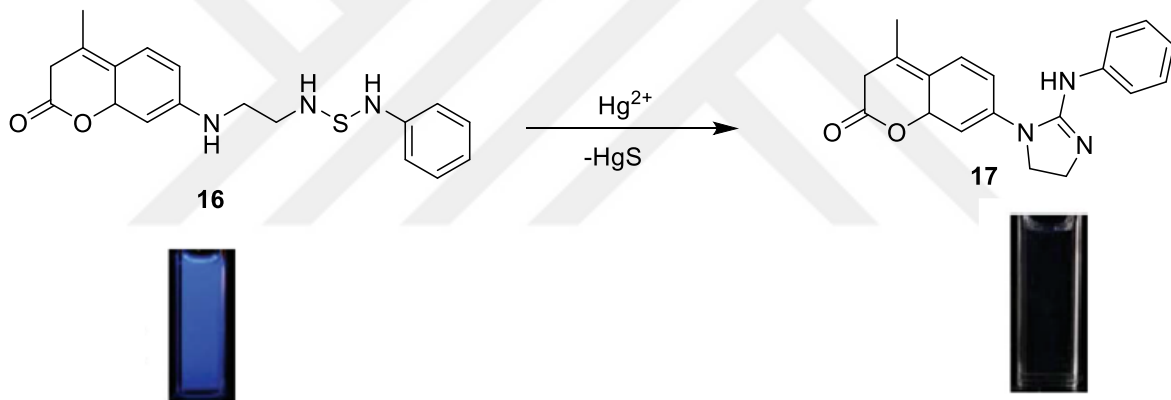
Bu özellikleri sayesinde; optik parlaticılarda, ışık yayan diodlarda, lazer boyalarında, boya duyarlı güneş pillerinde, biyolojik görüntülemelerde, lineer olmayan optik (NLO) kromoforlarda, elektrolimünesans materyallerde, güneş enerjisi toplayıcılarında, iki foton absorpsiyon (TPA) malzemelerinde ve floresans etiketleme amacıyla biyoloji, parfüm, kozmetik ve ilaç kimyasında kullanılmaktadır [89-101].

Sunanda ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptıkları çalışmada, disiyanovinil ve stiril köprüsü içeren kumarin türevleri (**15**) sentezlenmiş ve elde edilen boyar maddelerin termal kararlılıklarının ve floresans özelliklerinin, fotonik uygulama alanlarında kullanılacak kadar iyi olduğu öngörülmüştür [102] (Şekil 2.6).



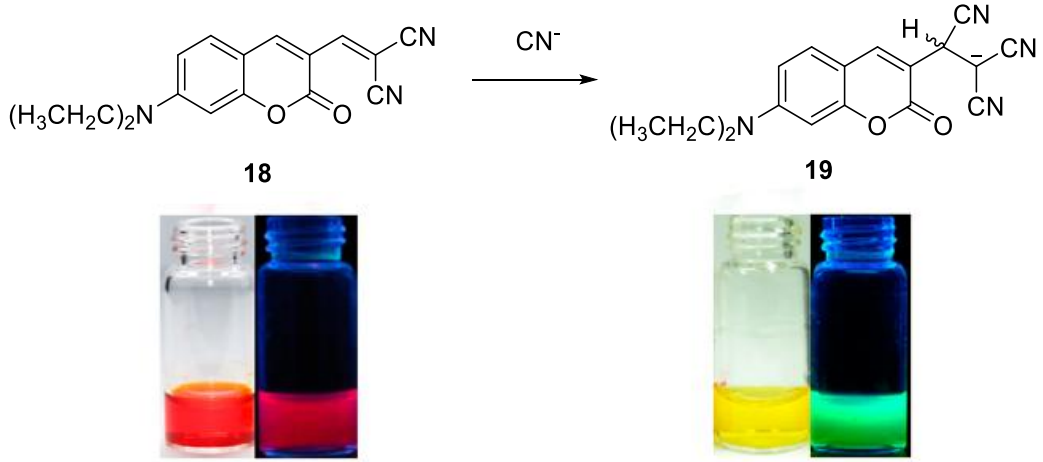
Şekil 2.6. Disiyanovinil içeren stilir kumarin türevi ve gün ışığında ve UV ışığındaki görüntüleri

Kumarin türevlerinin bir ya da birden fazla anyon tayininde kemosensör olarak kullanıldığına ilişkin literatürde oldukça fazla kaynak bulunmaktadır [103-105]. Yasuhiro ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışmada, kumarin-tiyoüre konjuge sistemlerinin (**16**) Hg^{2+} tayininde iyi bir floresan sensör olduğunu ortaya koymuşlardır [106] (Şekil 2.7).



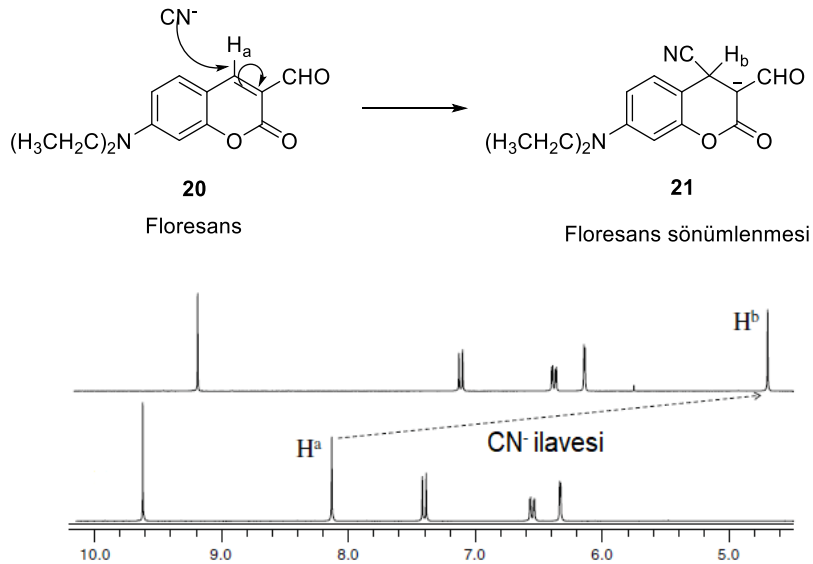
Şekil 2.7. Kumarin-tiyoüre bileşiğine Hg^{2+} eklenmesiyle çözeltideki floresans sönümlenmesi

Cheng ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada, molekül içi yük transfer verimini artırmak amacıyla, π -konjugasyonunu sağlayacak disiyano vinil köprüsü bulunan kumarin türevi (**18**) sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiğin CN^- tayininde florometrik ve kolorimetrik sensör olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir [107]. Bileşik gün ışığında ve floresans ışık altında kırmızı renkli iken, siyanür anyonunun disiyanovinil grubunun α -konumuna atak yapması ile oluşan bileşiğin (**19**) gün ışığındaki renginin sarıya, floresans ışık altındaki renginin ise yeşile döndüğü ve floresans ve absorbansının batokromik bölgeye kaydığı gözlenmiştir (Şekil 2.8).



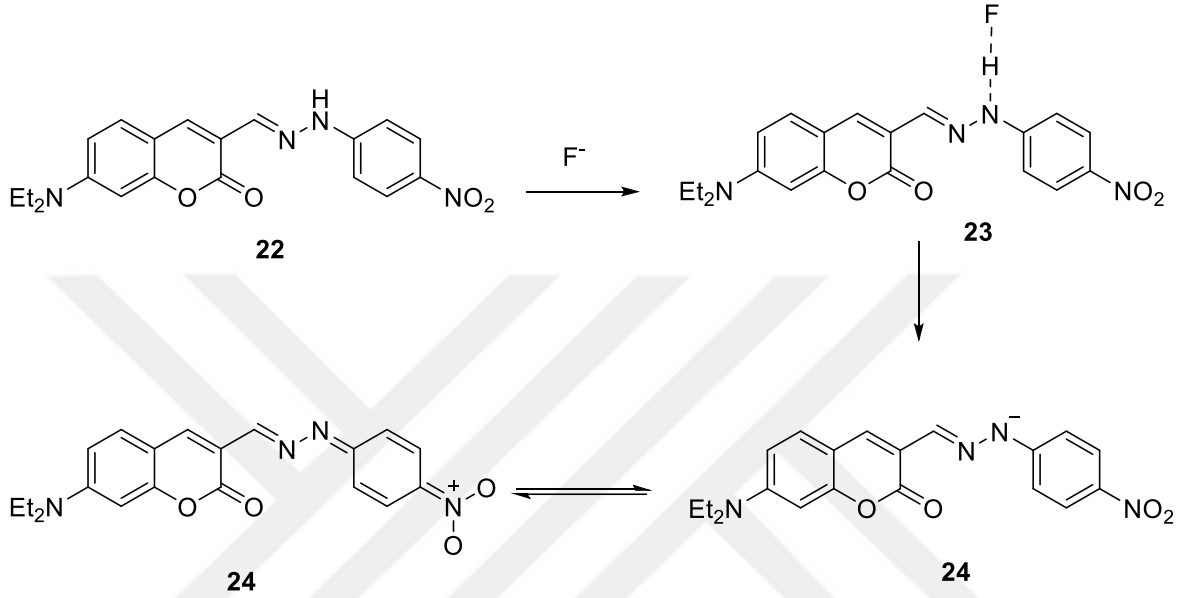
Şekil 2.8. Disiyanovinil içeren kumarin bileşiğine siyanür eklenmesiyle renk ve floresan değişimi

3-Konumunda elektron çeken aldehit fonksiyonel grubunun bulunduğu ve 7-konumunda elektron verici dietilamino grubunun bulunduğu kumarin türevi (**20**) siyanür anyonu ile etkileştirildiğinde (**21**) 4-konumuna Michael katılması yapması sonucu, absorbansında belirgin bir hipsokromik kayma gözleendiği ve floresansının sönümlendiği görülmüştür [108]. Ayrıca bileşiğin ^1H NMR spektrumuna bakıldığında 4-konumundaki protonun 8.15 ppm'den 4.68 ppm'e kaydığı gözlenmiştir (Şekil 2.9).



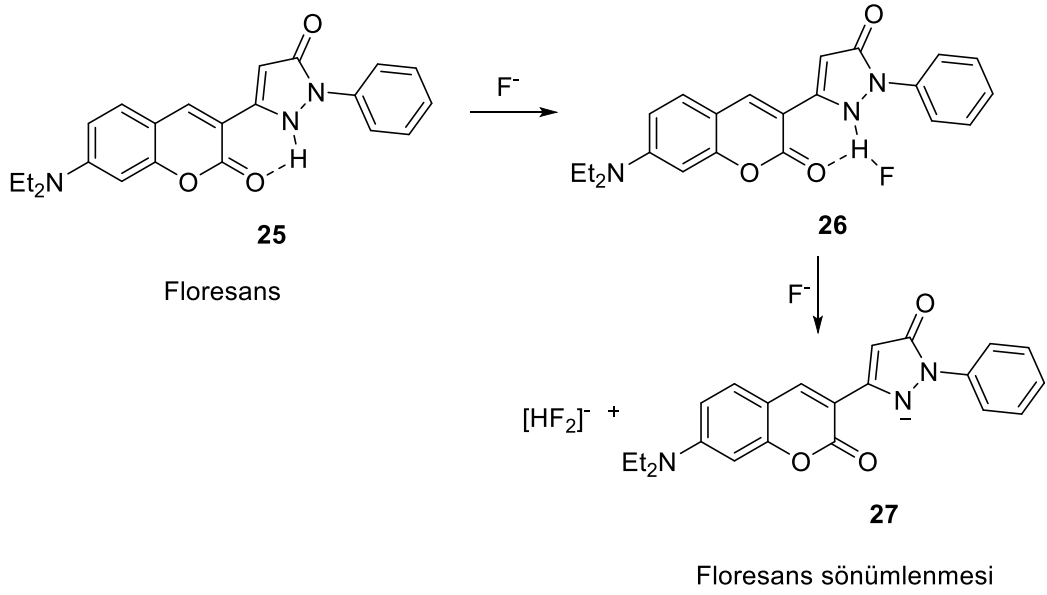
Şekil 2.9. Kumarin-aldehit bileşiğine siyanür eklenmesiyle çözeltideki floresans sönümlenmesi

Zhuang ve arkadaşları tarafından floresan kemosensör olarak tasarlanan kumarin bileşiğinin (**22**) florür anyonuna karşı etkili olduğu görülmüştür [109]. Bileşiğe florür anyon eklenmesi ile 11.39 ppmdeki N-H protonunun kaybolduğu gözlenmiştir. Bileşikteki anyon etkileşme mekanizmasının, florür anyonunun N-H protonu ile önce etkileştiği (**23**), daha fazla florür eklenmesi ile proton transfer reaksiyonun gerçekleştiği (**24**) önerilmektedir (Şekil 2.10) [110].



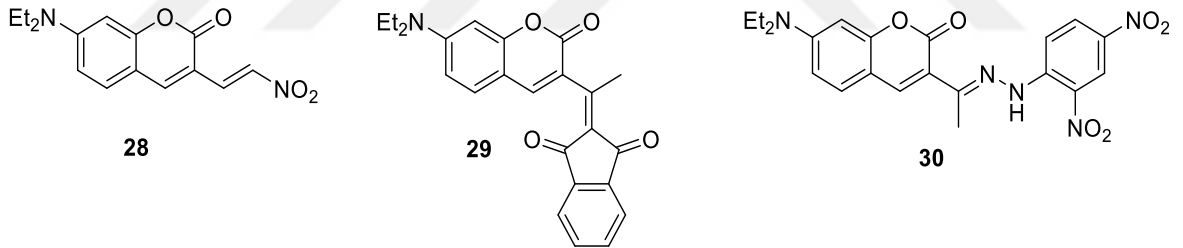
Şekil 2.10. Kumarin sensör bileşiğine florür anyonu eklenmesi ile önerilen mekanizma

2015 yılında Babür ve arkadaşları tarafından yayınlanan bir çalışmada ise, sinyal birimi olarak dietileminokumarin bileşiği (**25**), H-donör reseptörü olarak pirazolon birimi kullanılarak, DMSO içerisinde anyon duyarlılıkları araştırılmıştır. Floresan kumarin-pirazolon bileşiğine 1 eşdeğer F^- eklendiğinde bileşiğin (**26**) N-H proton sinyalinin şiddetinin azaldığı, 2 eşdeğer F^- anyonu eklendiğinde (**27**) ise tamamen deprotonasyon olduğu ve N-H protonunun kaybolduğu gözlenmiş ve yapının floresans özelliği de kaybolmuştur (Şekil 2.11) [111].



Şekil 2.11. Kumarin-pirazolon bileşiğine florür anyonu eklenmesi oluşan deprotonasyon ve floresans sönümlenmesi

Siyanür ve florür anyonlarının tayininde kullanılma potansiyeli olan bazı kumarin temelli floresan kemosenörler Şekil 2.12’de gösterilmiştir [112-114].

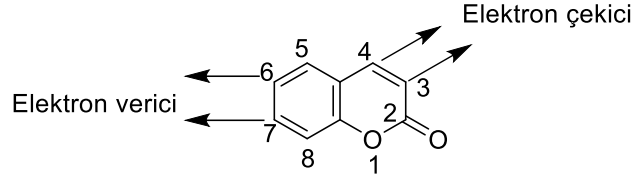


Şekil 2.12. Siyanür ve florür anyonlarının kolorimetrik ve florimetrik olarak belirlenmesinde kullanılma potansiyeli olan bazı kumarin temelli bileşikler

2.1.4. Kumarin bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri

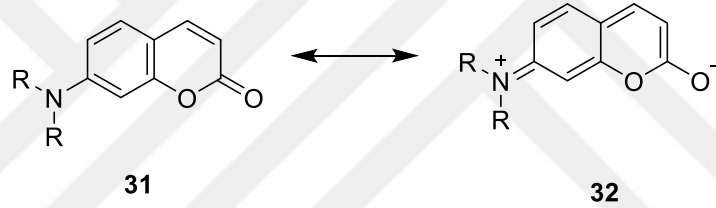
Benzen halkasının yapıya elektron sağlaması ve piron halkasının elektron çekmesi ile, yapıda oluşan dipol-dipol etkileşimleri sonucu kumarin bileşiklerinde floresans emisyonu gözlenmektedir. Özellikle yapıya bağlanan substitüentlerin özelliklerine ve konumlarına göre bileşiğin floresans özellikleri de ayarlanabilmektedir. 7-konumunda elektron verici grupların bağlandığı türevlerindeki şiddetli floresansın nedeninin, piron halkasındaki karbonil grubunun elektron çekmesi ile molekül içi yük transferi oluşumudur. Yapıdaki molekül içi yük transfer karakterini artırılması; 6-

veya 7- konumuna elektron verici substitüentlerin, 3- veya 4- konumuna elektron çekici substitüentlerin bağlanması ile mümkündür (Şekil 2.13) [5-7].



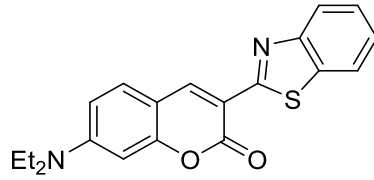
Şekil 2.13. Kumarin halkasındaki molekül içi yük transferinin artırılması için farklı grupların etkisi

7-Aminokumarin bileşiklerinde, amino grubunun alkilasyon derecesinin artması ve alkil grubunun indüktif etkisi, molekül içi yük transferine katkı sağladığından absorpsiyon ve emisyon değerlerinde batokromik kayma gözlenmektedir. Bileşiğin Şekil 2.14'te gösterilen rezonans yapısında dipol moment yüksek olduğundan geniş Stokes kayması göstermektedir [115].

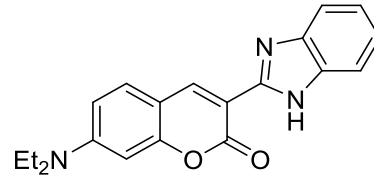


Şekil 2.14. 7-Aminokumarin bileşiğinin rezonans yapısı

3-konumunda elektron çekici grup bulunan 7-dietilaminokumarin bileşiklerinin floresans özellikleri yüksek olduğundan, birçok ticari kullanım alanı bulunmaktadır. Şekil 2.15'te yer alan kumarin 6 (**33**) ve kumarin 7 (**34**) bileşiklerinin 3-konumlarında elektron eksikliği bulunan heterohalkaların yer alması dalga boylarında batokromik kaymayı arttırmış ve bu sayede parlak renklerinden dolayı sentetik kumaşların boyanmasında kullanılan ticari bileşik haline gelmişlerdir [101,116,117]. Diğer taraftan kumarin 6 (**33**) bileşiği üzerine yapılan çalışmalar, bu bileşiğin hücre içinde DNA'ya zarar veren ve insan vücudunda patolojik birçok reaksiyonla ilişkisi olan hidrojen peroksit tayininde ve kanserli hücrelerin görüntülenmesinde işaretleyici olarak kullanıldığını göstermiştir [118,119].



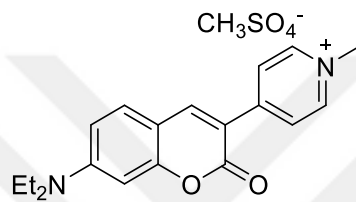
33 (Kumarin 6)



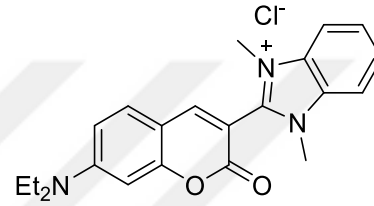
34 (Kumarin 7)

Şekil 2.15. Ticari olarak kullanılan kumarin 6 ve kumarin 7 bileşikleri

Şekil 2.16'da görülen kumarinlerin 3-konumlarında yer alan heterohalkalar bileşiklere boyar madde özelliği kazandırmıştır. Akrilik kumaşların boyanmasında turuncu ve sarı-yeşil renklerinden dolayı ticari olarak kullanılmaktadırlar [116].



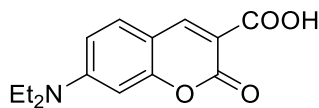
35



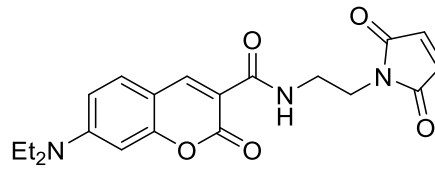
36

Şekil 2.16. Akrilik kumaşların boyanmasında kullanılan bazı 7-dietilaminokumarin türevleri

Şekil 2.17'de yer alan bileşikler adenosin trifosfat (ADP) enziminin ve tiyol içeren proteinlerin belirlenmesinde biyolojik işaretleyici olarak kullanılmaktadır [120,121]. Diğer taraftan hücre içinde artan laktat miktarının tümörlü hücrelerin oluşumu ile ilişkisi olduğu bilinmektedir. Laktat miktarının artması diğer enzimlerle birlikte asetil ve diasetil fosfat açığa çıkarmaktadır. Bileşik **38**'in asetil ve diasetil fosfat ile etkileşerek tümörlü hücrelerin tespit edilmesi amacıyla kullanıldığına ilişkin literatür çalışması bulunmaktadır [122].



37

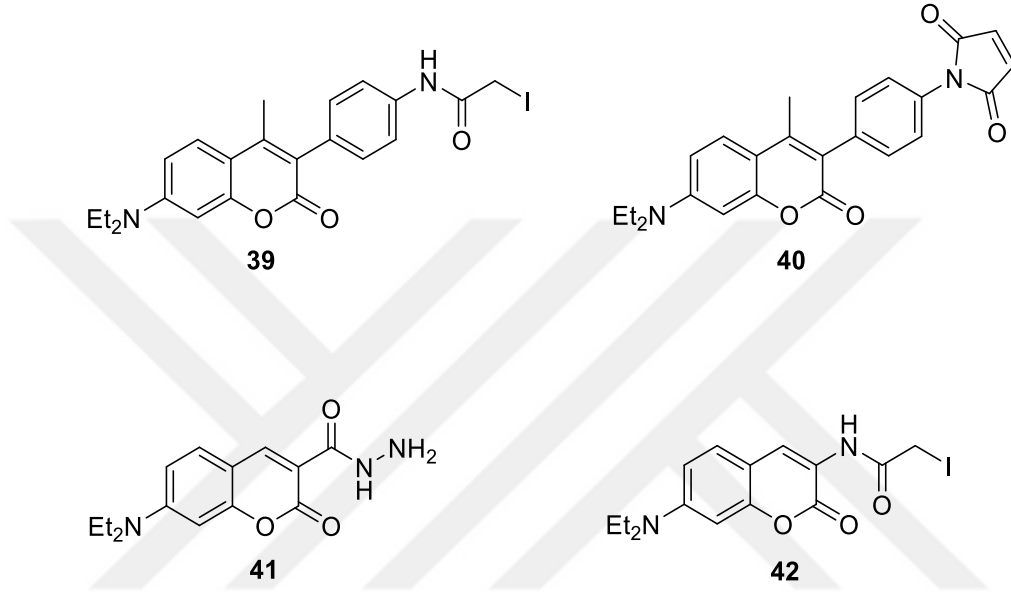


38

Şekil 2.17. Biyolojik işaretleyici olarak kullanılan kumarin bileşikleri

Şekil 2.18'de ticari olarak kullanılabilen diğer 3-substitüye-7-dietilamino kumarin bileşikleri gösterilmektedir. Sistein aminoasitlerinin eksikliğinde ödem oluşumu,

zayıflık, doku bozulması, karaciğer rahatsızlıklarının ortaya çıktığı bilinmektedir. Bu nedenle hücrelerde sistein miktarının belirlenmesi önemlidir [123]. Yapılarındaki iyodoasetamid ve maleimid gruplarının sistein aminoasitlerinin yapısında bulunan tiyol grubu ile etkileşmesinden faydalanarak, **39**, **40** ve **42** nolu bileşikler sisteinin belirlenmesinde floresan etiketleme bileşiği olarak kullanılmaktadırlar [124-126]. Ayrıca **40**, **41** ve **42** nolu bileşikler protein yapısının belirlenmesinde kullanılan floresan bileşiklerdir [127,128].

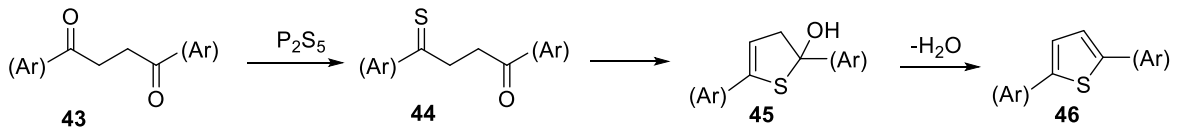


Şekil 2.18. Ticari olarak kullanılan bazı 7-dietilaminokumarin bileşikler

2.2. Tiyofen Bileşikler

2.2.1. Tiyofen bileşiklerinin genel sentez yöntemleri

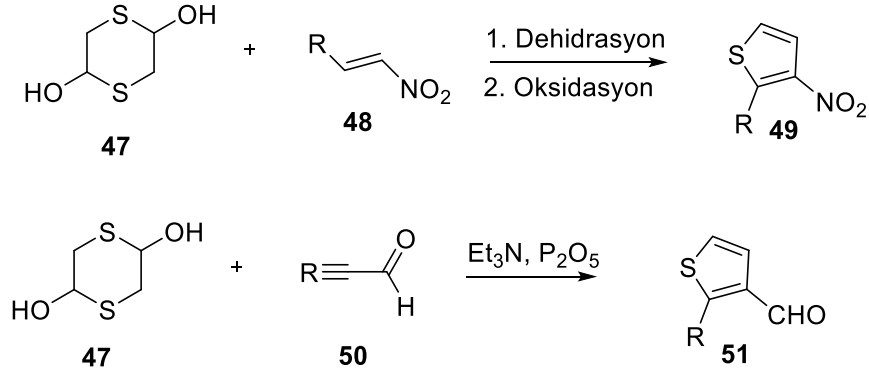
1884 yılında Carl Paal ve Ludwig Knorr tarafından, 1,4-diketon türevleri (**43**) ve fosfor pentasülfürün tepkimesi ile 2,5-diariltiyofen (**46**) türevleri elde edilmiş ve bu yöntem organik kimyada Paal-Knorr sentezi olarak adlandırılmıştır (Şekil 2.19) [129].



Şekil 2.19. Paal-Knorr yöntemi ile tiyofen sentezi

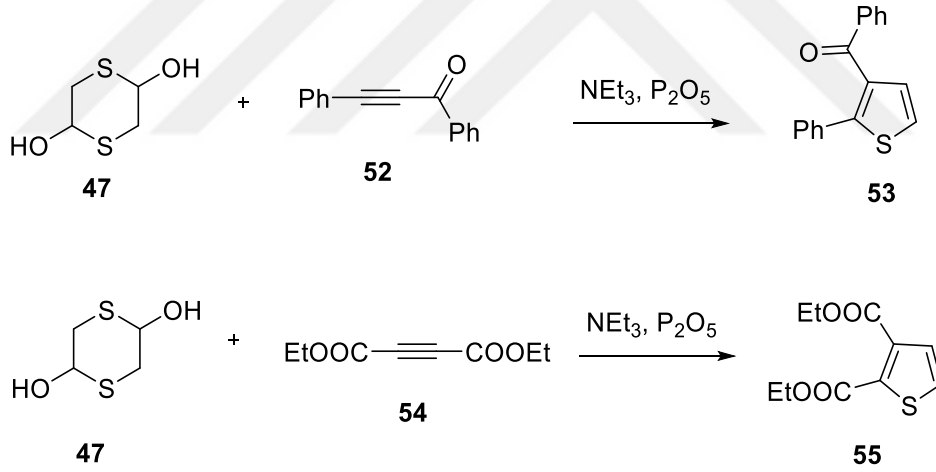
2,3-disubstitüe tiyofenlerin sentezine ilişkin son yıllarda yapılmış çalışmalar da mevcuttur. 1,4-ditiyan-2,5-diol bileşiğinin (**47**) nitroalkenler (**48**) ile reaksiyonu sonucu 2-substitüe-3-nitro tiyofenler (**49**); substitüe 2-inallerle (**50**) reaksiyonu

sonucu 2-substitüye-3-karboksialdehit tiyofenler (**51**) elde edilmiştir (Şekil 2.20) [18, 130-132].



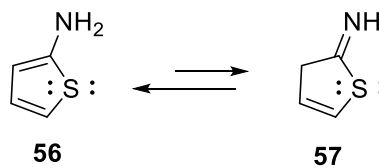
Şekil 2.20. 1,4-Ditiyan-2,5-diol bileşiğinden tiyofen sentezi

1,4-Ditiyan-2,5-diol bileşiği (**47**) ile 1,3-difenilprop-2-in-1-on (**52**) ve dialkil asetilen dikarboksilatların (**54**) tepkime çalışmaları yapılmış ve yüksek verimlerle 2,3-disubstitüye tiyofen (**53**, **55**) bileşikler elde edilmiştir (Şekil 2.21) [18, 132].



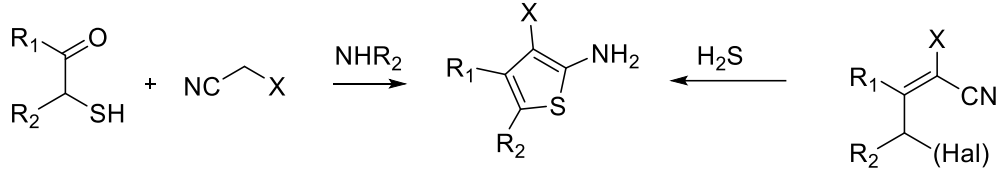
Şekil 2.21. 2,3-Disubstitüye tiyofen bileşiklerinin sentezi

2-Amino tiyofen **56** ve imino **57** yapıları arasında tautomerik bir denge olduğu fakat bu dengenin amino yönünde olduğu düşünülmektedir (Şekil 2.22) [133,134].



Şekil 2.22. 2-Aminotiyofen bileşiğindeki tautomerleşme

2-Nitrotiyofenin indirgenmesi, oksimlerin yeniden düzenlenmesi, 2-halo ya da 2-merkapt tiyofenlerin çevrilmesi gibi farklı yöntemlerle 2-aminotiyofen bileşikleri sentezlenmiştir. [135,136]. Ancak daha sonra halka kapanma tepkimeleri sırasında nitril grubunun indirgenmesi ile elde edilmeye başlanmıştır (Şekil 2.23) [137].

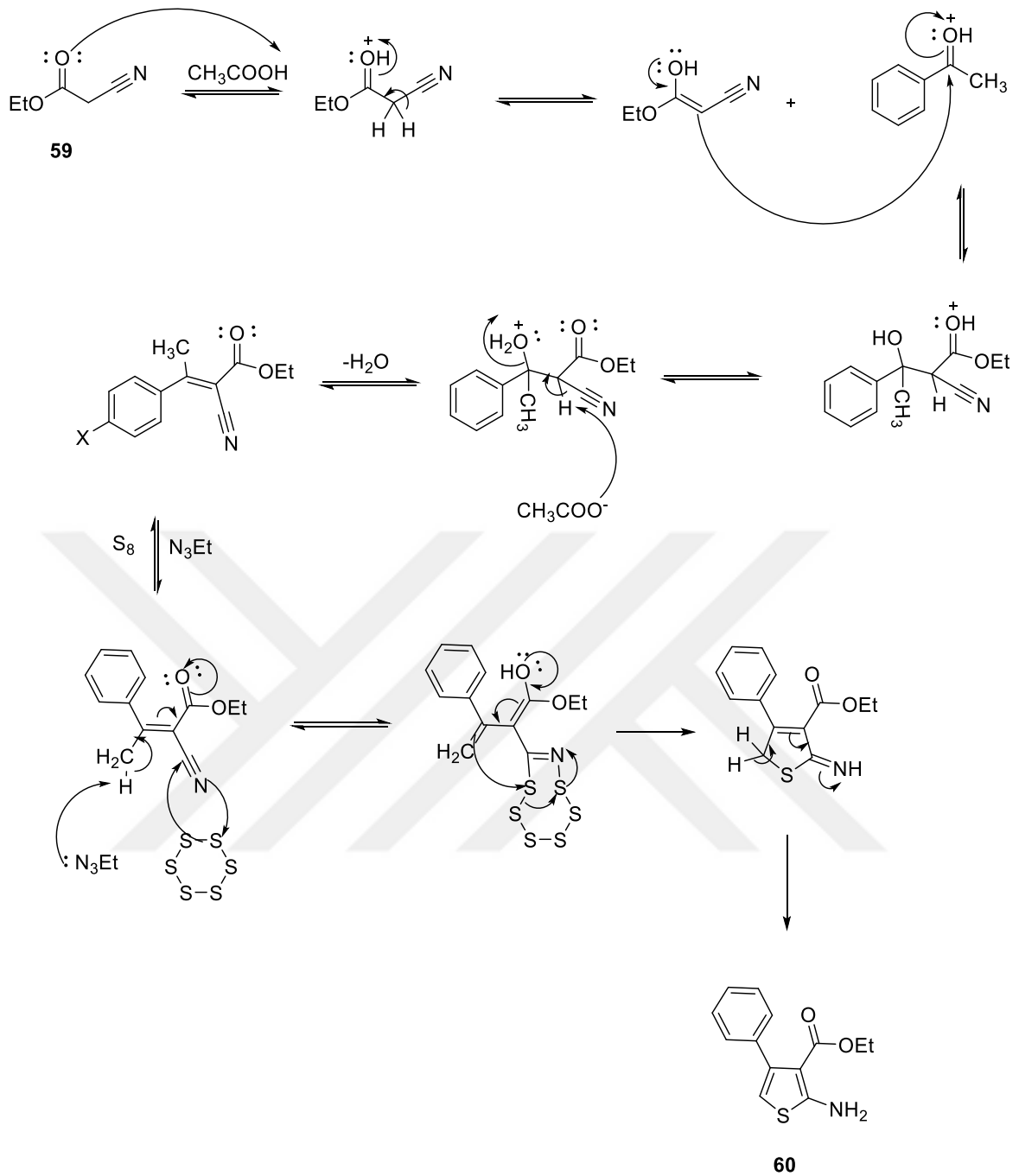


R₁, R₂: H, Alkil; Hal: Halojen; X: CN, COOR, CONH₂, COAr, C₆H₄NO₂

Şekil 2.23. Halka kapanması ile 2-aminotiyofen sentezi

2-Aminotiyofen bileşikleri son yıllarda Gewald yöntemi olarak adlandırılan, yilür oluşumu üzerinden, organik bir baz ve elementel kükürt ile sentezlenmişlerdir [138,139].

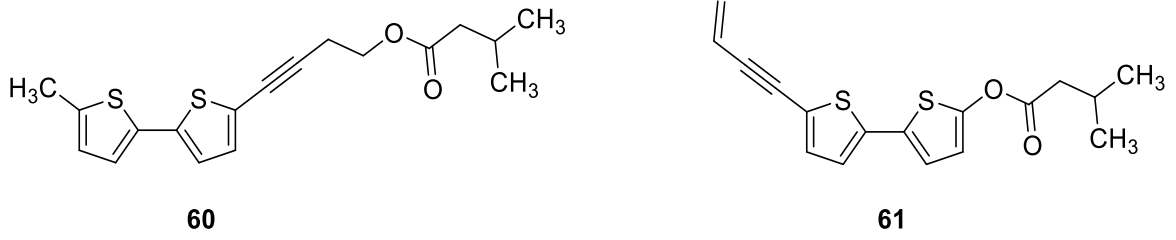
Joseph ve arkadaşları tarafından 1991 yılında yapılan çalışmada, bu yöntemle 2-amino-4-feniltiyofen-3-etilkarboksilat (**60**) bileşiği sentezlenmiş ve yapısı X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır (Şekil 2.24) [140].



Şekil 2.24. Gewald yöntemi ile 2-aminotiyofen türevlerinin sentezi

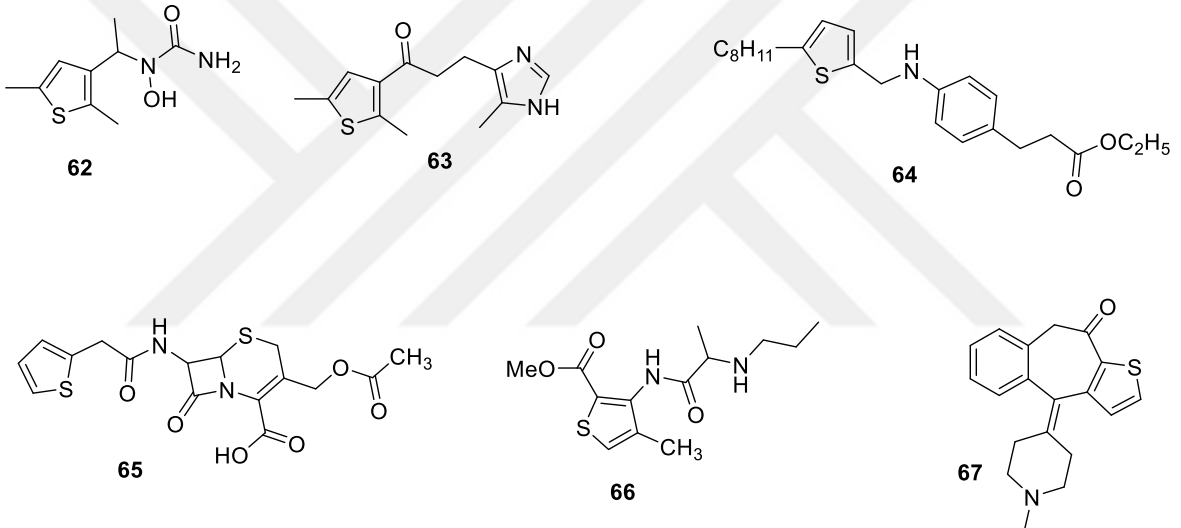
2.2.2. Tiyofen bileşiklerinin kullanım alanları

Doğada blumea obliqua bitkisinden elde edilen ve antifungal aktivite gösteren tiyofen türevleri bulunmaktadır (Şekil 2.25) [141,142].



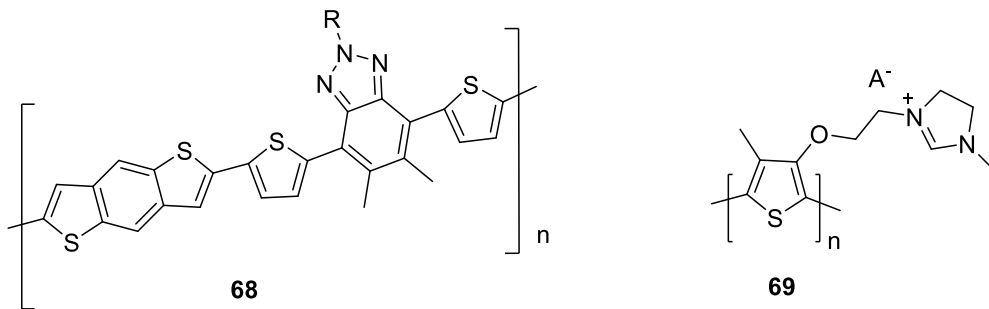
Şekil 2.25. Doğal bitkilerden elde edilen tiyofen türevleri

Tiyofen bileşiklerinin iyileştirici özelliklerinin bilinmesi, ilaç kimyasında sıklıkla kullanılmasını sağlamıştır. Şekil 2.26’da yer alan tiyofen türevlerinden **62** nolu bileşik anti-inflamatuar, **63** nolu bileşik Alzheimer tedavisinde serotonin antagonistleri olarak, **64** nolu bileşik damar sertliğini önleyici, **65** nolu bileşik antibakteriyel, **66** ve **67** nolu bileşikler diş anestesizde kullanılmaktadırlar [18,143-146].



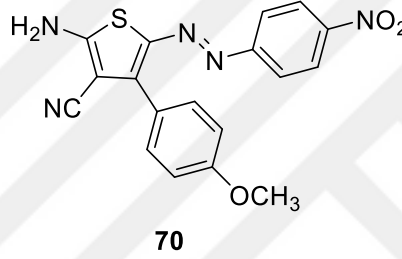
Şekil 2.26. İlaç kimyasında kullanılan bazı tiyofen türevleri

Polimerik malzemelerin hazırlanmasında da tiyofen türevlerinden faydalanılmaktadır. **68** Nolu bileşik fotovoltaiik cihaz olarak, **69** nolu bileşik nükleik asitlerin tayininde floresan biyosensör olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.27) [147,148].



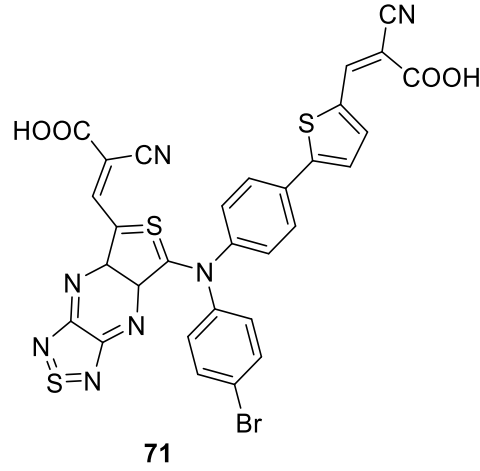
Şekil 2.27. Tiyofen bazlı polimerik malzemeler

Heterosiklik azo boyarların çoğu karbosiklik azo boyar maddelere göre daha batokromik, daha parlak renk sağlamalarının yanında iyi haslık değerlerine (tekstil boyar maddelerinin kullanımı sırasında karşılaşılan parlama, ozon, buhar, deniz suyu, yıkama, ısı, ışık, ter vb. gibi etkenlere karşı direnç) sahip olduğu bilinmektedir [149]. 3-Konumunda $H>COOR>CN>CONH_2$ gibi elektron çekici gruplar; 4-konumunda ise H, fenil ve metil gibi substitüentler bulunan 2-aminotiyofen temelli boyar maddelerin renklerinin daha batokromik bölgede olduğu gözlenmiştir [150]. Ming ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı bir çalışmada, heteroarilazo boyar madde **70**'in absorpsiyon spektrumu incelenmiş ve karbosiklik türevlerine göre uzun dalga boyunda absorpsiyon yaptığı ve oldukça iyi haslık değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.28) [151].



Şekil 2.28. Tiyofen temelli azo boyar madde

Güneş ışınlarını absorbe ederek, doğrudan elektrik enerjisi üreten organik güneş pilleri günümüzün çevre dostu sistemlerindendir. 1991 yılında Gratzel ve O'Regan tarafından son teknoloji olarak adlandırılacak boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) üretmişlerdir [152]. Tiyofen halkası içeren bileşik (**71**); termal kararlılığı, elektronik özellikleri, yüksek fotolimünesans, kuantum etkinliği ve molekül içi yük transferini sağlayabilmesi sayesinde DSSC sistemlerinde tercih edilmektedir (Şekil 2.29) [19,153].



Şekil 2.29. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan tiyofen türevi

2.3. Anyon Tayininde Kemosensörler

2.3.1. Anyonlar ve önemi

Biyolojik sistemimizde anyonlar; en temelde genetik bilgileri taşıyan DNA'nın yapısında bulunurlar, hücre içi basıncın düzenlenmesinde, hücre hacminin korunmasında görev alırlar ve enzimler/kofaktörlerin yapısında bulunarak hücrelerde gerçekleşen reaksiyonlardan sorumludurlar [154]. Çevremize baktığımızda ise anyonlar; endüstri ve tarım alanlarında birçok süreçte görev almakta ya da bu süreçlerin sonunda ortaya çıkmaktadır ve gıda, içecek veya ilaçların içinde koruyucu madde olarak kullanılmaktadır [154,155].

F⁻, Cl⁻, Br⁻ ve I⁻ anyonları vücudumuzda belirli miktarlarda bulunmaktadır. Klorür anyonu vücudumuzda iskelet kaslarında, epitel hücrelerde ve alyuvarlarda görev almaktadır. Çocukluk çağında başlayan ve akciğerler, pankreas, karaciğer, bağırsaklar, sinüsler ve üreme organlarını etkileyerek ölümlere sebep olan kistik fibroz olarak bilinen kalıtsal hastalığa sahip bireylerde klorür anyonunun derişiminin normalden fazla olduğu görülmüştür [155,156]. Üre ve tükürükte bulunan bromür anyonu ise eskiden psikiyatrik hastalıkların neredeyse hepsine sakinleştirici/yatıştırıcı olarak verilirken, toksik etkisinden dolayı günümüzde tercih edilmemektedir [155-157]. İyodür anyonunun vücutta bulunması gereken miktardan fazla ya da az olması tiroid bezinde rahatsızlığa sebep olmaktadır [158,159]. Florür anyonu ise kemik gelişiminin en önemli parçasıdır. İçme suyunda bulunmasına rağmen, içerisinde olması gerekenden fazla miktarda florür bulunan suyun tüketilmesi kemik gelişiminde olumsuz etkiler yaratacağı gibi iskelet problemlerine

neden olmaktadır. Yapılan çalışmalarda; içme suyundaki florür miktarının 0,5 mg/L'den düşük olmasının diş hassasiyetine sebep olduğu ve 0,5 - 1,5 mg/L arasında olmasının vücut için yeterli olduğu belirlenmiştir. 1,5 - 4 mg/L arasında olmasının diş florozis hastalığına, 4 mg/L'den fazla olmasının diş ve iskelet florozisi hastalığına ve 10 mg/L'den fazla olmasının ileri florozis olarak tanımlanan diş ve kemik kırılmalarına sebep olduğu belirtilmiştir [160]. Ayrıca Hindistan, Çin, Özbekistan ve Etiyopya gibi ülkelerde sudaki fazla florürden çok sayıda insanın zehirlendiği ve kemik yapılarının bozulduğu bilinmektedir. Ülkemizde T.C. Sağlık Bakanlığı tarafından 17.02.2005 tarihli ve 25730 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte içme suyunda bulunması gereken maksimum florür derişiminin 1,5 mg/L olarak belirlenmiş ve içme suyu içerisindeki florür anyonu miktarının önemi ortaya konulmuştur [161-163].

Fazla miktarda siyanüre (CN^-) maruz kalmak, akciğer, mide-bağırsak ve deriye zarar vermekle kalmaz, demir-porfirin ünitesine bağlanarak canlıları öldürebilmektedir. Günümüzde insanlar çeşitli gıdalardan beslenme yoluyla, endüstriyel ya da çevresel kaynaklardan dolayı bu anyona maruz kalabilmektedir [164].

Birçok gıdada, içeceklerde veya ilaçlarda oksidasyonu ve bakteri üremesini önlemek, enzimatik reaksiyonları kontrol etmek için koruyucu amaçlı kullanılan sülfite (SO_3^-) ve bisülfite (HSO_3^-)'in fazla miktarlarının bazı insanlarda alerjik reaksiyonlara ve astım ataklarına sebep olduğu kanıtlanmıştır. Bu nedenle birçok ülkede, gıdada, içeceklerde veya ilaçlarda bulunan sülfite ve SO_2 miktarına sınırlamalar getirilmiştir [165,166].

Paratiroid bezi, insan vücudunda kalsiyum ve fosfat mineralleri arasındaki dengeyi sağlamak için parathormon salgılar ve vücuttaki kalsiyum/fosfor minerallerinin eksik ya da fazla olması kemik, böbrek, kas ve sinir bozukluklarına yol açar. D vitamini ise insan vücudunda kalsiyum ve fosfat tutulmasını ve bu anyonların kandan kemik dokusuna geçmesini sağlar. Fizyolojik olarak paratiroid bezinin görevini yerine getirememesi ya da D vitamini eksikliğinden kaynaklı rahatsızlıkların vücuttaki fosfat miktarı ile ilişkili olduğu görülmektedir [167].

Ayrıca topraktan doğal su kaynaklarına fosfat ve nitrat geçişi ile besin maddelerinin büyük oranda artması, plankton ve alg varlığının aşırı şekilde çoğalmasına neden

olur. Bu durum sudaki canlılar için gerekli olan oksijen miktarını azaltarak sudaki ekosistemin bozulmasına neden olmaktadır [168].

Görüldüğü üzere florür, klorür, bromür, iyodür, bisülfat, siyanür, fosfat, nitrat gibi bazı anyonlar biyolojik ve endüstriyel süreçte etkin rol almaktadırlar. Özellikle ortamda bulundukları derişimlere bağlı olarak birçok hastalığa ya da yan etkiye sahip oldukları bilindiğinden, ortamda varlıklarının ve miktarlarının tespit edilmesi önemli bir çalışma alanı olmuştur.

Anyonların tespiti için günümüzde klasik yöntem olarak adlandırılan spektroskopik yöntemlerin [İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), spektroflorimetrik ve spektrofotometrik yöntemler, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), iyon seçici elektrotlar], pahalı, ön işlem gerektirmesi, analiz süresinin uzun olması, analiz esnasında görüntülenememesi gibi dezavantajları bulunmaktadır [87,155]. Bunların yerine ön işlem ya da pahalı donanım gerektirmeyen, anyonlarla etkileşim sonucu renk ya da floresans değişimi gösteren, UV lambası ya da çıplak gözle anyon tespit edebilen kemosensörler tasarlanmıştır [169-171].

Anyon tayininde kullanılacak kemosensörlerin istenen iyonlara karşı duyarlı olmaması, anyonların ortam içerisindeki çözücü ile etkileşmesi veya çözünürlük problemlerinden dolayı kemosensör tasarımı oldukça önemlidir [169,172].

Kemosensör moleküller geliştirilirken, anyon hacimleri, ortam pH'ı, anyonların geometrisi, çözücü etkisi gibi parametreler dikkate alınmalıdır. Anyonların hacminin, katyonlardan daha büyük olması, birim hacme düşen yük yoğunluğunun azalmasına ve elektrostatik bağlanma kapasitelerinin katyonlardan düşük olmasına sebep olmaktadır. Ayrıca düşük pH değerlerinde anyonlar protonlanabilir ve negatif yükünü kaybedebilir, bu nedenle tasarlanan kemosensör fonksiyonunu yerine getiremeyebilir. Anyonların geometrisi birbirinden farklıdır, boyutları ufak anyonlar sterik engeli olan sensör bölgeleriyle etkileşebilirken, hacimli anyonlar daha az sterik engeli olan ya da üre gibi birden fazla reseptör bölgesi olan kemosensörlerle etkileşebilir. Diğer taraftan anyon seçiciliğini ve kuvvetini etkileyen en önemli faktörlerden biri çözücü etkisidir. Polar protik çözücülerin anyonlarla etkileşerek, kemosensörün anyonla etkileşmesini zayıflattığı görülmüştür. Bu nedenle anyon

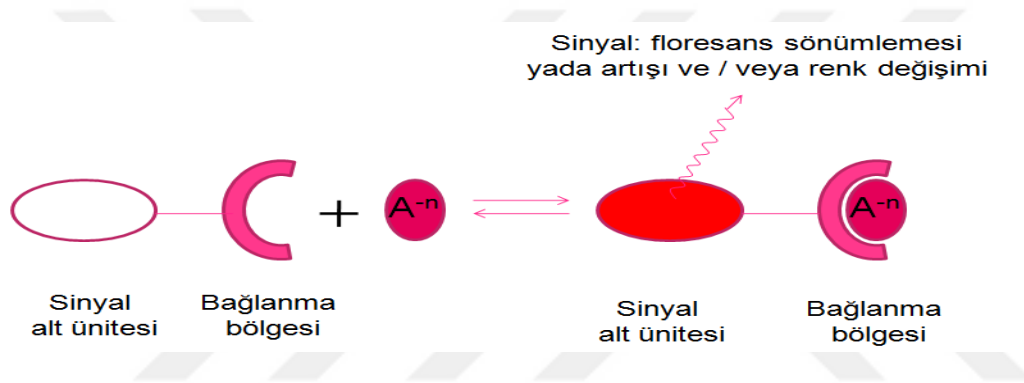
etkileşim çalışmalarında polar aprotik çözücülerin kullanılması gerekmektedir [171,173].

2.3.2. Anyon-kemosensör etkileşimi

Anyon ile tasarlanan kemosensör arasındaki etkileşime göre iki farklı yaklaşım izlenebilir;

Bağlanma bölgesi-sinyal alt ünitesi yaklaşımı;

Bu yaklaşımda bağlanma bölgesine sahip kemosensör, anyonla etkileşerek bir sinyal elde edilmesi (absorbsiyon/emisyon maksimumu/şiddetinde veya indirgenme/yükseltgenme potansiyelinde değişim) sağlanır (Şekil 2.30) [172].



Şekil 2.30. Bağlanma bölgesi/sinyal alt ünitesi yaklaşımına göre kemosensör/anyon etkileşimi

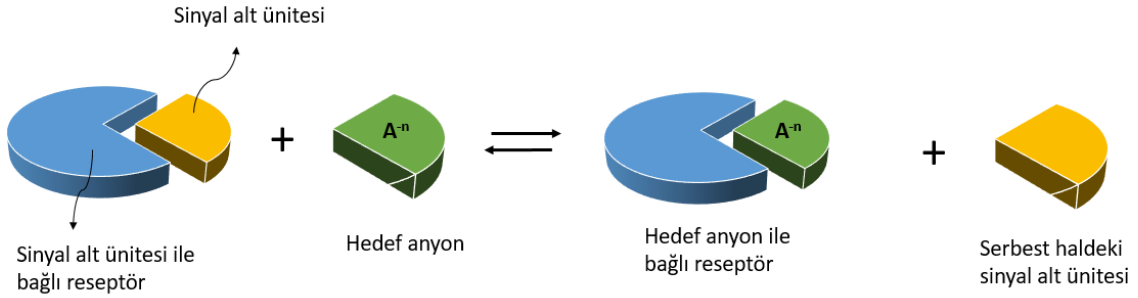
Bağlanma bölgesi-sinyal alt ünitesi yaklaşımına göre tasarlanan yapıların bağlanma bölgelerine koordine olacak anyonun geometrisi dikkate alınmalıdır. Elektrostatik etkileşimler, metal iyonlarla koordinasyon veya hidrojen bağı gibi kovalent olmayan etkileşimler, kemosensörlerdeki absorpsiyon/emisyon maksimumu/şiddetindeki değişimlere sebep olmaktadır. Bu etkileşimler dışında ışık indüklemeli yük aktarımı (ICT), floresans rezonans enerji transferi (FRET), metal-ligand yük aktarımı (MLCT), ışık indüklemeli elektron aktarımı (PET), uyarılmış hal molekül içi proton transferi (ESIPT) gibi sinyal mekanizmaları da anyon sensörlerinin tasarlanmasında tercih edilmektedir [172].

Anyon ile reseptörün (bağlanma bölgesi) hidrojen bağı yapması sonucu π -elektron delokalizasyonunun indüklenmesi veya NH protonunun proton kaybetmesi sonucu bir sinyal elde edilmesini sağlayan kemosensörlerin tasarımı üzerine çalışmalar hız

kazanmıştır. Bu amaçla hidrojen bağı etkileşimi için tasarlanmış kemosenörlerde: amit [174-178], üre/ tiyoüre [179-186], pirol [187], hidrazon [109,188-191], indol [192,193] gibi anyonlarla hidrojen bağı yapabilen bölgeler bulunmaktadır.

Yer değiştirme yaklaşımı:

Bu yaklaşımda etkileşim yapacak anyon bağlanma bölgesi ile etkileşirken, sinyal alt ünitesi çözeltiye geçerek yer değiştirme reaksiyonu meydana gelir. Çözeltide serbest sinyal alt ünitesi oluşur ve fotofiziksel özelliği, koordine olmamış durumundan farklı olmalıdır. Bu yaklaşıma göre molekül tasarlanırken, sinyal alt ünitesi ve anyon bağlanma bölgesinin oluşumunun kararlılık sabitinin, reseptör ve hedef anyonun kararlılık sabitinden küçük olmalıdır. Ancak bu şekilde yer değiştirme gerçekleşebilir ve sinyal olayı gözlenebilmektedir (Şekil 2.31) [172].



Şekil 2.31. Yer değiştirme yaklaşımına göre kemosenör/anyon etkileşimi

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Anyonlar, klinik, çevresel, kimyasal ve endüstriyel süreçlerde önemli rol oynamaktadırlar. Florür, klorür, bromür, iyodür, sülfid, fosfat vb. anyonlar biyolojik süreçlerde, bulundukları ortamdaki konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı hastalıklara ve vücutta yan etkilere sebep olmaktadır. Bu etkilerinden dolayı son yıllarda anyonların varlıklarının belirlenmesi ve miktarlarının tayini ile ilgili çalışmalar önem kazanmıştır.

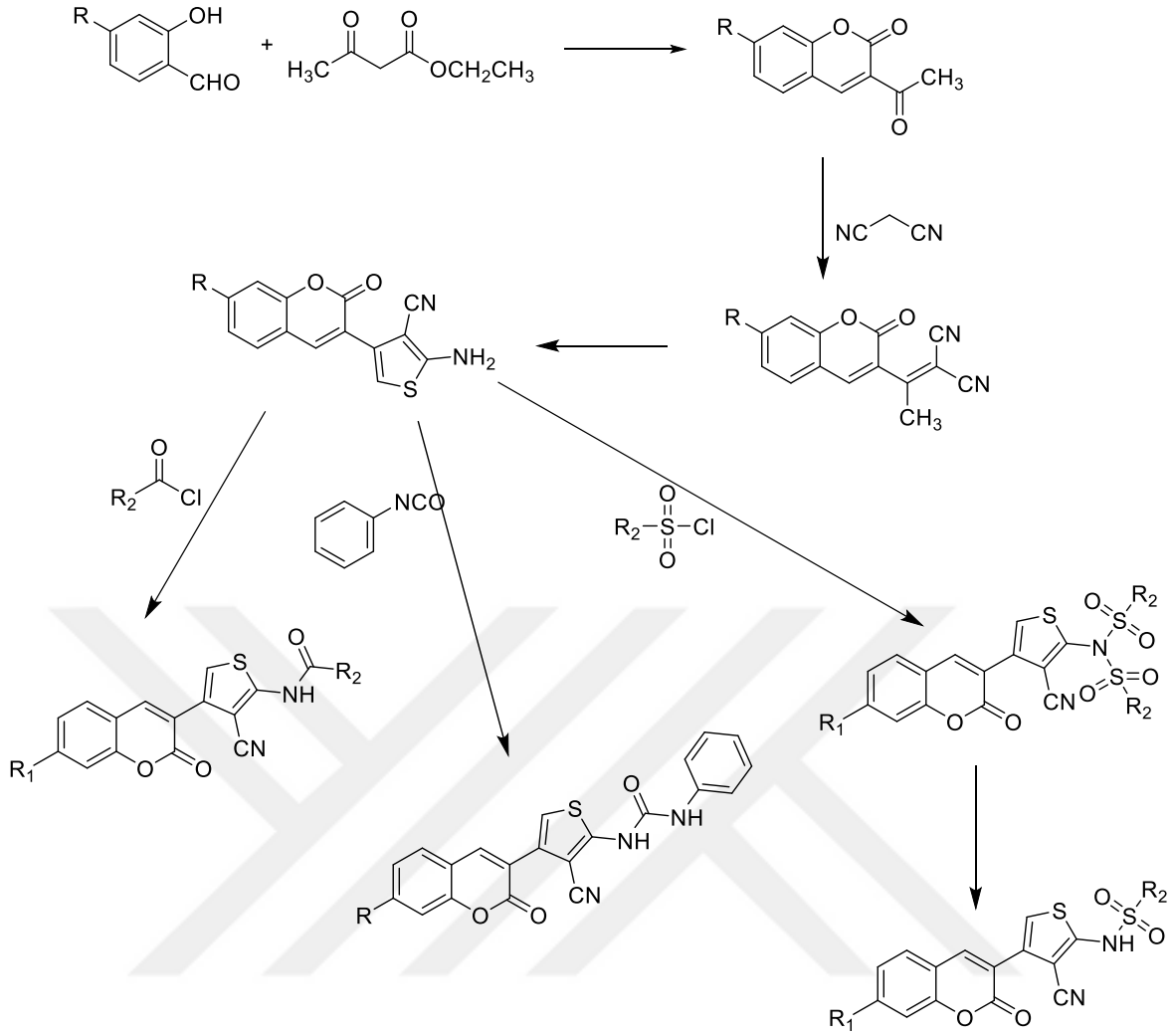
Anyonları çeşitli ortamlarda tespit edilebilmesi için kullanılan spektroskopik kromatografik, elektrokimyasal ya da analitik yöntemlerin yanısıra günümüzde floresan kemosensörler dikkat çekmektedir.

Günümüzde renk/floresans değişimleri yardımıyla anyonların belirlenmesini sağlayan başarılı floresan kemosensörler geliştirilmesine rağmen, yeni kemosensörlerin tasarlanmasına ihtiyaç vardır.

Bu amaçla ilk olarak hedeflenen bileşiklerin sentezi yapılmıştır (Şekil 3.1). Kumarin halkasının 7-konumuna elektron verici $-OCH_3$ ve $-NEt_2$ substitüentleri, 3-konumuna ise amino-tiyofen halkası takılarak konjugasyonun artırılması ve bu sayede bileşiklerin fotofiziksel değişimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca sentezlenen amino kumarin tiyofen bileşikleri, amino ucundan türevlendirilerek amit, üre, sülfonamid temelli floresan kemosensörler elde edilmesi planlanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde, sentezlenen bileşiklerin farklı polariteye sahip çözücüler içerisindeki fotofiziksel özelliklerini incelemek amacıyla; UV-GB ve florimetre spektrofotometreleri ile absorpsiyon ve emisyon spektrumları elde edilmiş, elde edilen veriler ile tüm bileşiklerin kuantum verimleri ve Stokes kayma değerleri hesaplanmıştır.

Çalışmanın üçüncü bölümünde, elde edilen bileşiklerin anyon bağlanma kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , NO_3^- , HSO_3^- , CN^- , ClO_4^- ve $H_2PO_4^-$ anyonları ile spektrofotometrik, spektroflorimetrik titrasyonları yapılmış ve anyonlarla etkileşen bileşiklerin bazılarında etkileşim mekanizmasının belirlenmesi amacıyla ^1H NMR titrasyonları yapılmıştır.



Şekil 3.1. Tez kapsamında hedeflenen bileşiklerin sentez planı

Çalışmasının son aşamasında ise optik sistemlerde kullanıma potansiyelleri olan -OCH₃ ve -NEt₂ substitüentlerine sahip kumarin temelli bileşiklerin ısısal kararlılıkları araştırılmıştır.

Sonuç olarak tez çalışmasının ana hedefi özgün kumarin temelli amit, üre, sülfonamid bileşiklerinin literatüre kazandırılması ve bu bileşiklerin anyon tayininde floresan kemosensör olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesidir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Materyal ve Araçlar

Bileşiklerin mikrodalga ışıması (MDI) yöntemi ile sentezleri için Milestone Start mikrodalga cihazı kullanılmıştır. ^1H NMR (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 mHz) spektrumları Bruker Ultrashield NMR spektrofotometresi ile çekilmiştir. Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazı ile ölçülmüştür. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları Waters 2695 Alliance Micromass ZQ LC/MS cihazı ile alınmıştır. UV-GB absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1800 UV-VIS spektrofotometresi, emisyon spektrumları HITACHI F-7000 FL ile ölçülmüştür. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet iS5 ATR cihazı ile çekilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri TA Instruments Q600 SDT cihazı kullanılarak 600 °C (10 °C min⁻¹) azot atmosferi altında (100 ml min⁻¹) Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarında alınmıştır. Bileşiklerin FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektrumları EK-1’ de verilmiştir.

4.2. Bileşiklerin Sentezi

4.2.1. Kumarin bileşiklerinin sentezi

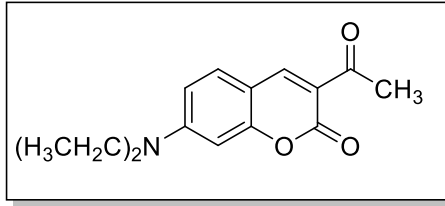
Genel yöntem

Kullanılan kumarin bileşikleri **72a** ve **72b** literatürdeki yöntemle göre sentezlenmiştir [194]. 100 mL’lik balon içine konulan 2 mmol substitüye hidroksi benzaldehit bileşikleri ve 2,4 mmol etilasetoasetatın etanol içindeki karışımına katalitik miktarda piperidin ilave edilerek, buz banyosunda karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi (İTK) ile reaksiyon takip edilerek 24 saat sonra sonlandırıldı. Çöken katı süzülerek kurutuldu. Etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

MDI yöntemi

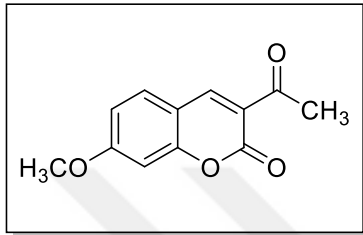
50 mL’lik balon içine konulan 2 mmol substitüye hidroksi benzaldehit bileşikleri, 2,4 mmol etilasetoasetat ve 5 mL etanol karışımına katalitik miktarda piperidin ilave edildi. Tepkime MDI ile 2 dakika 300 W 80 °C’da gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına getirildikten sonra buz banyosunda soğutularak, çöken katı süzülerek kurutuldu. Etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

3-Asetil-7-(dietilamino)-2H-kromen-2-on (72a):



Parlak sarı renkli ürün elde edilmiştir. Verim: Genel Yöntem % 89; MDI Yöntemi % 93. E.N.: 152-153 °C (Lit. 152-154 °C) [194]. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ): 1,14 (6H, ü, *J*=7,0 Hz), 2,50 (3H, t), 3,49 (4H, d, *J*=7,0 Hz), 6,60 (1H, i, *J*=2,0 Hz), 6,80 (1H, ii, *J*₁=9,0 Hz, *J*₂=2,0 Hz), 7,66 (1H, i, *J*=9,0 Hz), 8,45 (1H, t).

3-Asetil-7-metoksi-2H-kromen-2-on (72b):



Sarı renkli ürün elde edilmiştir. Verim: Genel Yöntem % 87; MDI Yöntemi % 90. E.N.: 168-169 °C (Lit. 169 °C) [195]. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ): 2,55 (3H, t), 3,90 (3H, t), 7,03 (1H, ii, *J*₁=8,7 Hz, *J*₂=2,3 Hz), 7,07 (1H, i, *J*=2,3 Hz), 7,89 (1H, i, *J*=8,7 Hz), 8,65 (1H, t).

4.2.2. 2-Kumarinil-1-etilidenmalononitril bileşiklerinin sentezi

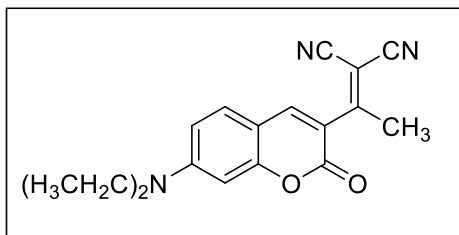
Genel yöntem

Kullanılan 2-kumarinil-1-etilidenmalononitril bileşikleri **73a** ve **73b** literatürdeki yöntemle göre sentezlenmiştir [194]. 50 mL'lik balon içine konulan 2 mmol kumarin bileşikleri 2 mmol malononitril ve 5 mL CH₃COOH/NH₄Ac (1:4 eşdeğer) çözeltisi geri soğutucu altında kaynatıldı. İTK ile reaksiyon takip edilerek 4 saat sonra sonlandırıldı. Oluşan katı süzülerek kurutuldu, etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

MDI yöntemi

50 mL'lik balonda 2 mmol kumarin bileşikleri, 2 mmol malononitril ve 5 mL CH₃COOH/NH₄Ac çözeltisi hazırlandı. Tepkime MDI ile 2 dakika 300 W 120 °C'da gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına getirildikten sonra buz banyosunda soğutularak, çöken katı süzülerek kurutuldu. Etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

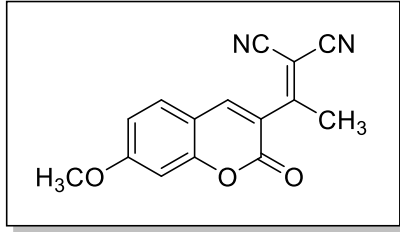
2-(1-(7-(Dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)etiliden)malononitril (73a):



Parlak kırmızı renkli ürün elde edilmiştir. Verim: Genel Yöntem % 82; MDI Yöntemi % 90. E.N.: 166-167 °C (Lit. 167-168 °C) [194]. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ): 1,14 (6H, ü, *J*=7,0 Hz), 2,62 (3H,

t), 3,50 (4H, d, $J=7,0$ Hz), 6,62 (1H, i, $J=2,3$ Hz), 6,83 (1H, ii, $J_1=9,0$ Hz, $J_2=2,3$ Hz), 7,56 (1H, i, $J=9,0$ Hz), 8,32 (1H, t).

2-(1-(7-Metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)etiliden)malononitril (73b):

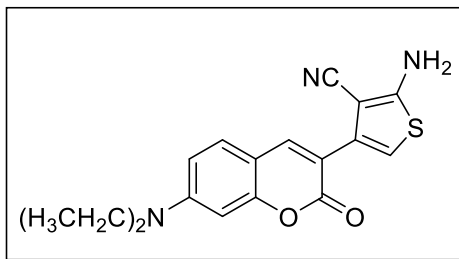


Sarı renkli ürün elde edilmiştir. Verim: Genel Yöntem % 79; MDI Yöntemi % 88. E.N.: 172-173 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3040, 3093, 2978, 2230, 1714, 1274, 1233, 1557. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 2,60 (3H, t), 3,90 (3H, t), 7,06 (1H, ii, $J_1=8,7$ Hz, $J_2=2,3$ Hz), 7,13 (1H, i, $J=2,3$ Hz), 7,78 (1H, i, $J=8,7$ Hz), 8,47 (1H, t). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 172,33; 164,53; 156,98; 156,06; 145,59; 131,08; 119,74; 113,66; 112,45; 111,38; 100,82; 86,20; 56,16; 22,97. HR-MS (m/e), ($M-H$) $^+$: $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$, hesaplanan: 267,0770; bulunan: 267,0771.

4.2.3. Kumarin-tiyofen bileşiklerinin sentezi

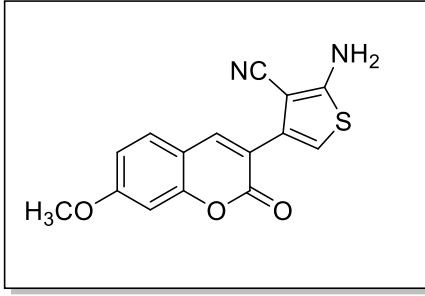
74a ve **74b** nolu kumarin-tiyofen bileşikleri literatürdeki yöntemle sentezlenmiştir [194]. 50 mL'lik balon içine konulan 2 mmol substitüye-2-kumarinil-1-etilidenmalononitril bileşikler, 2,4 mmol kükürt ve 10 mL etanol karışımına 1-2 damla trietilamin eklenerek geri soğutucu altında kaynatıldı. İTK ile reaksiyon takip edilerek 4 saat sonra sonlandırıldı. Oluşan koyu sarı renkli çökelek süzülerek kurutuldu, etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

2-Amino-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-3-karbonitril (74a):



Koyu sarı renkli ürün elde edilmiştir. Verim: % 81. E.N.: 214 °C (Lit. 214-216 °C) [194]. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 1,13 (6H, ü, $J=7,0$ Hz), 3,45 (4H, d, $J=7,0$ Hz), 6,58 (1H, i, $J=2,3$ Hz), 6,66 (1H, t), 6,75 (1H, ii, $J_1=2,3$ Hz, $J_2=8,9$ Hz), 7,19 (2H, t), 7,50 (1H, i, $J=8,9$ Hz), 8,02 (1H, t).

2-Amino-4-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-3-karbonitril (74b):



Açık sarı renkli ürün elde edilmiştir. Verim: % 84.

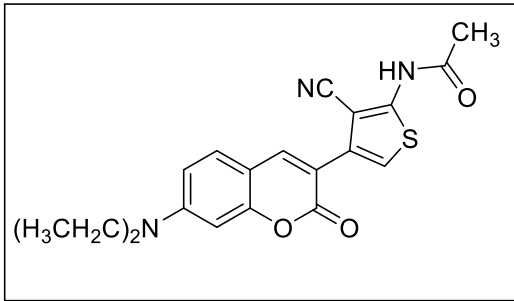
E.N.: 205-206 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3292, 3196, 3139, 3080, 2916, 2847, 2209, 1704, 1561, 1265, 1239, 586. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 3,90 (3H, t), 6,74 (1H, t), 6,99 (1H, ii, $J_1=8,7$ Hz, $J_2=2,4$ Hz), 7,04 (1H, i, $J=2,4$ Hz), 7,25 (2H, t), 7,69

(1H, i, $J=8,7$ Hz), 8,13 (1H, t). ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 165,81; 163,10; 159,49; 155,19; 141,14; 132,29; 130,21; 118,28; 116,54; 113,28; 112,78; 109,40; 100,90; 56,49. HR-MS (m/e), ($M-H$) $^+$: $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$, hesaplanan: 299,0490; bulunan: 299,0477.

4.2.4. Amit ve disülfonamit bileşiklerinin sentezi

Amit ve disülfonamit bileşikleri **75a**, **75b**, **76a**, **76b**, **77a**, **77b**, **78a**, **78b**, **79a**, **79b** ve **80a** literatürdeki yöntemle göre sentezlenmiştir [194]. 50 mL'lik balon içine konulan 1 mmol substitüye kumarin-tiyofen bileşikler, 10 mL CH_2Cl_2 içinde çözündü. 3 mL CH_2Cl_2 içindeki 2,5 mmol 4-(dimetilamino)piridin (DMAP) ve 0,17 mmol trietilamin bu çözeltiye eklenerek buz banyosunda yaklaşık yarım saat karıştırıldı. 1,25 mmol açıl klorür bileşikler eklenerek karıştırmaya devam edildi. İTK ile reaksiyon takip edilerek 18 saat sonra dietileter eklenerek katı çökelek oluşturuldu, süzülerek kurutuldu. Etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

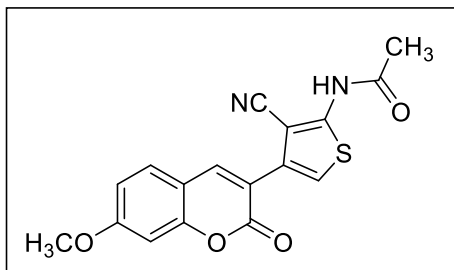
N-(3-siyano-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-2-il)asetamit (75a):



Parlak sarı renkli ürün elde edildi. Verim: % 76. E.N.: 216 °C (Lit. 340-341 °C) [194]. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 1,13 (6H, ü, $J=7,0$ Hz), 2,20 (3H, t), 3,44 (4H, d, $J=7,0$ Hz), 6,55 (1H, i, $J=2,3$ Hz), 6,72 (1H, ii, $J_1=2,3$ Hz, $J_2=8,9$ Hz), 7,27 (1H, t), 7,47 (1H, i, $J=8,9$ Hz), 7,97

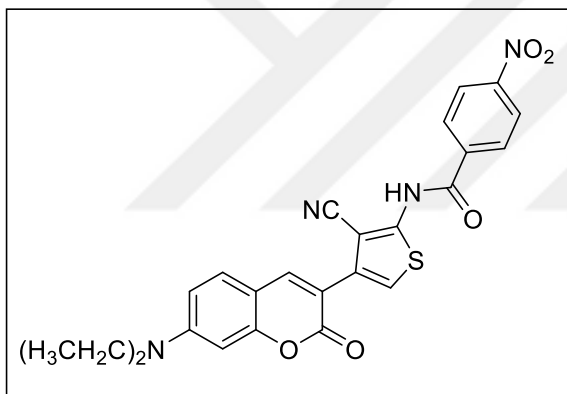
(1H, t), 11,69 (1H, t). HR-MS (m/e), ($M-H$) $^+$: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$, hesaplanan: 382,1225; bulunan: 382,1228.

***N*-(3-siyano-4-(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)tiyofen-2-il)asetamit (75b):**



Sarı renkli ürün elde edildi. Verim: Genel Yöntem % 73; MDI Yöntemi % 77. E.N.: 313 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3271, 3222, 3120, 2990, 2216, 1722, 1690, 1557, 1229, 591. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 2,29 (3H, t), 3,90 (3H, t), 7,01 (1H, ii, $J_1=8,6$ Hz, $J_2=2,4$ Hz), 7,08 (1H, i, $J=2,4$ Hz), 7,36 (1H, t), 7,75 (1H, i, $J=8,6$ Hz), 8,20 (1H, t), 11,75 (1H, t). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 172,08; 169,34; 163,32; 159,63; 155,61; 155,50; 150,50; 143,02; 142,72; 131,91; 130,53; 130,39; 129,11; 118,93; 117,77; 114,68; 113,59; 113,42; 112,75; 101,05; 100,97; 93,20; 56,56; 26,50; 23,01. HR-MS (m/e), ($M-H$) $^+$: $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, hesaplanan: 341,0596; bulunan: 341,0593.

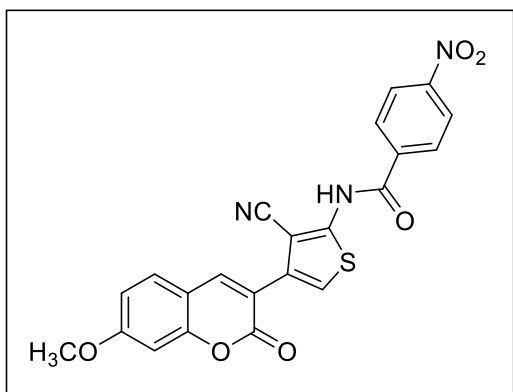
***N*-(3-siyano-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)tiyofen-2-il)-4-nitro benzamit (76a):**



Turuncu renkli ürün elde edildi. Verim: Genel Yöntem % 76; MDI Yöntemi ile ürün elde edilemedi. E.N.: 314 °C (Lit. 312-314 °C) [196]. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 1,15 (6H, ü, $J=7,0$ Hz), 3,47 (4H, d, $J=7,0$ Hz), 6,59 (1H, i, $J=2,3$ Hz), 6,76 (1H, ii, $J_1=2,3$ Hz, $J_2=8,9$ Hz), 7,48 (1H, t), 7,52 (1H, i, $J=8,9$ Hz), 8,06 (1H, t),

8,21 (1H, i, $J=8,7$ Hz), 8,42 (1H, i, $J=8,7$ Hz), 12,29 (1H, t).

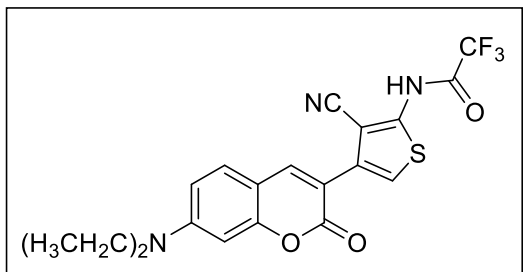
***N*-(3-siyano-4-(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)tiyofen-2-il)-4-nitrobenzamit (76b):**



Sarı renkli ürün elde edildi. Verim: Genel Yöntem % 82; MDI Yöntemi ile ürün elde edilemedi. E.N.: 299 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3231, 3075, 2980, 2230, 1710, 1699, 1554, 1523, 1344, 1230, 597. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 3,92 (3H, t), 7,03 (1H, ii, $J_1=8,7$ Hz, $J_2=2,3$ Hz), 7,09 (1H, i, $J=2,3$ Hz), 7,56 (1H, t), 7,73 (1H, i, $J=8,7$ Hz), 8,22 (2H, i, $J=8,8$), 8,24 (1H, t), 8,40 (2H, i, $J=8,8$), 12,29 (1H, t). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ):

164,82; 163,39; 159,64; 155,58; 150,12; 142,97; 138,39; 132,77; 130,47; 124,07; 120,59; 117,70; 114,50; 113,45; 112,74; 100,99; 97,16; 56,55. HR-MS (m/e), (M-H)⁺: C₁₅H₁₁N₂O₃S, hesaplanan: 448,0603; bulunan: 448,0616.

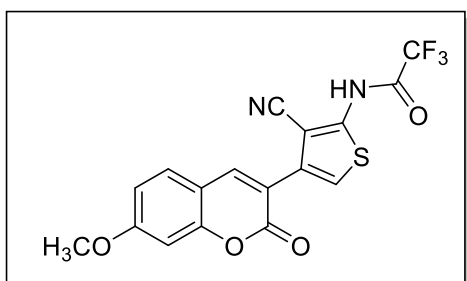
N-(3-siyano-4-(7-dietilamino-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-2-il)-2,2,2-trifloroasetamit (77a):



Sarı renkli ürün elde edildi. Verim: Genel Yöntem % 69; MDI Yöntemi ile ürün elde edilemedi. E.N.: 216 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm⁻¹): 3214, 3098, 3069, 3018, 2969, 2906, 2233, 1718, 1595, 1268, 602. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ): 1,14 (6H, *ü*, J=7,0), 3,46 (4H,

d, J=7,0), 6,58 (1H, *i*, J=2,3), 6,75 (1H, *ii*, J₁=8,9 Hz, J₂=2,3 Hz), 7,49 (1H, *t*), 7,52 (1H, *t*), 8,04 (1H, *t*). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ): 159,69; 156,03; 150,87; 142,53; 133,35; 129,85; 120,36; 114,49; 114,11; 112,63; 109,36; 107,53; 96,30; 44,14; 12,28. HR-MS (m/e), (M-H)⁺: C₂₀H₁₇N₃O₃SF₃, hesaplanan: 436,0943; bulunan: 436,0926.

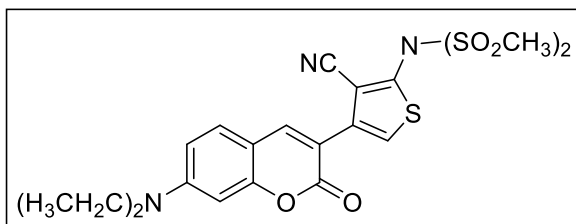
N-(3-siyano-4-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-2-il)-2,2,2-trifloroasetamit (77b):



Sarı renkli ürün elde edildi. Verim: Genel Yöntem % 62; MDI Yöntemi ile ürün elde edilemedi. E.N.: 258 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm⁻¹): 3220, 3140, 2907, 2228, 1729, 1621, 1583, 1272, 600. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ): 3,90 (3H, *t*), 7,01 (1H, *ii*, J₁=2,3 Hz, J₂=8,7 Hz), 7,08 (1H, *i*,

J=2,3 Hz), 7,48 (1H, *t*), 7,72 (1H, *i*, J=8,7 Hz), 8,21 (1H, *t*). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ): 163,40; 159,61; 156,39; 155,56; 142,93; 133,06; 130,46; 121,88; 117,55; 114,38; 113,44; 112,73; 101,00; 56,55. HR-MS (m/e), (M-H)⁺: C₁₇H₁₀N₂O₄SF₃, hesaplanan: 395,0313; bulunan: 395,0327.

***N*-(3-siyano-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)tiyofen-2-il)-*N*-(metil sülfonil)metansülfonamit (78a):**

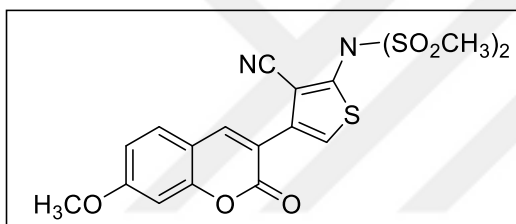


Açık kahverengi renkli ürün elde edildi.

Verim: % 76. E.N.: 224 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3111, 2975, 2919, 2228, 1701, 1517, 1260, 1164, 1076, 603. ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, δ): 1,14 (6H, ü, $J=7,0$

Hz), 3,47 (4H, d, $J=6,9$ Hz), 3,67 (6H, t), 6,62 (1H, i, $J=2,3$ Hz), 6,78 (1H, ii, $J_1=2,3$ Hz, $J_2=8,9$ Hz), 7,53 (1H, i, $J=8,9$ Hz), 8,12 (1H, t), 8,20 (1H, t). ^{13}C NMR ($\text{DMSO-}d_6$, δ): 160,06; 156,65; 151,66; 142,64; 142,30; 135,46; 130,42; 129,03; 119,25; 114,55; 113,74; 111,88; 107,93; 96,79; 44,66; 43,87; 12,78. HR-MS (m/e), ($M\text{-H}$) $^+$: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3$, hesaplanan: 496,0671; bulunan: 496,0671.

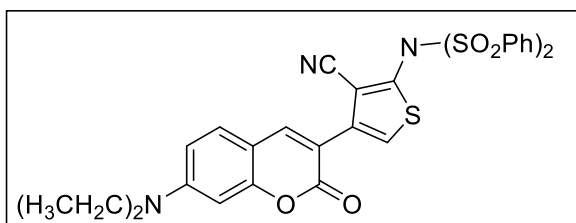
***N*-(3-siyano-4-(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)tiyofen-2-il)-*N*-(metilsülfonil) metansülfonamit (78b):**



Kahverengi renkli ürün elde edildi. Verim: % 71. E.N.: 254 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3022, 2940, 2236, 1708, 1508, 1252, 1149, 1020, 590. ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, δ): 3,65 (6H, t), 3,90 (3H, t), 7,04 (1H, ii, $J_1=8,7$ Hz, $J_2=2,3$

Hz), 7,12 (1H, i, $J=2,3$ Hz), 7,74 (1H, i, $J=8,7$ Hz), 8,20 (1H, t), 8,37 (1H, t). ^{13}C NMR ($\text{DMSO-}d_6$, δ): 163,68; 159,51; 155,68; 143,28; 142,60; 134,54; 130,83; 130,62; 116,57; 114,55; 113,62; 113,56; 112,66; 101,08; 56,60; 55,39; 43,87. HR-MS (m/e), ($M\text{-H}$) $^+$: $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_3$, hesaplanan: 455,0041; bulunan: 455,0023.

***N*-(3-siyano-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)tiyofen-2-il)-*N*-(fenil sülfonil)benzensülfonamit (79a):**

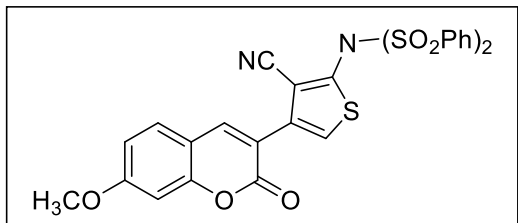


Kahverengi renkli ürün elde edildi. Verim: % 78. E.N.: 208 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3136, 2975, 2210, 1702, 1522, 1170, 1080, 597. ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, δ): 1,14 (6H, ü, $J=7,0$ Hz),

3,47 (4H, d, $J=6,9$ Hz), 6,60 (1H, i, $J=2,2$ Hz), 6,77 (1H, ii, $J_1=2,2$ Hz, $J_2=8,9$ Hz), 7,53 (1H, i, $J=8,9$ Hz), 7,67-7,95 (10H, ç), 8,08 (1H, t), 8,12 (1H, t). ^{13}C NMR ($\text{DMSO-}d_6$, δ): 156,89; 148,24; 138,95; 128,38; 127,62; 125,42; 106,92; 45,22;

12,29; 8,37. HR-MS (m/e), (M-H)⁺: C₃₀H₂₆N₃O₆S₃, hesaplanan: 620,0984; bulunan: 620,0999.

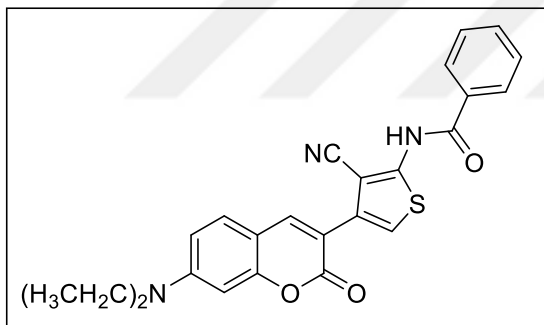
N-(3-siyano-4-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-2-il)-N(fenilsülfonil) benzensülfonamit (79b):



Açık kahverengi renkli ürün elde edildi. Verim: % 76. E.N.: 218 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm⁻¹): 3114, 2840, 2227, 1704, 1508, 1251, 1148, 1024, 591. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ): 3,90 (3H, t), 7,04 (1H, ii, $J_1=9,0$ Hz,

$J_2=2,3$ Hz), 7,10 (1H, i, $J=2,3$ Hz), 7,73-7,96 (11H, ζ), 8,20 (1H, t), 8,27 (1H, t). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ): 163,69; 159,41; 155,72; 143,38; 141,68; 137,35; 136,20; 134,89; 131,52; 130,68; 130,44; 129,03; 128,07; 125,93; 116,56; 115,40; 113,58; 112,50; 101,06; 56,60. HR-MS (m/e), (M-H)⁺: C₂₇H₁₉N₂O₇S₃, hesaplanan: 579,0354; bulunan: 579,0358.

N-(3-siyano-4-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-2-il)benzamid (80a):

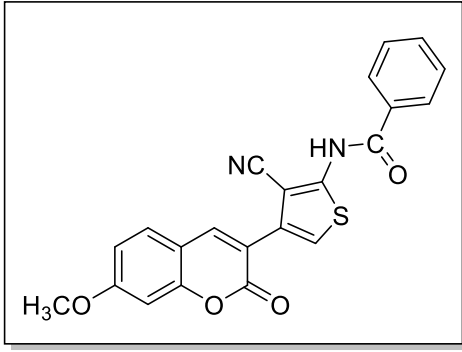


Koyu sarı renkli ürün elde edildi. Verim: % 68. E.N.: 235 °C (Lit. 238-239 °C) [196]. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ): 1,15 (6H, ü, $J=7,0$ Hz), 3,47 (4H, d, $J=7,0$ Hz), 6,59 (1H, i, $J=2,0$ Hz), 6,76 (1H, ii, $J_1=2,0$ Hz, $J_2=8,9$ Hz), 7,44 (1H, t), 7,52 (1H, i, $J=8,9$ Hz), 7,52-7,70 (3H, ζ), 7,99 (2H, i, $J=7,60$ Hz),

8,06 (1H, t), 11,96 (1H, t).

N-(3-siyano-4-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-2-il)benzamid (80b):

50 mL'lik balon içine konulan 1 mmol (0,298 g) 2-amino-4-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-3-karbonitril'in ve 10 mL THF çözeltisine 1,81 mmol (0,251 g) K₂CO₃ eklenerek buz banyosunda yarım saat karıştırıldı. 1,25 mmol (0,0147 mL) benzoil klorür eklenerek karıştırmaya devam edildi. İTK ile reaksiyon takip edilerek 24 saat sonra su eklenerek katı çökelek oluşturuldu, elde edilen sarı renkli katı süzülerek kurutuldu. Etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.



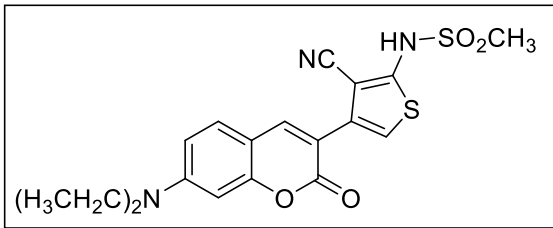
Sarı renkli ürün elde edildi. Verim: % 63. E.N.: 217 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3258, 3073, 2994, 2224, 1712, 1688, 1557, 1248, 584. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 3,89 (3H, t), 7,03 (1H, ii, $J_1=8,6$ Hz, $J_2=2,4$ Hz), 7,09 (1H, i, $J=2,4$ Hz), 7,53 (1H, t), 7,60-7,70 (3H, ç), 7,75 (1H, i, $J=8,6$ Hz), 7,99 (2H, i, $J=8,6$ Hz), 8,24 (1H, t), 12,00

(1H, t). ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 166,20; 163,37; 159,65; 155,56; 150,25; 142,87; 133,18; 132,64; 130,44; 128,95; 120,28; 117,81; 114,61; 113,43; 112,77; 101,01; 96,86; 70,24; 56,55. HR-MS (m/e), ($M-H$) $^+$: $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, hesaplanan: 403,0753; bulunan: 403,0746.

4.2.5. Monosülfonamit bileşiklerinin sentezi

50 mL'lik balon içine konulan 1 mmol (0,506 g) disülfonamit bileşikler yaklaşık 5 mL asetonitril içerisinde çözüldü ve üzerine 2 mL asetonitril içindeki 2,2 mmol (0,69 g) TBAF damla damla eklendi. Reaksiyon İTK ile takip edilerek 20 dakika sonra deney ortamına 0,36 mL (%10) HCl ilave edilerek 10 dakika karıştırıldı. Çözeltiye su eklenerek katı çökelek oluşturuldu, süzülerek kurutuldu. Bileşik saf olduğundan saflaştırılmaya gerek kalmamıştır.

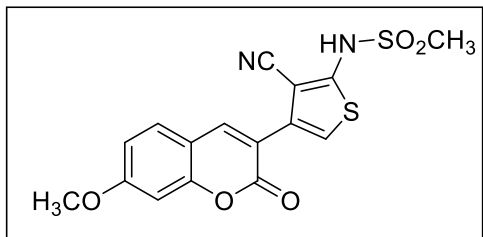
***N*-(3-siyano-4-(7-(diethylamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-2-il)metansülfon amit (81a):**



Koyu sarı renkli ürün elde edildi. Verim: % 77. E.N.: 220-221 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3252, 3152, 2968, 2925, 2219, 1692, 1516, 1259, 1158, 1076, 605. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 1,10 (6H, ü, $J=6,9$),

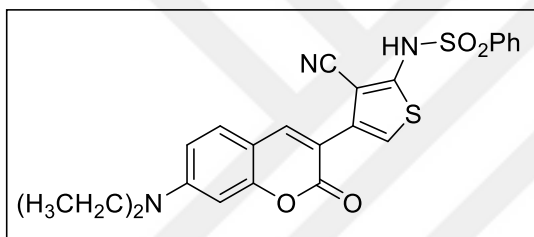
3,13 (3H, t), 3,42 (4H, d, $J=7,0$ Hz) 6,55 (1H, t), 6,72 (1H, i, $J_1=9,0$ Hz), 7,47 (1H, i, $J=8,9$ Hz), 7,53 (1H, t), 8,02 (1H, t). ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 159,64; 156,00; 150,90; 142,49; 133,93; 129,88; 114,00; 112,37; 109,37; 107,45; 96,25; 44,13; 12,28. HR-MS (m/e), ($M-H$) $^+$: $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$, hesaplanan: 418,0895; bulunan: 418,0875.

***N*-(3-siyano-4-(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)tiyofen-2-il)metansülfonamit (81b):**



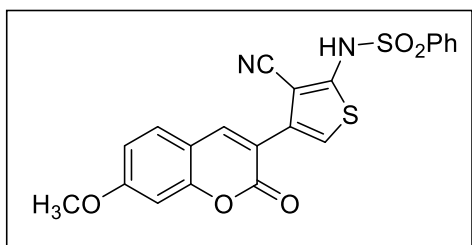
Koyu sarı renkli ürün elde edildi. Verim: % 72. E.N.: 214-215 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3228, 3153, 2932, 2210, 1717, 1520, 1268, 1142, 1025, 585. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 3,16 (3H, t), 3,89 (3H, t), 7,00 (1H, ii, $J_1=8,7$ Hz, $J_2=2,3$ Hz), 7,08 (1H, i, $J=2,3$ Hz), 7,61 (1H, t), 7,72 (1H, i, $J=8,7$ Hz), 8.23 (1H, t). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 163,41; 159,56; 155,51; 142,68; 130,45; 113,47; 112,72; 101,01; 56,55. HR-MS (m/e), (M-H) $^+$: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$, hesaplanan: 377,0266; bulunan: 377,0261.

***N*-(3-siyano-4-(7-(diethylamino)-2-okso-2*H*-kromen-3-il)tiyofen-2-il)benzensülfon amit (82a):**



Koyu sarı renkli ürün elde edildi. Verim: % 77. E.N.: 146-147 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3259, 3121, 3050, 2968, 2932, 2872, 2227, 1708, 1515, 1258, 1167, 1088, 586. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 1,22 (6H, ü, $J=7,0$ Hz), 3,43 (4H, d, $J=6,9$ Hz), 6,49 (1H, i, $J=2,3$ Hz), 6,59 (1H, ii, $J_1=2,3$ Hz, $J_2=8,9$ Hz), 7,30 (1H, i, $J=8,9$ Hz), 7,52-7,66 (4H, ç), 7,92-7,95 (3H, ç). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 159,57; 155,94; 150,87; 142,29; 133,64; 133,32; 129,84; 126,81; 120,83; 113,92; 122,38; 109,34; 107,44; 96,24; 44,12; 12,27. HR-MS (m/e), (M-H) $^+$: $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$, hesaplanan: 480,1052; bulunan: 480,1042.

***N*-(3-siyano-4-(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-3-il)tiyofen-2-il)benzensülfonam it (82b):**

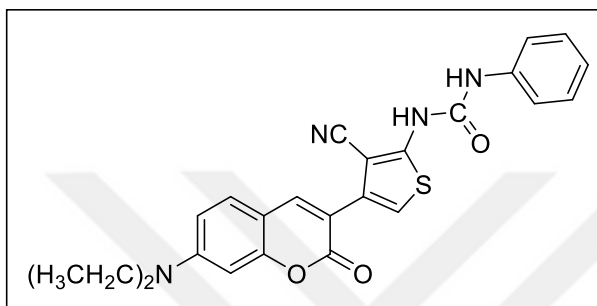


Koyu sarı renkli ürün elde edildi. Verim: % 72. E.N.: 168-169 °C. FT-IR (ATR, ν_{maks} , cm^{-1}): 3227, 3141, 3098, 2972, 2218, 1714, 1521, 1246, 1164, 1088, 587. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 3,87 (3H, t), 6,99 (1H, ii, $J_1=8,6$ Hz, $J_2=2,3$ Hz), 7,05 (1H, i, $J=2,3$ Hz), 7,45 (1H, t), 7,59-7,82 (6H, ç), 8,16 (1H, t). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 163,38; 159,50; 155,47; 142,58; 133,76; 130,43; 129,91; 127,27; 117,40; 113,43; 112,69; 100,96; 56,54. HR-MS (m/e), (M-H) $^+$: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$, hesaplanan: 439,0422; bulunan: 439,0404.

4.2.6. Üre bileşiklerinin sentezi

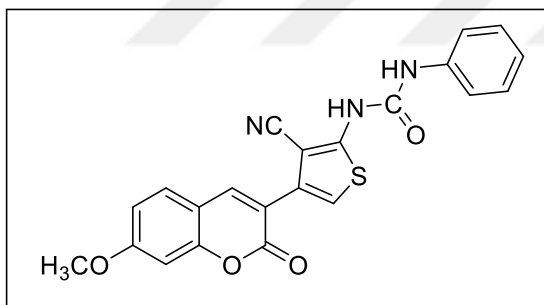
50 mL'lik balon içine konulan 1 mmol substitüye kumarin-tiyofen bileşiği ve 2,3 mmol fenilizosiyanat 4 mL kuru piridin içinde çözünerek, geri soğutucu altında 65 °C'ye ayarlanan yağ banyosuna yerleştirildi ve karıştırıldı. İTK ile takip edilen reaksiyon 18 saat sonunda 30 mL %20'lik HCl eklenerek sonlandırıldı. Çöken katı süzülerek su ile yıkandı, kurutuldu. Etanol ile sıcak yıkama yapılarak saflaştırıldı.

1-(3-Siyano-4-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-2-il)-3-fenilüre (83a):



Kahverengi ürün elde edildi. Verim: % 69. E.N.: 251 °C (Lit. 250-252 °C) [196]. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ): 1,14 (6H, ü, J=6,9 Hz), 3,46 (4H, d, J=6,9 Hz), 6,59 (1H, i, J=2,2 Hz), 6,76 (1H, ii, J₁=2,2 Hz, J₂=8,9 Hz), 7,06 (1H, ü, J=7,3 Hz), 7,23 (1H, t), 7,35 (2H, ü, J=7,7 Hz), 7,48 (2H, i, J=7,3 Hz), 7,51 (1H, i, J=8,7 Hz), 8,05 (1H, t), 9,40 (1H, t), 10,25 (1H, t).

1-(3-Siyano-4-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-2-il)-3-fenilüre (83b):

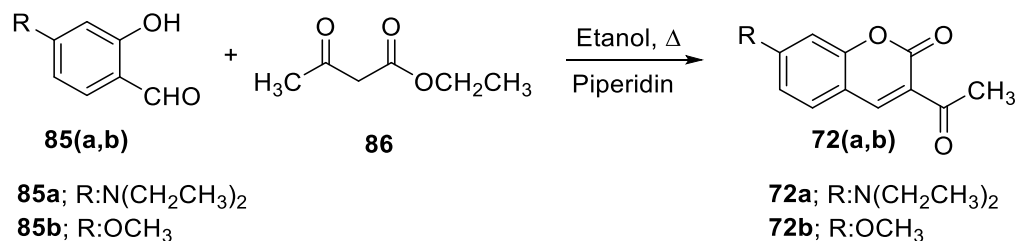


Koyu sarı renkli ürün elde edildi. Verim: % 72. E.N.: 247 °C. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ): FT-IR (ATR, ν_{maks}, cm⁻¹): 3336, 3141, 3050, 2918, 2848, 2209, 1705, 1603, 1553, 1249, 576. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ): 3,90 (3H, t), 7,02 (1H, ii, J₁=8,9 Hz, J₂=2,4 Hz), 7,03 (1H, t), 7,08 (1H, i, J=2,4 Hz), 7,31-7,64 (5H, ç), 7,72 (1H, i, J=8,9 Hz), 8,25 (1H, t), 9,40 (1H, t), 10,35 (1H, t). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ): 163,31; 159,58; 155,43; 152,99; 151,50; 138,82; 131,30; 115,12; 113,41; 112,78; 90,93. HR-MS (m/e), (M-H)⁺: C₂₂H₁₆N₃O₄S, hesaplanan: 418,0862; bulunan: 418,0872.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1. Kumarin Bileşiklerinin Sentezi

Kumarin bileşikleri uygun salisil aldehit türevlerinin etilasetoasetat ile Knoevenagel kondenzasyonu ve sonrasında halka kapanma tepkimesiyle sentezlenmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Kumarin bileşiklerinin sentezi

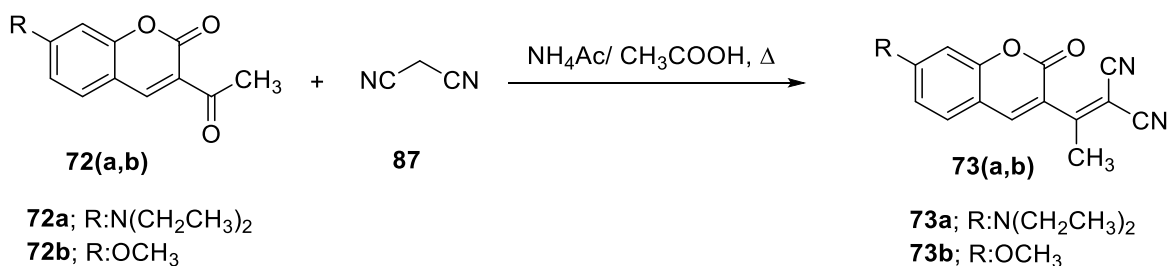
Kumarin bileşikleri **72a** ve **72b** literatürde bulunan bileşiklerdir. Literatürde yer alan genel yöntemin yanısıra geliştirilen MDI yöntemi ile daha kısa zamanda ve yüksek verimle elde edilmişlerdir (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. **72a** ve **72b**'nin genel ve MDI yöntemi ile elde edilen verimleri

Bileşik	Genel Yöntem Verim (%) Süre: 24saat	MDI Yöntemi Verim (%) Süre: 2 dakika
72a	89	93
72b	87	90

5.2. 2-Kumarinil-1-etilidenmalononitril Bileşiklerinin Sentezi

2-Kumarinil-1-etilidenmalononitril bileşikleri **73a** ve **73b**, kumarin bileşikleri **72a** ve **72b**'nin malononitril ile kondenzasyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. 2-Kumarinil-1-etilidenmalononitril bileşiklerinin sentezi

Bileşik **73a** literatürde bulunmaktadır, bileşik **73b** ise yeni bir bileşiktir. Bileşikler, literatürdeki yöntemden farklı olarak geri soğutucu altında amonyum asetat/asetik asit çözeltisinde genel yöntem ile 4 saatte ve geliştirilen MDI yöntemi ile 2 dakikada yüksek verimlerle sentezlenmiştir (Çizelge 5.2).

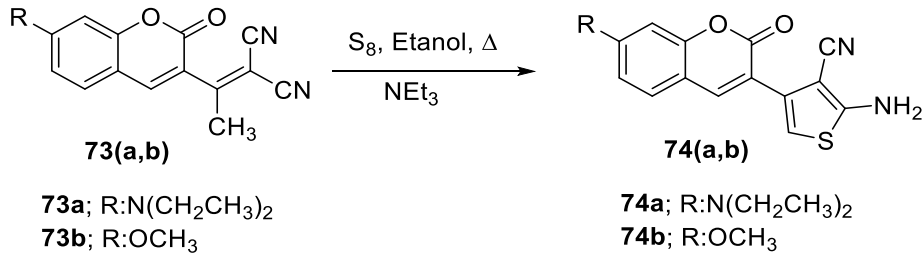
Çizelge 5.2. **73a** ve **73b**'nin genel ve MDI yöntemi ile elde edilen verimleri

Bileşik	Genel Yöntem Verim (%) Süre: 4saat	MDI Yöntemi Verim (%) Süre: 2 dakika
73a	82	90
73b	79	88

2-(1-(7-Metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)etiliden)malononitril (73b): Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 4, EK 1, sayfa 135) 3040 ve 3093 cm^{-1} 'deki bandlar aromatik C-H gerilme titreşimine; 2978 cm^{-1} 'deki band alifatik C-H gerilme titreşimine; 2230 cm^{-1} 'deki band $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine; 1714 cm^{-1} 'deki şiddetli band C=O gerilme titreşimine; 1557 cm^{-1} 'deki band C=C gerilme titreşimine ve 1274 cm^{-1} 'deki şiddetli band C-O gerilme titreşimine aittir. Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H NMR spektrumunda (Şekil 5 EK 1, sayfa 136) 2,60 ppm'deki üç protonluk tekli pik C=O grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarına; 3,90 ppm'deki tekli pik kumarin halkasına bağlı metoksi grubundaki $-\text{CH}_3$ protonlarına; 7,06 ppm'deki ikilinin ikilisi pik kumarin halkasındaki H_c hidrojenine; 7,13 ppm'deki ikili pik kumarin halkasındaki H_d hidrojenine; 7,78 ppm'deki ikili pik kumarin halkasındaki H_b hidrojenine ve 8,47 ppm'deki tekli pik kumarin halkasındaki H_a hidrojenine aittir.

5.3. Kumarin-Tiyofen Bileşiklerinin Sentezi

Kumarin-tiyofen bileşikleri **74a** ve **74b**, 2-kumarinil-1-etilidenmalononitril **73a** ve **73b** ve elementel kükürtün, organik baz varlığında Gewald reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 5.3). Bileşik **74a** literatürde bulunmaktadır, **74b** bileşiği ise yeni bir bileşiktir.



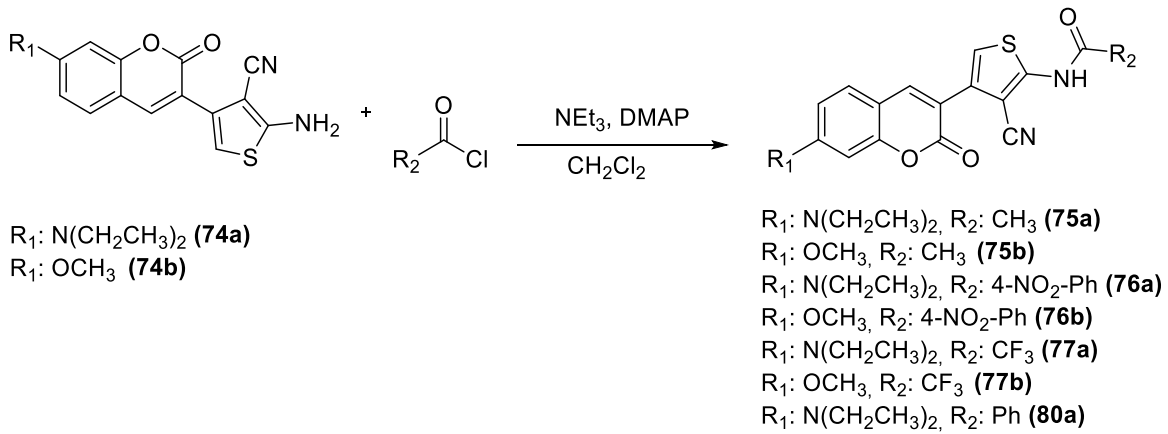
Şekil 5.3. Kumarin-tiyofen temelli bileşiklerin sentezi

2-Amino-4-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-3-karbonitril (74b):

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 9, EK 1, sayfa 138) 3292 ve 3196 cm⁻¹'deki bandlar tiyofen halkasına 2- konumundan bağlı NH₂ gerilme titreşimine; 3139 cm⁻¹'deki band NH₂ grubuna ait katlıton bandına; 3080 cm⁻¹'deki band aromatik C-H gerilme titreşimine; 2847 ve 2913 cm⁻¹'deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimine; 2209 cm⁻¹'deki band C≡N gerilme titreşimine; 1704 cm⁻¹'deki şiddetli band C=O gerilme titreşimine; 1561 cm⁻¹'deki band C=C gerilme titreşimine; 1265 cm⁻¹'deki şiddetli band C-O gerilme titreşimine ve 586 cm⁻¹'deki band iste C-S gerilme titreşimine aittir . Bileşiğin DMSO-*d*₆ içinde alınan ¹H NMR spektrumunda (Şekil 10, EK 1, sayfa 138) 3,90 ppm'deki tekli pik kumarin halkasına bağlı metoksi grubundaki -CH₃ protonlarına; 6,74 ppm'deki tekli pik tiyofen halkasındaki H_e hidrojenine; 6,99 ppm'deki ikilinin ikilisi pik kumarin halkasındaki H_c hidrojenine; 7,04 ppm'deki ikili pik kumarin halkasındaki H_d hidrojenine; 7,25 ppm'deki tekli pik tiyofen halkasındaki -NH₂ hidrojenlerine; 7,69 ppm'deki ikili pik kumarin halkasındaki H_b hidrojenine ve 8,13 ppm'deki tekli pik kumarin halkasındaki H_a hidrojenine aittir.

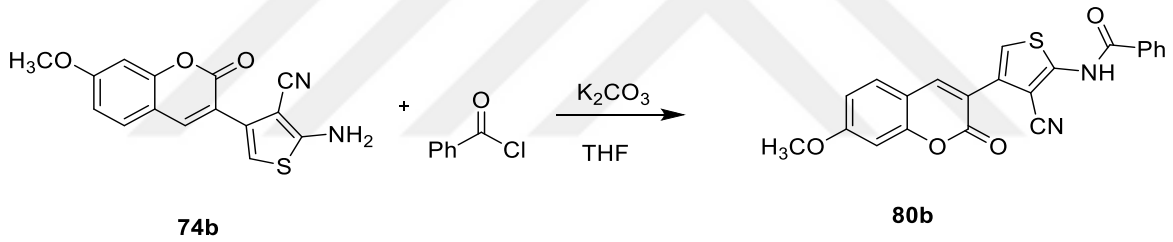
5.4. Amit, Disülfonamit, Monosülfonamit, Üre Bileşiklerinin Sentezi

75a, 75b, 76a, 76b, 77a, 77b, 80a, aminokumarintiyofen bileşikleri **74a** ve **74b**'nin uygun açıl klorürler ile açılleme reaksiyonuyla 2-konumunda amino grubunun amit grubuna dönüştürülmesi sonucu elde edilmiştir (Şekil 5.4). **75b, 76b, 77a** ve **77b** yeni bileşiklerdir.



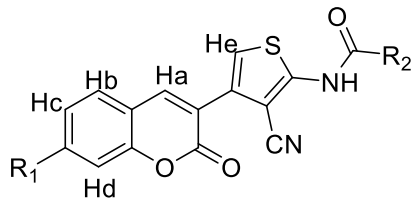
Şekil 5.4. Amit bileşiklerinin sentezi

80b bileşiğinin aynı yöntem ile yapılan sentezinde farklı bir sonuçla karşılaşılmıştır. Tepkime **74b**, benzoil klorür, TEA, DMAP kullanılarak diklorometan içerisinde gerçekleştirildiğinde ürün elde edilememiştir, sentez yöntemi değiştirilerek, K_2CO_3 ve THF varlığında oda koşullarında **80b** ürünü elde edilmiştir. (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. 80b bileşiğinin sentezi

Sentezlenen amit **75a**, **75b**, nitro benzamit **76a**, **76b**, trifloro asetamit **77a**, **77b** ve benzamit **80a**, **80b** bileşiklerinin yapıları Şekil 5.6'da, ^1H NMR spektrum verileri Çizelge 5.3'te, FT-IR verileri Çizelge 5.4'te verilmiştir.



- 75a**; $R_1: N(CH_2CH_3)_2, R_2: CH_3$
75b; $R_1: OCH_3, R_2: CH_3$
76a; $R_1: N(CH_2CH_3)_2, R_2: 4-NO_2-Ph$
76b; $R_1: OCH_3, R_2: 4-NO_2-Ph$
77a; $R_1: N(CH_2CH_3)_2, R_2: CF_3$
77b; $R_1: OCH_3, R_2: CF_3$
80a; $R_1: N(CH_2CH_3)_2, R_2: -Ph$
80b; $R_1: OCH_3, R_2: -Ph$

Şekil 5.6. Amit **75a**, **75b**, nitro benzamit **76a**, **76b**, trifloro asetamit **77a**, **77b** ve benzamit **80a**, **80b** bileşiklerinin yapıları

Başlangıç bileşiği olarak kullanılan 2-aminokumarin tiyofen bileşikleri **74a** ve **74b**'nin NH₂ grubuna ait protonlar sırasıyla 7,25 ve 7,19 ppm'de görülürken **75a**, **75b**, **76a**, **76b**, **80a** ve **80b**'nin NH protonları, çekirdek üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı 11,69-12,29 ppm arasında düşük alana kaymıştır. Ayrıca trifloro asetamit türevleri **77a** ve **77b**'nin yapılarında bulunan NH protonları ¹H NMR spektrumlarında gözükmezken FT-IR spektrumlarında NH gerilme titreşimleri sırasıyla 3214 ve 3220 cm⁻¹'de görülmüş ve HR-MS ile kütle sonuçları doğrulanmıştır. Yapıda var olan NH protonlarının ¹H NMR spektrumunda çıkmamasının nedeninin çözücü ile hızlı etkileşimi olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.3. **75a**, **75b**, **76a**, **76b**, **77a**, **77b**, **80a** ve **80b** bileşiklerinin karakteristik ¹H NMR spektrum pikleri

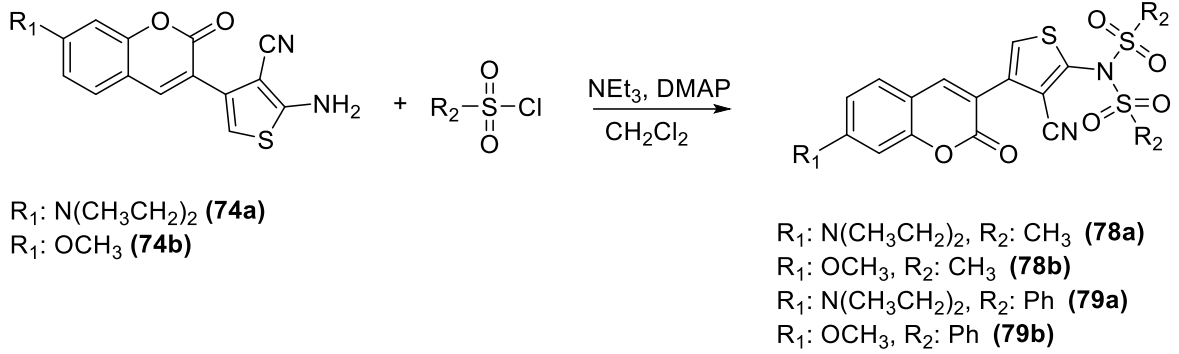
	75a	75b	76a	76b	77a	77b	80a	80b
Ha (ppm)	7,97	8,20	8,06	8,24	8,04	8,21	8,06	8,24
Hb (ppm)	7,47	7,75	7,52	7,73	7,52	7,72	7,52	7,75
Hc (ppm)	6,72	7,01	6,76	7,03	6,75	7,01	6,76	7,03
Hd (ppm)	6,55	7,08	6,59	7,09	6,58	7,08	6,59	7,09
He (ppm)	7,27	7,36	7,48	7,56	7,49	7,48	7,44	7,53
-NH- (ppm)	11,69	11,75	12,29	12,29	-	-	11,96	12,00

Çizelge 5.4. **75b**, **76b**, **77a**, **77b**, ve **80b** bileşiklerinin FT-IR spektrum verileri

	75b	76b	77a	77b	80b
NH	3271, 3222	3231	3214	3220	3258
Aromatik C-H	3040	3075	3098, 3069	3140	3073
Alifatik C-H	2990	2980	2969, 2906	2907	2994
C≡N	2216	2230	2233	2228	2224
Lakton C=O	1722	1710	1718	1729	1712
HNC=O	1690	1699	1617	1621	2688
C=C	1557	1554	1595	1583	1557
-NO ₂	---	1523, 1344	---	---	---
C-O	1229	1230	1268	1272	1248
C-S	591	597	602	600	584

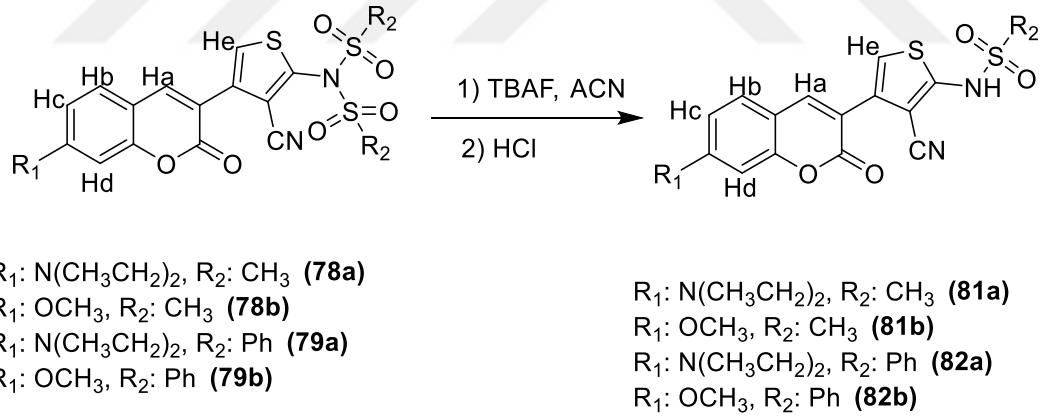
Tez kapsamında başlangıç maddesi olarak kullanılan 2-aminokumarin tiyofen bileşiklerinin substitüye sülfonil klorürler, TEA, DMAP kullanılarak diklorometan

içerisinde gerçekleştirilen sentezlerde disülfonamit türevleri **78a**, **78b**, **79a** ve **79b** elde edilmiştir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. Disülfonamit bileşiklerin sentezi

Hedeflenen monosülfonamit bileşikleri **81a**, **81b**, **82a** ve **82b**'nin sentezinde, aminokumarin tiyofen bileşikleri kullanılarak, baz ve çözücü değiştirilerek denemeler yapılmış ancak istenen ürünler elde edilememiştir. Disülfonamit bileşikleri **78a**, **78b**, **79a** ve **79b**'nin, TBAF, HCl ve ACN ile reaksiyonu sonucu monosülfonamit bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 5.8) [197].



Şekil 5.8. Monosülfonamit bileşiklerinin sentezi

Sentezlenen disülfonamit bileşikleri **78a**, **78b**, **79a**, **79b**'nin ve monosülfonamit bileşikleri **80a**, **80b**, **81a**, **82b**'nin ^1H NMR spektrum verileri Çizelge 5.5'te, FT-IR verileri Çizelge 5.6'da gösterilmiştir. Bileşiklerin ^1H NMR ve FT-IR spektrum verileri incelendiğinde, başlangıç bileşiği olan 2-aminotiyofen halkasının NH_2 grubuna iki adet sülfonil grubunun bağlanmasıyla elde edilen disülfonamit **78a**, **78b**, **79a** ve **79b** bileşiklerinin yapısında NH protonu bulunmadığından ^1H NMR ve FT-IR verilerinde NH protonu gözükmemektedir. Ancak monosülfonamit bileşikleri **81a**, **81b**, **82a** ve

82b'nin yapısında NH protonu bulunmasına rağmen ^1H NMR spektrumlarında gözükmezken FT-IR spektrumlarında bu bileşiklerin NH gerilme titreşimleri sırasıyla 3252, 3228, 3259, 3227 cm^{-1} 'de görülmüş ayrıca HR-MS ile kütle sonuçları doğrulanmıştır.

Disülfonamit bileşikleri **78a**, **78b**, **79a** ve **79b**'ye TBAF eklenmesi ile oluşan monosülfonamit bileşikleri **81a**, **81b**, **82a** ve **82b**'nin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, tiyofen üzerindeki H_e protonunun yüksek alana kayması dikkat çekmektedir. Bu sonuç, azota bağlı gruplardan en fazla etkilenen protonun H_e olduğunu göstermektedir.

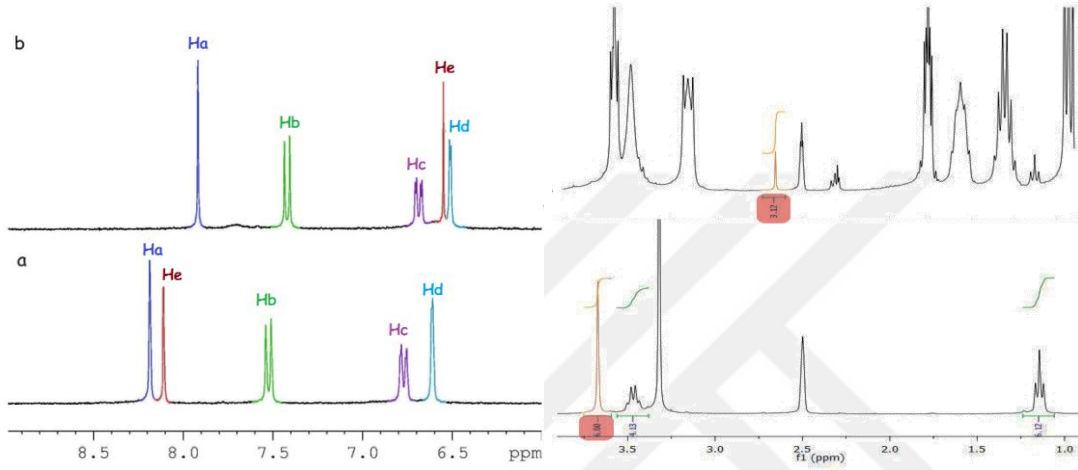
Çizelge 5.5. Disülfonamit **78a**, **78b**, **79a**, **79b** ve monosülfonamit **81a**, **81b**, **82a**, **82b** bileşiklerinin karakteristik ^1H NMR spektrum pikleri

	78a	78b	79a	79b	81a	81b	82a	82b
H_a (ppm)	8,20	8,37	8,12	8,27	8,02	8,23	7,92-7,95	8,16
H_b (ppm)	7,53	7,74	7,53	7,73-7,96	7,47	7,22	7,30	7,59-7,82
H_c (ppm)	6,78	7,04	6,77	7,04	6,72	7,00	6,59	6,99
H_d (ppm)	6,62	7,12	6,60	7,10	6,55	7,08	6,49	7,05
H_e (ppm)	8,12	8,20	8,08	8,20	7,53	7,61	7,52-7,66	7,45
-NH- (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 5.6. Disülfonamit **78a**, **78b**, **79a**, **79b** ve monosülfonamit **81a**, **81b**, **82a**, **82b** bileşiklerinin FT-IR spektrum verileri

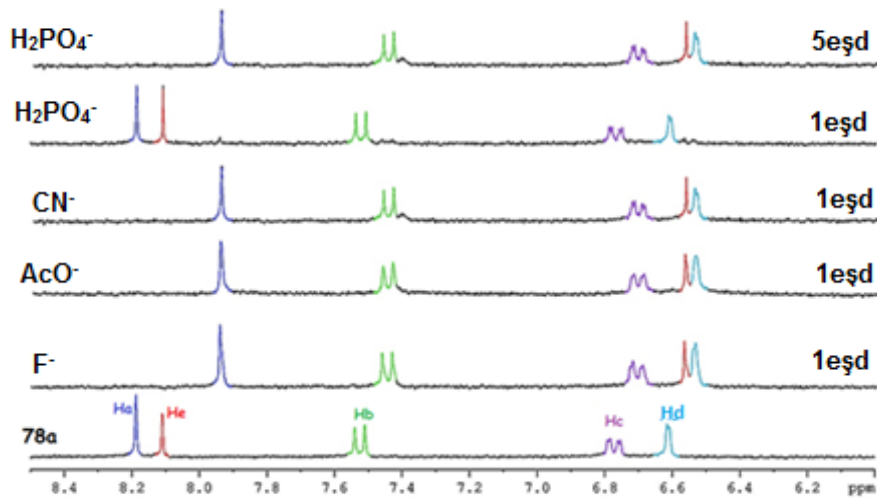
	78a	78b	79a	79b	81a	81b	82a	82b
NH	---	---	---	---	3252	3228	3259	3227
Aromatik C-H	3111	3022	3136	3114	3152	3153	3121, 3050	3141, 3089
Alifatik C-H	2975, 2919	2940	2975	2840	2968, 2925	2932	2968, 2932, 2872	2972
$\text{C}\equiv\text{N}$	2228	2236	2210	2227	2219	2210	2227	2218
Lakton C=O	1701	1708	1702	1704	1692	1717	1708	1714
$\text{O}=\text{S}=\text{O}$	1164, 1076	1149, 1020	1170, 1080	1148, 1024	1158, 1076	1142, 1025	1167, 1078	1164, 1088
C=C	1517	1508	1522	1508	1516	1250	1515	1521
C-O	1260	1252	1255	1251	1259	1268	1258	1246
C-S	603	590	597	591	605	585	586	587

Disülfonamit bileşiklerine TBAF eklenmesi sonucu etkileşim mekanizmasının belirlenmesi için **78a** bileşiğine ^1H NMR titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Titrasyon sonucunda anyonik yapının oluşması ile; H_e ve metansülfonil grubundaki CH_3 protonlarına ait sinyallerin sırasıyla 8,12; 3,67 ppm'den 6,57; 2,65 ppm'e doğru yüksek alana kaydıǵı görölmektedir. Disülfonil grubundaki metil protonlarının integrasyon değeri "6" iken bileşiğe TBAF eklenmesi ile bu değerin "3" olması yapıdan bir metansülfonilflorür grubunun ayrıldığını göstermektedir (Şekil 5.9).



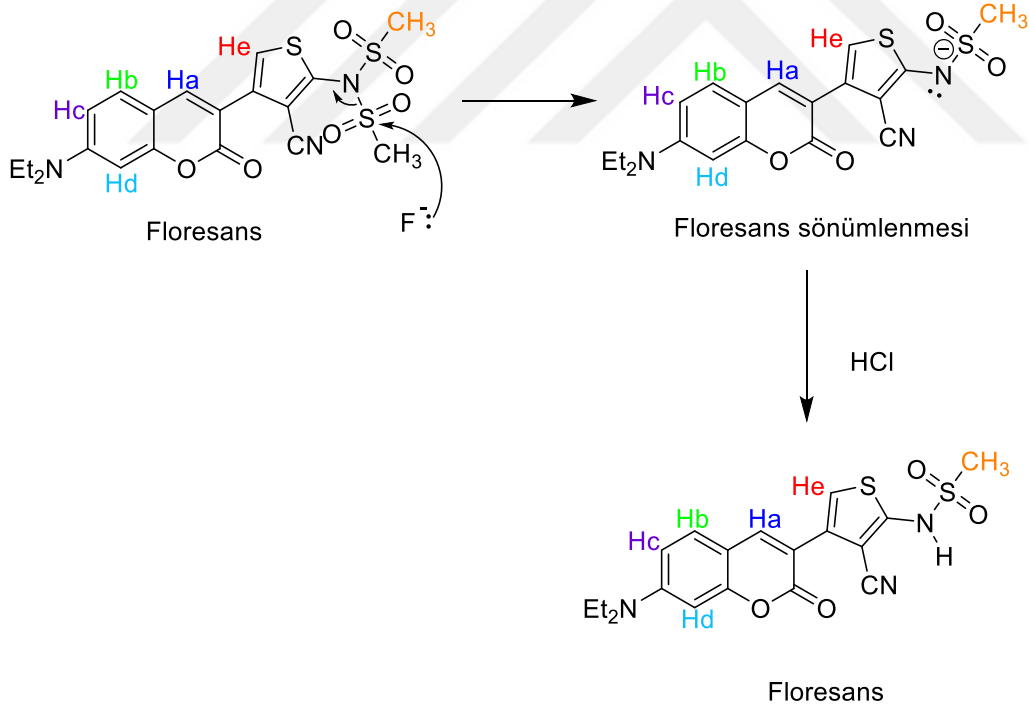
Şekil 5.9. DMSO- d_6 içindeki ($c=10$ mM) **78a** üzerine 1 eşdeğer mol TBAF eklenerek alınan ^1H NMR spektrumu, (a) **78a**, (b) 1 eşdeğer mol TBAF (THF içerisinde) eklendikten sonraki ^1H NMR spektrumu.

H_2PO_4^- , AcO^- , CN^- anyonlarının da, **78a** disülfonamit bileşiğinden **81a** monosülfonamit bileşiği elde etmek için kullanılıp kullanılamayacağını tespit etmek için, bu anyonlardan 1 eşdeğer mol eklenerek ^1H NMR spektrumu alınmıştır (Şekil 5.10). Elde edilen spektrumlar incelendiğinde 1 eşdeğer mol florür, siyanür ve asetat ilavesi sonucunda yapıdan metilsülfonil grubunun ayrıldığı ve bileşiğin monosülfonamit yapısına döndüğü görölmüştür. Dihidrojenfosfat anyonu ile ise 5 eşdeğer mol ilavesi sonrasında aynı sonuca ulaşılmıştır.



Şekil 5.10. DMSO- d_6 içindeki ($c=10$ mM) **78a** üzerine TBA tuzlarının eklenmesi ile alınan ^1H NMR spektrumu

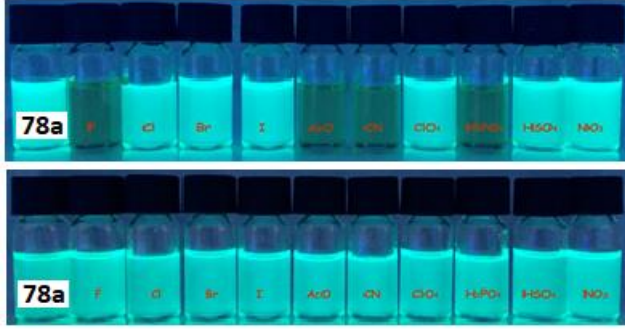
Disülfonamit bileşiklerinin anyonlarla etkileşimi sonucu monodesülfonasyon reaksiyonu için önerilen sentez mekanizması Şekil 5.11'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11. Disülfonamit bileşiklerinin anyonlarla etkileşimi sonucu monodesülfonasyon reaksiyonu için önerilen sentez mekanizması

78a'nın DMSO içindeki çözeltisine eşdeğer mol oranında çeşitli anyonlar eklenmiş ve florür, asetat, dihidrojenfosfat ve siyanür anyonları ile etkileştiğinde floresansında

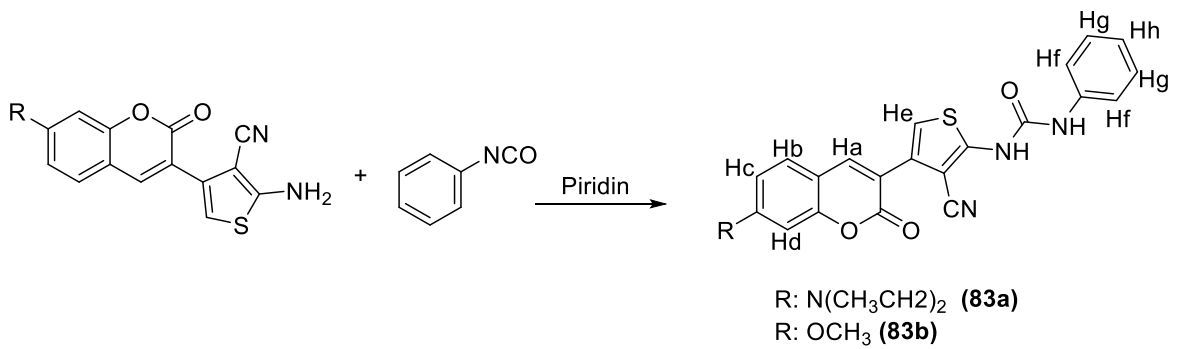
net bir sönümlenme olurken, asit ilavesi ile floresansın tekrar kazanıldığı ve UV-ışığı altında emisyon şiddetinin değiştiği net bir şekilde görülmektedir (Resim 5.1).



Resim 5.1. **78a** bileşiğinin DMSO içindeki çözeltisine UV ışığı (365 nm) altındaki (c=50 µM) 2 eşdeğer mol oranında anyon ilavesi ile floresans sönümlenmesi (üstte) ve 1 damla HCl eklenmesi (altta) ile floresans artışı

Literatürde, tetrabütilamonyum florür (TBAF), monosülfonasyon reaksiyonları için en sık kullanılan reaktiflerdendir [197]. Ancak tez kapsamında sentezlenen disülfonamit bileşiklerinin, anyonlarla etkileşimi ile UV ışık altındaki görsel sonuçları ve ^1H NMR titrasyonu sonuçları, özellikle siyanür ve asetat anyonlarının da disülfonamitlerden monosülfonamit bileşiklerinin eldesi için kullanılabileceğini de göstermiştir.

83a ve **83b** üre bileşikler, tiyofen halkasının 2-konumunda bulunan amino grubunun fenilizosiyanat ile açılma reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. Üre bileşiklerinin sentezi

1-(3-siyano-4-(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-3-il)tiyofen-2-il)-3-fenilüre (83b) bileşiğinin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda (Şekil 70, EK 1, sayfa 168) 3336 cm^{-1} 'deki band tiyofen halkasına bağlı NH gerilme titreşimine; 3050 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H gerilme titreşimine; 2918 ve 2848 cm^{-1} 'deki bandlar alifatik C-H

gerilme titreşimine; 2209 cm^{-1} 'deki band $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine; 1705 cm^{-1} 'deki şiddetli band $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimine; 1603 cm^{-1} 'deki şiddetli band $\text{HNC}=\text{O}$ gerilme titreşimine; 1553 cm^{-1} 'deki band $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine; 1249 cm^{-1} 'deki şiddetli band $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimine ve 576 cm^{-1} 'deki band iste $\text{C}-\text{S}$ gerilme titreşimine aittir. Bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ içinde alınan ^1H NMR spektrumunda (Şekil 71, EK 1, sayfa 169) 3,90 ppm'deki tekli pik kumarin halkasına bağlı metoksi grubundaki $-\text{CH}_3$ protonlarına; 7,02 ppm'deki ikilinin ikilisi pik kumarin halkasındaki H_c hidrojenine; 7,03 ppm'deki tekli pik tiyofen halkasındaki H_e hidrojenine; 7,08 ppm'deki ikili pik kumarin halkasındaki H_d hidrojenine; 7,31-7,64 ppm arasındaki çoklu pik H_f , H_g ve H_h hidrojenlerine; 7,72 ppm'deki ikili pik kumarin halkasındaki H_b hidrojenine; 8,25 ppm'deki ikili pik kumarin halkasındaki H_a hidrojenine; 9,40 ve 10,35 ppm'deki tekli pikler NH hidrojenlerine aittir.

6. BİLEŞİKLERİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Sentezlenen bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için farklı polariteye sahip çözücüler diklorometan (DCM), dimetilsülfoksit (DMSO), tetrahidrofuran (THF) ve asetonitril (ACN) seçilmiştir. Bu çözücüler içerisinde bileşiklerin maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyları, Stokes kayma değerleri ve kuantum verimleri hesaplanmıştır. Absorpsiyon spektrumları 20 µM çözeltiler içinde alınırken emisyon spektrumları 0,1 µM çözeltilerde alınmıştır. Bileşiklerin kuantum verimleri bütün çözücülerdeki absorpsiyon ve emisyon spektrumlarından elde edilen veriler ile Eş. 6.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\Phi_s = \frac{A_r I_s (n_s)^2}{A_s I_r (n_r)^2} \Phi_r$$

Eş. 6.1. Kuantum verimi hesaplama fomülü

Φ : Kuantum verimi

A : Uyarılmış dalga boyundaki absorbans

I : İntegrasyonu alınmış emisyon alanı

n : Örneğin ve referans standartı içeren çözücünün kırınım indeksi

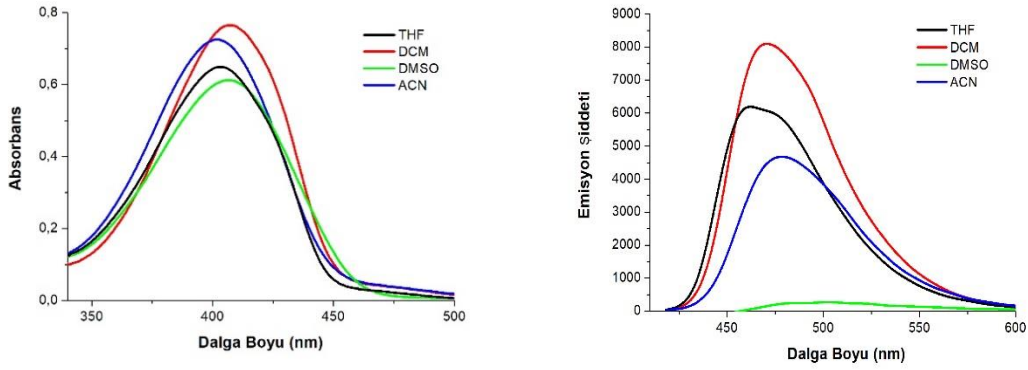
s : Örnek

r : Referans standart

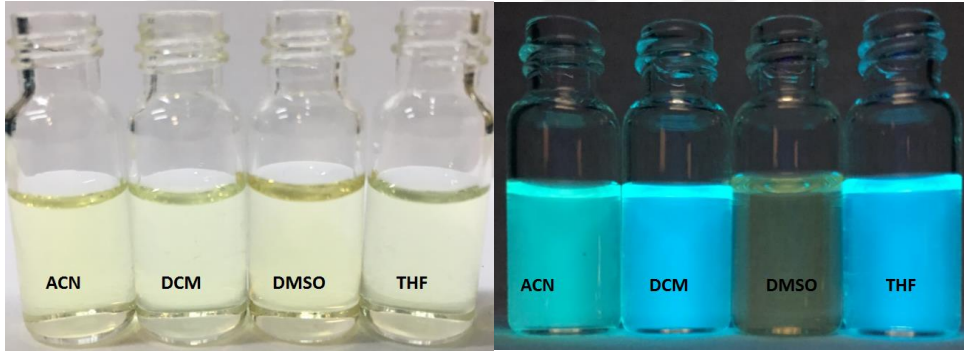
Bileşiklerin bağıl kuantum verimleri belirlenirken slit aralığı ex.:2,5 nm; em.:2,5 nm olarak ve PMT voltajı 700 V olarak ayarlanmıştır. Kuantum verimlerinin belirlenmesinde etanol içerisindeki kumarin 153 (Φ_f : 0,38) ve antrasen (Φ_f : 0,27) bileşikleri referans olarak kullanılmıştır. Bileşiklerin absorbansları 0,1'in altında olacak şekilde ayarlanan çözeltiler ile bu çözeltilerin emisyonları belirlenmiştir.

Bileşiklerin çeşitli anyonlara karşı duyarlılıkları DMSO içerisinde spektrofotometrik titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Ayrıca bileşiklerin absorpsiyon (20 µM) ve emisyon (1 µM) çözeltilerine, 20 eşdeğer mol çeşitli anyonlar eklenerek titrasyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla bileşiklerin anyon bağlanma kapasitelerini izlemek için, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , NO_3^- , HSO_3^- , CN^- , ClO_4^- ve $H_2PO_4^-$ anyonların tetrabütilamonyum tuzları (TBA) kullanılmıştır. Ayrıca bileşiklerin çalışılan anyonların eklenmesi ile gün ışığı ve UV ışığı altındaki renk/floresans değişimleri incelenmiştir.

6.1. Sentezlenen Bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumlarının İncelenmesi

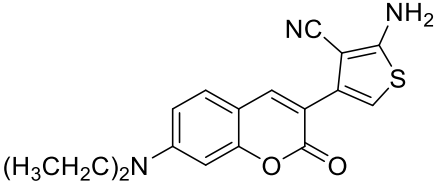


Şekil 6.1. **74a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

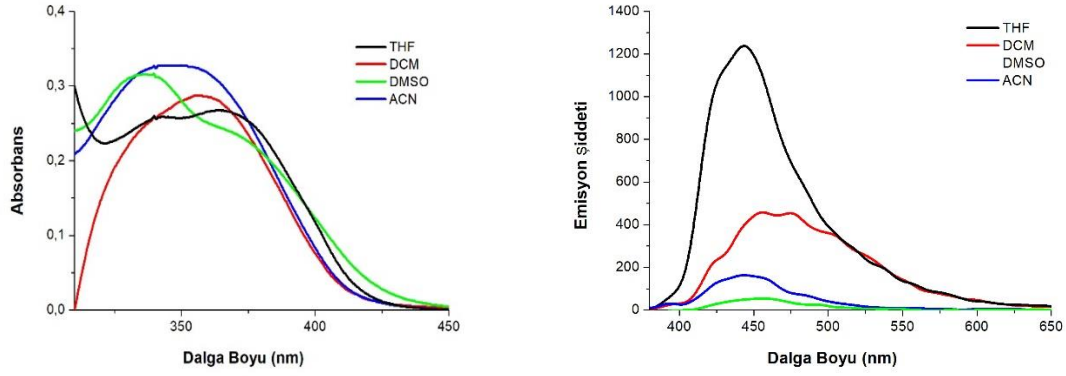


Resim 6.1. **74a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

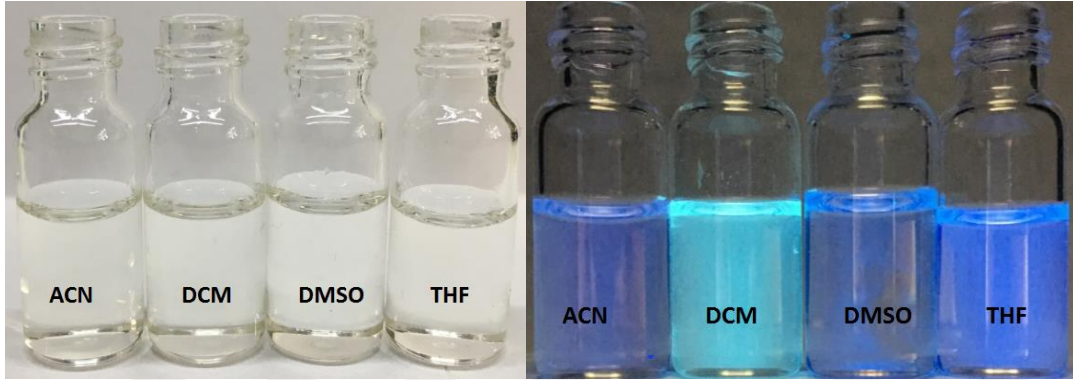
Çizelge 6.1. **74a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	403	462	0,75	+59
Diklorometan	407	470	0,57	+63
Dimetilsülfoksit	407	502	0,06	+95
Asetonitril	402	478	0,53	+76

a: Referans olarak kullanılan kumarin 153 bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,38'dir (Etanol içinde).

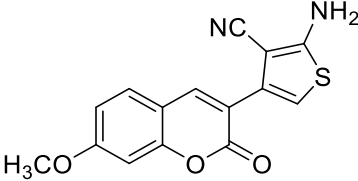


Şekil 6.2. **74b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

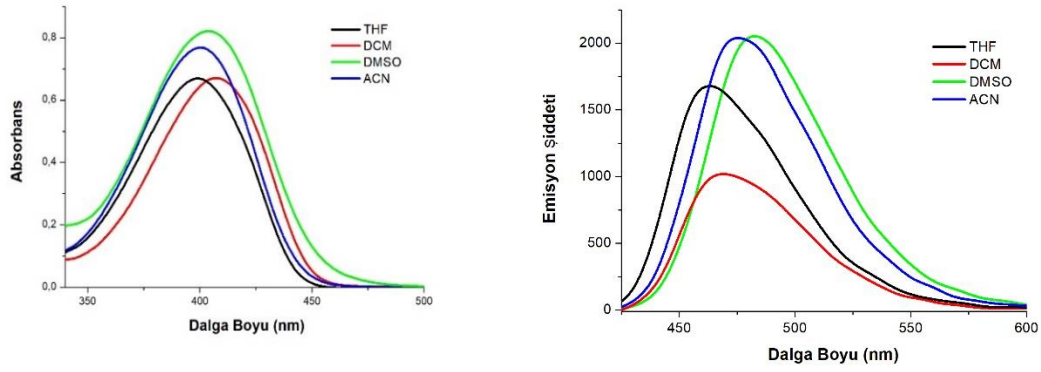


Resim 6.2. **74b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

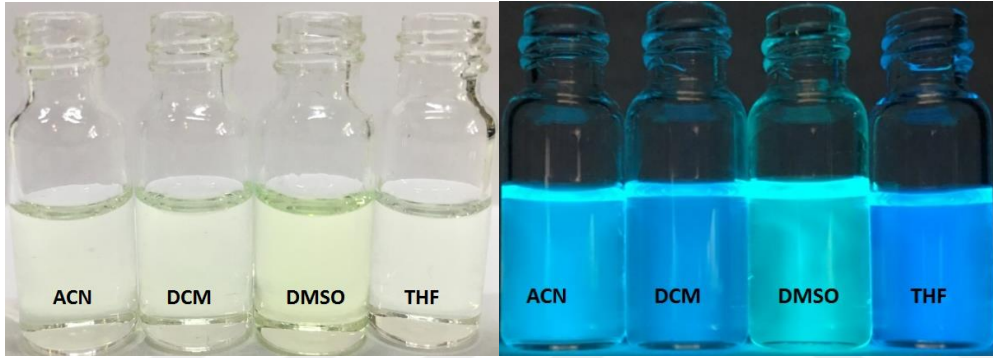
Çizelge 6.2. **74b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	342	443	0,27	+101
Diklorometan	356	456	0,41	+100
Dimetilsülfoksit	339	456	0,09	+117
Asetonitril	349	443	0,02	+94

a: Referans olarak kullanılan antrasen bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,27'dir (Etanol içinde).

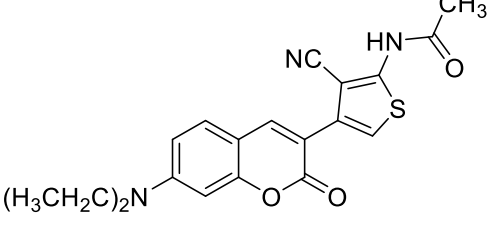


Şekil 6.3. **75a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

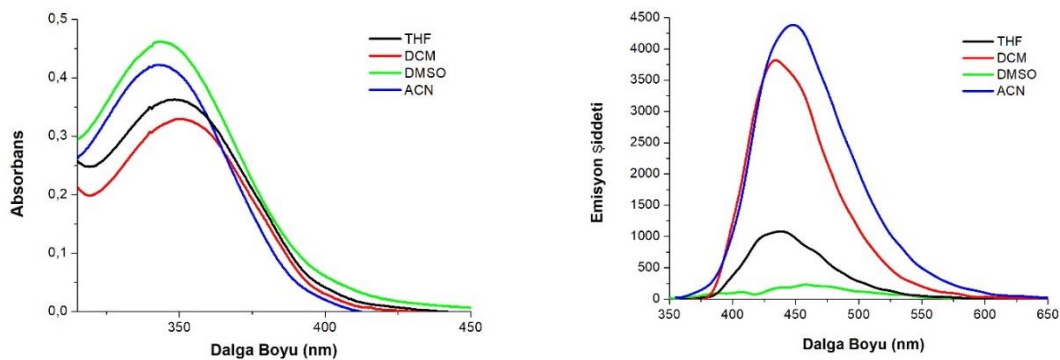


Resim 6.3. **75a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

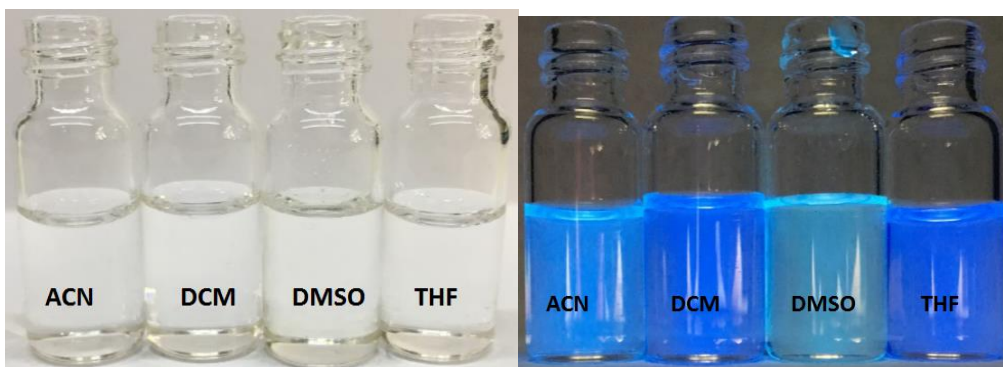
Çizelge 6.3. **75a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	399	468	0,74	+69
Diklorometan	407	469	0,61	+62
Dimetilsülfoksit	403	482	0,79	+79
Asetonitril	400	475	0,89	+75

a: Referans olarak kullanılan kumarin 153 bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,38'dir (Etanol içinde).



Şekil 6.4. **75b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

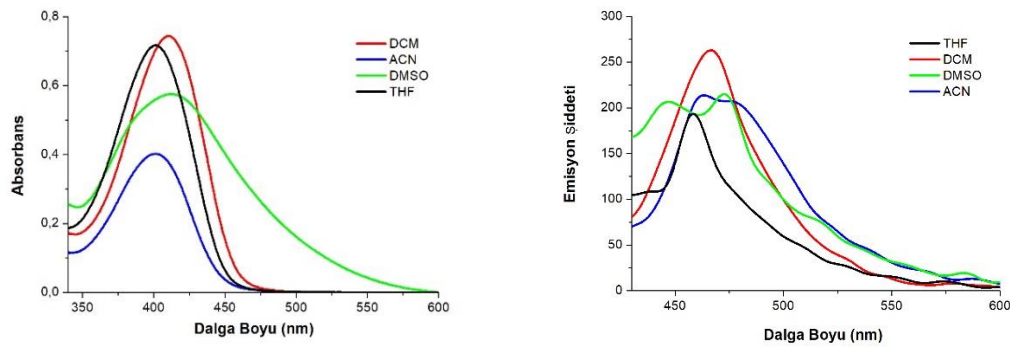


Resim 6.4. **75b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

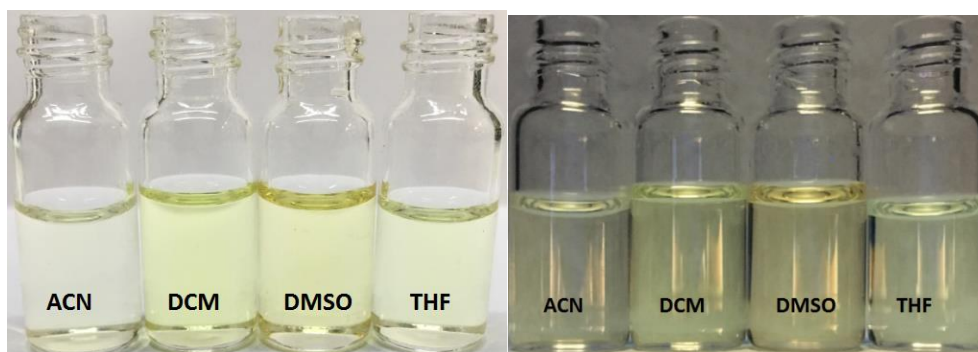
Çizelge 6.4. **75b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	348	438	0,25	+90
Diklorometan	349	434	0,63	+85
Dimetilsülfoksit	343	458	0,11	+115
Asetonitril	343	448	0,36	+105

a: Referans olarak kullanılan antrasen bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,27'dir (Etanol içinde).

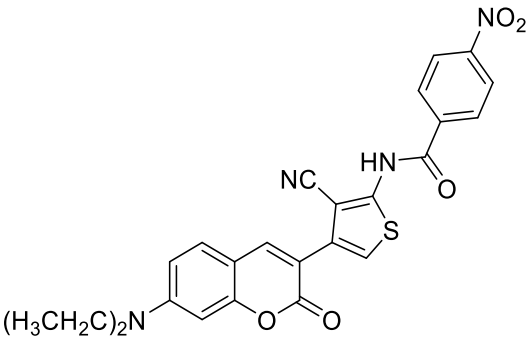


Şekil 6.5. **76a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

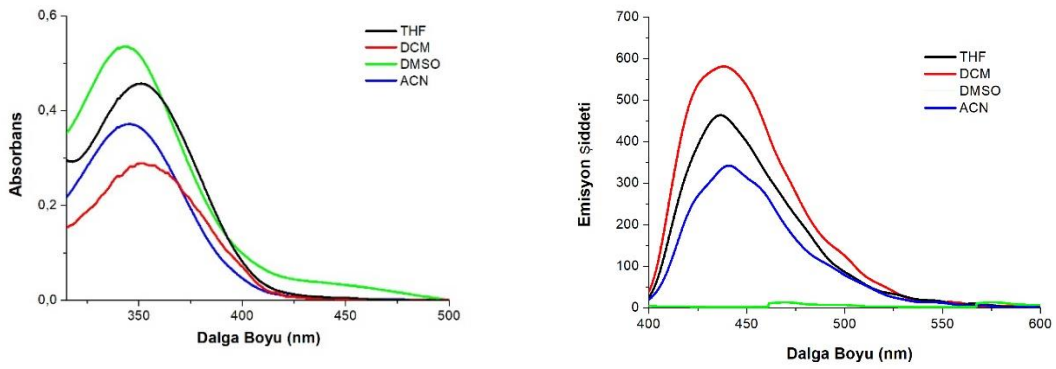


Resim 6.5. **76a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

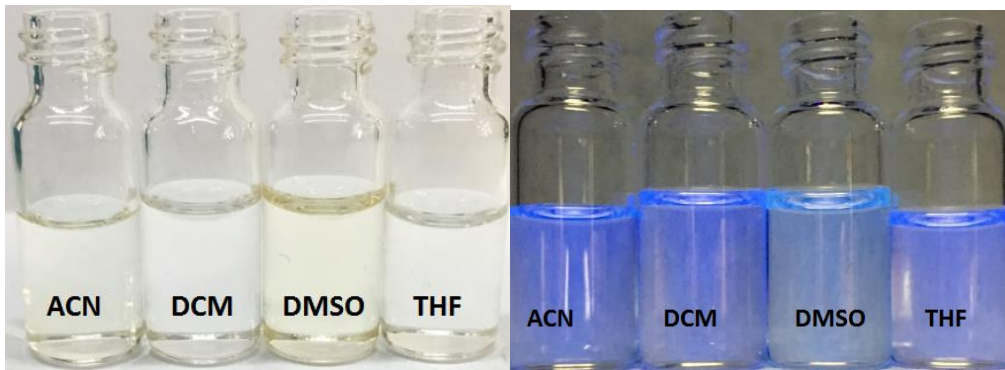
Çizelge 6.5. **76a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	401	458	0,07	+57
Diklorometan	410	466	0,03	+56
Dimetilsülfoksit	413	472	0,02	+59
Asetonitril	401	463	0,01	+62

a: Referans olarak kullanılan kumarin 153 bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,38'dir (Etanol içinde).

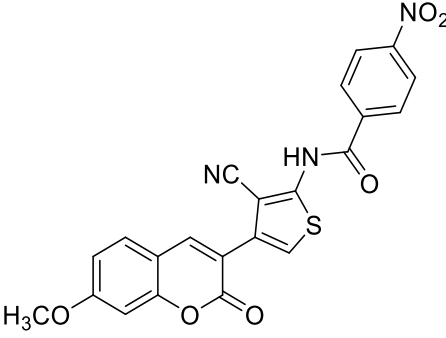


Şekil 6.6. **76b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

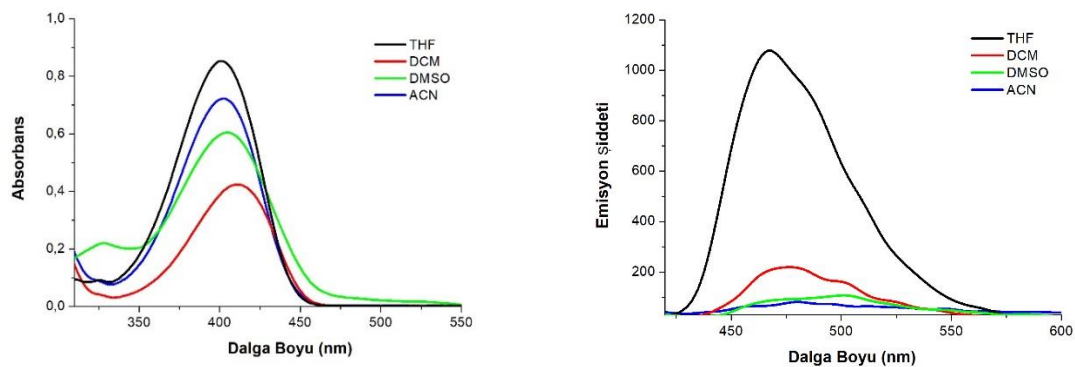


Resim 6.6. **76b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

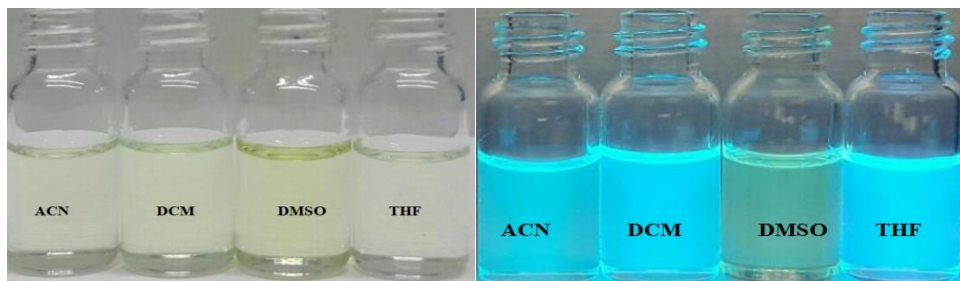
Çizelge 6.6. **76b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	350	436	0,07	+86
Diklorometan	351	438	0,21	+83
Dimetilsülfoksit	346	449	0,05	+103
Asetonitril	345	440	0,14	+95

a: Referans olarak kullanılan antrasen bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,27'dir (Etanol içinde).

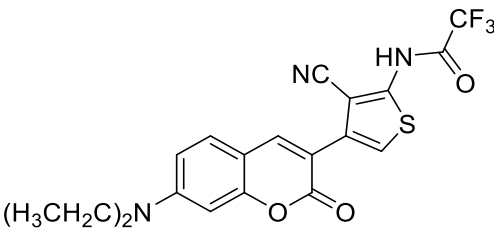


Şekil 6.7. **77a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

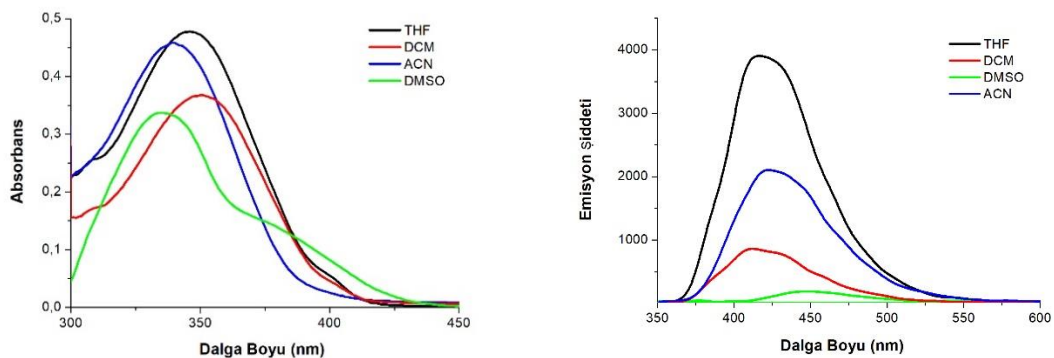


Resim 6.7. **77a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

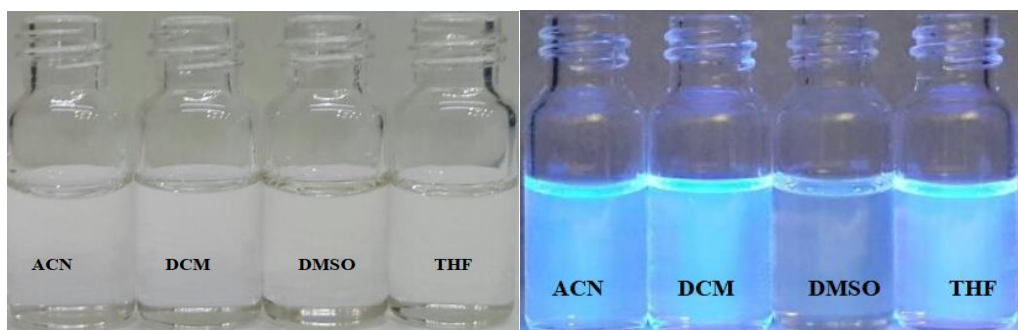
Çizelge 6.7. **77a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	401	466	0,12	+65
Diklorometan	411	474	0,36	+63
Dimetilsülfoksit	405	504	0,10	+99
Asetonitril	403	480	0,10	+77

^a Referans olarak kullanılan kumarin 153 bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,38'dir (Etanol içinde)

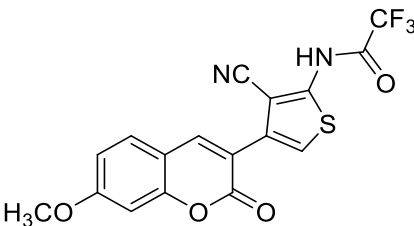


Şekil 6.8. **77b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

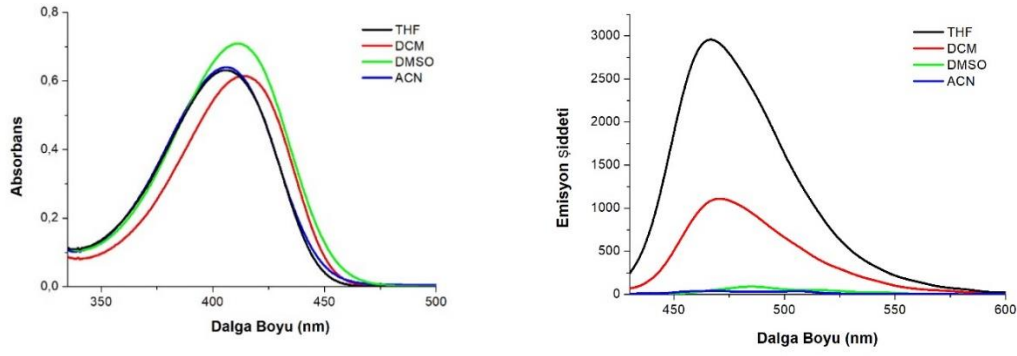


Resim 6.8. **77b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

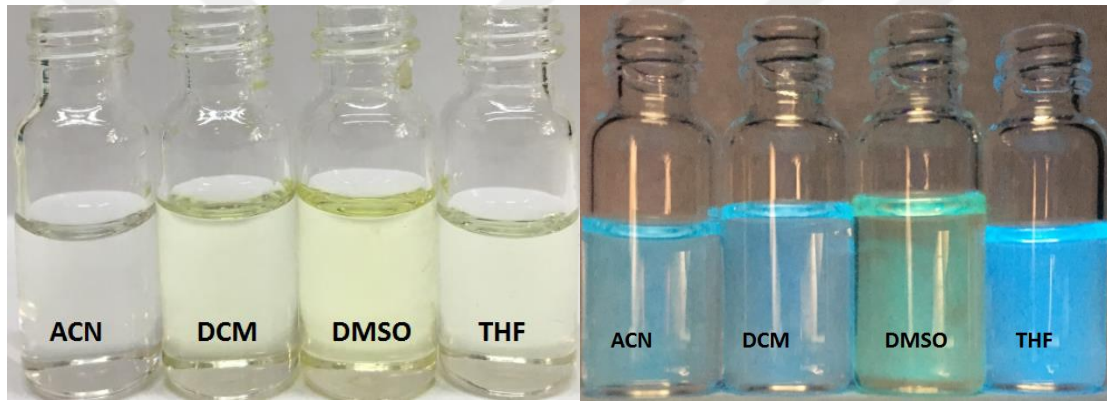
Çizelge 6.8. **77b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	346	428	0,06	+82
Diklorometan	351	426	0,19	+75
Dimetilsülfoksit	335	447	0,03	+112
Asetonitril	340	426	0,04	+86

^a Referans olarak kullanılan antrasen bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,27'dir (Etanol içinde).

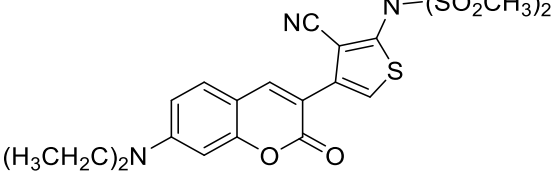


Şekil 6.9. **78a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

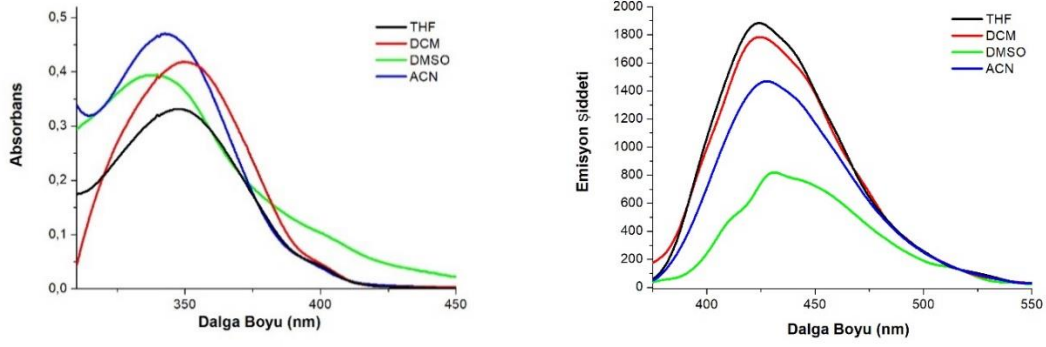


Resim 6.9. **78a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

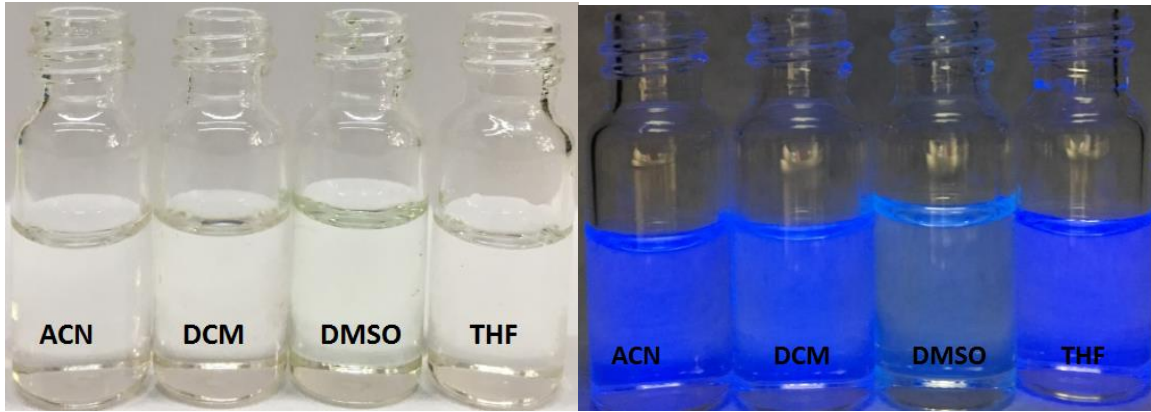
Çizelge 6.9. **78a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	405	466	0,55	+61
Diklorometan	414	470	0,29	+56
Dimetilsülfoksit	411	485	0,02	+74
Asetonitril	406	463	0,22	+57

a: Referans olarak kullanılan kumarin 153 bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,38'dir (Etanol içinde).

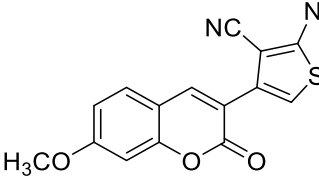


Şekil 6.10. **78b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

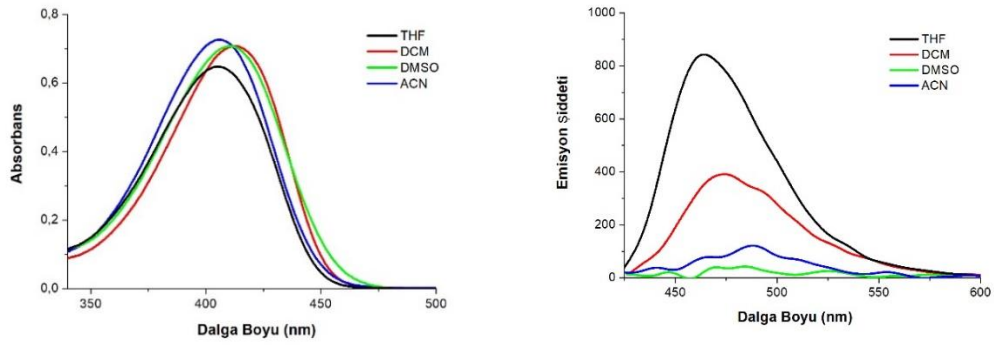


Resim 6.10. **78b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

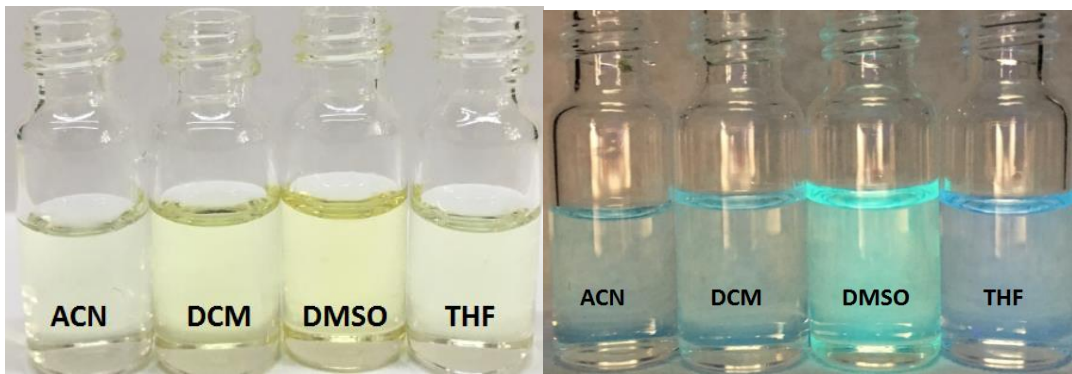
Çizelge 6.10. **78b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	347	424	0,48	+77
Diklorometan	349	424	0,81	+75
Dimetilsülfoksit	339	431	0,20	+92
Asetonitril	342	427	0,34	+85

a: Referans olarak kullanılan antrasen bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,27'dir (Etanol içinde).

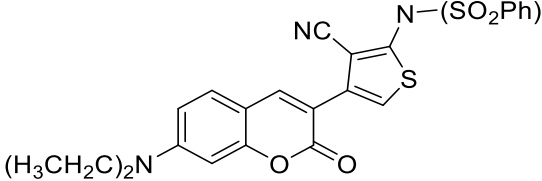


Şekil 6.11. **79a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

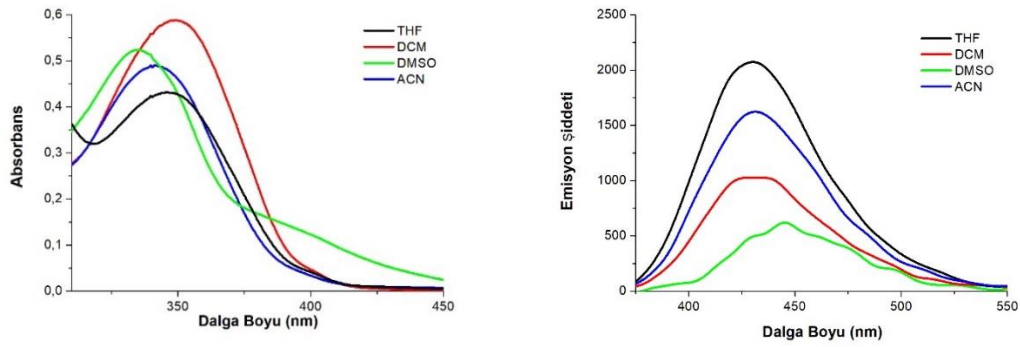


Resim 6.11. **79a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

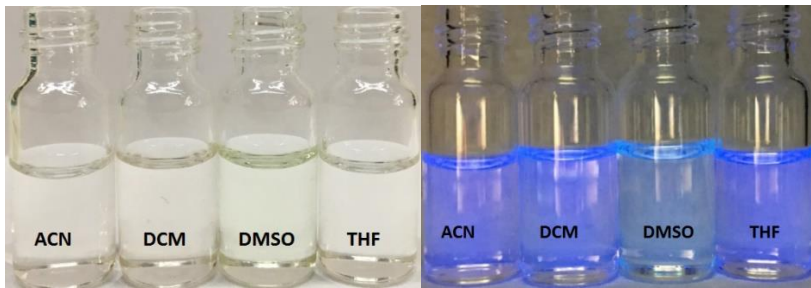
Çizelge 6.11. **79a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	405	464	0,24	+59
Diklorometan	412	474	0,08	+62
Dimetilsülfoksit	410	470	0,01	+60
Asetonitril	406	488	0,02	+82

a: Referans olarak kullanılan kumarin 153 bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,38'dir (Etanol içinde).

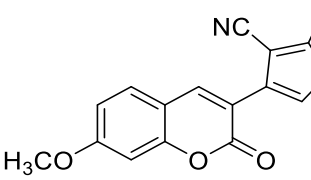


Şekil 6.12. **79b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

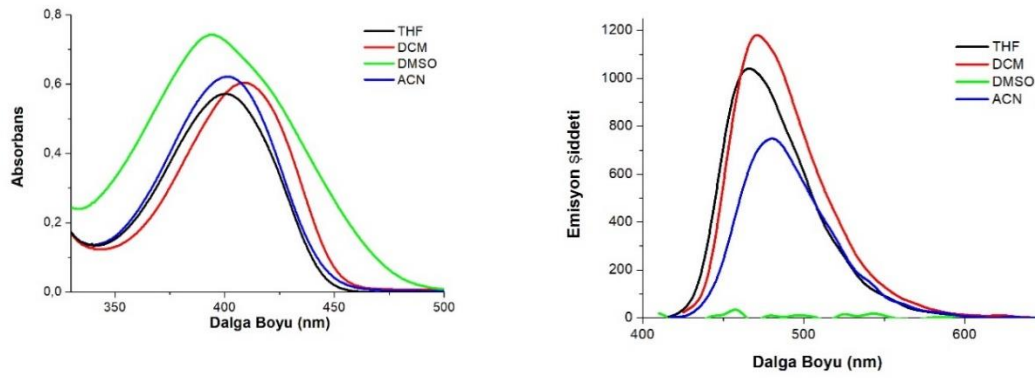


Resim 6.12. **79b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

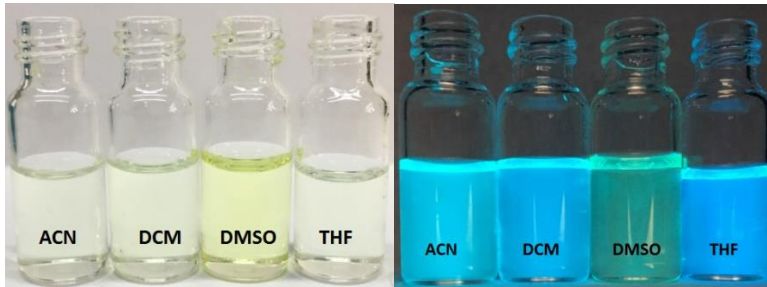
Çizelge 6.12. **79b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{a}}$	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	346	430	0,15	+84
Diklorometan	349	435	0,23	+86
Dimetilsülfoksit	335	445	0,04	+110
Asetonitril	341	431	0,13	+90

a: Referans olarak kullanılan antrasen bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,27'dir (Etanol içinde).

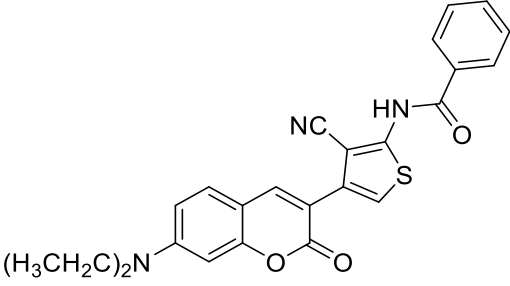


Şekil 6.13. **80a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

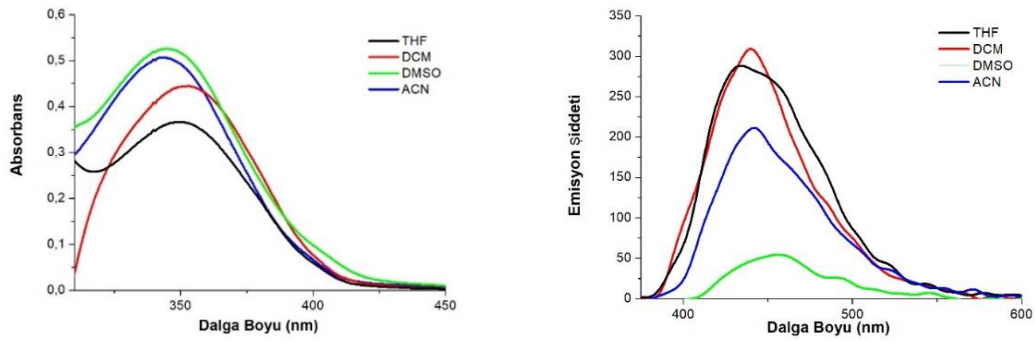


Resim 6.13. **80a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

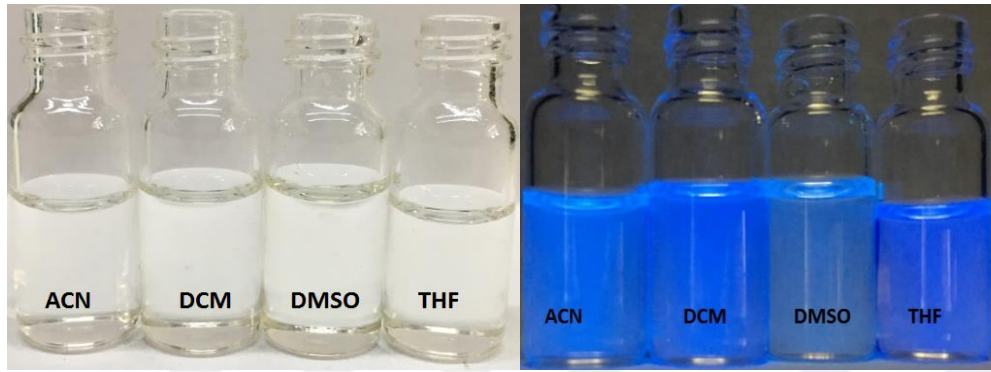
Çizelge 6.13. **80a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	400	465	0,90	+65
Diklorometan	409	471	0,86	+62
Dimetilsülfoksit	394	457	0,07	+63
Asetonitril	401	482	0,77	+81

a: Referans olarak kullanılan kumarin 153 bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,38'dir (Etanol içinde).

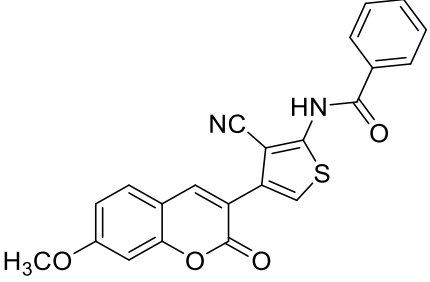


Şekil 6.14. **80b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

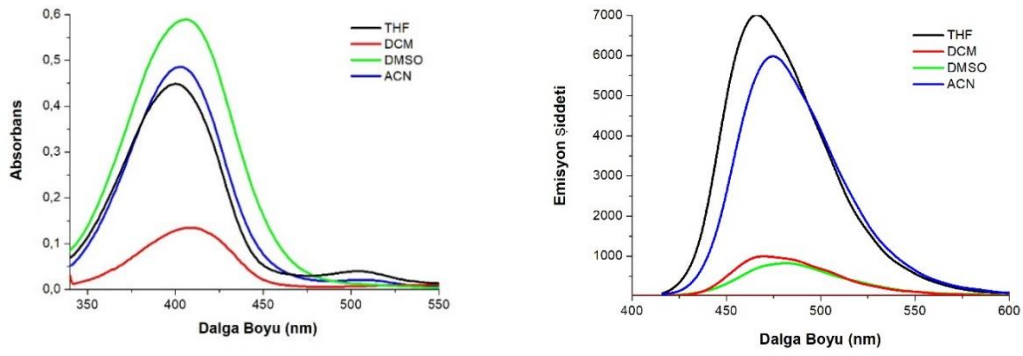


Resim 6.14. **80b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

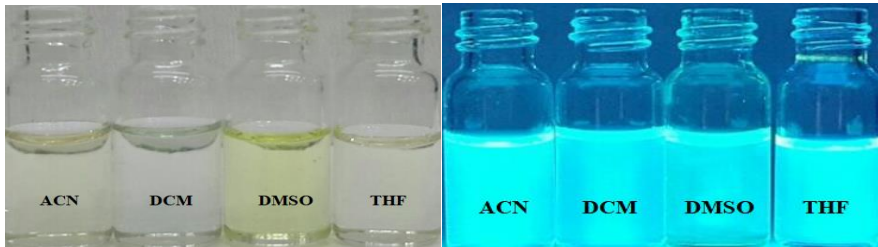
Çizelge 6.14. **80b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	349	434	0,25	+85
Diklorometan	352	439	0,45	+87
Dimetilsülfoksit	344	446	0,07	+102
Asetonitril	343	442	0,26	+99

a: Referans olarak kullanılan antrasen bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,27'dir (Etanol içinde).

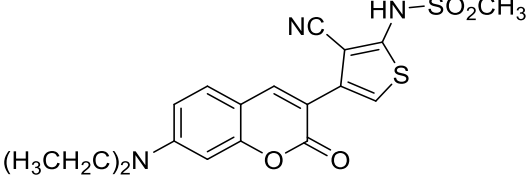


Şekil 6.15. **81a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

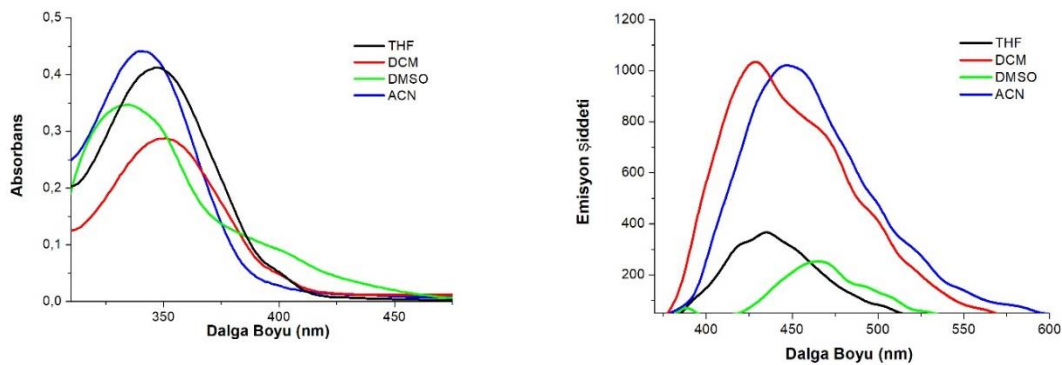


Resim 6.15. **81a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

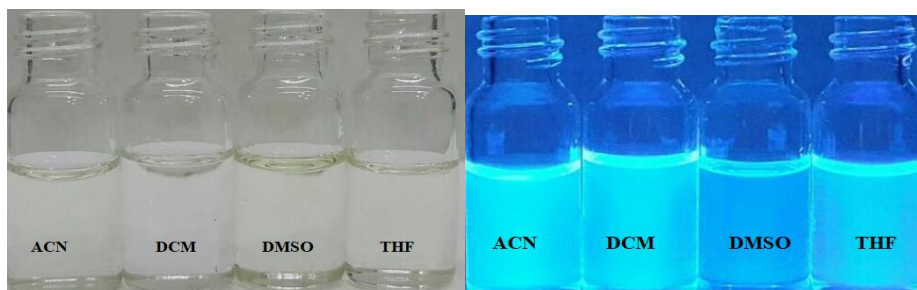
Çizelge 6.15. **81a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	400	466	0,11	+66
Diklorometan	409	469	0,32	+60
Dimetilsülfoksit	406	486	0,01	+80
Asetonitril	403	476	0,03	+73

^a Referans olarak kullanılan kumarin 153 bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,38'dir (Etanol içinde).

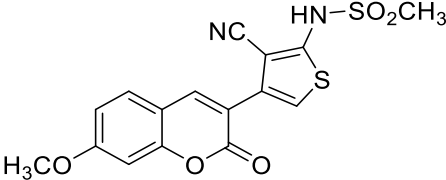


Şekil 6.16. **81b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

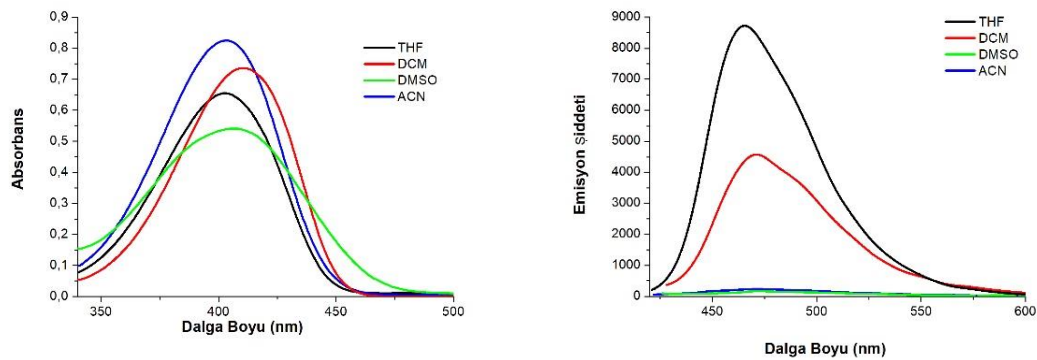


Resim 6.16. **81b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

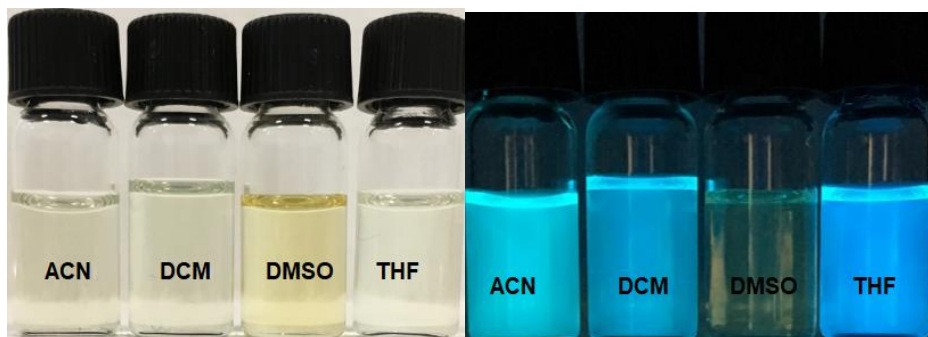
Çizelge 6.16. **81b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	346	434	0,05	+88
Diklorometan	351	431	0,41	+80
Dimetilsülfoksit	335	453	0,04	+118
Asetonitril	340	439	0,01	+99

^a Referans olarak kullanılan antrasen bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,27'dir (Etanol içinde).

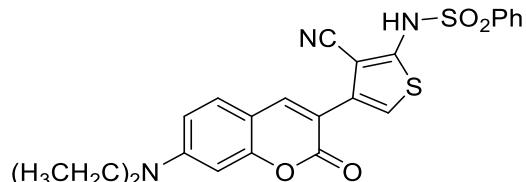


Şekil 6.17. **82a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

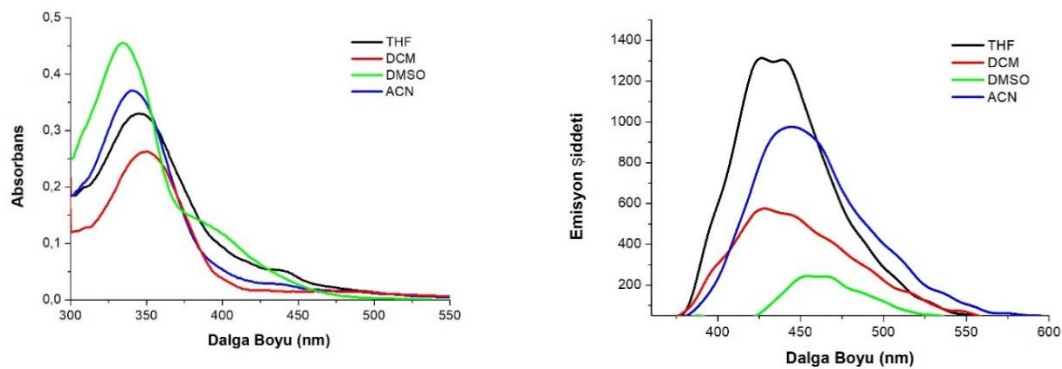


Resim 6.17. **82a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

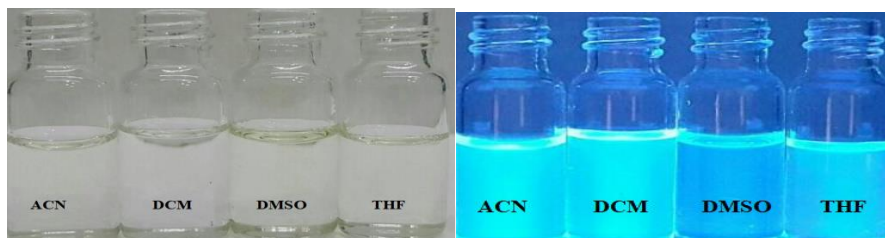
Çizelge 6.17. **82a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	403	465	0,39	+62
Diklorometan	411	471	0,26	+60
Dimetilsülfoksit	406	473	0,01	+67
Asetonitril	404	473	0,01	+69

^a Referans olarak kullanılan kumarin 153 bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,38'dir (Etanol içinde).

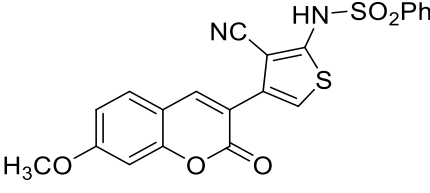


Şekil 6.18. **82b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

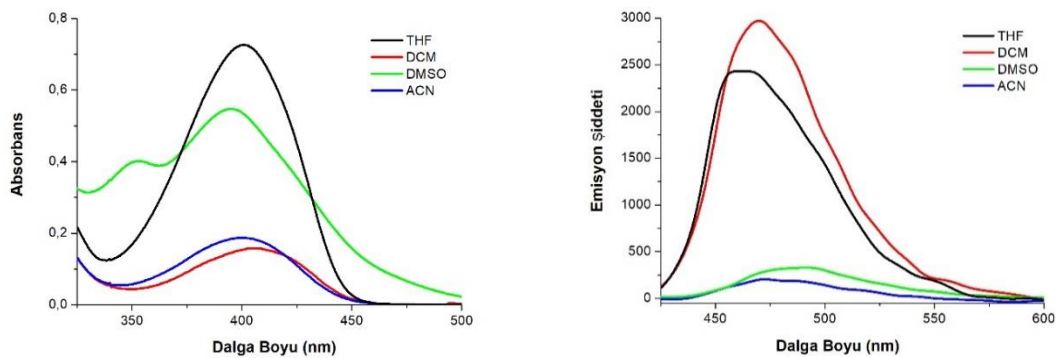


Resim 6.18. **82b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

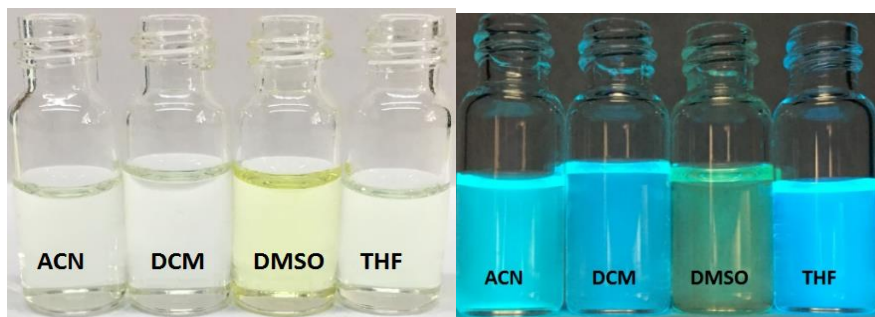
Çizelge 6.18. **82b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	346	426	0,08	+80
Diklorometan	349	431	0,06	+82
Dimetilsülfoksit	335	441	0,01	+106
Asetonitril	340	437	0,03	+97

^a Referans olarak kullanılan antrasen bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,27'dir (Etanol içinde).

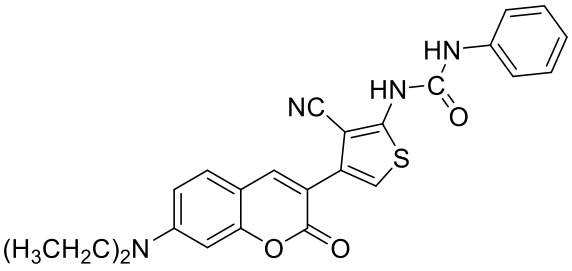


Şekil 6.19. **83a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları

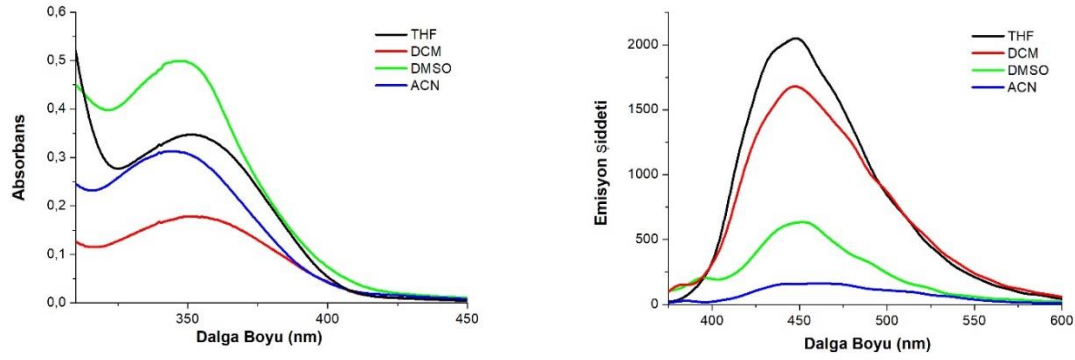


Resim 6.19. **83a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

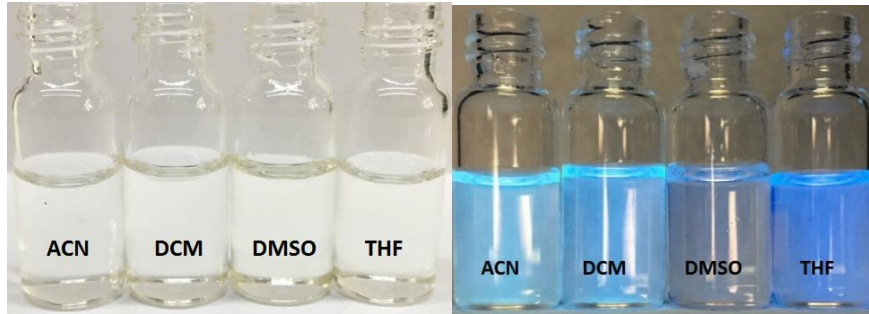
Çizelge 6.19. **83a** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	401	459	0,91	+58
Diklorometan	405	469	0,88	+64
Dimetilsülfoksit	353,395	470	0,51	+75
Asetonitril	399	472	0,66	+73

a: Referans olarak kullanılan kumarin 153 bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,38'dir (Etanol içinde).

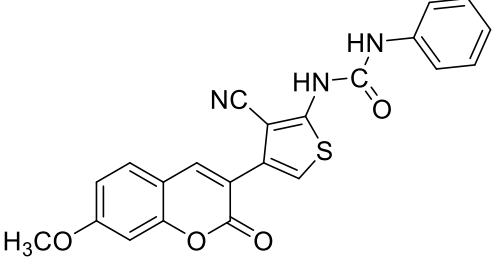


Şekil 6.20. **83b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları



Resim 6.20. **83b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki gün ışığında (sol) ve UV ışığı (365 nm) altında (sağ) alınan fotoğrafları

Çizelge 6.20. **83b** bileşiğinin farklı çözücüler içindeki fotofiziksel özellikleri

	$\lambda_{\text{abs-maks}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl-maks}}$ (nm)	Φ_{fl}^a	Stokes Kayması (nm)
Tetrahidrofuran	351	438	0,43	+87
Diklorometan	351	447	0,57	+96
Dimetilsülfoksit	346	441	0,06	+95
Asetonitril	344	459	0,25	+115

a: Referans olarak kullanılan antrasen bileşiğinin kuantum verimi, Φ_{fl} , 0,27'dir (Etanol içinde).

Sentezlenen kumarin-tiyofen bileşikleri **74a** ve **74b**'nin fotofiziksel özellikleri 4 farklı polariteye sahip çözücü içerisinde incelenmiştir. Kumarin halkasının 7 konumunda dietilamino grubunu içeren **74a** bileşiği ile metoksi grubu içeren **74b** bileşiği kıyaslandığında, **74b**'nin absorpsiyon ve emisyon maksimumlarının daha düşük dalga boyunda olduğu, kuantum verimlerinin belirgin olarak azaldığı, Stokes kayma değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

Genel olarak bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon maksimumları, Stokes kayma değerleri ve kuantum verimleri incelendiğinde artan çözücü polaritesi ile belirgin bir korelasyon göstermedikleri belirlenmiştir. Ayrıca çalışılan bileşiklerin DMSO içerisinde kuantum verimlerinde ve emisyon şiddetlerinde belirgin bir düşmenin olduğu görülmüştür. Yüksek viskositeye sahip olan DMSO'nun uyarılmış halden temel hale geçişteki durulma olayını yavaşlattığı düşünülmektedir.

74a ve **74b** bileşiklerine amino grubu üzerinden yeni grupların (amit, üre, sülfonamit vb.) eklenmesinin bileşiklerin fotofiziksel özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Aset/benzamit gruplarının bulunduğu bileşikler **75a**, **75b**, **76a**, **76b**, **77a**, **77b**, **80a**, **80b**'nin fotofiziksel özelliklerinde belirgin değişiklikler göstermemiş olup **75a** bileşiğinin DMSO içerisindeki kuantum verimi ve emisyon şiddeti önemli ölçüde artmıştır.

4-Nitrobenzamid bileşikler **76a** ve **76b**, kuantum verimleri-emisyon şiddetlerinde belirgin azalma olduğu ve **76a** bileşiğinin floresansının sönümlendiği gözlenmiştir. Aromatik halkaya bağlı nitro gruplarının kuvvetli elektron çekici etkisinden dolayı, LUMO enerji seviyelerinin çok düşük olduğu ve florofor gruba, benzen köprüsü ile bağlı nitro gruplarının floresans sönümlenmesine neden olduğu belirlenmiştir [198].

Trifloro asetamid türevleri **77a** ve **77b**'nin fotofiziksel özellikleri incelendiğinde, **77a** bileşiğinin tüm çözücülerde kuantum verimlerinde azalma gözlemlenmiştir. **77b** bileşiğinde ise emisyon maksimumlarında belirgin olarak artış, THF ve DCM içerisindeki kuantum verimlerinde ve Stokes kaymalarında azalma gözlenmiştir.

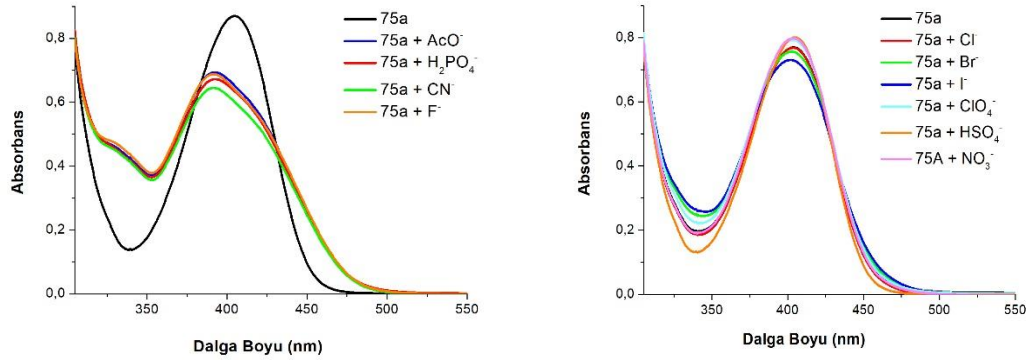
Benzamid türevleri **80a** ve **80b**'nin, **74a** ve **74b** bileşikler ile kıyaslanmasında absorpsiyon maksimumlarında ve kuantum verimlerinde belirgin bir değişiklik olmazken, **80a** bileşiğinin DMSO içerisinde, **80b** bileşiğinin DCM içerisinde emisyon maksimumlarının ve Stokes kaymalarının önemli ölçüde azaldığı görülmüştür.

Disülfonamit türevleri **78a**, **78b**, **79a** ve **79b** incelendiğinde diğer türevlere göre kuantum verimlerinde belirgin bir azalma olduğu görülmüştür. Disülfonamit türevlerinden elde edilen monosülfonamit bileşikler **81a**, **81b**, **82a** ve **82b**'nin genel olarak kuantum verimlerinin düştüğü, Stokes kayma değerlerinin ise arttığı gözlemlenmiştir.

74a ve **74b** bileşiklerinden elde edilen üre türevleri **83a** ve **83b**'nin fotofiziksel özelliklerinin karşılaştırılmasında, **83a** bileşiğinin tüm çözücüler içerisindeki kuantum verimi önemli ölçüde artmış, DMSO içerisindeki emisyon maksimumu ve Stokes kayması azalmıştır. **74b** başlangıç bileşiği ile **83b** türevinin karşılaştırılmasında ise; ACN içerisindeki emisyon maksimumunun 443 nm'den 459 nm'ye artması, kuantum veriminin 0,02'den 0,25'e artması, Stokes kaymasının ise 94 nm'den 115 nm'ye artması dikkat çekmektedir.

6.2. Anyonlara Karşı Duyarlık Çalışmaları

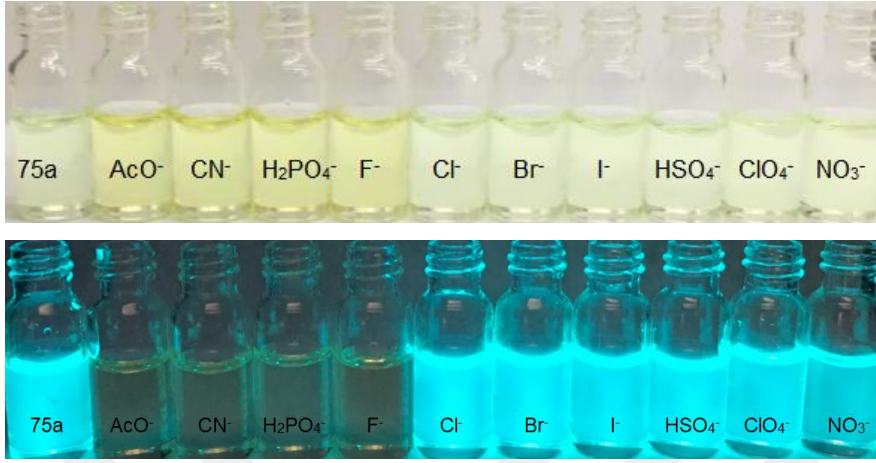
6.2.1. 75a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



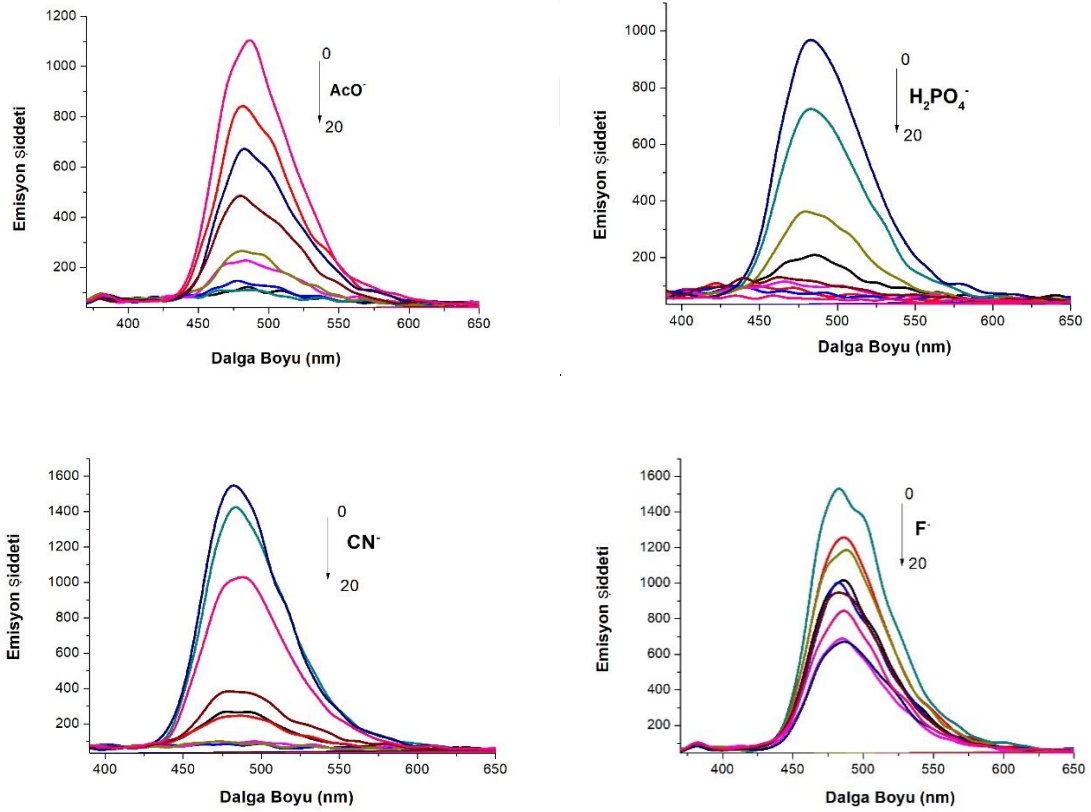
Şekil 6.21. **75a** bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları

75a bileşiğine 20 eşdeğer mol AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonlarının eklenmesi ile UV-GB spektrumunda değişim gözlenmiştir. **75a**'nın 402 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun sırasıyla 392, 392, 391, 391 nm'lere kaydığı spektrumdan görülmektedir. Ayrıca aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki renginin açık sarıdan koyu sarıya değişmesine, emisyon ışımasının ise sönümlenmesine neden olmuştur. Diğer Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- anyonlarının

eklenmesi ile absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 6.21)(Resim 6.21).



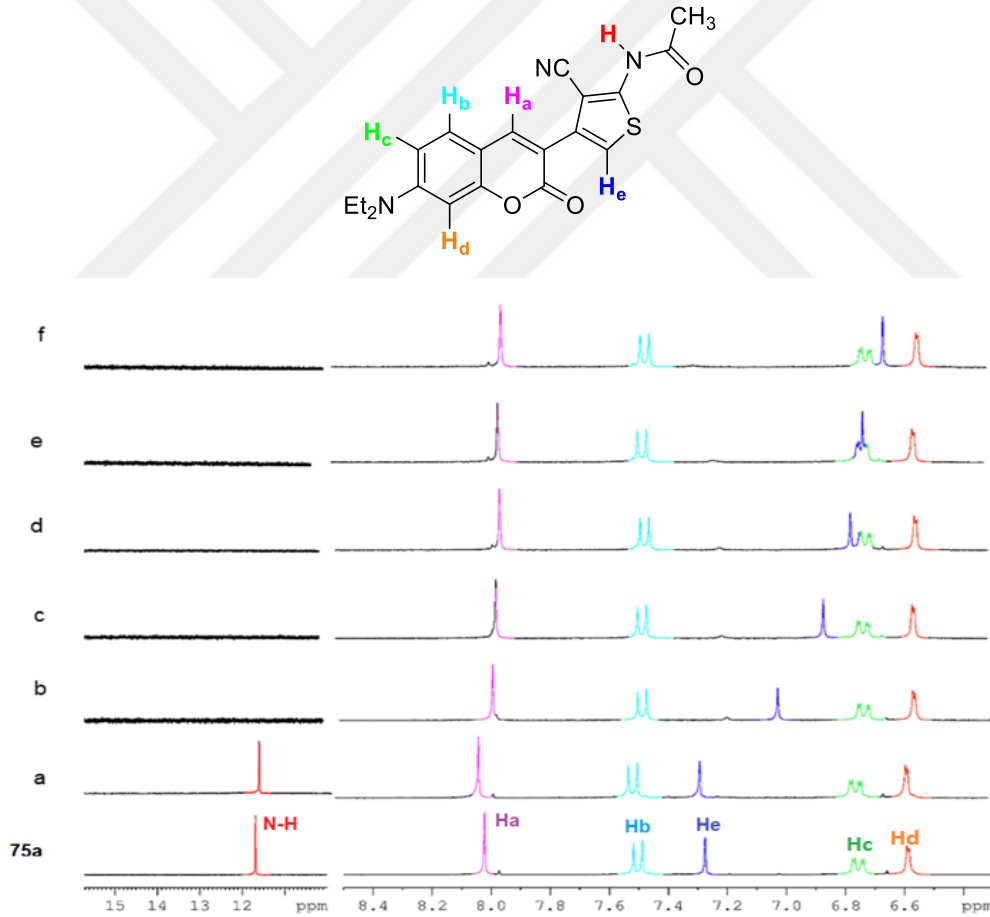
Resim 6.21. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **75a** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler



Şekil 6.22. **75a** bileşiğinin çeşitli tetrabutilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

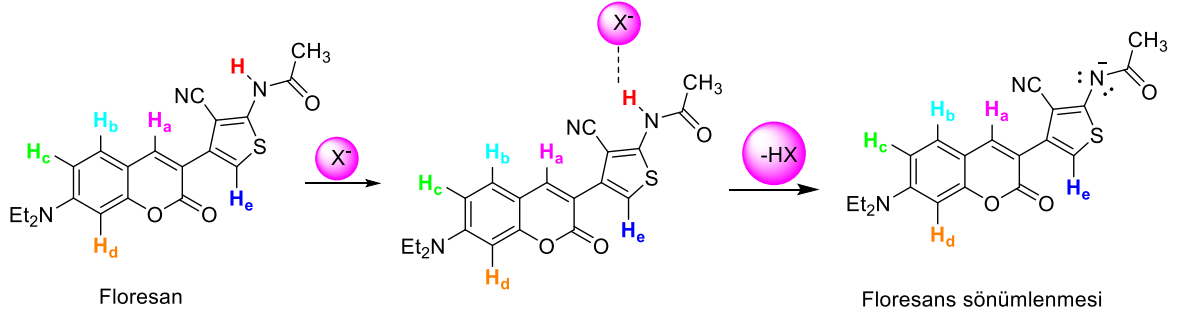
Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonlarının eklenmesi ile floresans şiddetinin düştüğü görülmüştür (Şekil 6.22).

Asidik protona (N-H) sahip amit bileşiklerinin anyon etkileşimlerini incelemek için **75a** bileşiği örnek olarak seçilmiştir. Absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında anyon titrasyonları sonucunda bileşiğin, AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- ile etkileştiği görülmüştür. Mekanizmanın belirlenmesi için AcO^- anyonu ile ^1H NMR titrasyonu yapılmıştır [194](Şekil 6.23). Burada 1 eşdeğer mol AcO^- anyonunun eklenmesi ile bileşiğin amit protonun (N-H) kaybolduğu görülmüştür. Böylece amit azotu üzerindeki negatif yükün artması, molekül içerisinde konjugasyonunun ve tiyofen halkasındaki elektron yoğunluğunun artmasına neden olmuştur. Bunun sonucunda tiyofen hidrojeni (He), üzerindeki negatif yük arttığından pik yüksek alana kaymıştır.



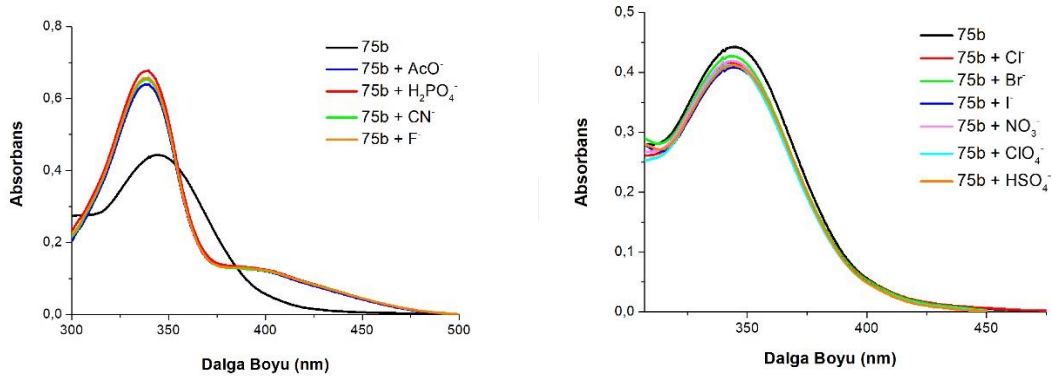
Şekil 6.23. DMSO-d_6 içindeki ($c=10$ mM) **75a** üzerine 1 eşdeğer molden 5 eşdeğer mole kadar TBAACO eklenerek alınan ^1H NMR spektrumu a) **75a**; (b) 5 μL ; (c) 10 μL ; (d) 15 μL ; (e) 20 μL ve (f) 25 μL TBAACO

Yapılan ^1H NMR titrasyonları sonucunda, asidik protona sahip amit bileşiklerinin N-H protonunun, anyonlarla etkileşimi sonucunda deprotonasyona uğradığı düşünülmektedir (Şekil 6.24).



Şekil 6.24. **75a** bileşiğinin AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile önerilen etkileşim mekanizması

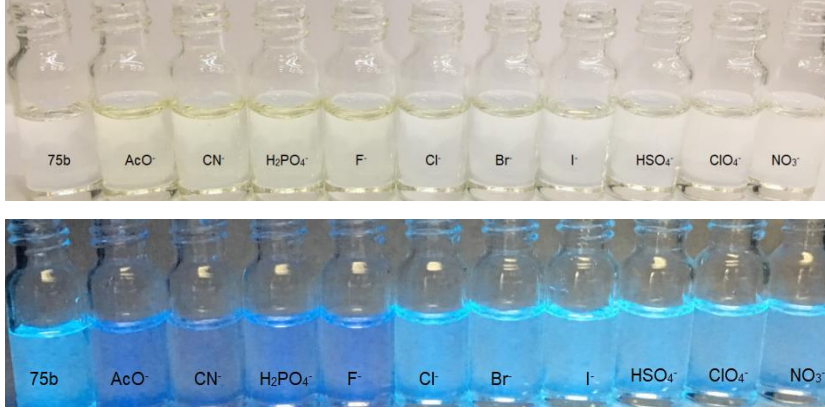
6.2.2. 75b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



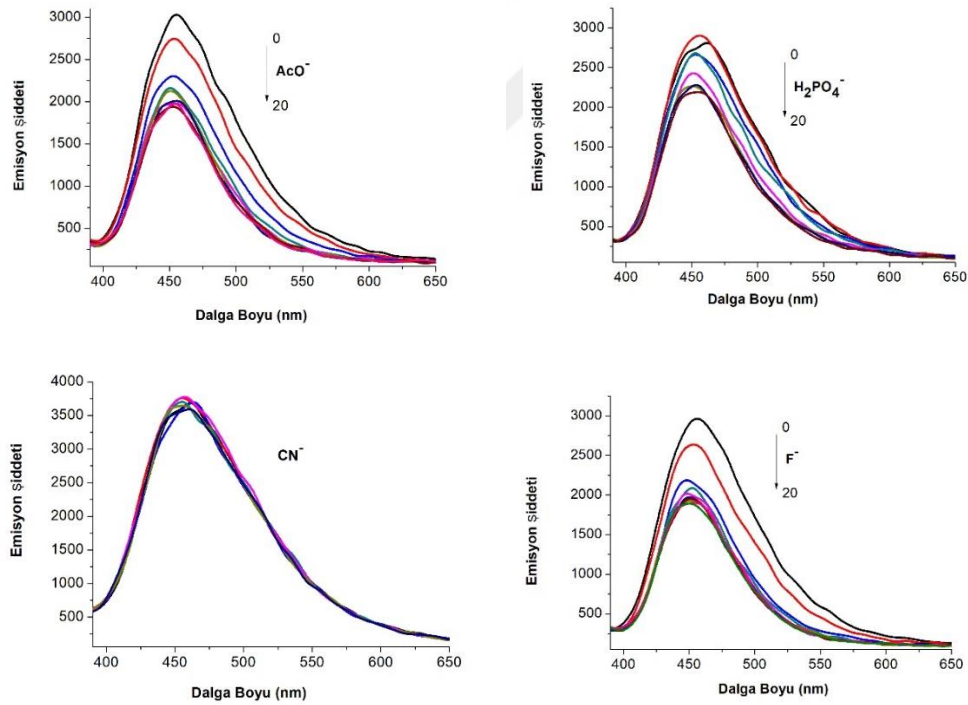
Şekil 6.25. **75b** bileşiğine çeşitli tetrabutylamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları

75b bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin, AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- ve F^- iyonlarına karşı duyarlı olduğu görülmektedir. **75b**'nin 343 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun bu anyonlarla etkileşimi sonucu 339 nm'ye hipsokromik kaydığı, absorbans şiddetinin önemli oranda arttığı, ayrıca 420 nm civarlarında yayvan bir band olduğu spektrumdan görülmektedir (Şekil 6.25). Aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki açık sarı renginin bir miktar koyu sarıya değişmesine neden olmuştur. UV ışığındaki görsel sonuçlarında ise emisyon ışımasının bir miktar sönümlendiği ancak yine de mavi renkte ışıma yaptığı görülmektedir. Diğer

anyonlarda ise Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Resim 6.22).



Resim 6.22. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **75b** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

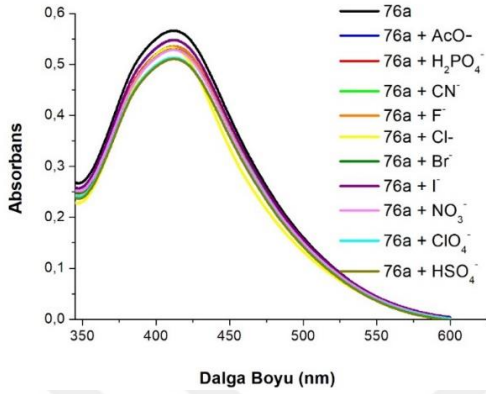


Şekil 6.26. **75b** bileşiğinin çeşitli tetrabütülamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

75b bileşiğinin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile yapılan florimetrik titrasyonunda, AcO^-

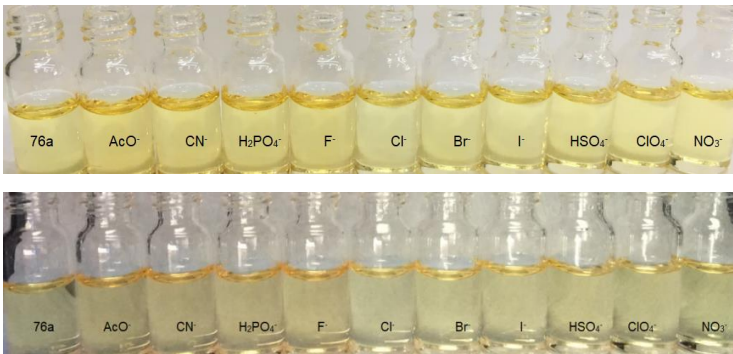
, H_2PO_4^- , F^- anyonlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi ile floresans şiddetinin düştüğü, ancak CN^- anyonu ile etkileşmediği görülmüştür (Şekil 6.26).

6.2.3. 76a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



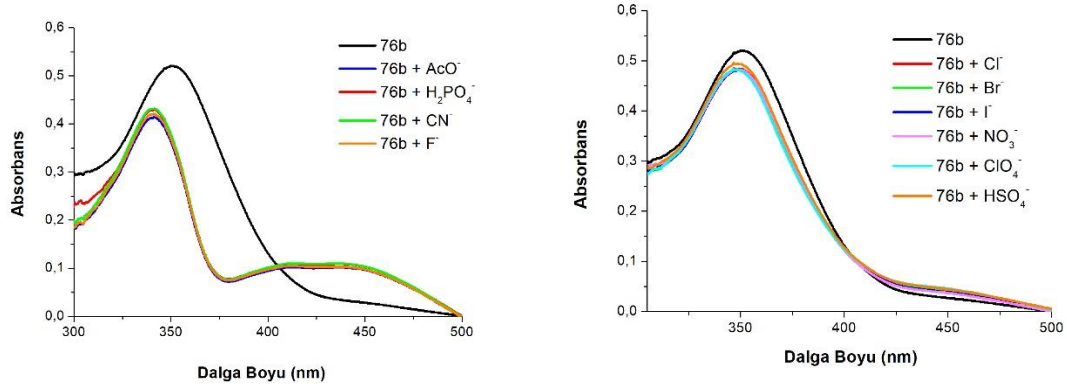
Şekil 6.27. **76a** bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları

AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- iyonları varlığında **76a** bileşiğinin UV-GB spektrumunda hiçbir değişim gözlenmemiştir (Şekil 6.27). Ayrıca bu anyonların bileşiğe eklenmesi sonucu yapılan görsel çalışmalarında, gün ışığında ve UV ışığında AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- ve F^- anyonları eklendiğinde hafif bir renk değişimi olmuşsa da, bileşiğin floresan olmadığı görülmüştür (Resim 6.23). Bileşiğin absorpsiyon spektrumlarında ve görsel sonuçlarında etkileşim gözlemlenmediğinden, florimetrik titrasyon çalışması yapılmamıştır.



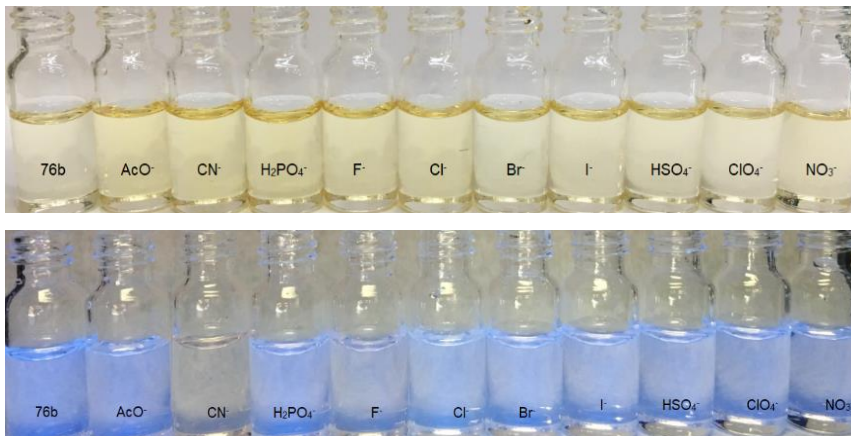
Resim 6.23. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **76a** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

6.2.4. 76b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu

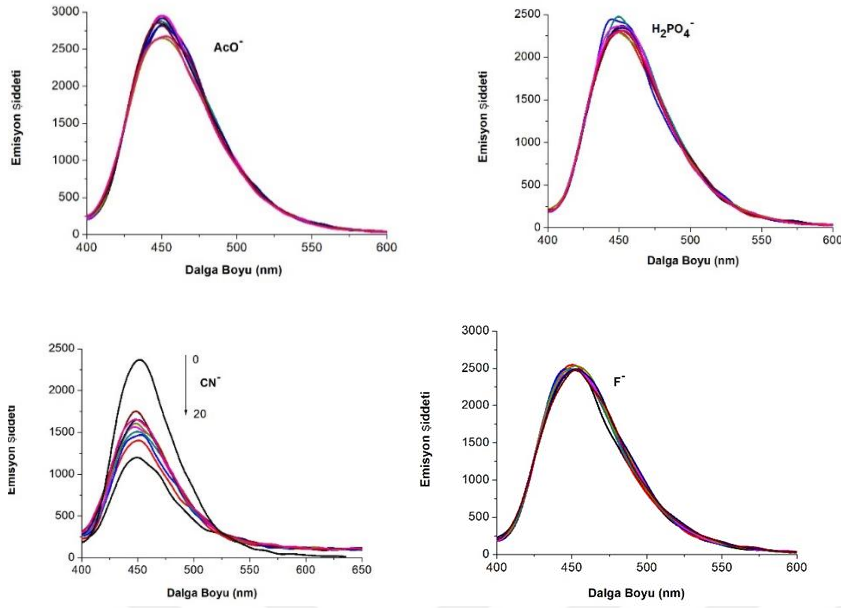


Şekil 6.28. **76b** bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları

76b bileşiğine 20 eşdeğer mol AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonlarının eklenmesi ile UV-GB spektrumunda değişim gözlenmiştir. **76b**'nin 351 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun -10 nm'lik hipsokromik kayma ile 341 nm'ye kaydığı, 430 nm civarında yayvan bir band olduğu ve absorbans şiddetinin azaldığı spektrumdan gözlenmiştir. Ayrıca aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki rengini açık sarıdan koyu sarıya değiştirmiştir. UV ışığında bakıldığında ise sadece CN^- anyonu eklendiğinde emisyonunun sönümlendiği görülmüştür. Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- anyonları ile etkileştirildiğinde absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 6.28)(Resim 6.24).



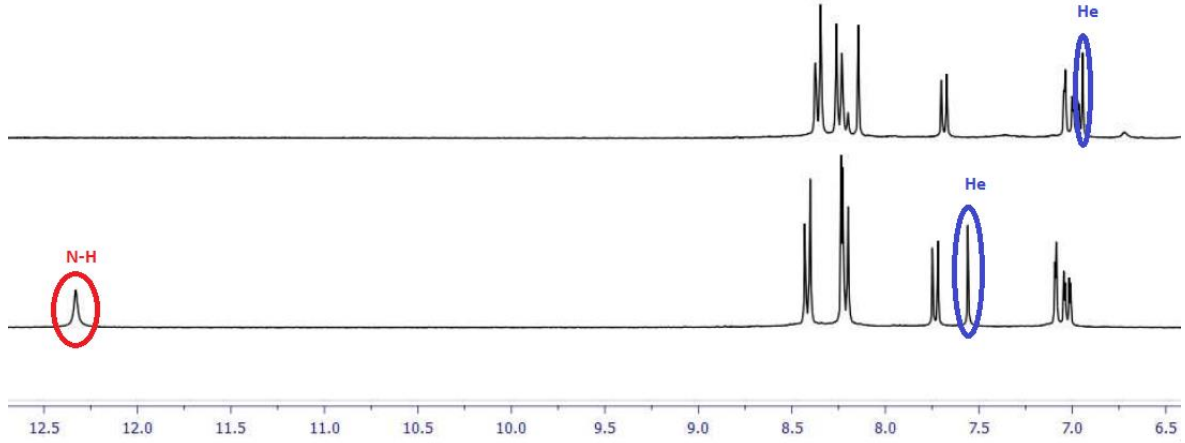
Resim 6.24. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **76b** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler



Şekil 6.29. **76b** bileşiğinin çeşitli tetrabütülamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

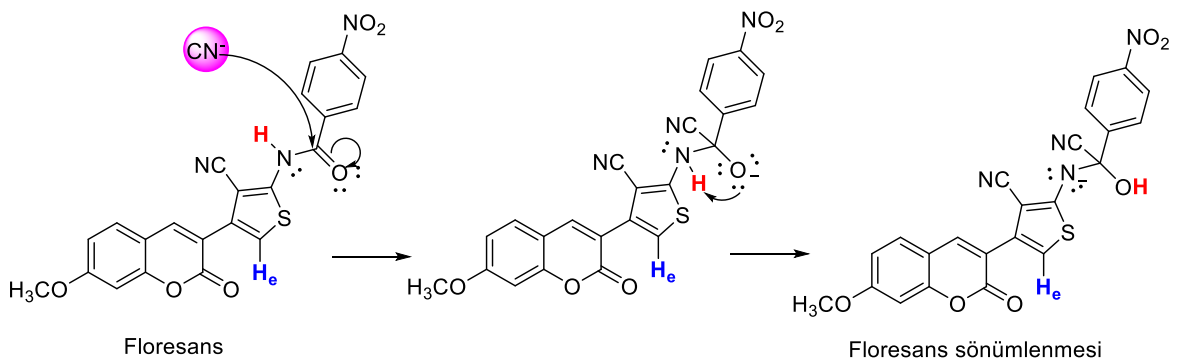
Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda etkileştiği belirlenen AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile yapılan florimetrik titrasyonunda, CN^- anyonunun 20 eşdeğer mol eklenmesi ile floresans şiddetinin düştüğü, ancak AcO^- , H_2PO_4^- , F^- anyonları ile etkileşmediği görülmüştür (Şekil 6.29). Bileşiğin florimetrik titrasyonunun, gün ışığı/UV ışığı altında çekilen görsel sonuçları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Kemosensör olarak önerilebilecek **76b** bileşiği absorpsiyon spektrumunda AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile etkileştiği görülmesine rağmen, görsel sonuçlarında ve emisyon spektrumlarında sadece CN^- anyonu ile etkileştiği görülmüştür. Bu nedenle **76b** bileşiğine CN^- anyonu eklenerek, etkileşim mekanizmasının ve bağlanma özelliklerinin belirlenebilmesi için ^1H NMR spektrumu alınmıştır (Şekil 6.30)



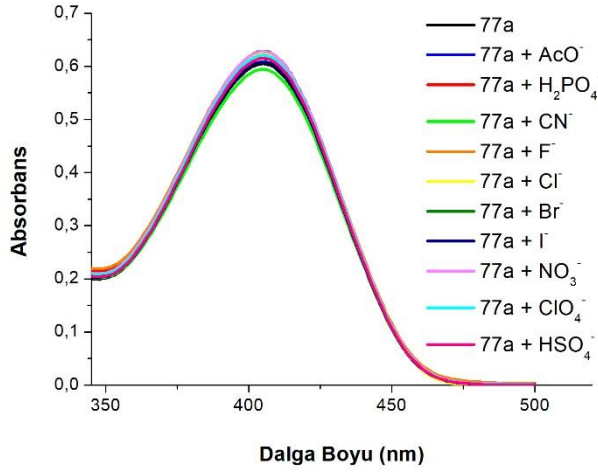
Şekil 6.30. DMSO- d_6 içindeki **76b** (altta) üzerine TBACN eklenerek (üstte) alınan ^1H NMR spektrumu

Yukarıdaki ^1H NMR spektrumundan, **76b** bileşiğinin CN^- anyonu ile etkileşmesi sonucu; 12,3 ppm'de gözükten N-H protonunun kaybolduğu ve 7,56 ppm'de gözükten He protonunun 6,95 ppm'e kaydığı görülmektedir. Ayrıca **76b** bileşiği için yapılan anyon etkileşim çalışmaları sonucu, bu bileşiğin çalışılan anyonlar içerisinde sadece bir anyona (CN^-) karşı seçici olduğu görülmüştür. Sadece CN^- anyonunun **76b** ile etkileşmesinin, bu anyonun güçlü nükleofilik özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak CN^- anyonunun **76b**'nin amit karbonil grubuna katılması ve devamında proton transferi ile azotun anyonik yapıya geçtiği ve floresansın sönmüldüğü düşünülmektedir (Şekil 6.31).



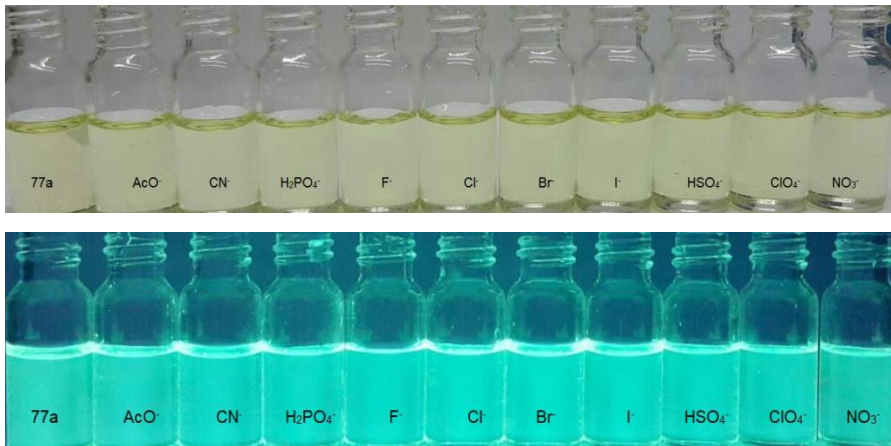
Şekil 6.31. **76b** bileşiğinin CN^- anyonu ile önerilen etkileşim mekanizması

6.2.5. 77a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



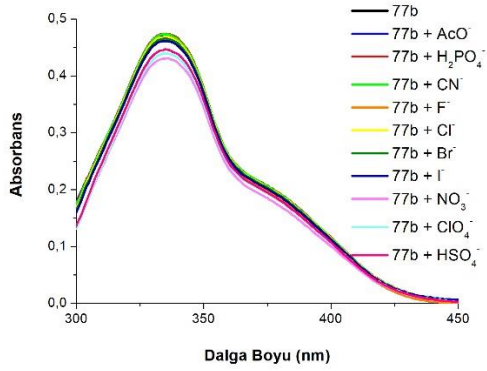
Şekil 6.32. **77a** bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları

AcO⁻, H₂PO₄⁻, CN⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻ iyonları varlığında **77a** bileşiğinin UV-GB spektrumunda hiçbir değişim gözlenmemiştir (Şekil 6.32). Ayrıca bu anyonların bileşiğe eklenmesi sonucu yapılan görsel çalışmalarda, gün ışığında ve UV ışığında bir değişim olmadığı görülmüştür (Resim 6.25). Bileşiğin absorpsiyon spektrumlarında ve görsel sonuçlarında etkileşim gözlenmediğinden, florimetrik titrasyon çalışması yapılmamıştır.



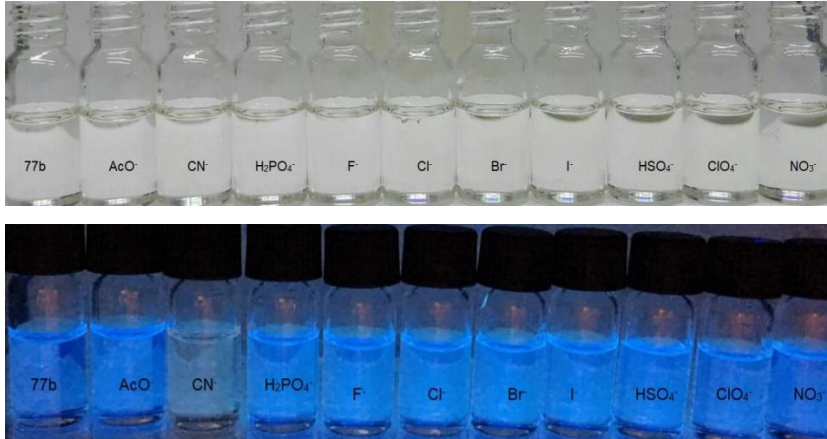
Resim 6.25. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **77a** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

6.2.6. 77b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu

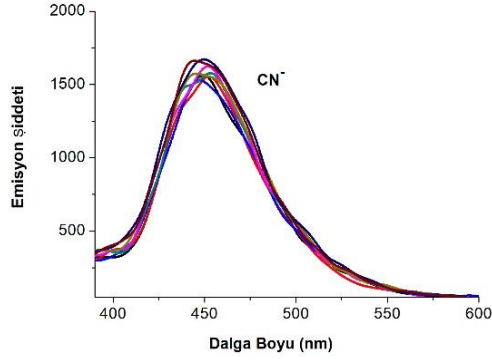


Şekil 6.33. **77b** bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları

77b bileşiğinin UV-GB spektrumunda, AcO⁻, H₂PO₄⁻, CN⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻ anyonları ile etkileştirildiğinde hiçbir değişim gözlenmemiştir (Şekil 6.33). Ayrıca bu anyonların bileşiğe eklenmesi sonucu yapılan görsel çalışmalarda, gün ışığında hiçbir değişim olmamıştır. UV ışığında ise sadece CN⁻ anyonu eklendiğinde floresan sönümlenmesi görülmüştür (Resim 6.26).



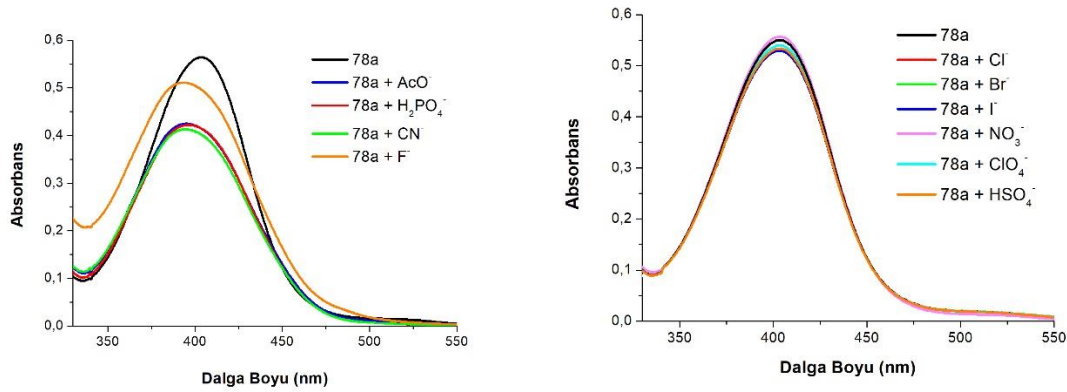
Resim 6.26. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **77b** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler



Şekil 6.34. **77b** bileşiğinin CN^- anyonu ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumu

Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda anyonlar ile etkileşmediği görülmüş olsa da, görsel sonuçlarında renk değişimi olduğu belirlenen CN^- anyonu ile florimetrik titrasyon yapılmıştır. Ancak CN^- anyonunun 20 eşdeğer mol eklenmesi ile floresans şiddetinde bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 6.34)

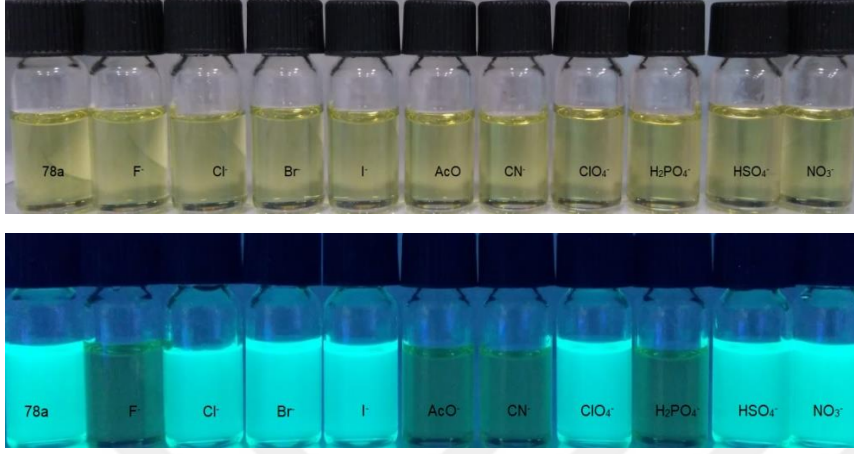
6.2.7. 78a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



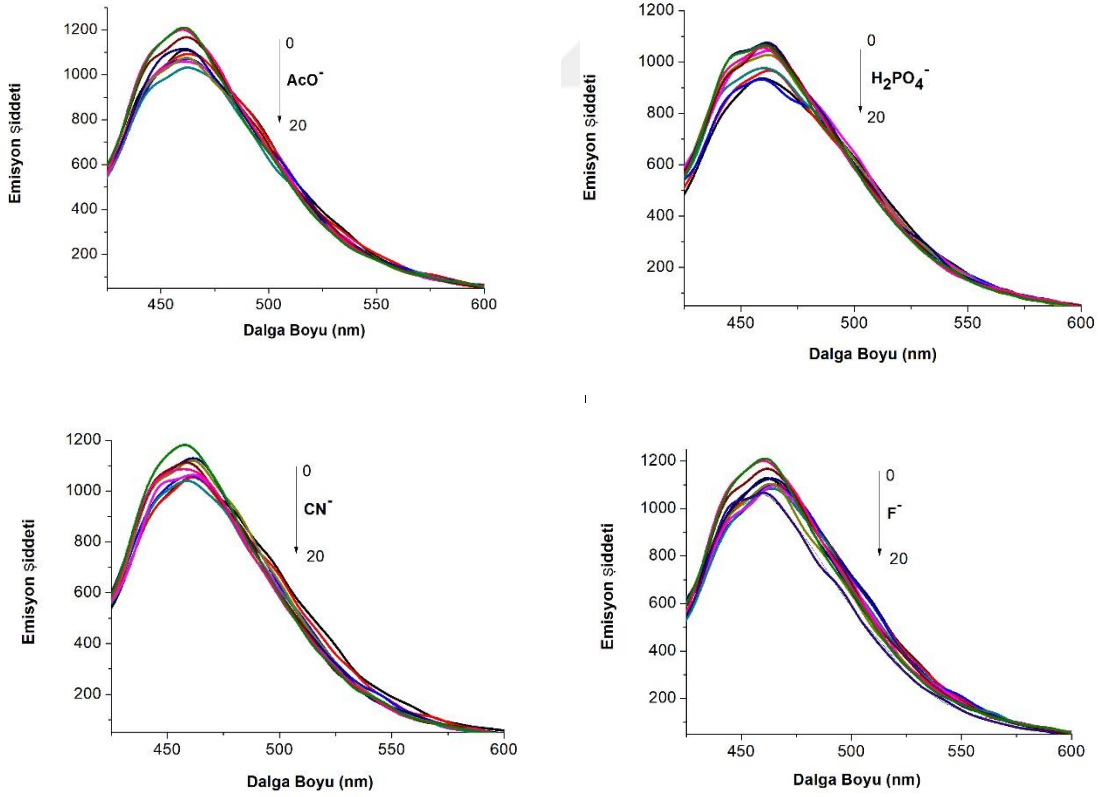
Şekil 6.35. **78a** bileşiğine çeşitli tetraütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları

78a bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- ve F^- iyonlarına karşı duyarlı olduğu görülmektedir. **78a**'nın 403 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun bu anyonlarla etkileşimi sonucu sırasıyla 396, 396, 399, 395 nm'ye hipsokromik olarak kaydığı ve absorbans şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki rengini değiştirmemiş, UV ışığında ise emisyonun

sönümlenmesine neden olmuştur. Diğer anyonlarda ise Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- absorpsiyon spektrumlarında ve emisyonlarında bir değişim olmamıştır (Şekil 6.35)(Resim 6.27).



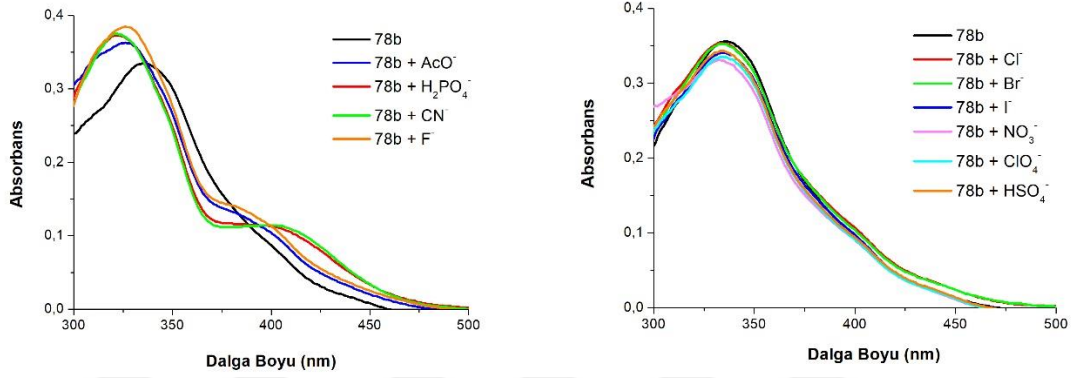
Resim 6.27. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **78a** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler



Şekil 6.36. **78a** bileşiğinin çeşitli tetrabutilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

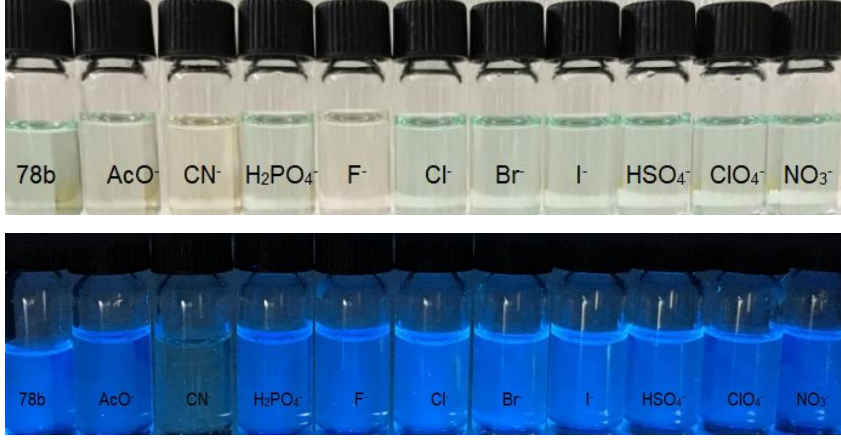
Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile florimetrik titrasyonu yapılmış ve bu anyonlar ile etkileşim sonucu floresans şiddetlerinin bir miktar azaldığı görülmüştür (Şekil 6.36).

6.2.8. 78b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu

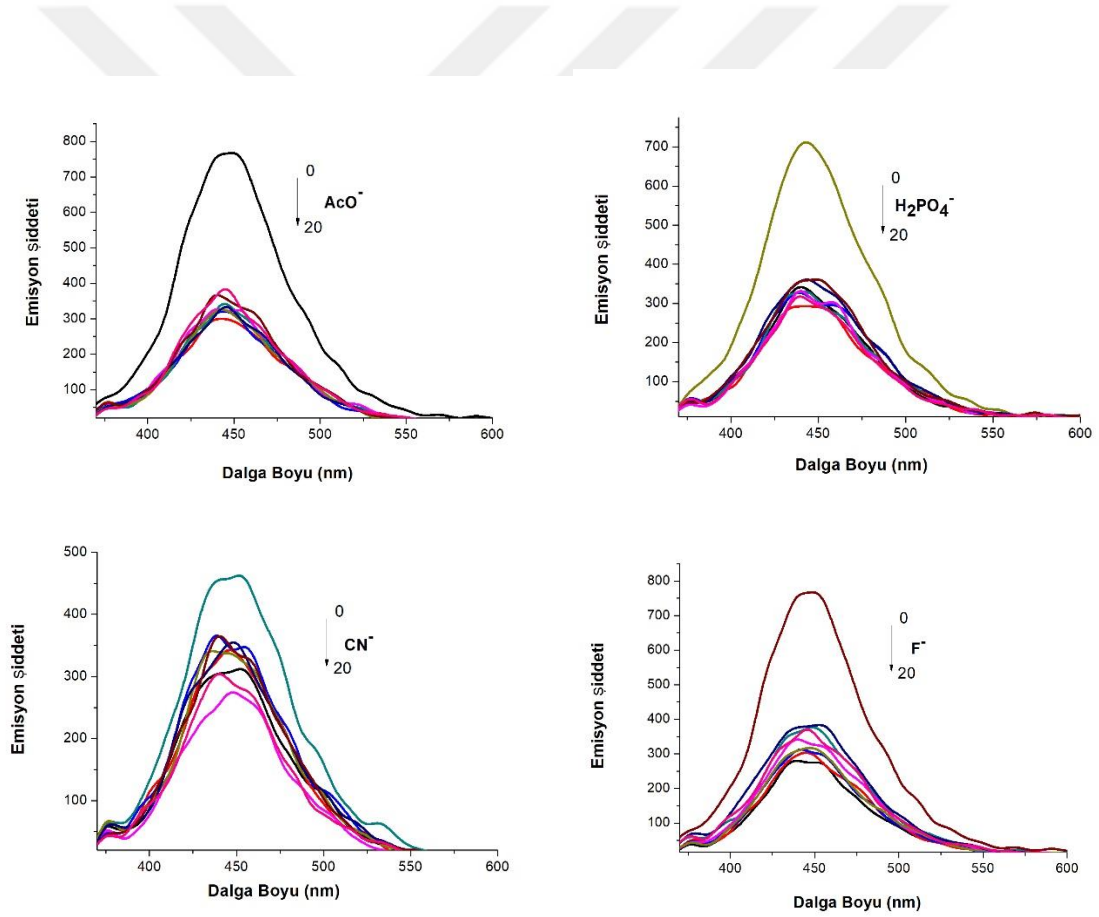


Şekil 6.37. **78b** bileşiğine çeşitli tetrabutylamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları

78b bileşiğine 20 eşdeğer mol AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonlarının eklenmesi ile UV-GB spektrumunda değişim gözlenmiştir. **78b**'nin 339 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun sırasıyla 326, 322, 321, 326 nm'lere kaydığı ve absorpsiyon şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca H_2PO_4^- ve CN^- eklendiğinde 420 nm civarlarında yayvan band ortaya çıkmıştır. Aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki renginin açık sarıdan koyu sarıya değiştirmiştir. UV ışığında bakıldığında ise AcO^- , H_2PO_4^- ve F^- anyonları eklendiğinde floresansın sönümlenmesine rağmen renginin hala mavi olduğu, CN^- anyonu eklendiğinde emisyonunun sönümlendiği görülmüştür. Diğer anyonlarda ise Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 6.37)(Resim 6.28).



Resim 6.28. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **78b** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

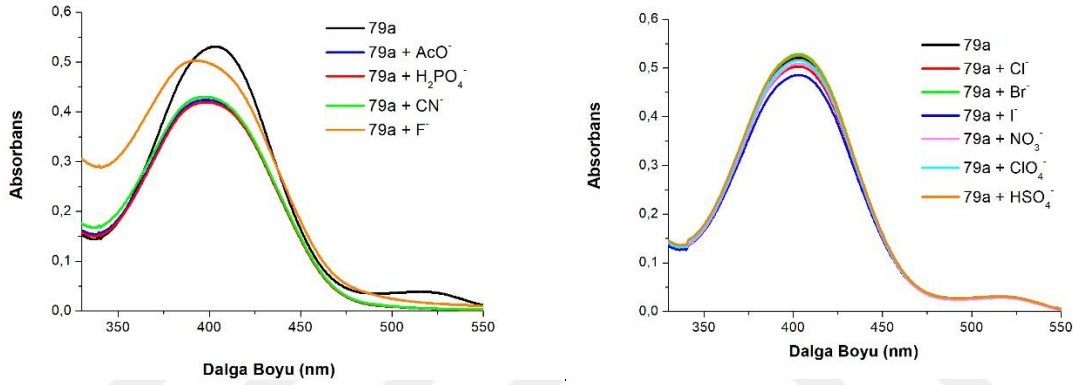


Şekil 6.38. **78b** bileşiğinin çeşitli tetrabutilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

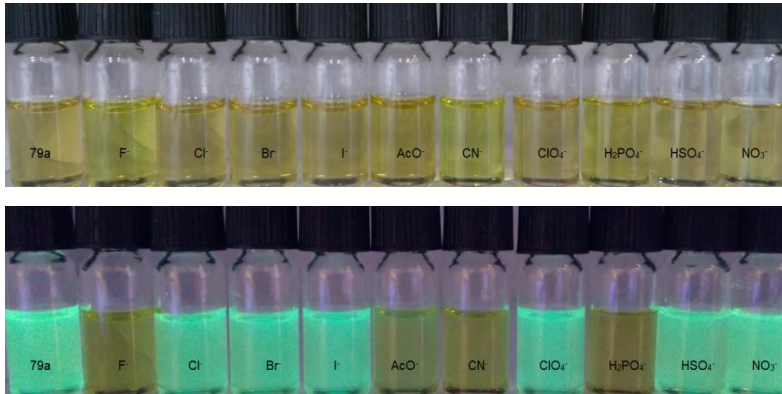
Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda etkileştiği belirlenen anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile floresans şiddetinin düştüğü görülmüştür (Şekil 6.38).

6.2.9. 79a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu

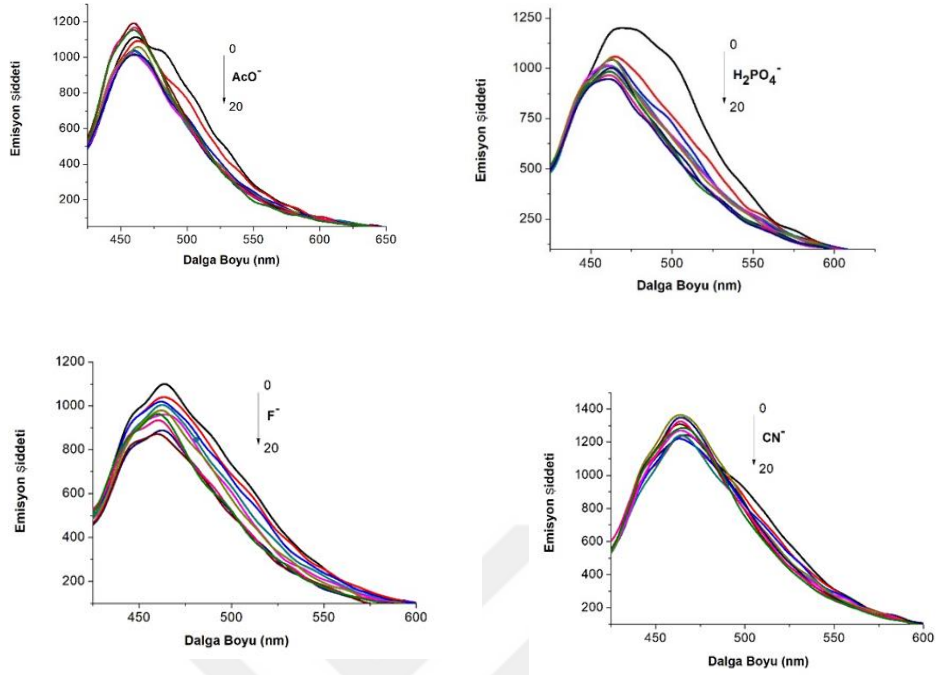
79a bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- ve F^- iyonlarına karşı duyarlı olduğu görülmektedir. **79a**'nın 404 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun bu anyonlarla etkileşimi sonucu sırasıyla 399, 399, 399, 398 nm'ye hipsokromik olarak kaydığı ve absorbans şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki rengini değiştirmemiş, UV ışığında ise emisyon ışıması sönümlenmesine neden olmuştur. Diğer anyonlarda ise Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 6.39)(Resim 6.29).



Şekil 6.39. **79a** bileşiğine çeşitli tetrabütülamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları



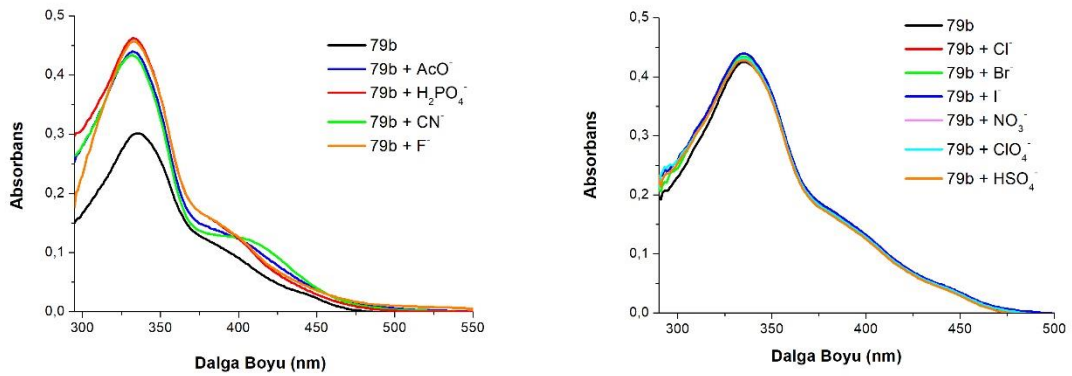
Resim 6.29. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **79a** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler



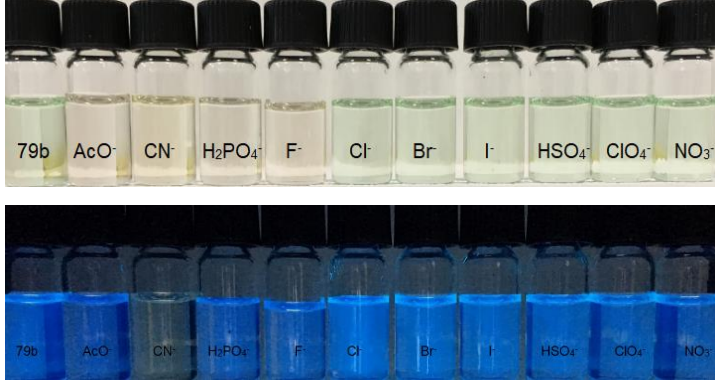
Şekil 6.40. **79a** bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda etkileştiği belirlenen anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile floresans şiddetinin düştüğü görülmüştür (Şekil 6.40).

6.2.10. **79b** bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



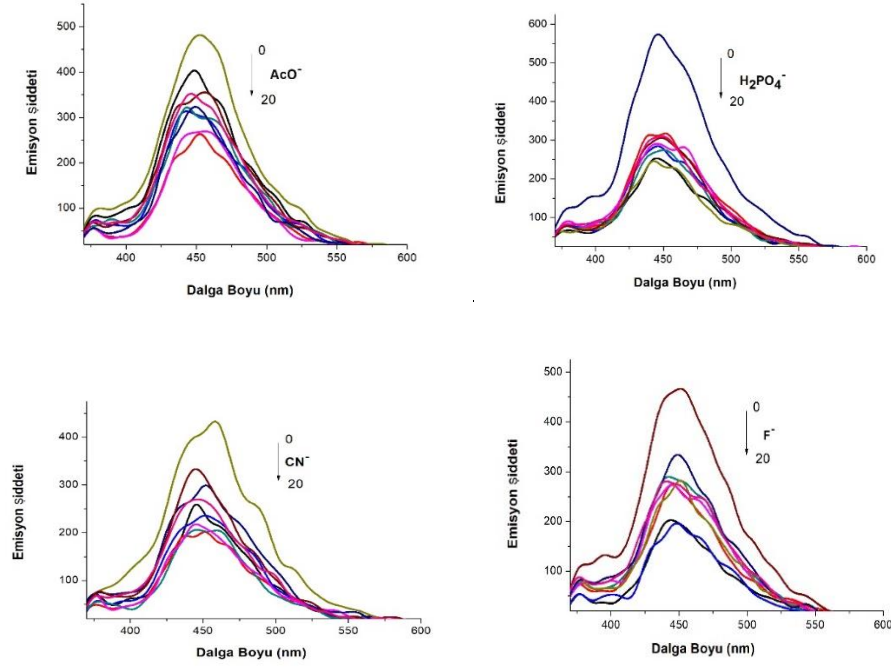
Şekil 6.41. **79b** bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları



Resim 6.30. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **79b** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

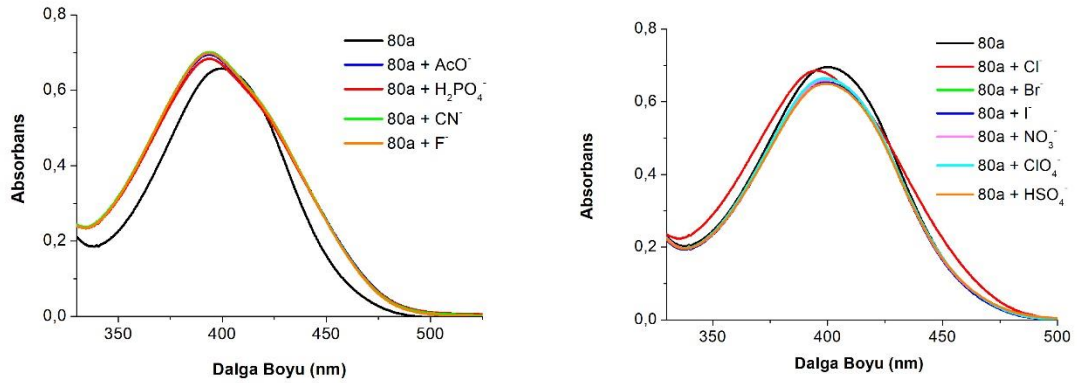
79b bileşiğine 20 eşdeğer mol AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonlarının eklenmesi ile UV-GB spektrumunda değişim gözlenmiştir. **79b**'nin 335 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun 332 nm'ye kaydığı ve absorpsiyon şiddetlerinin belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Ayrıca CN^- eklendiğinde 420 nm civarlarında yayvan band ortaya çıkmıştır. Aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki renginin açılmasına neden olmuştur. UV ışığında bakıldığında ise AcO^- , H_2PO_4^- ve F^- anyonları eklendiğinde floresansın sönümlenmesine rağmen renginin hala mavi olduğu, CN^- anyonu eklendiğinde emisyonunun sönümlendiği görülmüştür. Diğer anyonlarda ise Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 6.41)(Resim 6.30).

Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile floresans şiddetinin düştüğü görülmüştür (Şekil 6.42).

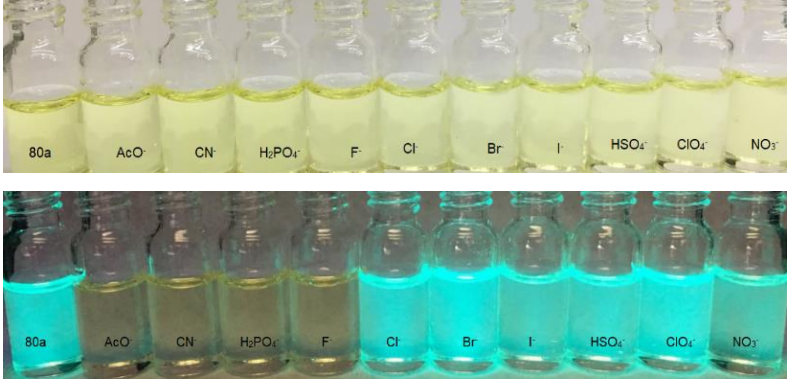


Şekil 6.42. **79b** bileşiğinin çeşitli tetrabütülamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

6.2.11. **80a** bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



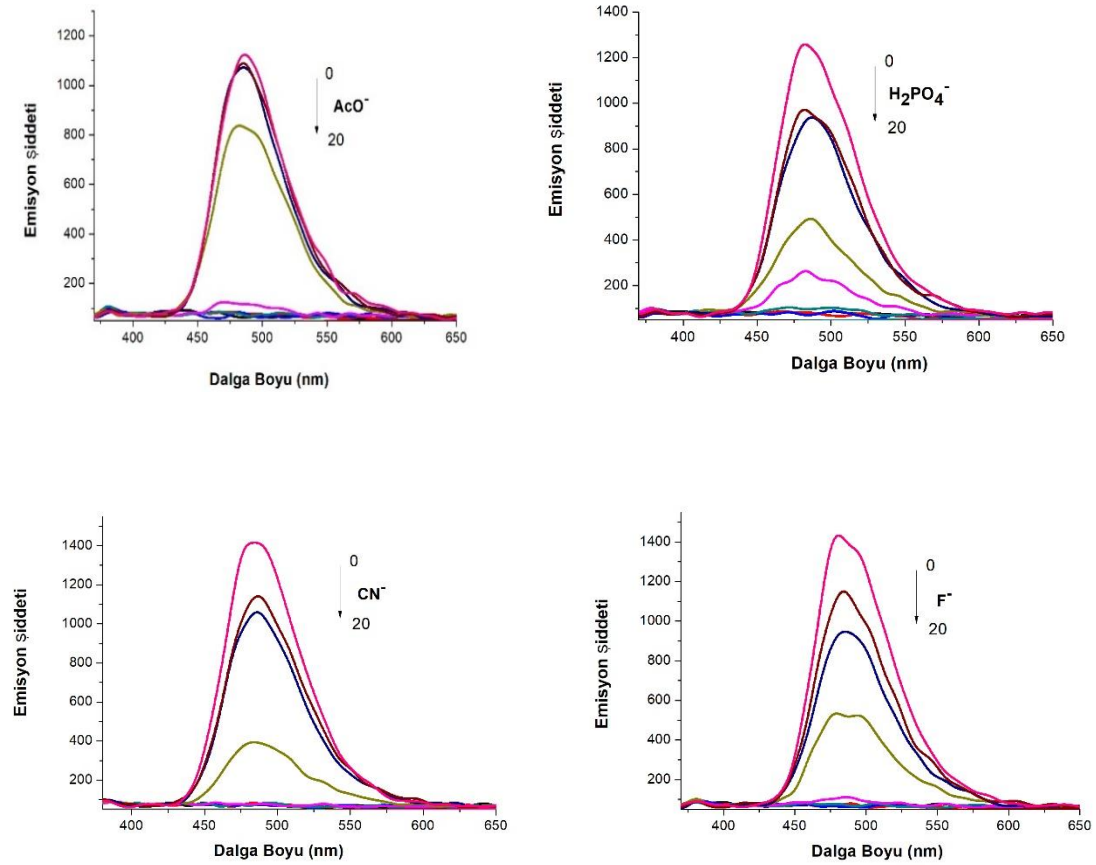
Şekil 6.43. **80a** bileşiğine çeşitli tetrabütülamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları



Resim 6.31. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **80a** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

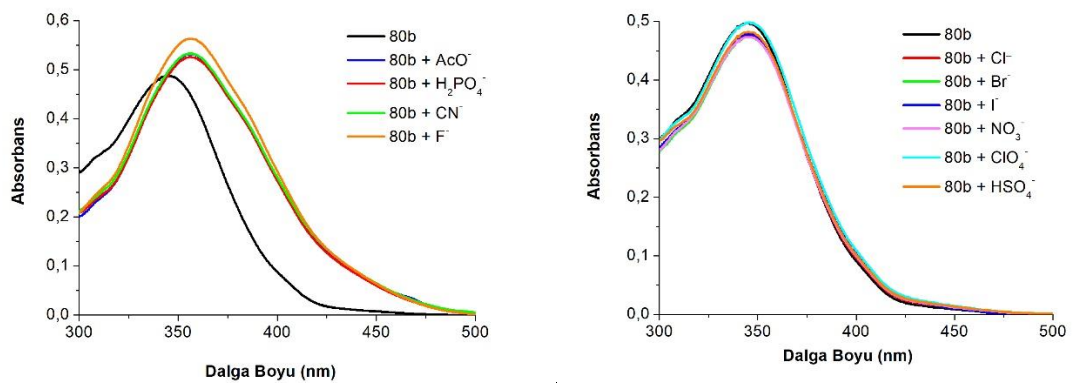
80a bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- ve F^- iyonlarına karşı duyarlı olduğu görülmektedir. **80a**'nın 400 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun bu anyonlarla etkileşimi sonucu 393 nm'ye hipsokromik olarak kaydığı ve absorptans şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki rengini değiştirmemiş, UV ışığında ise floresans sönümlenmesine neden olmuştur. Diğer anyonlarda ise Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 6.43)(Resim 6.31).

Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile floresans şiddetinin sönümlendiği görülmüştür (Şekil 6.44).

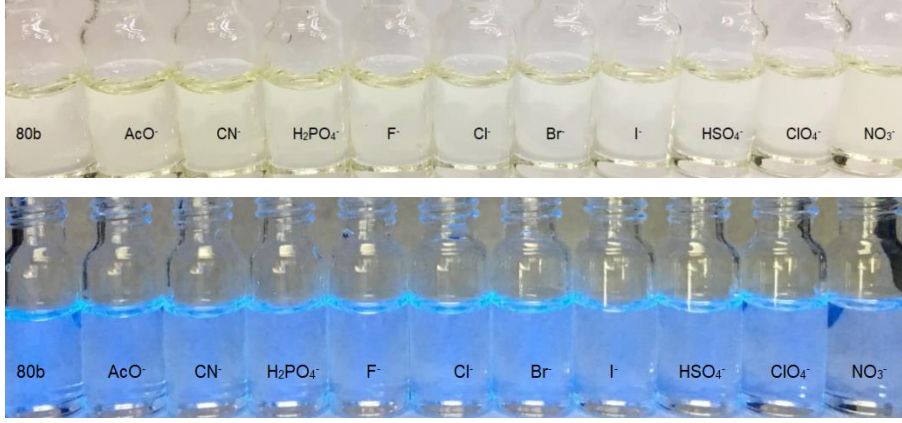


Şekil 6.44. **80a** bileşiğinin çeşitli tetrabütülamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

6.2.12. **80b** bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



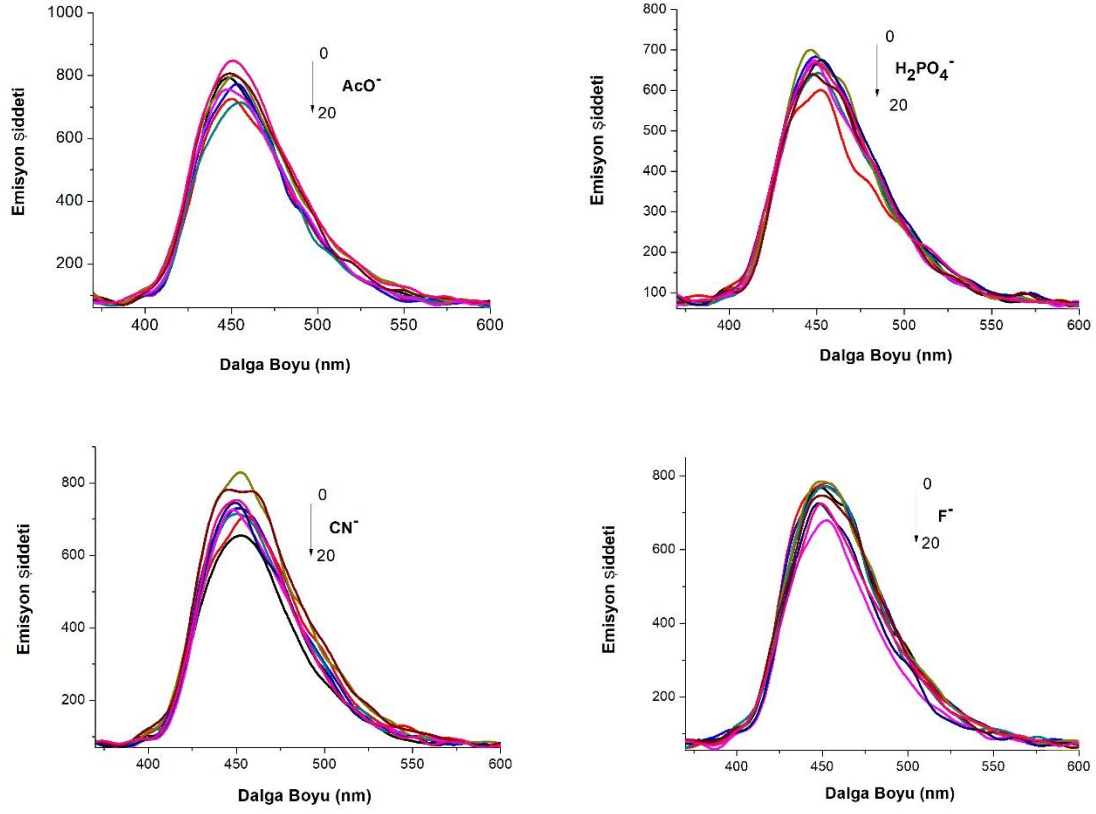
Şekil 6.45. **80b** bileşiğine çeşitli tetrabütülamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları



Resim 6.32. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **80b** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

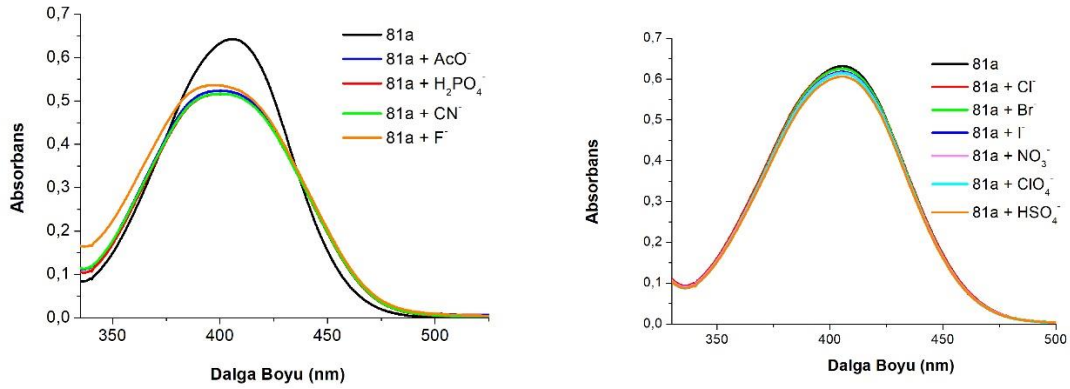
80b bileşiğine 20 eşdeğer mol AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonlarının eklenmesi ile UV-GB spektrumunda değişim gözlenmiştir. **80b**'nin 344 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun 356 nm'ye batokromik olarak kaydığı ve absorpsiyon şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Aynı anyonların eklenmesi görsel sonuçlarında bir değişiklik olmamıştır. Diğer anyonlarda ise Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 6.45)(Resim 6.32).

Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda etkileştiği tespit edilen AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, floresans spektrumlarında çok az miktarda floresans şiddetinin düştüğü görülmüştür (Şekil 6.46).

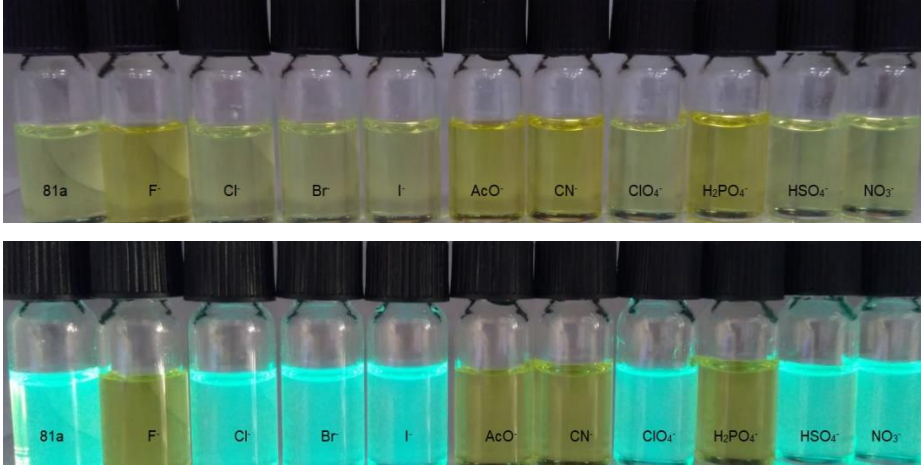


Şekil 6.46. **80b** bileşiğinin çeşitli tetrabütülamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

6.2.13. **81a** bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



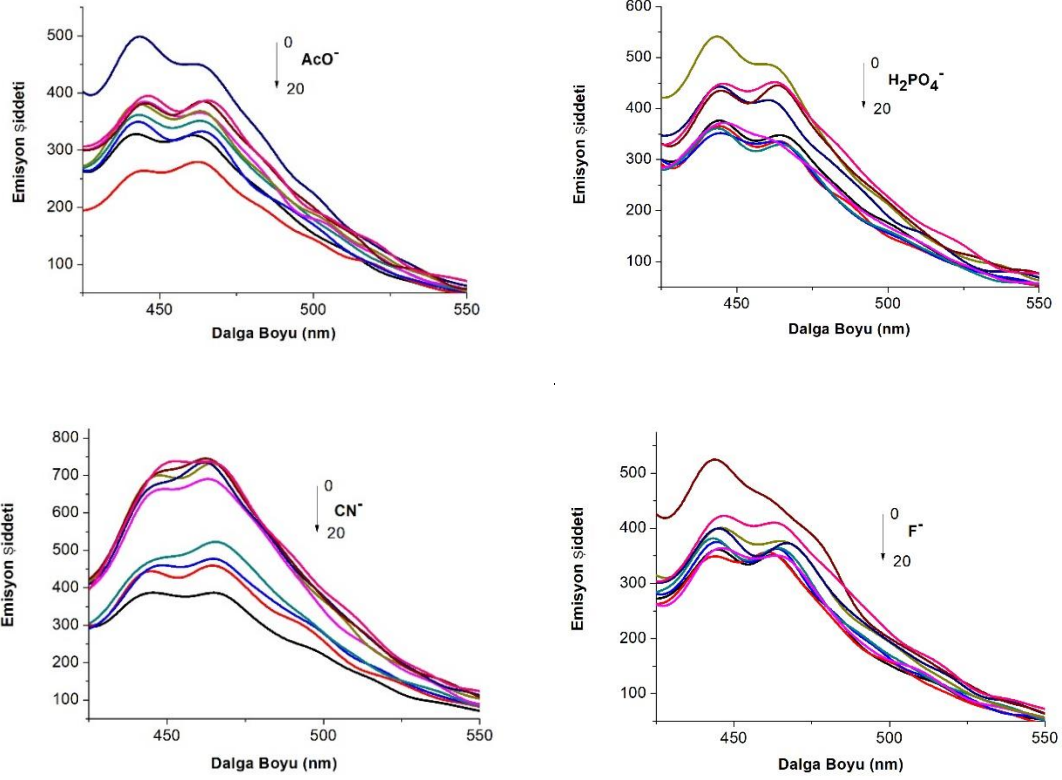
Şekil 6.47. **81a** bileşiğine çeşitli tetrabütülamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları



Resim 6.33. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **81a** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

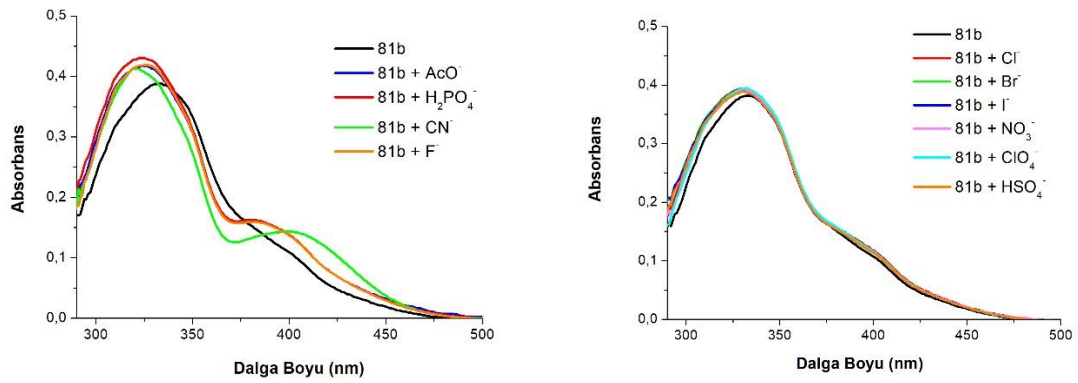
81a bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- ve F^- iyonlarına karşı duyarlı olduğu görülmektedir. **81a**'nın 405 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun bu anyonlarla etkileşimi sonucunda sırasıyla 400, 400, 400, 397 nm'ye hipsokromik olarak kaydığı ve absorpsiyon şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki rengini açık sarıdan koyu sarıya değiştirmiş, UV ışığında ise floresans sönümlenmesine neden olmuştur. Diğer anyonlarda ise Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 6.47)(Resim 6.33).

Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile floresans şiddetinin azaldığı görülmüştür (Şekil 6.48).

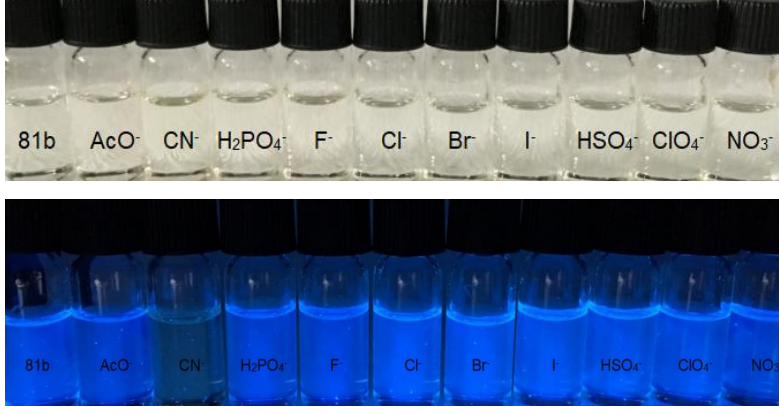


Şekil 6.48. **81a** bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

6.2.14. **81b** bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



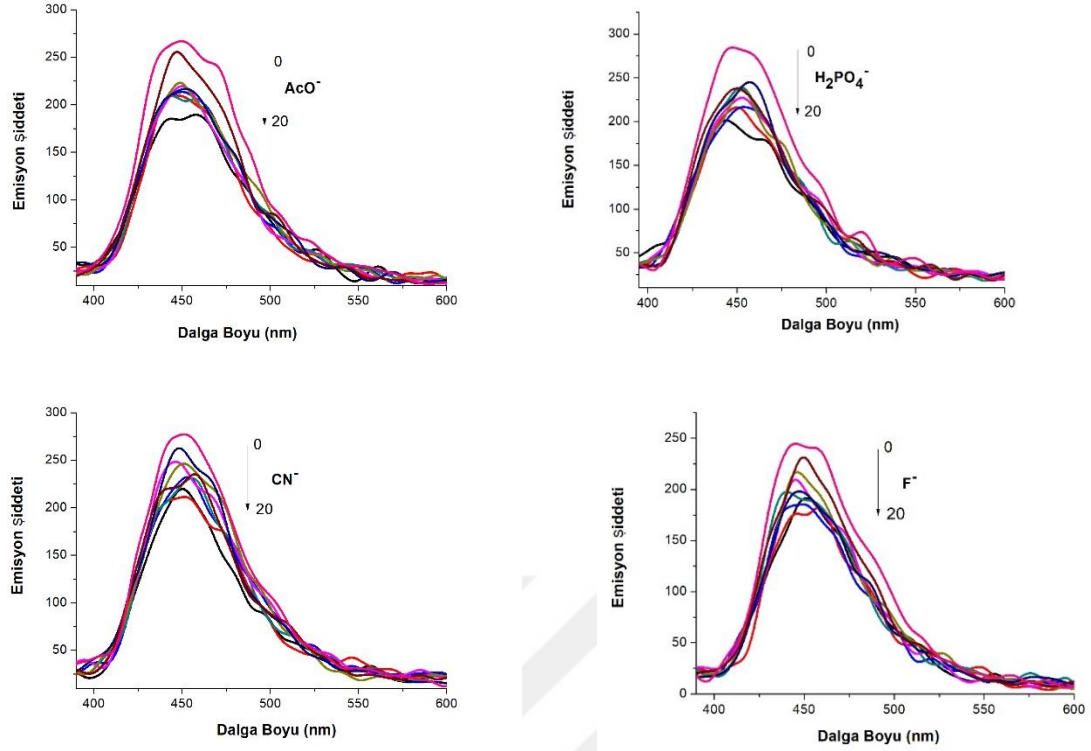
Şekil 6.49. **81b** bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları



Resim 6.34. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **81b** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

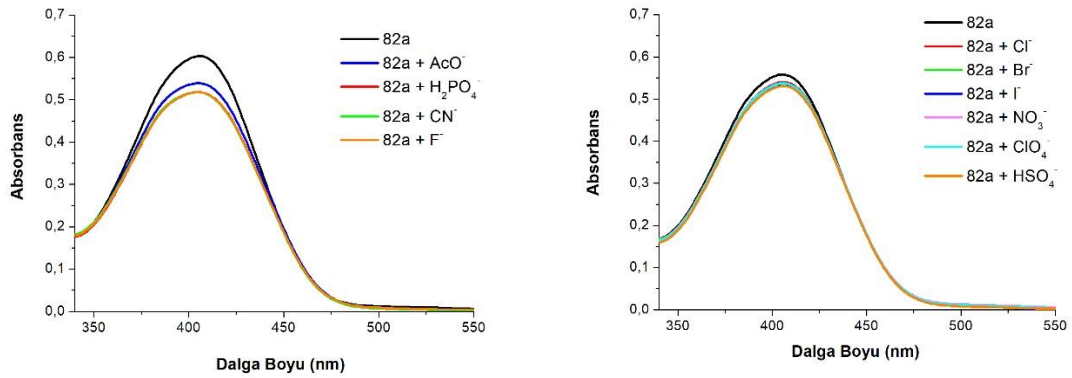
81b bileşiğine 20 eşdeğer mol AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonlarının eklenmesi ile UV-GB spektrumunda değişim gözlenmiştir. **81b**'nin 333 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun sırasıyla 324, 324, 321, 324 nm'ye hipsokromik olarak kaydığı ve absorpsiyon şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Görsel sonuçlarında aynı anyonların eklenmesi ile sadece CN^- anyonunda floresans sönümlenmiştir. Diğer anyonlarda ise Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 6.49)(Resim 6.34).

Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda etkileştiği tespit edilen AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, emisyon şiddetlerinin azaldığı görülmüştür (Şekil 6.50).

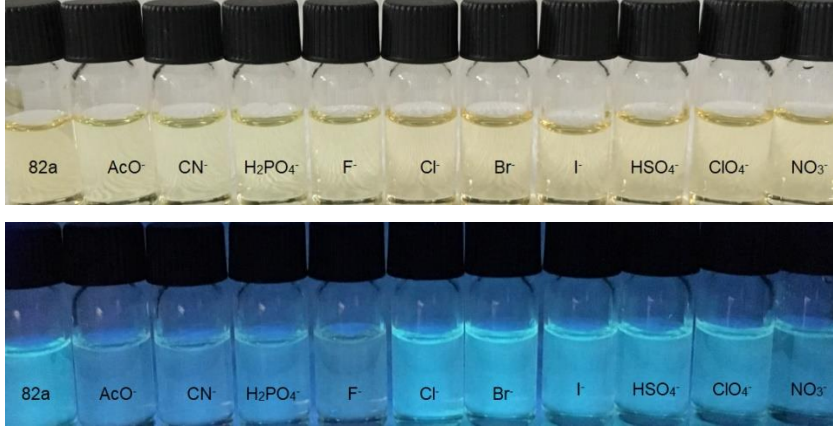


Şekil 6.50. **81b** bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumlar

6.2.15. **82a** bileşiğinn spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



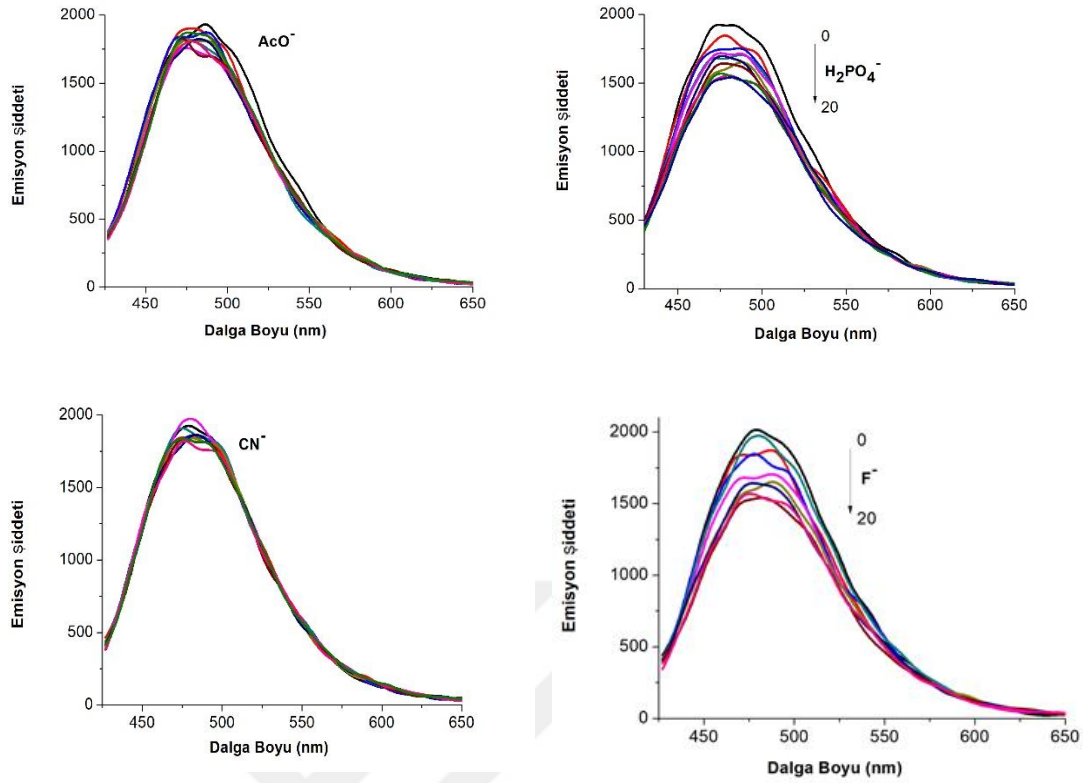
Şekil 6.51. **82a** bileşiğine çeşitli tetrabütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları



Resim 6.35. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **82a** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

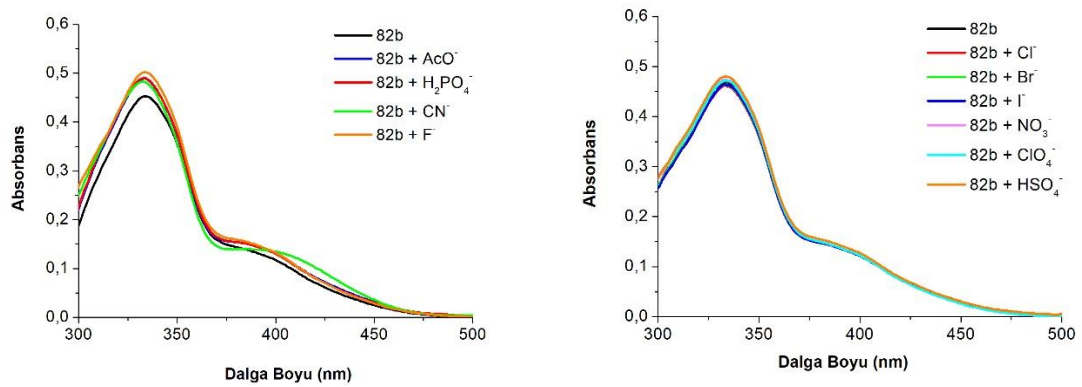
82a bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- ve F^- iyonlarına karşı duyarlı olduğu görülmektedir. **82a**'nın 405 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun bu anyonlarla etkileşimi sonucunda değişmediği, ancak absorpsiyon şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki rengini koyu sarıdan açık sarıya değiştirmiş, UV ışığında ise floresans sönümlenmesine neden olmuştur. Diğer anyonlarda ise Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 6.51)(Resim 6.35).

Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ve görsel sonuçlarında etkileştiği belirlenen AcO^- ve CN^- anyonları ile yapılan florimetrik titrasyonunda floresans şiddetinde değişiklik olmazken, H_2PO_4^- ve F^- anyonları eklendiğinde floresans şiddetinin azaldığı görülmüştür (Şekil 6.52).

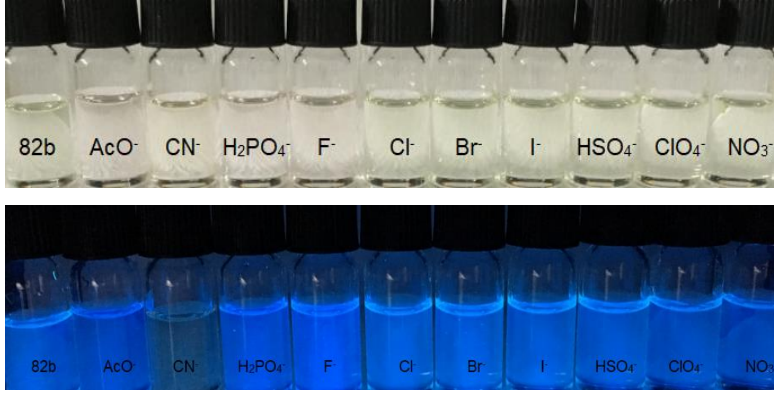


Şekil 6.52. **82a** bileşiğinin çeşitli tetrabütülamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

6.2.16. **82b** bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



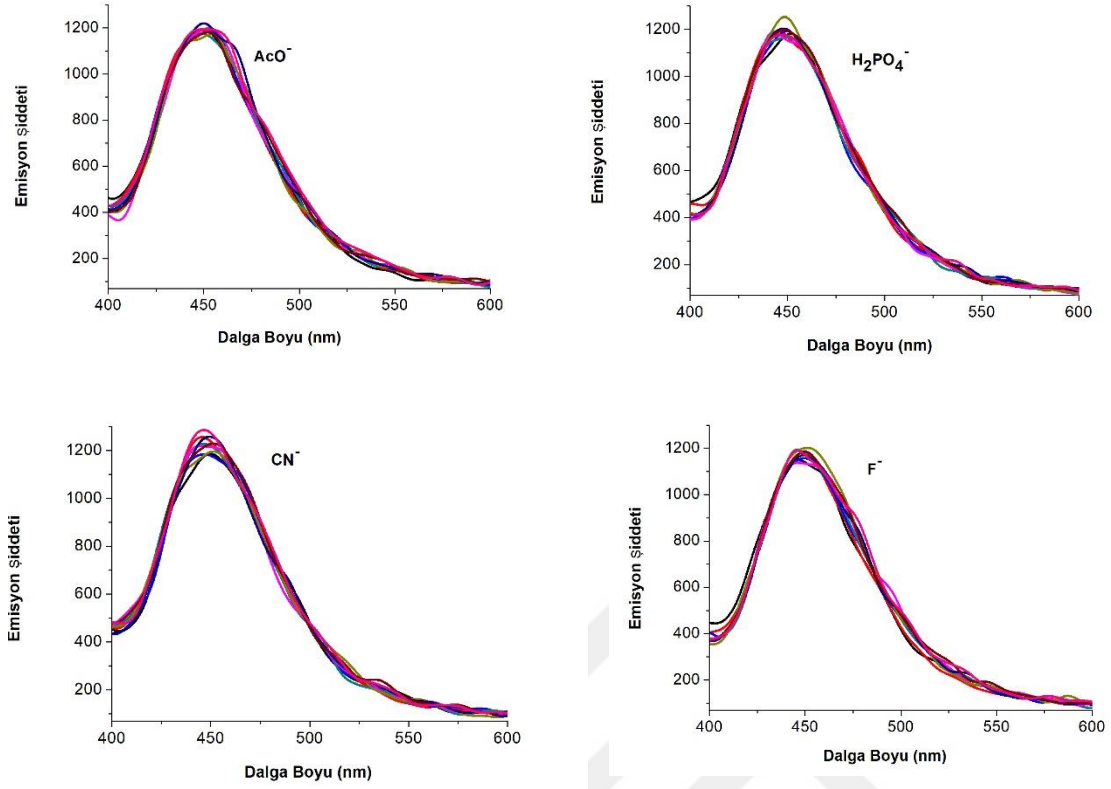
Şekil 6.53. **82b** bileşiğine çeşitli tetrabütülamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları



Resim 6.36. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **82b** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

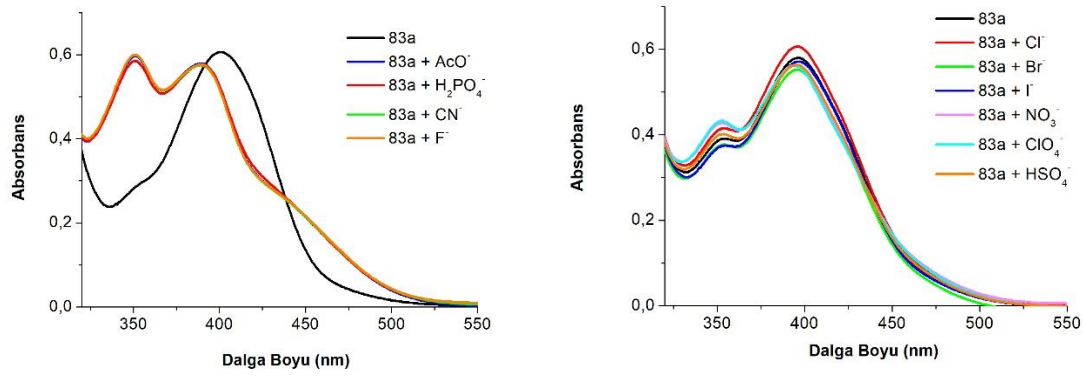
82b bileşiğine 20 eşdeğer mol AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonlarının eklenmesi ile UV-GB spektrumunda değişim gözlenmiştir. **82b**'nin 335 nm'de görülen maksimum absorpsiyon dalga boyunun değişmediği ancak absorpsiyon şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki renginin açılmasına neden olmuştur. UV ışığında bakıldığında ise AcO^- , H_2PO_4^- ve F^- anyonları eklendiğinde floresansın sönümlenmesine rağmen renginin hala mavi olduğu, CN^- anyonu eklendiğinde emisyonunun sönümlendiği görülmüştür. Diğer anyonlarda ise Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 6.53)(Resim 6.36).

Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda etkileştiği belirlenen anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile floresans şiddetinin değişmediği görülmüştür (Şekil 6.54).

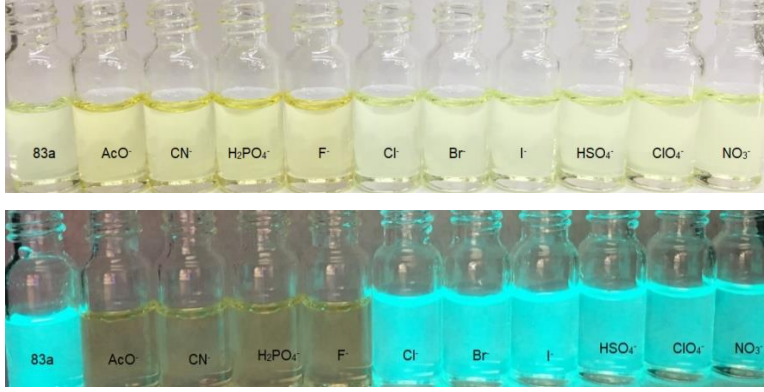


Şekil 6.54. **82b** bileşiğinin çeşitli tetrabutilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

6.2.17. 83a bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu



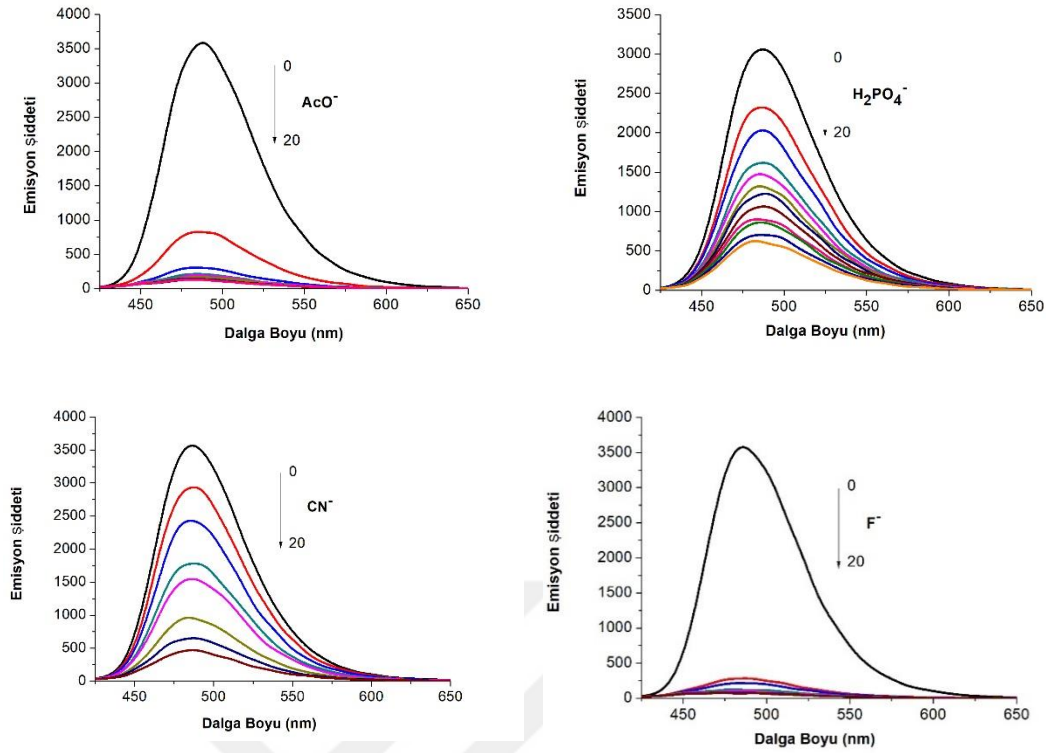
Şekil 6.55. **83a** bileşiğine çeşitli tetrabutilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları



Resim 6.37. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **83a** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

83a bileşiğinin UV-GB spektroskopisi ile izlenen ve çeşitli anyonlarla gerçekleştirilen titrasyonunda bileşiğin AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- ve F^- iyonlarına karşı duyarlı olduğu görülmektedir. **83a**'nın maksimum absorpsiyon dalga boyu 400 nm'de görülürken, bu anyonlarla etkileşimi sonucunda 351 ve 389 nm'de iki tane absorpsiyon bandı ortaya çıkmıştır. Bu iki bandın üre reseptörünün üzerinde bulunan iki protonun da AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- ve F^- ile etkileştiğini göstermektedir.

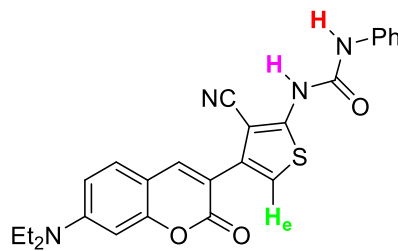
Aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki rengini açık sarıdan koyu sarıya değiştirmiş, UV ışığında ise floresans sönümlenmesine neden olmuştur. Diğer anyonlarda ise Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 6.55)(Resim 6.37).



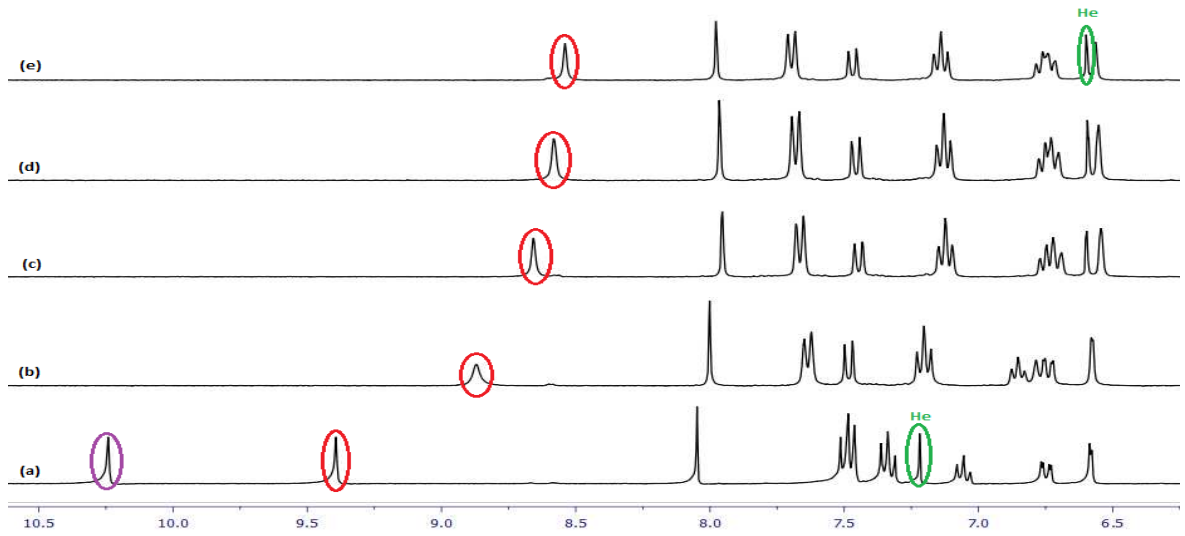
Şekil 6.56. **83a** bileşiğinin çeşitli tetrabutilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

Absorbsiyon spektrumları ve görsel sonuçlara göre kemosensörle etkileştiği belirlenen anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile bileşiğin var olan emisyonun sönümlendiği görülmüştür (Şekil 6.56).

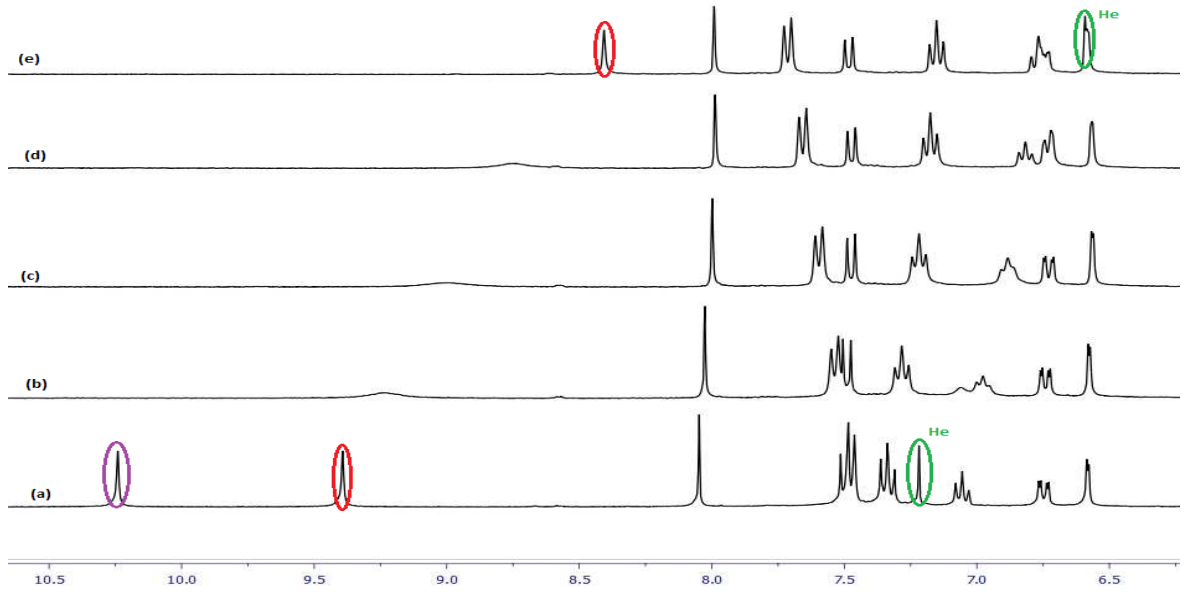
Kemosensör olarak önerilebilecek **83a** bileşiğinin absorpsiyon/emisyon spektrumlarında ve görsel sonuçlarında etkileştiği görülen AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile etkileşim mekanizmasının ve bağlanma özelliklerinin belirlenebilmesi için bu anyonlar ile ^1H NMR titrasyonu yapılmıştır (Şekil 6.57)(Şekil 6.58)(Şekil 6.59)(Şekil 6.60).



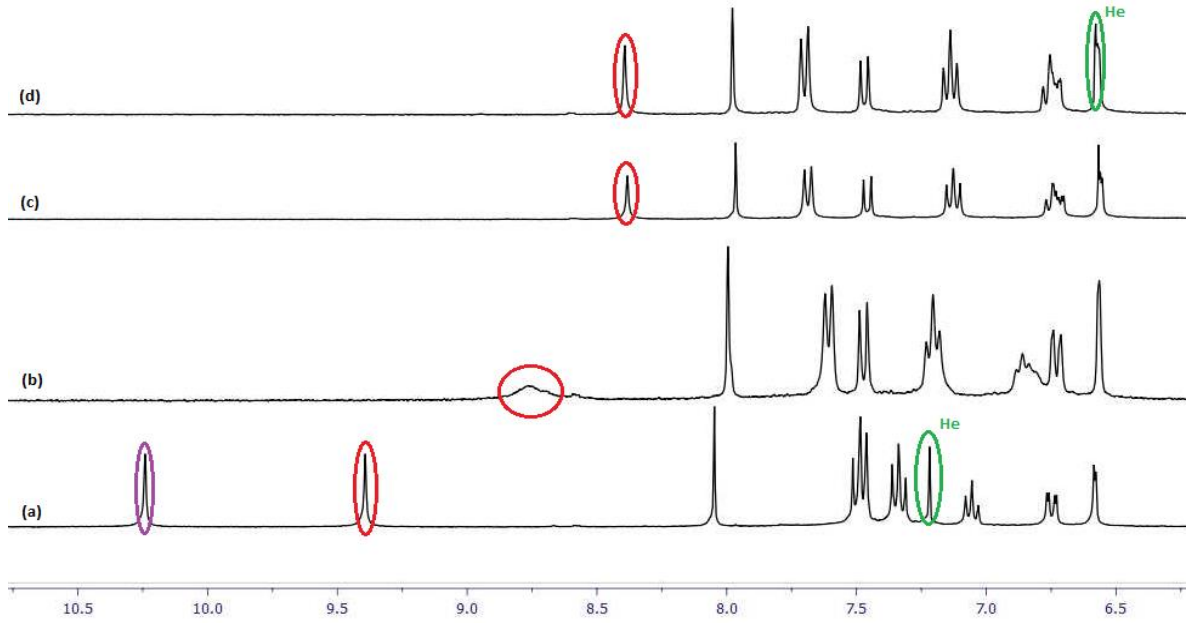
83a



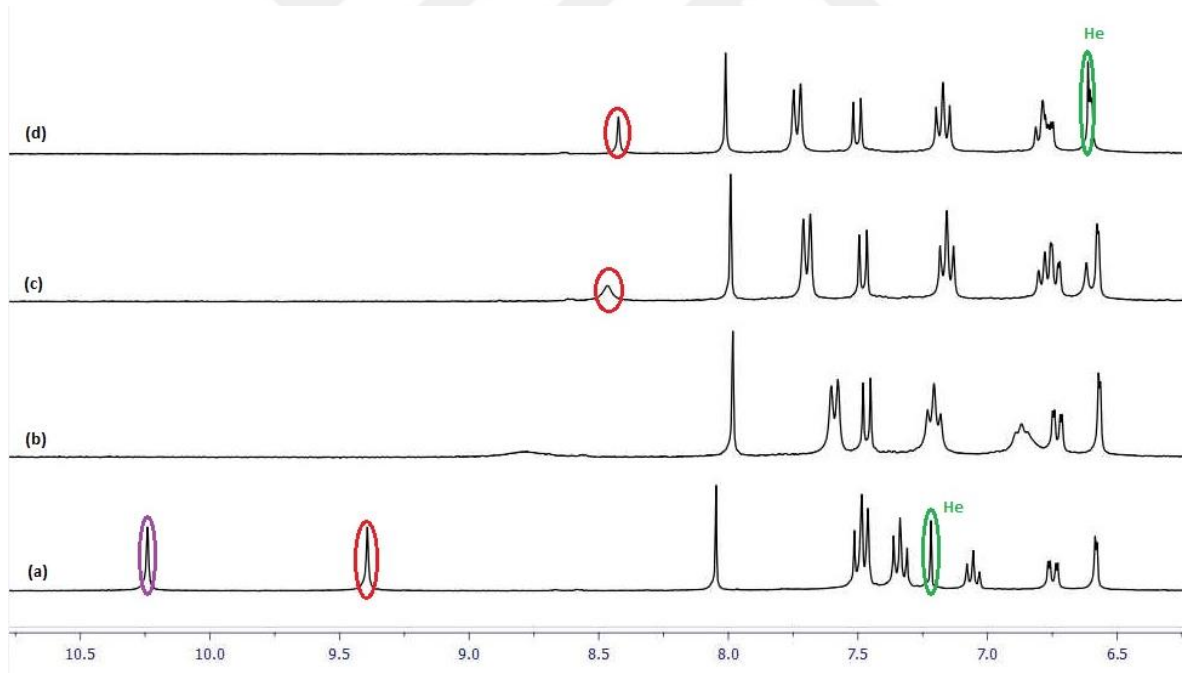
Şekil 6.57. DMSO- d_6 içindeki ($c=0.01$ M) **83a** üzerine 1 eşdeğer molden 4 eşdeğer mole kadar TBAAcO eklenerek alınan ^1H NMR spektrumu a) **83a**; (b) 1 eşd.; (c) 2 eşd.; (d) 3 eşd.; (e) 4 eşd.



Şekil 6.58. DMSO- d_6 içindeki ($c=0.01$ M) **83a** üzerine 1 eşdeğer molden 4 eşdeğer mole kadar TBAH $_2$ PO $_4$ eklenerek alınan ^1H NMR spektrumu a) **83a**; (b) 1 eşd.; (c) 2 eşd.; (d) 3 eşd.; (e) 4 eşd.

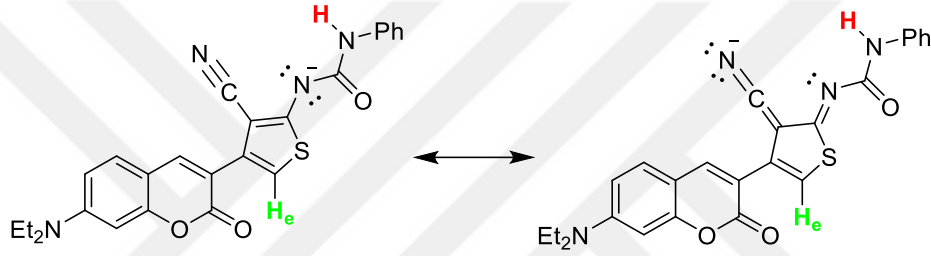


Şekil 6.59. DMSO- d_6 içindeki ($c=0.01$ M) **83a** üzerine 1 eşdeğer molen 4 eşdeğer mole kadar TBACN eklenerek alınan ^1H NMR spektrumu a) **83a**; (b) 1 eşd.; (c) 2 eşd.; (d) 3 eşd.



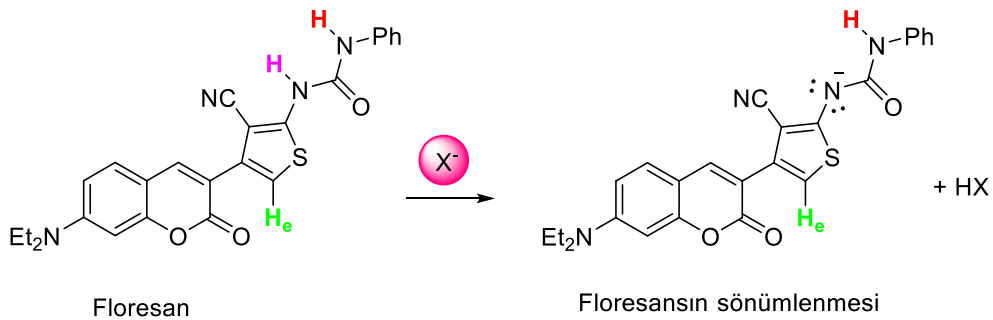
Şekil 6.60. DMSO- d_6 içindeki ($c=0.01$ M) **83a** üzerine 1 eşdeğer molen 4 eşdeğer mole kadar TBAF eklenerek alınan ^1H NMR spektrumu a) **83a**; (b) 1 eşd.; (c) 2 eşd.; (d) 3 eşd.

^1H NMR spektrumlarından görüldüğü gibi, **83a**'nın yapısında tiyofen halkasına ve fenil halkasına bağlı olmak üzere 2 tane NH protonu bulunmaktadır. Bileşiğin anyonlarla etkileşimi sonucu ilk olarak 2 NH protonunun da kaybolduğu, ancak ortamdaki anyon miktarının artmasıyla anyonik formda kalan iki azot atomlarından birisinin ortamdaki bir proton alarak protonlandığı diğerinin anyonik formda kaldığı düşünülmektedir. Bileşiğin AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile etkileştiğinde tiyofen halkasına bağlı H_e protonunun üzerindeki elektron yoğunluğunun artarak 7,22 ppm'den, sırasıyla 6,58, 6,56, 6,56, ve 6,55 ppm'e kayması molekülde oluşan azot anyonu üzerindeki negatif yükün tiyofen halkasındaki siyano sübstitüentine konjuge olduğu, bu nedenle tiyofen halkasına bağlı azot üzerindeki protonun anyon eklenmesi ile deprotonasyona uğradığı düşünülmektedir (Şekil 6.61).



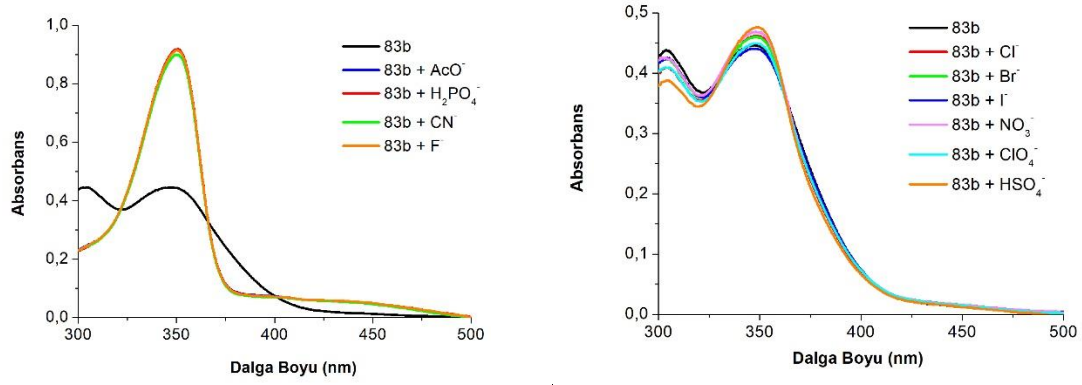
Şekil 6.61. **83a**'nın anyonlarla etkileşimi sonucu muhtemel rezonans yapıları

83a'nın tiyofen ve fenil halkasına bağlı NH protonları sırasıyla 10,25 ve 9,40 ppm'de pik verirken, AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile etkileştirildiğinde tiyofen halkasına bağlı NH protonunun kaybolduğu, fenil halkasına bağlı NH protonunun ise sırasıyla 8,52, 8,38, 8,37 ve 8,36 ppm'e kaydığı gözükmemektedir. Yapılan ^1H NMR titrasyonları sonucunda, sentezlenen üre bileşiklerinin anyonlarla önerilen etkileşim mekanizması Şekil 6.62'de gösterilmiştir.

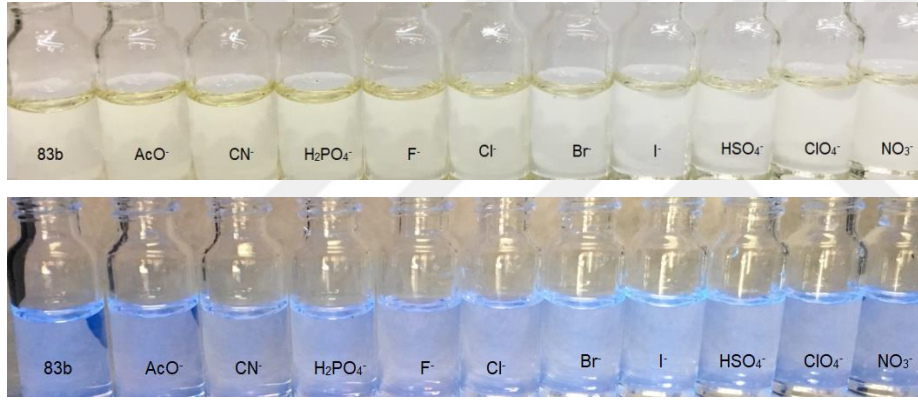


Şekil 6.62. **83a** bileşiğinin AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonları ile önerilen etkileşim mekanizması

6.2.18. 83b bileşiğinin spektrofotometrik, kolorimetrik ve florimetrik titrasyonu

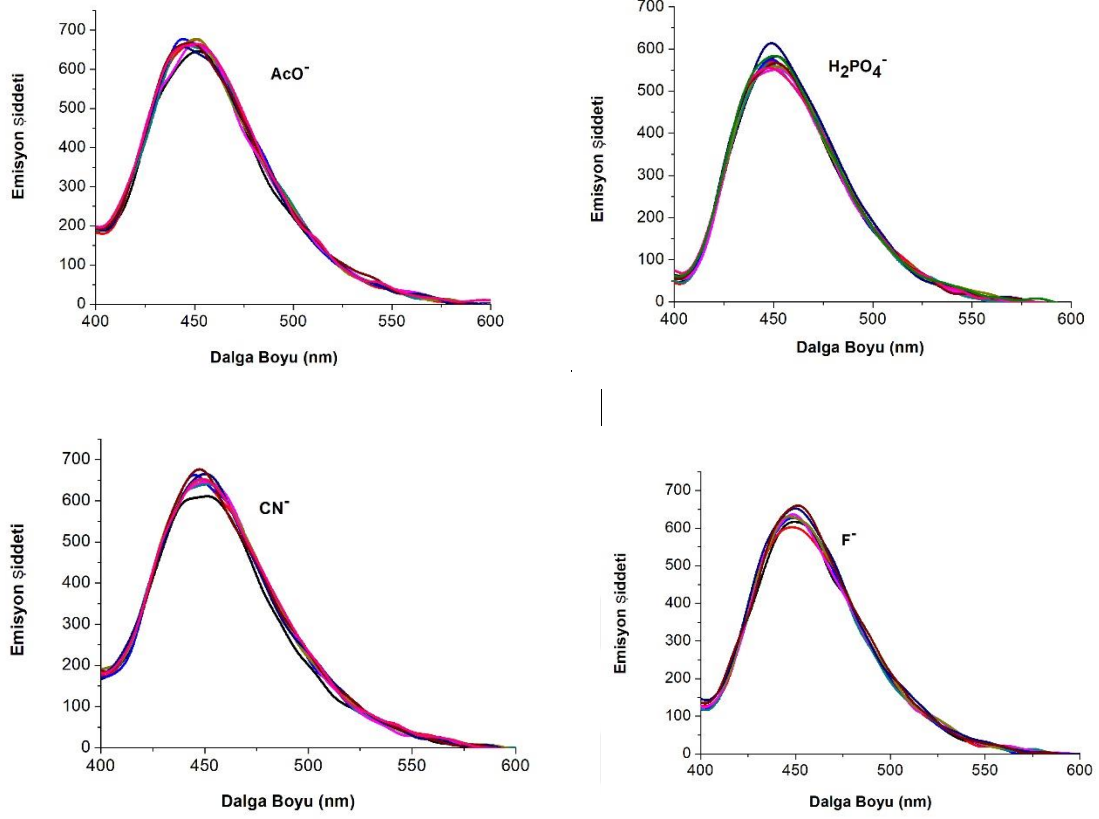


Şekil 6.63. **83b** bileşiğine çeşitli tetraütilamonyum tuzlarının 20 eşdeğer mol eklenmesi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları



Resim 6.38. Gün ışığında (üstte) ve UV ışığında (365 nm) (altta) **83b** bileşiğine çeşitli anyonların eklenmesi sonucu gözlenen fotofiziksel değişiklikler

83b bileşiğine 20 eşdeğer mol AcO⁻, H₂PO₄⁻, CN⁻, F⁻ anyonlarının eklenmesi ile UV-GB spektrumunda değişim gözlenmiştir. **83b**'nin 304 ve 346 nm'de iki tane maksimum absorpsiyon dalga boyularının bu anyonlarla etkileşimi sonucunda 350 nm'ye kaydığı ve absorpsiyon şiddetlerinin belirgin olarak arttığı görülmektedir. Aynı anyonların eklenmesi bileşiğin gün ışığındaki ve UV ışığındaki renginde değişiklik gözlemlenmemiştir. Diğer anyonlarda ise Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻ absorpsiyon spektrumlarında ve renklerinde bir değişim olmamıştır (Şekil 6.63)(Resim 6.38).



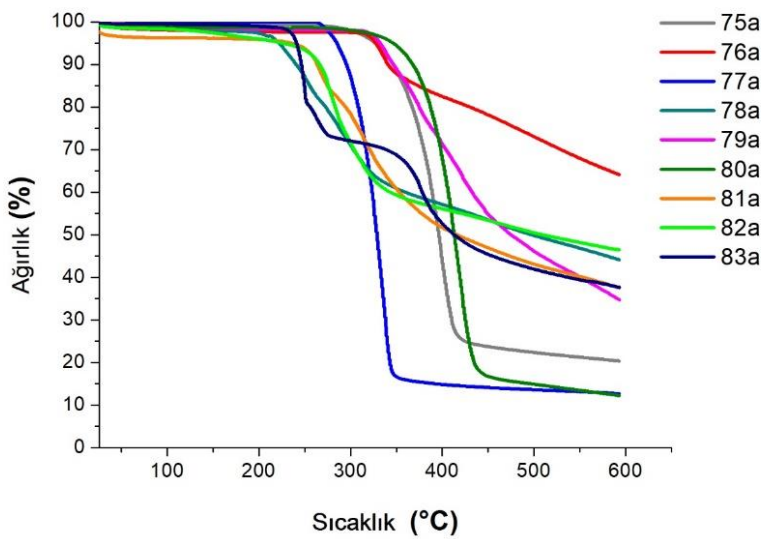
Şekil 6.64. **83b** bileşiğinin çeşitli tetrabütilamonyum tuzları ile titrasyonu sonucu elde edilen emisyon spektrumları

Bileşiğin absorpsiyon spektrumunda etkileştiği tespit edilen AcO^- , H_2PO_4^- , CN^- , F^- anyonlar ile yapılan florimetrik titrasyonunda, floresans spektrumlarında bir değişim görülmemiştir (Şekil 6.64).

7. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZLERİ

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıklarının belirlenmesi için termogravimetrik analizleri (TGA) yapılarak, bileşiklerde sıcaklık artışı sonrasında meydana gelen termal ve gravimetrik değişimler incelenmiştir. Özellikle optik sistemlerde floresan boyar madde olarak kullanılma potansiyeli olan bileşiklerin kullanılacakları sistemlere göre belirli sıcaklıklara kadar kararlı olmaları önemlidir.

N,N-dietilamino grubu bulunan **75a-83a**'nın termal kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla TGA grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 7.1). Belirlenen termal bozunma sıcaklıkları (Td) Çizelge 7.1'de görülmektedir. Td değerlerine göre **83a** bileşiğinin termal bozunması 2 basamakta gerçekleşmektedir. Diğer bileşikler ise tek basamakta termal olarak bozunmaktadır. Asetamit **75a**, nitrobenzamid **76a**, benzamid **80a** ve dibenzensülfonamid **79a** bileşiklerinin Td değerleri incelendiğinde 300 °C'ye kadar kararlı oldukları bulunmuştur. Özellikle 80a bileşiği 368°C'de %10'luk bir kütle kaybına uğramaktadır. Monosülfonamid **81a** ve **82a** ve dimetansülfonamid **78a** bileşiklerinin kararlılıklarının diğer bileşiklerden düşük olduğu görülmüştür.

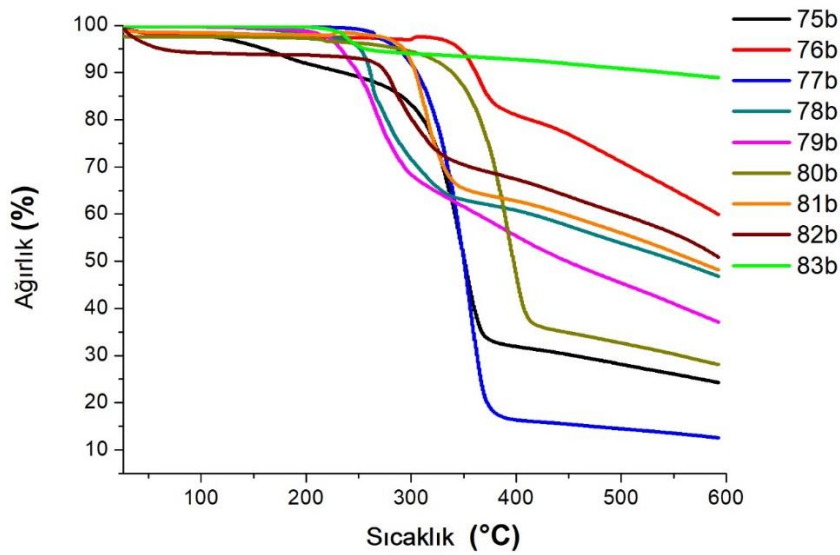


Şekil 7.1. Bileşik **75a-83a**'nın TGA eğrileri

Çizelge 7.1. Bileşik **75a-83a**'nın termal bozunma (Td) sıcaklıkları

Bileşik	Td (°C)
75a	346
76a	341
77a	295
78a	241
79a	346
80a	368
81a	264
82a	266
83a	246; 363

Metoksi grubu bulunan bileşikleri **75a-83a**'nın termal kararlılıklarının belirlemesi amacıyla TGA garfikleri oluşturulmuştur (Şekil 7.2). Belirlenen termal bozunma sıcaklıkları (Td) Çizelge 7.2'de görülmektedir. Td değerlerine göre bileşikler tek basamakta termal olarak bozunmaktadır. Nitrobenzamid **76b** ve benzamid **80b**'nin Td değerleri incelendiğinde 300 °C'ye kadar kararlı oldukları bulunmuştur. Özellikle **76b** bileşiği %10'luk bir kütle kaybına 362°C'de uğramaktadır. Asetamid **75b**, disülfonamid **78b** ve **79b** ve üre **83b** bileşiklerinin termal kararlılıklarının diğer bileşiklerden düşük olduğu görülmüştür.



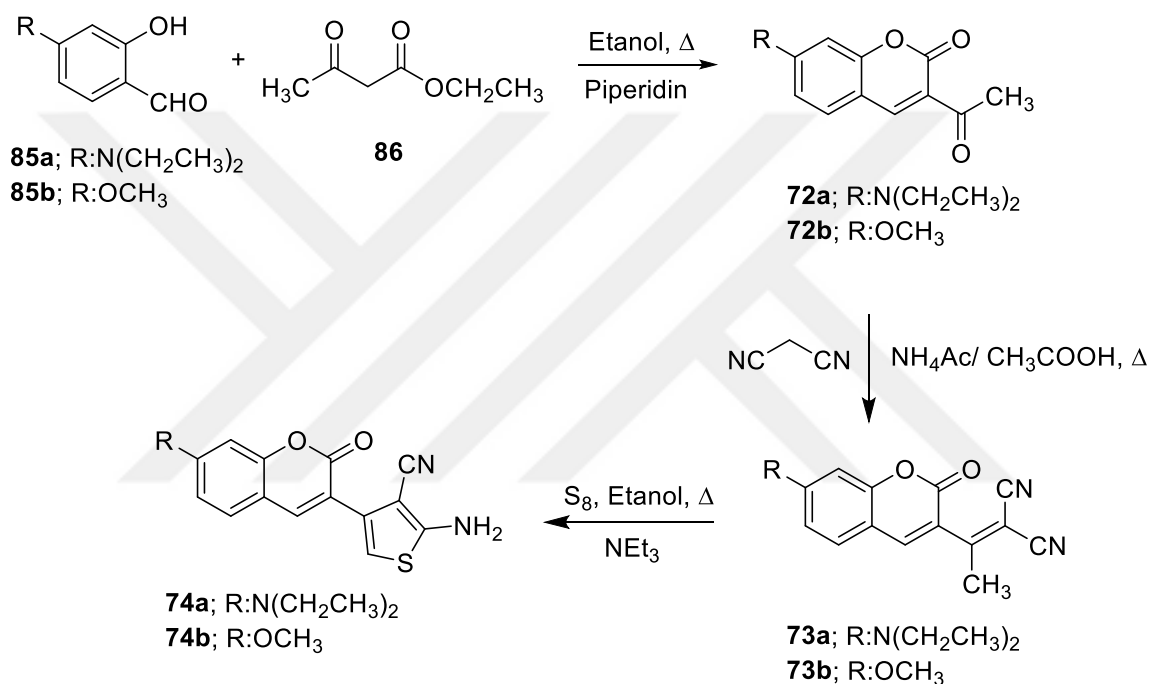
Şekil 7.2. Bileşik **75b-83b**'nin TGA eğrileri

Çizelge 7.2. Bileşik **75b-83b**'nin termal bozunma (Td) sıcaklıkları

Bileşik	Td (°C)
75b	235
76b	362
77b	305
78b	261
79b	249
80b	339
81b	304
82b	276
83b	257 (%5)

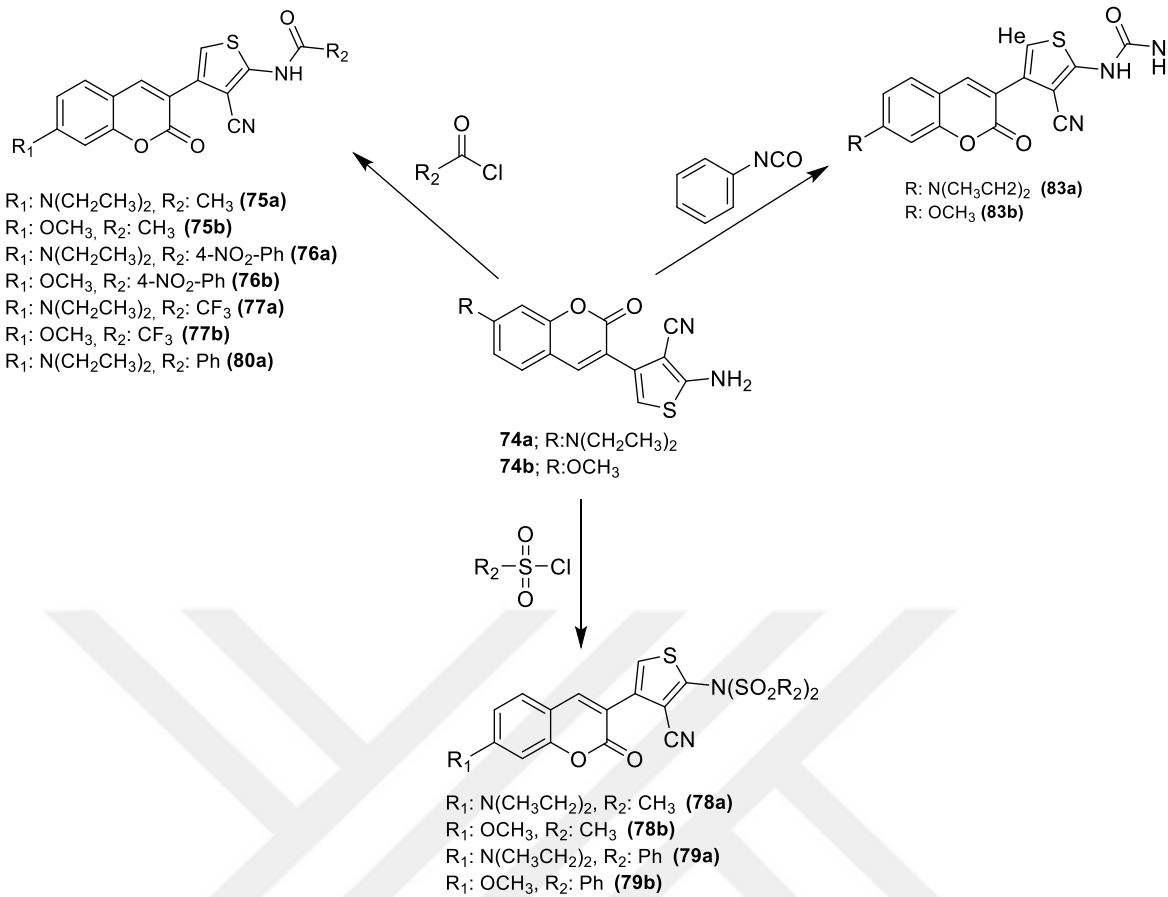
8. SONUÇLAR

Literatürde genel yöntemlerle sentezi bilinen kumarin **72a**, **72b** ve 2-kumarinil-1-etilidenmalononitril **73a**, **73b** bileşikleri geliştirilen MDI yöntemi ile sentezlenmiş, tepkime sürelerinde ve verimlerinde iyileştirmeler yapılmıştır. Halka kapanma tepkimesi ile başlangıç bileşiği olarak kullanılacak 7-konumunda *N,N*-dietilamino ve metoksi grubu bulunan kumarin tiyofen bileşikler **74a**, **74b** elde edilmiştir. **73b** ve **74b** bileşikler yeni bileşiklerdir (Şekil 8.1).



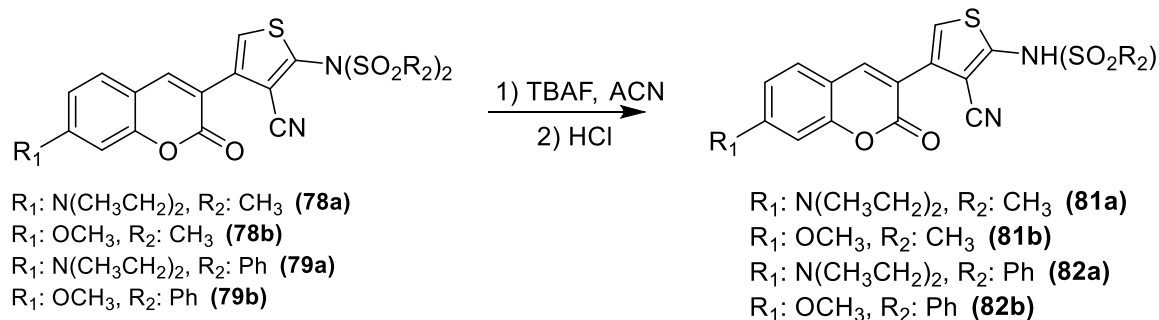
Şekil 8.1. Kumarin tiyofen başlangıç bileşiklerinin sentezi

N,N-dietilamino grubu bulunan kumarin tiyofen bileşiklerinden çıkılarak literatürde bulunan amit ve üre bileşikler **75a**, **76a**, **80a** ve **83a**'nın yanı sıra, yeni bileşikler **77a**, **78a**, **79a**, **81a** ve **82a** elde edilmiştir. Metoksi grubu bulunan kumarin tiyofen bileşiklerinden, bir seri yeni amit, disülfonamit ve üre bileşikler **75b-83b** elde edilmiştir (Şekil 8.2).



Şekil 8.2. Kemosensör olarak tasarlanan bileşiklerin sentezi

2-Aminokumarin tiyofen bileşiklerinden, farklı yöntemler denenmesine rağmen monosülfonamit yerine yüksek verimle disülfonamit bileşikleri elde edilmiştir. Geliştirilen yöntemle, monosülfonamit bileşikleri, disülfonamitlerin ACN içerisinde TBAF ve HCl ile reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Ayrıca bu sentez için önerilen mekanizma, çeşitli anyonlarla yapılan ^1H NMR titrasyonu ile desteklenmiştir. Yapılan anyon titrasyonu çalışmaları ile literatürde monodesülfonasyon reaksiyonları için kullanılan florür anyonunun yanı sıra, asetat, siyanür ve fosfat anyonlarının da monodesülfonasyon reaksiyonlarında kullanılabileceği ortaya konulmuştur (Şekil 8.3).



Şekil 8.3. Monodesülfonasyon tepkimesi

Bileşiklerin farklı polaritedeki çözücülerde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelendiğinde, 7-konumunda dietilamino grubu bulunan bileşikler maksimum absorpsiyon dalga boyu 394-414 nm ve maksimum emisyon dalga boyu 457-504 nm arasında ışıma yaparken; 7-metoksi türevleri ise maksimum absorpsiyon dalga boyu 335-356 nm ve maksimum emisyon dalga boyu 424-459 nm arasında ışıma yapmıştır.

Bileşiklerin Stokes kayma değerleri ve kuantum verimleri incelendiğinde artan çözücü polaritesi ile belirgin bir korelasyon göstermedikleri belirlenmiştir. DMSO içerisindeki kuantum verimlerinin ve emisyon şiddetlerinin düştüğü görülmüştür.

Elektron donör özelliği oldukça yüksek olan 7-dietilamino grubu içeren bileşiklerin diğer 7-metoksi türevlerine kıyasla yüksek kuantum verimlerine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca aynı konsantrasyon ve aynı çözücü içerisinde 7-dietilamino bağlı bileşiklerin renkleri yeşil ve daha floresan iken, 7-metoksi bağlı bileşiklerin renkleri mavi ve floresan özelliği düşük çıkmıştır.

Floresan kemosensör olarak kullanılması amacıyla sentezlenen bileşiklerin genel olarak florür, siyanür, asetat ve dihidrojenfosfat iyonlarına duyarlı olduğu belirlenmiştir. 7-Dietilamino grubu içeren bileşiklerden **75a**, **80a** ve **83a**'nın bu iyonlara karşı hem kolorimetrik hem florimetrik (turn off, sönmölenen) kemosensör olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir. **78a**, **79a**, **81a** ve **82a** bileşiklerinin ise çok iyi kolorimetrik sensör olarak kullanılabileceği öngörülebilirken, florimetrik olarak belirgin bir floresans sönmölenmesi göstermemişlerdir. Diğer taraftan **76a** ve **77a**'nın çalışılan iyonlar için etkileşime girmemiştir. Kemosensör olarak önerilen bileşiklerden absorpsiyon/emisyon spektrumlarında ve görsel sonuçlarında florür, siyanür, asetat ve dihidrojenfosfat anyonları ile kuvvetli etkileştiği belirlenen **83a**'nın

bu anyonlarla ^1H NMR titrasyonu yapılarak, olası etkileşim mekanizması ortaya konulmuştur.

7-Metoksi grubu içeren **75b**, **78b**, **79b**, **80b**, **81b**, **82b** bileşiklerinin florür, siyanür, asetat ve dihidrojenfosfat anyonlarına karşı kolorimetrik sensör özelliklerinin yüksek olduğu, florimetrik olarak ise anyonlarla etkileştirildiklerinde floresans şiddetinde bir azalma görülmüşse de sönümlenme olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca 83b bileşiğinin spektrometrik titrasyonlarında florür, siyanür, asetat ve dihidrojenfosfat anyonları ile etkileşimi sonucu absorbanş şiddetindeki belirgin artışa rağmen floresans şiddetinde bir değişiklik olmaması, bu bileşiğin kolorimetrik kemosenör olarak kullanılabileceği öngörülmüştür. **76b** bileşiği florür, siyanür, asetat ve dihidrojenfosfat anyonlarına karşı kalorimetrik kemosenör özelliği göstermekle birlikte, sadece siyanür anyonuna karşı floresan kemosenör olarak seçici olduğu öngörülmüştür. **77b** bileşiğinin ise çalışılan iyonlar ile etkileşime girmemiştir.

Bileşiklerin ısısal kararlılıkları incelendiğinde bazı bileşiklerin ısısal bozunma sıcaklıkları 300 °C'nin üzerinde olduğu görülmüştür. Özellikle **75a**, **76b**, **80a** ve **80b** temelli bileşiklerin ısısal kararlılıkları yüksek olduğundan, optik ve fotonik sistemlerde kullanılabılme potansiyellerinin olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] O'Kennedy, R., Thornes, R.D., *Coumarins biology, applications and made of action*, England :John Wiley & Sons Ltd., 331-336, **1997**.
- [2] Sethna, S.M., Shah, N.M., The chemistry of coumarins, *Chemical Reviews*, 36, 1-62, **1945**.
- [3] Fu, Q., Cheng, L., Zhang, Y., Shi, W., Preparation and reversible photo crosslinking/photo-cleavage behavior of 4-methylcoumarin functionalized hyperbranched polyester, *Polymer*, 49, 4981–4988, **2008**.
- [4] Turki, H., Abid, S., Forgues, S.F., Gharbi, R.E., Optical properties of new fluorescent iminocoumarins: Part 1, *Dyes and Pigments*, 73, 311-316, **2007**.
- [5] Christie R. M., Lui C.H., Studies of fluorescent dyes: part 1. An investigation of the electronic spectral properties of substituted coumarins, *Dyes and Pigments*, 42, 85-93, **1999**.
- [6] Christie R. M., Lui C.H., Studies of Fluorescent dyes: part 2. An investigation of the synthesis and electronic spectral properties of substituted 3-(20-benzimidazolyl)coumarins, *Dyes and Pigments*, 47, 79-89, **2000**.
- [7] McCarthy P.K., Blanchard G.J., AM1 study of the electronic structure of coumarins, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 12205-12209, **1993**.
- [8] El-Kemary, M., Rettig, W., Multiple emission in coumarins with heterocyclic substituents, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5, 5221-5228, **2003**.
- [9] Tathe,A. B., Sekar, N., Red Emitting Coumarin-Azo Dyes:Synthesis, Characterization, Linear and Non-linear Optical Properties-Experimental and Computational Approach, *Journal of Fluorescence*, 26, 1279–1293, **2016**.
- [10] Sun, Y.F., Xu, S.H., Wu, R.T., Wang, Z.Y., Zheng, Z.B., Li, J.K., Cui, Y.P., The synthesis, structure and photolumine scence of coumarin-based chromophores, *Dyes and Pigments*, 87, 109-118, **2010**.
- [11] Shao, J.,A novel colorimetric and fluorescence anion sensor with aurea group as binding site and acoumarin group as signal unit, *Dyes and Pigments*, 87, 272- 276, **2010**.
- [12] Zhou, Z., Fahrni, C.J., A Fluorogenic Probe for the Copper(I)-Catalyzed Azide-Alkyne Ligation Reaction: Modulation of the Fluorescence Emission via $^3(n,\pi^*)$ - $^1(\pi,\pi^*)$ Inversion, *American Chemical Society*. 126, 8862-8863, **2004**.
- [13] Hartough, H.D. *Thiophene and Its Derivatives*. New York Interscience Publishers, London, **1952**.

- [14] Roux, M.V., Temprado, M., Notario, R., Chickos, J. S., Experimental and Computational Thermochemical Study of 2- and 3-thiopheneacetic Acid Methyl Esters, *Journal of Physical Chemistry*, 111, 5280-5286, **2007**.
- [15] Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., *Organik Kimya*, (çev: Okay, G., Yıldırım, Y.) Literatür Yayıncılık, İstanbul, **2002**.
- [16] Brooks, D.W., Stewart, A.O. Summers, J.B., Kerkman, D.J. Martin, J.G., From PCT International Application, WO9012008A11990908, **1990**.
- [17] North, P.C., Oxford, A.W., From European Patent Application, EP291172A119881117, **1988**.
- [18] Shi, W., Wan, L., Hu, Y., Sun, S., Li, W., Peng, Y., Wu, M., Guo, H., Wang, J., Facile synthesis of 3-aldehyde-2-substituted thiophenes through Lewis base catalyzed [3+2] cycloaddition of 1,4-dithiane-2,5-diols with ynals, *Tetrahedron Letters*, 56, 2083-2085, **2015**.
- [19] Amine M., Amine A., Hamidi M., Bouzzine S. M., Bouachrine M., Investigations of New Low Gap Conjugated Compounds Based on Thiophene-Phenylene as Solar Cells Materials, *Journal of Applied Chemical Research*, 7, 33-44, **2013**.
- [20] Hallas G., Choi J. H., Synthesis and properties of novel aziridiny azo dyes from 2-aminothiophenes Part 2: Application of some disperse dyes to polyester fibres, *Dyes and Pigments*, 40, 119-129, **1999**.
- [21] Hallas G., Towns A.D., Dyes Derived from Aminothiophenes Part 3. Application of some Disperse Dyes Derived from 2-Aminothiophenes to Hydrophobic Fibres, *Dyes and Pigments*, 33, 215-228, **1997**.
- [22] Hallas G., Towns A.D., Dyes Derived from Aminothiophenes. Part 6: Application of Some Nitro-substituted Thiophene-based Azo Disperse Dyes to Hydrophobic Fibres, *Dyes and Pigments*, 35, 45-55, **1997**.
- [23] Demchenko, A.P. (Ed.), *Advanced fluorescence reporters in chemistry and biology I: Fundamentals and molecular design*. Berlin, Hielderberg: Springer Science & Business Media, 151-154, **2010**.
- [24] Pechmannn, H.V., Duisberg, C., *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 16, 2119-2128, **1883**.
- [25] Pechmannn, H.V., *Chemische Berichte*, 117, 929-936, **1884**.
- [26] Simonis, H., 3-Methylcoumarin, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 48, 1583-1585, **1915**.
- [27] Bailey, G.C., Boettner, F., Production of coumarins from maleic and malic acids, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13, 905-906, **1921**.

- [28] Russell, A., Frye, J.R., 2,6-Dihydroxyacetophenone, *Organic Synthesis*, 21, 22-27, **1941**.
- [29] John, E.V.O., Sraelstam, S.S.I., Use of cation exchange resins in organic reactions. I. The von Pechmann reaction, *Journal of Organic Chemistry*, 26, 240-242, **1961**.
- [30] Chaudhari, D.A., Heterogeneous catalysis by solid superacid: Nafion-H-catalyzed von Pechmann condensation, *Chemistry & Industry*, 14, 568, **1983**.
- [31] Gunnewegh, E.A., Hoefnagel, A.J., Bekkum, H., Zeolite catalysed synthesis of coumarin derivatives, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 100, 87-92, **1995**.
- [32] Laufer, M.C., Hausmann, H., Hölderich, W.F., Synthesis of 7-hydroxycoumarins by Pechmann reaction using Nafion resin/silica nanocomposites as catalysts, *Journal of Catalysis*, 218, 315-320, **2003**.
- [33] Simmonis, H., Remmert, P., New flavone synthesis, *Chemische Berichte*, 47, 2229-2233, **1914**.
- [34] Robertson, A., Sandrock, W.F., Henry, C.B., Hydroxy-carbonyl Compounds. Part V. The preparation of coumarins and 1 : 4 -pyrones from Phenol, p-cresol, quinol, and a-naphthol, *Journal of Chemical Society*, 2426-2432, **1931**.
- [35] Sethna, S.M., Shah, N.M., Shah, R.C., Aluminium chloride, a new reagent for the condensation of β -ketonic esters with phenols. part I. The condensations of methyl β -resorcyate, β -resorcylic acid, and resacetophenone with ethyl acetoacetate, *Journal of Chemical Society*, 228-232, **1938**.
- [36] Palaniappan, S., Sekhar, R.C., Synthesis of 7-hydroxy-4-methyl coumarin using polyaniline supported acid catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209, 117-124, **2004**.
- [37] Woods, L.L., Sapp, J., A New one-step synthesis of substituted coumarins, *Journal of Organic Chemistry*, 27, 3703-3705, **1962**.
- [38] Rao, Y.V.S., Kulkarni, S.J., Subrahmanyam, M., Rao, A.V.R., A novel acylative cyclization reaction of phenol over modified Y zeolites, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 18, 1456-1457, **1993**.
- [39] Li, T.S., Zhang, Z.H., Yang, F., Fu, C.G., Montmorillonite clay catalysis. Part 7.¹ An environmentally friendly procedure for the synthesis of coumarins via Pechmann condensation of phenols with ethyl acetoacetate. *Journal of Chemical Research, Synopses*, 1, 38-39, **1998**.
- [40] Reddy, B.M., Reddy, V.R., Giridhar, D., Synthesis of coumarins catalyzed by eco-friendly W/ZrO₂ solid acid catalyst, *Synthesis Communications*, 31, 3603-3607, **2001**.

- [41] Potdar, M.K., Mohile, S.S., Salunkhe, M.M., Coumarin synthesis via Pechmann condensation in Lewis acidic chloroaluminate ionic liquid, *Tetrahedron Letters*, 42, 9285-9287, **2001**.
- [42] Potdar, M.K., Rasalkar, M.S., Mohile, S.S., Salunkhe, M.M., Convenient and efficient protocols for coumarin synthesis via Pechmann condensation in neutral ionic liquids, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 235, 249-252, **2005**.
- [43] Bose, D.S., Rudradas, A.P., Babu, M.H., The indium (III) chloride-catalyzed von Pechmann reaction: a simple and effective procedure for the synthesis of 4-substituted coumarin, *Tetrahedron Letters*, 43, 9195-9197, **2002**.
- [44] Romanelli, G.P., Bennardi, D., Ruiz, D.M., Baronetti, G., Thomas, H. J., Autino, J.C., A solvent-free synthesis of coumarins using a Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst, *Tetrahedron Letters*, 45, 8935-8939, **2004**.
- [45] Knoevenagel E., Condensation of malonic acid with aromatic aldehydes by ammonia and amines, *Chemische Berichte*, 31, 2585- 2596, **1898**.
- [46] Adams, R., Bockstahler, T.E., Preparation and reactions of o-hydroxycinnamic acids and esters, *Journal of American Chemical Society*, 74, 5346-5348, **1952**.
- [47] Schiemenz G.P., Synthesen mit Cyanessigsäure, III. Zur Reaktion von 2-Hydroxy-benzaldehyd mit Cyanacetamid und Malodinitril, *Chemische Berichte*, 95, 483-486, **1962**.
- [48] Kadin, S.B., Reduction of conjugated double bonds with sodium borohydride, *Journal of Organic Chemistry*, 31, 620-622, **1966**.
- [49] Jones, G., Knoevenagel condensation, *Organic Reactions*, New York, 15, 204-599, **1967**.
- [50] Hepwarh J. D., Boulton A. J., Killop A., Pyrans and Fused Pyrans: Synthesis and Applications, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 3, 799-809, **1984**.
- [51] Reformatsky, S., Synthesis of diatomic monobasic acids from ketones, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 20, 1210, **1887**.
- [52] Narasimahan, N.S., Mali, R.S. Barve, M.V., Synthetic Application of lithiation reactions; Part XIII. Synthesis of 3-phenylcoumarins and Their benzo derivatives, *Synthesis*, 906-909, **1979**.
- [53] Harayama, T., Nakatsuka, K., Katsuro, K., Nishioka, H., Murakami, K., Fuji, M., A convenient synthesis of coumarin using the Wittig reagent, *Chemistry Express*, 8, 245, **1993**.
- [54] Yavari, I., Hekmat-Shoar, R., Zonouzi, A., A New and efficient route to 4-carboxymethylcoumarins mediated by vinyltriphenylphosphonium salt, *Tetrahedron Letters*, 39, 2391-2392, **1998**.

- [55] Kostanecki, S.V., Rozycki, A., A formation of chromone derivatives, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 34, 102-109, **1901**.
- [56] Allan, J., Robinson, R., Accessible derivative of chromonol, *Journal of Chemical Society*, 125, 2192-2195, **1924**.
- [57] Palmer, M.H., The structure and reactions of heterocyclic compounds, St. Martin's Press, **1967**.
- [58] Kadnikov, D.V., Larock, R.C., Synthesis of coumarins via palladium-catalyzed carbonylative annulation of internal alkynes by o-iodophenols, *Organic Letters*, 2, 3643-3646, **2000**.
- [59] Bargellini, O., Forti-Forti, G., β -Phenylcoumarins. II, *Gazzetta chimica Italiana*, 41, 747-756, **1911**.
- [60] Hoesch, K., A new synthesis of aromatic ketones. I. Preparation of some phenol ketones, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 48, 1122-1133, **1915**.
- [61] Ghosh, B.N., A synthesis of flavones, *Journal of Chemical Society*, 109, 105-122, **1916**.
- [62] Emil, F., Osman, N., Formation of hydrocoumarin derivatives from phloroglucinol, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 50, 693-701, **1917**.
- [63] Sonn, A., 2-phenylcoumarins, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 51, 821-827, **1918**.
- [64] Baker, W., Robinson, R., Synthetical experiments in the isoflavone series. I, *Journal of Chemical Society*, 127, 1981-1986, **1925**.
- [65] Sato, K., Amakasu, T., Coumarins. V. Acid-catalyzed reaction of phenols with β -oxonitriles, *Journal of Organic Chemistry*, 33, 2446-2250, **1968**.
- [66] Gupta, D., K., A., Paul, M.S., Coumarin and related compounds. XII. A novel approach to phenylcoumarins, *Journal of the Indian Chemical Society*, 47, 1017-1018, **1970**.
- [67] Simpson, J.D., Henry, S., Reaction between cinnamic acid and phenols in presence of hydrochloric acid. Preparation of 3,4-dihydro-4-phenylcoumarins, *Journal of the Chemical Society*, 1382-1384, **1956**.
- [68] Krajniak, E.R., Ritchie, E., Taylor, W.C., Synthesis of some coumarin derivatives, *Australian Journal of Chemistry*, 26, 899-906, **1973**.
- [69] Soine, T.O., Naturally occurring coumarins and related physiological activities, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 53, 231-264, **1964**.

- [70] Inoue, Y., Kondo, H., Taguchi, M., Jinbo, Y., Sakamoto, F., Tsukamoto, G., Synthesis and antibacterial activity of thiazolopyrazine-Incorporated tetracyclic quinolone antibacteria, *Journal of Medicinal Chemistry*, 37, 586-592, **1994**.
- [71] Kayser, O., Kolodziej, H., Antibacterial activity of extracts and constituents of *Pelargonium sidoides* and *Pelargonium reniforme*, *Planta Medica*, 63, 508-510, **1997**.
- [72] Spino, C., Dodier, M., Sotheeswaranaude, S., Anti-Hiv coumarins from calophyllum seed oil. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 8, 3475-3478, **1998**.
- [73] Sener, B., Mutlugil, A., Naturally occurring coumarins and their biological activities, *Farmasotik Bilimler Dergisi*, 12, 99-114, **1987**.
- [74] Wang, C.J., Hsieh, Y.J., Chu, C.Y., Lin, Y.L., Tseng, T.H., Inhibition of cell cycle progression in human leukemia HL-60 cells by esculetin, *Cancer Letters*, 183, 163-168, **2002**.
- [75] Kempen, I., Papapostolou, D., Thierry, N., Pochet, L., Counerotte, S., Masereel, B., Foidart, J.-M., Reboud-Ravaux, M., Noel, A., Pirotte, B., 3-Bromophenyl 6-acetoxymethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-3-carboxylate inhibits cancer cell invasion in vitro and tumour growth in vivo. *British Journal of Cancer*, 88, 1111–1118, **2003**.
- [76] Reddy, N.S., Mallireddigari, M.R., Cosenza, S., Gumireddy, K., Bell, S.C., Reddy, P., Reddy, M.V., Synthesis of new coumarin 3-(N-aryl) sulfonamides and their anticancer activity, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14, 4093-4097, **2004**.
- [77] Singer, L.A., Kong, N.P., Vinyl Radicals. Stereoselectivity in Hydrogen Atom Transfer to Equilibrated Isomeric Vinyl Radicals, *Journal of American Chemical Society*, 88, 5213-5219, **1966**.
- [78] Murray, R.D.H., Mendez, J., Brown, S.A., *The Natural Coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry*. New York, John Wiley & Sons, **1982**.
- [79] Wolfbeis, O.S., Fuerlinger, E., Kroneis, H., Marsoner, H., Fluorimetric analysis. 1. A study on fluorescent indicators for measuring near neutral ("physiological") pH values. *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 314, 119-124, **1983**.
- [80] Bansal, Y., Sethi, P., Bansal, G., Coumarin: a potential nucleus for anti-inflammatory molecules, *Medicinal Chemistry Research*, 22, 3049-3060, **2013**.
- [81] Hamdi, N., Puerta, M. C., Valerga, P., Synthesis, structure, antimicrobial and antioxidant investigations of dicoumarol and related compounds, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 2541-2548, **2008**.
- [82] Joubert, J., Foka G. B., Repsold, B. P., Oliver, D.W., Kapp, E., Malan. S.F., Synthesis and evaluation of 7-substituted coumarin derivatives as multimodal

monoamine oxidase-B and cholinesterase inhibitors for the treatment of Alzheimer's disease, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 125, 853-864, **2017**.

- [83] Tsay, S.C., Lin, S.Y., Huang, W.C., Hsu, M.H., Hwang, K.C., Lin, C.C., Horng, J.C., Chen, C., Hwu, J.R., Shieh, F.K., Leyssen, P., Neyts, J., Synthesis and Structure-Activity Relationships of Imidazole-Coumarin Conjugates against Hepatitis C Virus, *Molecules*, 21, 228- 245, **2016**.
- [84] Li, H., Li, C.L., Chen, Z., Coumarin-derived fluorescent chemosensors, *Advances in Chemical Sensors*, 121-150, **2012**.
- [85] Wagner, B.D., The Use of coumarins as environmentally-sensitive fluorescent probes of heterogeneous inclusion systems, *Molecules*, 14, 210-237, **2009**.
- [86] Jones G., Jackson W.R., Choi C., Solvent effects on emission yield and lifetime for coumarin laser dyes. Requirements for a rotatory decay mechanism, *The Journal of Physical Chemistry*, 89, 294-300, **1985**.
- [87] Jones G., Jimenez J.A.C., Azole-linked coumarin dyes as fluorescence probes of domain-forming polymers, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 65, 5-12, **2001**.
- [88] El-Kemary M., Rettig W., Multiple emission in coumarins with heterocyclic substituents, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5, 5221-5228, **2003**.
- [89] Huang, J., Blochwitz-Nimoth, J., Pfeiffer, M., Leo, K. Influence of the thickness and doping of the emission layer on the performance of organic light-emitting diodes with PiN structure, *Journal of Applied Physics*, 93, 838-844, **2003**.
- [90] Terao, Y., Hiroyuki S.H., Adachi, C., Correlation of hole mobility, exciton diffusion length, and solar cell characteristics in phthalocyanine/fullerene organic solar cells, *Applied Physics Letters*, 90, 1-3, **2007**.
- [91] Wang, Z.S., Cui, Y., Hara, K., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., A High-light-harvesting-efficiency coumarin dye for stable dye-sensitized solar cells, *Advanced Materials*, 19, 1138-1141, **2007**.
- [92] Bayer, B., Griesse, D., Schirmann, C., Pfeifer, R., Kahmann, S., Hild, O. R., Leo, K., Small molecule bulk heterojunction organic solar cells with coumarin-6 as donor material, *Thin Solid Films*, 536, 206-210, **2013**.
- [93] Zhou, X., Su, F., Lu, H., Willis, P. S., Tian, Y., Johnson, R. H., Meldrum, D. R., An FRET-based ratiometric chemosensor for in vitro cellular fluorescence analyses of pH, *Biomaterials*, 33, 171-180, **2012**.
- [94] Rong, L., Liu, L.H., Chen, S., Cheng, H., Chen, C.S., Li, Z.Y., Qin, S.Y., Zhang, X.Z., A coumarin derivative as a fluorogenic glycoproteomic probe for biological imaging, *Chemical Communications*, 50, 667-669, **2014**.

- [95] Liu, X. D., Xu, Y., Sun, R., Xu, Y.J., Lu, J.M., Ge, J.F., A coumarin-indole-based near-infrared ratiometric pH probe for intracellular fluorescence imaging, *Analyst*, 138, 6542-6550, **2013**.
- [96] Kim, H.M., Fang, X.Z., Yang, P.R., Yi, J.S., Ko, Y.G., Piao, M.J., Chung, Y.D., Park, Y.W., Jeona, S.J., Choa, B.R. Design of molecular two-photon probes for in vivo imaging. 2H-Benzo[h]chromene-2-one derivatives, *Tetrahedron Letters*, 48, 2791-2795, **2007**.
- [97] Fu, Q., Cheng, L., Zhang, Y., Shi, W., Preparation and reversible photo-crosslinking/photo-cleavage behavior of 4-methylcoumarin functionalized hyperbranched polyester, *Polymer*, 49, 4981-4988, **2008**.
- [98] Turki, H., Abid, S., Forgues, S.F., Gharbi, R.E., Optical properties of new fluorescent iminocoumarins: Part 1, *Dyes and Pigments*, 73, 311-316, **2007**.
- [99] Keskin, S.S., Aslan, N., Bayrakceken, F., Optical properties and chemical behavior of laser-dye Coumarin-500 and the influence of atmospheric corona discharges, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72, 254-259, **2009**.
- [100] Koefod, R.S., Mann, K.R., Preparation, photochemistry and electronic structures of coumarin laser dye complexes of cyclopentadienylruthenium, *Inorganic Chemistry*, 28, 2285-2290, **1989**.
- [101] Liu, X., Cole, J.M., Waddell, N.P.G., Lin, T.C., Radia, J., Zeidler, A., Molecular origins of optoelectronic properties in coumarin dyes: Toward designer solar cell and laser applications, *Journal of Physical Chemistry*, 116, 727-737, **2012**.
- [102] Phadtare, S.B., Jarag, K.J., Shankarling, G.S., Greener protocol for one pot synthesis of coumarin styryl dyes, *Dyes and Pigments*, 97, 105-112, **2013**.
- [103] Li, H., Cai, L., Chen, Z., Coumarin-Derived Fluorescent Chemosensors, *Advanced in Chemical Sensor*, (ed; Wen W.), InTech, **2012**.
- [104] Li, Z., Zhou, Y., Yin, K., Yu, Z., Li, Y., Ren, J., A new fluorescence "turn-on" type chemosensor for Fe³⁺ based on naphthalimide and coumarin, *Dyes and Pigments*, 105, 7-11, **2014**.
- [105] Zhao, R.R., Xu, Q.L., Yang, Y., Cao, J., Zhou, Y., Xu, R., Zhang, J.F., A coumarin-based terpyridine–zinc complex for sensing pyrophosphate and its application in in vivo imaging, *Tetrahedron Letters*, 57, 5022-5025, **2016**.
- [106] Shiraishi, Y., Sumiya, S., Hirai, T., A coumarin–thiourea conjugate as a fluorescent probe for Hg(II) in aqueous media with a broad pH range 2–12, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 8, 1310-1314, **2010**.
- [107] Cheng, X., Tang, R., Jia, H., Feng, J., Qin, J., Li, Z., New fluorescent and colorimetric probe for cyanide: Direct reactivity, high selectivity and bioimaging application, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 4387-4392, **2012**.

- [108] Kim G.J., Kim H.J., Coumarinyl aldehyde as a Michael acceptor type of colorimetric and fluorescent probe for cyanide in water, *Tetrahedron Letters*, 51, 2914-2916, **2010**.
- [109] Zhuang, X., Liu, W., Wu, J., Zhang, H., Wang, P., A novel fluoride ion colorimetric chemosensor based on coumarin, *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 1352-1355, **2011**.
- [110] Boiocchi, M., Del Boca, L., Gomez, D.E., Fabbrizzi, L., Licchelli, M., Monzani, E., Nature of Urea-Fluoride Interaction: Incipient and Definitive Proton Transfer, *Journal of American Chemical Society*, 126, 16507-16514, **2004**.
- [111] Babur, B., Seferoglu, N., Seferoglu, Z., A ratiometric fluorescence chemosensor based on a coumarin-pyrazolone hybrid: the synthesis and an investigation of the photophysical, tautomeric and anion binding properties by spectroscopic techniques and DFT calculations, *Tetrahedron Letters*, 56, 2149-2154, **2015**.
- [112] Kim G.J., Kim H.J., Doubly activated coumarin as a colorimetric and fluorescent chemodosimeter for cyanide, *Tetrahedron Letters*, 51, 185-187, **2010**.
- [113] Zhou, X., Lv, X., Hao, J., Liu, D., Guo, D., Coumarine-indanedione conjugate as a doubly activated Michael addition type probe for the colorimetric and ratiometric fluorescent detection of cyanide, *Dyes and Pigments*, 95, 168-173, **2012**.
- [114] Upadhyay, K.K., Mishra, R.K., Kumar, V., Chowdhury, P.K.R., A coumarin based ICT probe for fluoride in aqueous medium with its real application, *Talanta*, 82, 312-318, **2010**.
- [115] Sauer, M., Hofkens, J., and Enderlein, J., *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Ensemble to Single Molecules*. John Wiley & Sons, 13-14, **2010**.
- [116] Anufrik, S.S., Tarkovsky, V.V., Sazonko, G.G., Asimov, M.M., New laser dyes based on 3-imidazopyridylcoumarin derivatives, *Journal of Applied Spectroscopy*, 79, 46-52, **2012**.
- [117] Drexhage, K.H.H., Fluorescence efficiency of laser dyes, *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 80, 421-428, **1976**.
- [118] Nam, L.D., Kim, D.Y., Ho, G.S., Jo K.H., Coumarin-benzothiazoline conjugate as a fluorescence turn-on probe for reactive oxygen species and its cellular express, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32, 3109-2112, **2011**.
- [119] Ezech, V.C., Harrop, T.C., Synthesis and properties of arsenic(III)-reactive coumarin-appended benzothiazolines: A New approach for inorganic arsenic detection, *Inorganic Chemistry*, 52, 2323-2334, **2013**.

- [120] Salins, L.L.E., Deo, S.K., Daunert, S., Phosphate binding protein as the biorecognition element in a biosensor for phosphate, *Sensors and Actuators B*, 97, 81-89, **2004**.
- [121] Kunzelmann, S., Webb, R.M., A Biosensor for fluorescent determination of ADP with high time resolution, *Journal of Biological Chemistry*, 284, 33130-33138, **2009**.
- [122] Grögel, D.B.M., *New fluorescent probes and assays for lactate and hydrogen peroxide*, Doktora Tezi, University of Regensburg, Deggenborg, **2012**.
- [123] Long, L., Wang, L., Wu, Y., A Fluorescence ratiometric probe for cysteine/homocysteine and its application for living cell imaging, *International Journal of Organic Chemistry*, 3, 235-239, **2013**.
- [124] Olive, P.L., Biaglow, J.E., Varnes, M.E., Durand, R.E., Characterization of the uptake and toxicity of a fluorescent thiol reagent, *Cytometry*, 3, 349-353, **1982**.
- [125] Czworkowski, J., Odom, O.W., Hardesty, B., Fluorescence study of the topology of messenger RNA bound to the 30s ribosomal subunit of *escherichia coli*, *Biochemistry*, 30, 4821-4830, **1991**.
- [126] Schmidt, J.J., Stafford, R.G., Fluorogenic substrates for the protease activities of botulinum neurotoxins, serotypes A, B, and F, *Applied and Environmental Microbiology*, 69, 297-303, **2003**.
- [127] Sippel, T.O., Microfluorometric analysis of protein thiol groups with a coumarinylphenylmaleimide, *Journal of Histochemistry & Cytochemistry*, 29, 1377-1381, **1981**.
- [128] Mastroberardino, P.G., Orr, A.L., Hu, X., Na, H.M., Greenamyre, J.T., A FRET based method to study protein thiol oxidation in histological preparations, *Free Radical Biology & Medicine*, 45, 971-981, **2008**.
- [129] Campaigne, E., Foye, W.O., The synthesis of 2,5-diarylthiophenes, *Journal of Organic Chemistry*, 17, 1405-1412, **1952**.
- [130] McNabola, N., O'Connor, C.J., Roydhouse, M.D., Wall, M.D., Southern, J.M., A one-pot synthesis of 3-nitrothiophene and 3-nitro-2-substituted thiophenes, *Tetrahedron*, 71, 4598-4603, **2015**.
- [131] O'Connor, C.J., Roydhouse, M.D., Przybyl, A.M., Wall, M.D., Southern, J.M., Facile Synthesis of 3-Nitro-2-substituted Thiophenes, *Journal of Organic Chemistry*, 75, 2534-2538, **2010**.
- [132] Shi, W., Sun, S., Hu, Y., Gao, T., Peng, Y., Wu, M., Guo, H., Wang, J., Facile one-pot synthesis of 2,3-thienoimides via formal [3+2]annulation reaction of 1, 4-dithiane-2,5-diol and N-substituted imides, *Tetrahedron Letters*, 56, 3861-3863, **2015**.

- [133] İkizler, A., *Heterohalkalı Bileşikler*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon, 178-193, **1996**.
- [134] Joule, J.A., Mills, K., *Heterocyclic Chemistry*, Blackwell Science, London, 273-291, **2000**.
- [135] Gewald, K., Methods for the synthesis of 2-aminothiophenes and their reaction, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 12, 1077-1090, **1976**.
- [136] Hartmann, H., Scheithauer, S., Über N,N-Dialkylamino-thiophene. II. Darstellung von N,N-Dialkylamino-thiophenen und deren Umsetzungen mit Carbonylverbindungen, *Journal für Praktische Chemie*, 311, 827, **1969**.
- [137] Gewald, K., Zur Reaktion von α -oxo-mercaptanen :mit Nitrilen, *Angewandte Chemie*, 73, 114, **1961**.
- [138] Sabnis, R.W., The Gewald reaction in dye chemistry, *Society of Dyers and Colourists*, 132, 49–82, **2016**.
- [139] Puterova, Z., Krutosikova, A., Veghc, D., Gewald reaction: synthesis, properties and applications of substituted 2-aminothiophenes, *Arkivoc*, 209-246 **2010**.
- [140] Joseph, P.S., Parthasarathi, V., Panneerselvan, K., Structure of ethyl 2-amino-4-phenylthiophene-3-carboxylate, *Acta Crystallographica*, C47, 1748-1750, **1991**.
- [141] Ahmad, V.U., Alam, N., New antifungal bithienylacetylenes from *Blumea obliqua*, *Journal of Natural Products*, 58, 1426-1429, **1995**.
- [142] Ahmad, V.U., Alam, N., Qaisar, M., Acetylenic thiophenes from *Blumea obliqua*, *Phytochemistry*, 49, 259-261, **1998**.
- [143] Schulze, K.E., Cohen, P.R., Nelson, B.R., Articaine: an effective adjunctive local anesthetic for painless surgery at the depth of the muscular fascia, *Dermatologic Surgery*, 32, 407-410, **2006**.
- [144] McMurry, T.B.H., MGMT inhibitors-The Trinity College-Paterson Institute experience, a chemist's perception, *DNA Repair*, 6, 1161-1169, **2007**.
- [145] Dolman, N.P., Troop, H.M., More, J.C.A., Alt, A., Knauss, J.L., Nistico, R., Jack, S., Morley, R.M., Bortolotto, Z.A., Roberts, P.J., Bleakman, D., Collingridge, G.L., Jane, D.E., Synthesis and Pharmacology of Willardiine Derivatives Acting as Antagonists of Kainate Receptors, *Journal of Medicinal Chemistry*, 48, 7867-7881, **2005**.
- [146] Dolman, N.P., More, J.C.A., Alt, A., Knauss, J.L., Pentikainen, O.T., Glasser, C.R., Bleakman, D., Mayer, M.L., Collingridge, G.L., Jane, D.E., Synthesis and pharmacological characterization of N3-substituted willardiine derivatives: role of the substituent at the 5-position of the uracil ring in the development of highly

potent and selective GLUK5 kainate receptor antagonists, *Journal of Medicinal Chemistry*, 50, 1558-1570, **2007**.

- [147] Price, S.C., Stuart, A.C., Yang, L., Zhou, H., You, W., Fluorine substituted conjugated polymer of medium band gap yields 7% efficiency in polymer–fullerene solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 4625-4631, **2011**.
- [148] Dore, K., Dubus, S., Ho, H., Le Vesque, I., Brunette, M., Corbeil, G., Boissinot, M., Boivin, G., Bergeron, M.G., Boudreau, D., Leclerc, M., Fluorescent polymeric transducer for the rapid, simple, and specific detection of nucleic acids at the zeptomole level, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 4240-4244, **2004**.
- [149] Hallasa, G., Choi, J.H., Synthesis and properties of novel aziridiny azo dyes from 2-aminothiophenes—Part 1: Synthesis and spectral properties, *Dyes and Pigments*, 40, 99-117, **1999**.
- [150] Hallasa, G., Choi, J.H., Synthesis and spectral properties of azo dyes derived from 2-aminothiophenes and 2-aminothiazoles, *Dyes and Pigments*, 42, 249-265, **1999**.
- [151] Yen, M.S., Wang, I.J., Synthesis and absorption spectra of hetarylazo dyes derived from coupler 4-aryl-3-cyano-2 aminothiophenes, *Dyes and Pigments*, 61, 243–250, **2004**.
- [152] O'Regan, B., Gratzel, M., A Low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353, 737-740, **1991**.
- [153] Wang, K., Leung, M., Hsieh, L., Chang, C., Lee, K., Wu, C., Jiang, J., Tseng, C., Wang, H., Conjugated polymers containing electron-deficient main chains and electron-rich pendant groups: Synthesis and application to electroluminescence, *Organic Electronics*, 12, 1048-1062, **2011**.
- [154] Sesler, J.L., Gale, P.A., Cho, W.S., Importance of anions in the modern world, *Anion Receptor Chemistry*, 1-26, **2006**.
- [155] Geddes, C.D., Optical halide sensing using fluorescence quenching: theory, simulations and applications, *Measurement Science and Technology*, 12, 53–88, **2001**.
- [156] Graefe, A., Stanca, S.E., Nietzsche, S., Kubicova, L., Beckert, R., Biskup, C., Mohr, G.J., Development and Critical Evaluation of Fluorescent Chloride Nanosensors, *Analytical Chemistry*, 80, 6526–6531, **2008**.
- [157] Liao, J., Sihler, H., Huey, L.G., Neuman, J.A., Tanner, D.J., Friess, U., Platt, U., Flocke, F.M., Orlando, J.J., Shepson, P.B., Beine, H.J., Weinheimer, A.J., Sjostedt, S.J., Nowak, J.B., Knapp, D.J., Staebler, R.M., Zheng, W., Sander, R., Hall, S.R., Ullmann, K., A comparison of Arctic BrO measurements by chemical

ionization mass spectrometry and long path-differential optical absorption spectroscopy, *Journal of Geophysical Research*, 116, 1-14, **2011**.

- [158] Ma, B., Zeng, F., Zheng, F., Wu, S., A Fluorescence turn-on sensor for iodide based on a thymine–HgII–thymine complex, *Chemistry - A European Journal*, 17, 14844–14850, **2011**.
- [159] Haldimann, M., Zimmerli, B., Als, C., Gerber, H., Direct determination of urinary iodine by inductively coupled plasma mass spectrometry using isotope dilution with iodine-129, *Clinical Chemistry*, 44, 817–824, **1998**.
- [160] Altinkale, D.S., Memiş, Ü., Isparta il merkezinde içme sularının farklı florür içeriklerinin incelenmesi, *Ekoloji*, 20, 77-82, **2011**.
- [161] Altundağ, H., Dünder, M.Ş., Yüceel, Ç., Albayrak, S., Sakaya ili içme sularında flor düzeyinin iyon seçici elektrot ve iyon kromatografisi ile tayini, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, 15. Cilt, 2. Sayı, 129-138, **2011**.
- [162] Demirel, Ü., Flor elementinin canlılar üzerine etkisi ve kapadokya bölgesinde florosis gerçeği, *1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı*, Nevşehir, **2009**.
- [163] T.C. Sağlık Bakanlığı "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik", <http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.7510&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=%C4%B0nsani%20T%C3%BCketim%20Ama%C3%A7li%C4%B1> (Mart, **2018**).
- [164] Kim, G J., Kim, H.J., Coumarinyl aldehyde as a Michael acceptor type of colorimetric and fluorescent probe for cyanide in water, *Tetrahedron Letters*, 51, 2914–2916, **2010**.
- [165] Yu, C., Luo, M., Zeng, F., Wu, S., A fast-responding fluorescent turn-on sensor for sensitive and selective detection of sulfite anions, *Analytical Methods*, 4, 2638-2640, **2012**.
- [166] Yang, Y., Huo, F., Zhang, J., Xie, Z., Chao, J., Yin, C., Tong, H., Liu, D., Jin, S., Cheng, F., Yan, X., A novel coumarin-based fluorescent probe for selective detection of bisulfite anions in water and sugar samples, *Sensors and Actuators B*, 166, 665–670, **2012**.
- [167] Engblom, S.O., The phosphate sensor, *Biosensors & Bioelectronics*, 13, 981–994, **1998**.
- [168] Sohail, M., Adeloju, S.B., Nitrate biosensors and biological methods for nitrate determination, *Talanta*, 153, 83–98, **2016**.
- [169] Martinez-Manez, R., Sancenon, F., New advances in fluorogenic anion chemosensors, *Journal of Fluorescence*, 15, 267-285, **2005**.
- [170] Suksai, C., Tuntulani, T., Chromogenic anion sensors, *Chemical Society Reviews*, 32, 192–202, **2003**.

- [171] Beer, P.D., Gale, P.A., Anion recognition and sensing: The state of the art and future perspectives, *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 486-516, **2001**.
- [172] Martinez-Manez, R., Sancenon, F., Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions, *Chemical Reviews*, 103, 4419-4476, **2003**.
- [173] Han, F., Bao, Y., Yang, Z., Fyles, T.M., Zhao, J., Peng, X., Fan, J., Wu, Y., Sun, S., Simple bisthiocarbonohydrazones as sensitive, selective, colorimetric, and switch-on fluorescent chemosensors for fluoride anions, *Chemistry - A European Journal*, 13, 2880-2892, **2007**.
- [174] Chen, Z.J., Wang, L.M., Zou, G., Zhang, L., Zhang, G.J., Cai, X.F., Teng, M.S., Colorimetric and ratiometric fluorescent chemosensor for fluoride ion based on perylene diimide derivatives, *Dyes and Pigments*, 94, 410-415, **2012**.
- [175] Lin, C., Simov, V., Drueckhammer, D.G., Interaction of halide and carboxylate ions with 4,5-diacetamidoacridine-9-(10H)-one: Thermodynamics of association and deprotonation events, *Journal of Organic Chemistry*, 72, 1742-1746, **2007**.
- [176] Liu, B., Tian, H., A ratiometric fluorescent chemosensor for fluoride ions based on a proton transfer signalling mechanism, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 2681-2686, **2005**.
- [177] Bondy, C.R., Loeb, S.J., Amide based receptors for anions, *Coordination Chemistry Reviews*, 240, 77-99, **2003**.
- [178] Zielinski, T., Dydio, P., Jurczak, J., Synthesis, structure and binding properties of the amide-based anion receptors derived from 1-*H*-indole-7-amine, *Tetrahedron*, 64, 568-574, **2008**.
- [179] Jose, D.A., Kumar, D.K., Ganguly, B., Das, A., Efficient and simple colorimetric fluoride ion sensor based on receptors having urea and thiourea binding sites, *Organic Letters*, 6(20), 3445-3448, **2004**.
- [180] Gunnlaugsson, T., Davis, A.P., O'Brien, J.E., Glynn, M., Fluorescent sensing of pyrophosphate and bis-carboxylates with charge neutral PET chemosensors, *Organic Letters*, 4, 2449-2452, **2002**.
- [181] Shao, J., Lin, H., Lin, H.K., A simple and efficient colorimetric anion sensor based on thiourea group in DMSO and DMSO-water and its real-life application, *Talanta*, 75, 1015-1020, **2008**.
- [182] Wu, Y., Peng, X., Fan, J., Gao, S., Tian, M., Zhao, J., Sun, S., Fluorescence sensing of anions based on inhibition of excited-state intramolecular proton transfer, *Journal of Organic Chemistry*, 72, 62-70, **2007**.

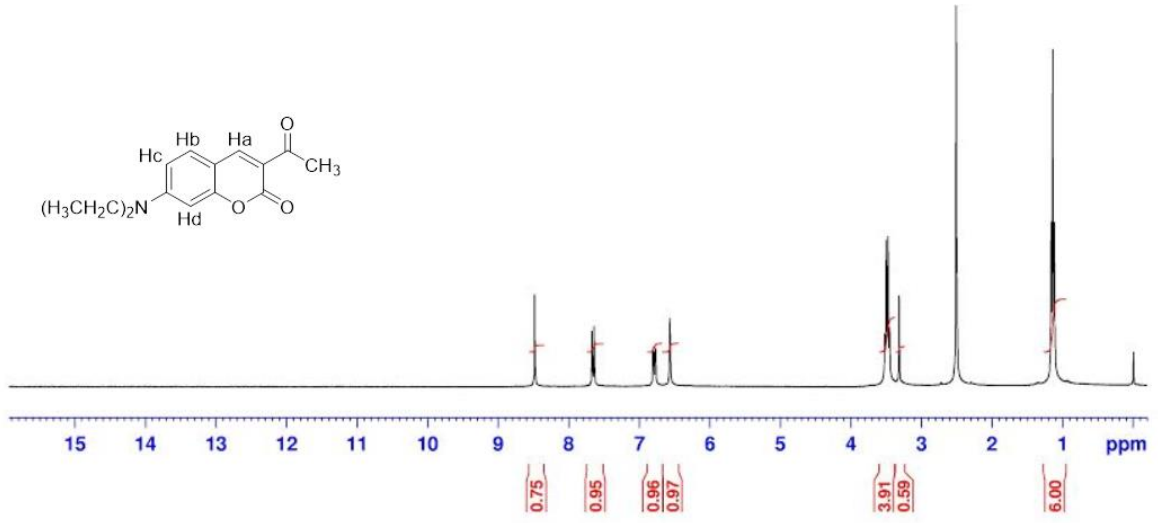
- [183] Lee, J.Y., Cho, E.J., Mukamel, S., Nam, K.C., Efficient fluorideselective fluorescent host: experiment and theory, *Journal Organic Chemistry*, 69, 943-950, **2004**.
- [184] Gunnlaugsson, T., Glynn, M., Tocci, G.M., Kruger, P.E., Pfeffer, F.M., Anion recognition and sensing in organic and aqueous media using luminescent and colorimetric sensors, *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 3094-3117, **2006**.
- [185] Gunnlaugsson, T., Ali, H.D.P., Glynn, M., Kruger, P.E., Hussey, G.M., Pfeffer, F.M., Santos, C.M.G., Tierney, J., Fluorescent photoinduced electron transfer (PET) sensors for anions; from design to potential application, *Journal of Fluorescence*, 15, 287-299, **2005**.
- [186] Boiocchi, M., Boca, L.D., Esteban-Gomez, D., Fabbrizzi, L., Licchelli, M. And Monzani, E., Nature of urea -fluoride interaction: Incipient and definitive proton transfer, *Journal of American Chemical Society*, 126,16507-16514, **2004**.
- [187] Sessler, J.L., Camiolo, S., Gale, P.A., Pyrolic and polypyrolic anion binding agents, *Coordination Chemistry Reviews*, 240, 17-55, **2003**.
- [188] Shao, J., Lin, H., Yu, M., Cai, Z. and Lin, H., Study on acetate ion recognition and sensing in aqueous media using o novel and simple colorimetric sensor and its analytical application, *Talanta*, 75, 551-555, **2008**.
- [189] Li, Y., Lin, H. and Lin, H., Ratiometric and selective fluorescent sensor for F⁻ based on intramolecular charge transfer (ICT), *Journal of Fluorescence*, 20, 1299-1305, **2010**.
- [190] Mahapatra, A.K., Hazra, G., Roy, J., Sahoo, P., A simple coumarinbased colorimetric and ratiometric chemosensor for acetate and a selective fluorescence turn-on probe for iodide, *Journal of Luminescence*, 131, 1255-1259, **2011**.
- [191] Shao, J., Qiao, Y., Lin, H., Lin, H., A C3-symetric colorimetric anion sensor bearing hydrazone groups as binding sites, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71, 1736-1740, **2009**.
- [192] Pfeffer, F.M., Lim, K.F., Sedgwick, K.J., Indole as a scaffold for anion recognition, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 5, 1795-1799, **2007**.
- [193] Chmielewski, M.J., Zhao, L., Brown, A., Curiel, D., Sambrook, M.R., Thompson, A.L., Santos, S.M., Felix, V., Davis, J.J., Beer, P.D. Sulfate anion templation of a neutral pseudorotaxane assembly using an indolocarbazole threading component, *Chemical Communications*, 3154-3156, **2008**.
- [194] Yanar, U., Babür, B., Pekyılmaz, D., Yahaya, I., Aydiner, B., Dede, Seferoglu, Z., 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, **2016**.

- [195] Lanari, D., Ballini, R., Palmieri, A., Pizzo, F., Vaccaro L., Diastereoselective three-step route to *o*-(6-nitrocyclohex-3-en-1-yl)phenol and tetrahydro-6*H*-benzo[*c*]chromen-6-ol derivatives from salicylaldehydes, *European Journal of Organic Chemistry*, 2774-2884, **2011**.
- [196] Yanar, U., *Yeni floresans kumarin-tiyofen hibrit moleküllerin sentezi ve çeşitli anyonlara karşı duyarlılığının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, **2014**.
- [197] Yasuhara, A., Kameda, M., Sakamoto, T., Selective monodesulfonylation of *N,N*-disulfonylarylamines with tetrabutylammonium fluoride, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 47, 809-812, **1999**.
- [198] Ueno, T., Urano, Y., Kojima, H., Nagano, T., Mechanism-based molecular design of highly selective fluorescence probes for oxidative stress, *Journal of American Chemical Society*, 128, 10640-10641, **2006**.

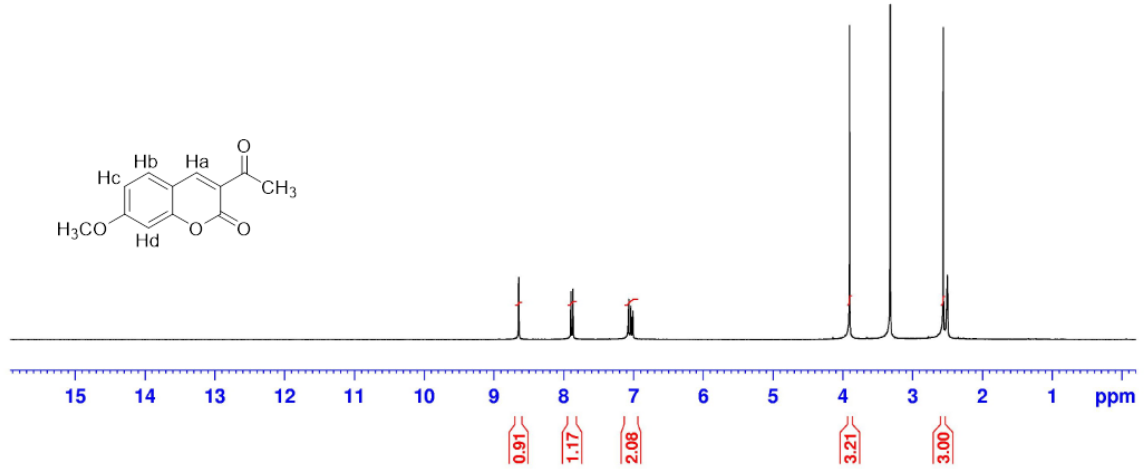




EK-1. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

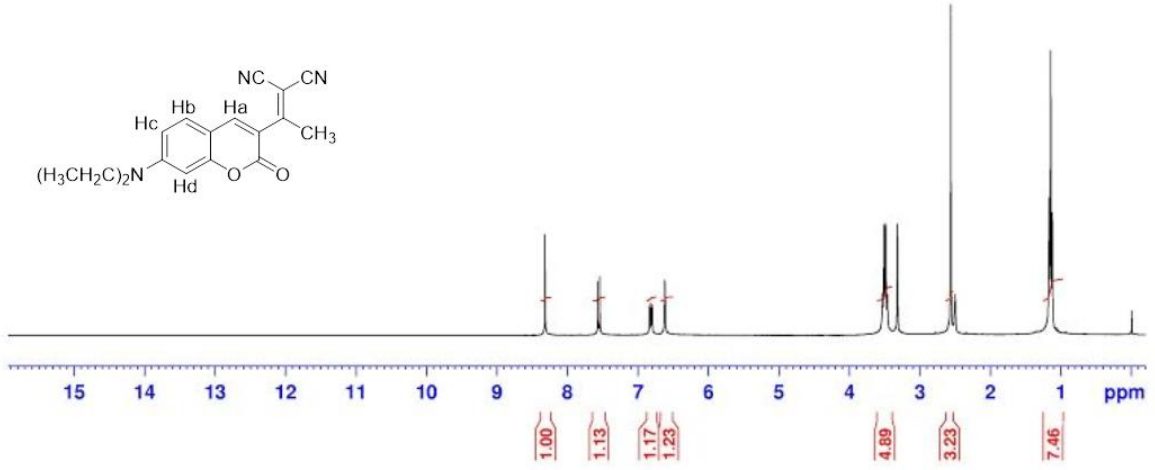


Şekil 1. **72a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

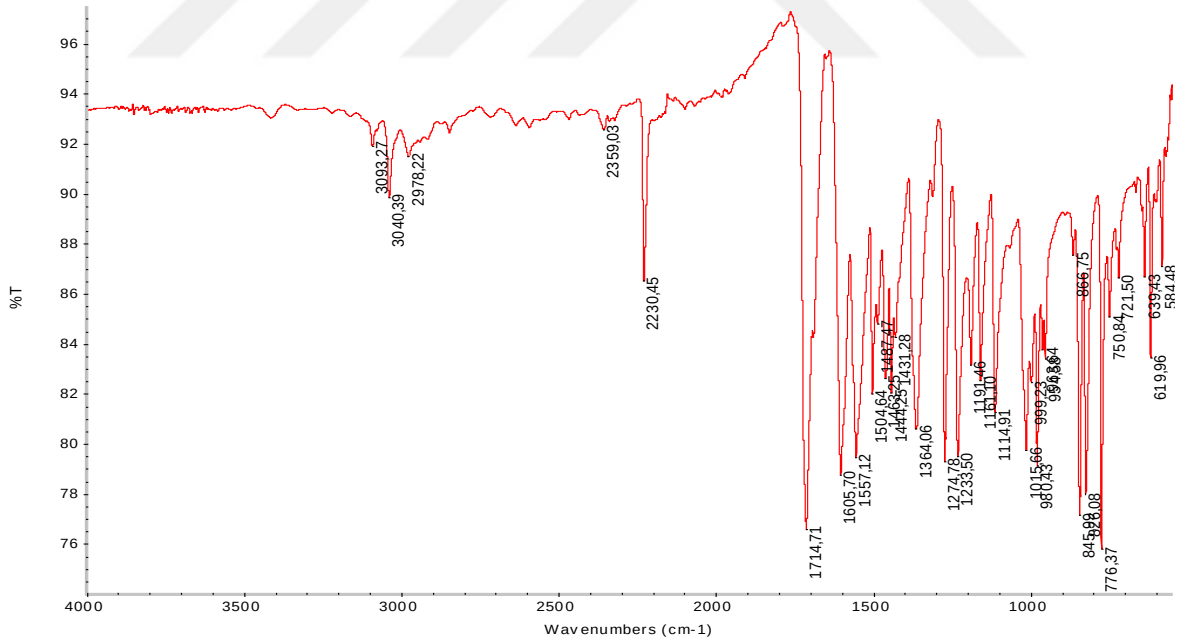


Şekil 2. **72b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

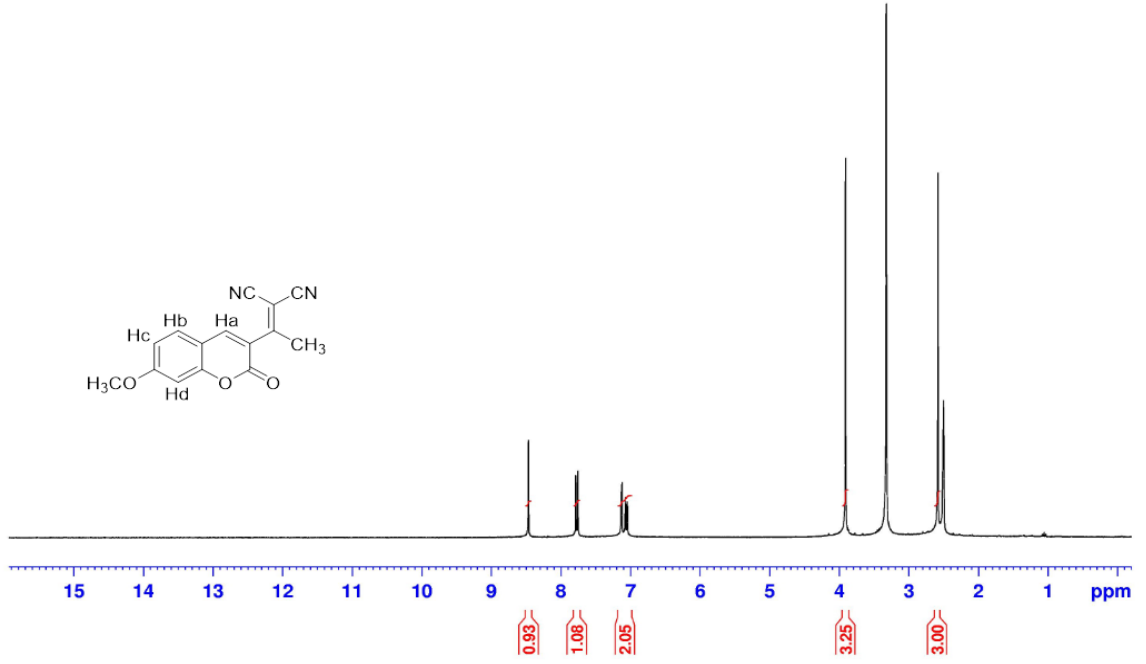


Şekil 3. **73a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

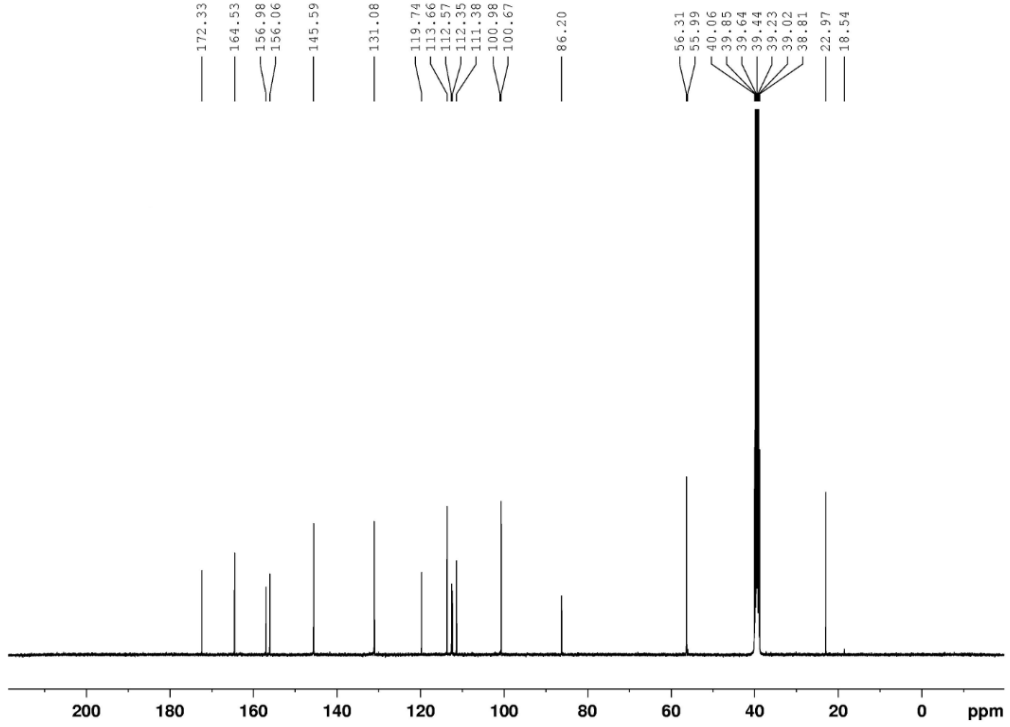


Şekil 4. **73b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 5. **73b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 6. **73b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektrumları

Single Mass Analysis

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

Element prediction: Off

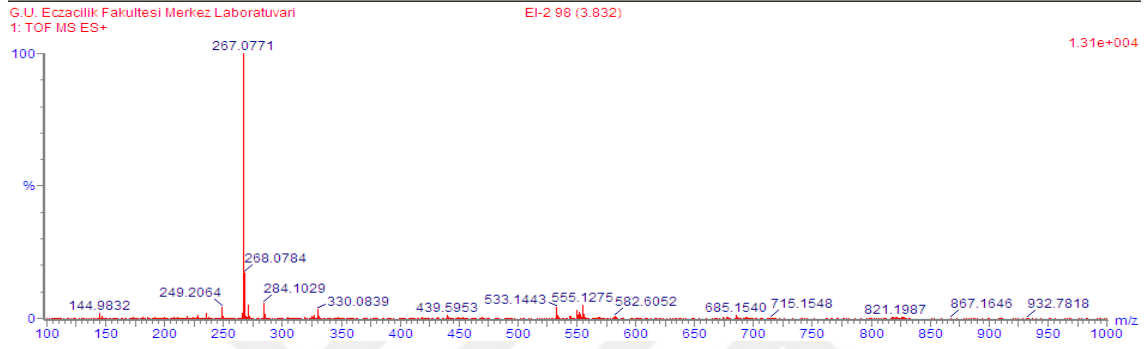
Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

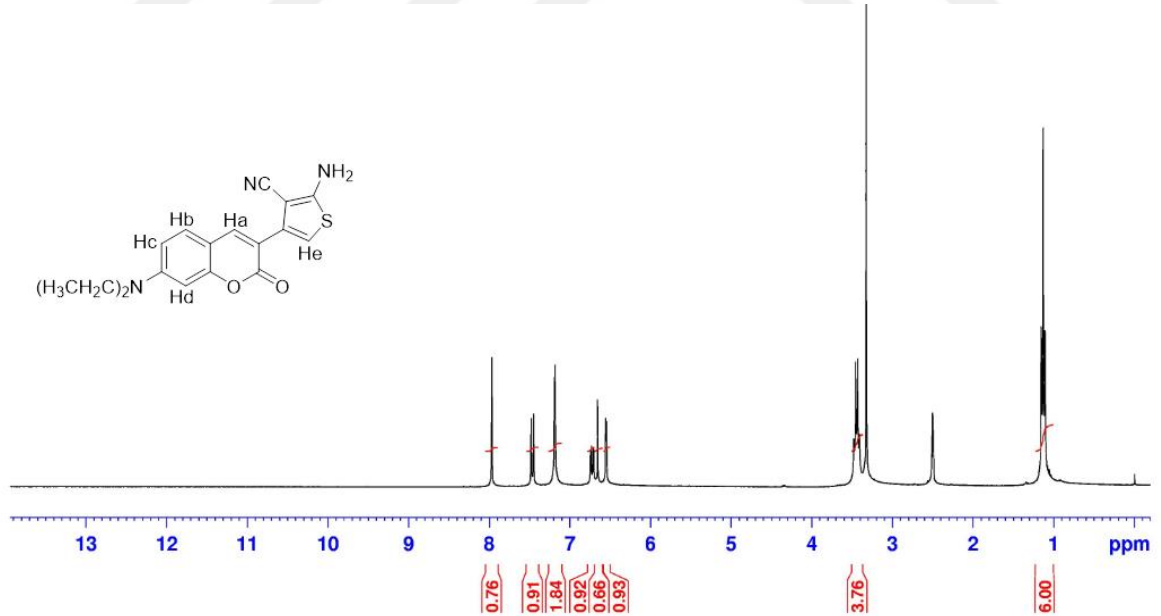
1 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O
267.0771	267.0770	0.1	0.4	11.5	C ₁₅ H ₁₁ N ₂ O ₃	120.3	0.0	15	11	2	3

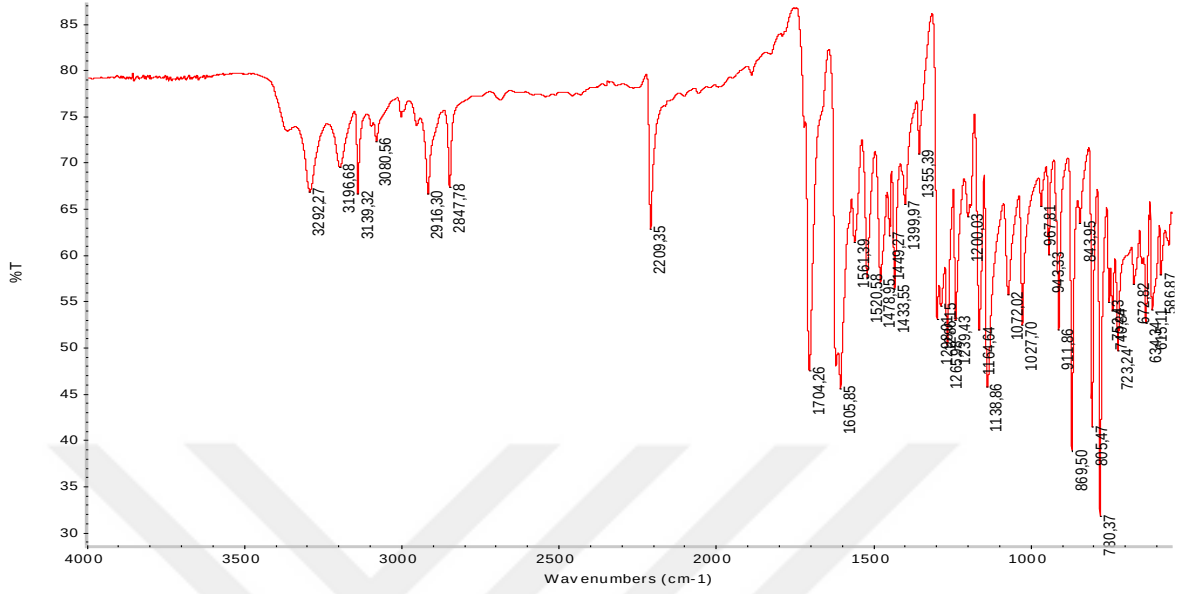


Şekil 7. **73b** bileşiğinin HR-MS spektrumu

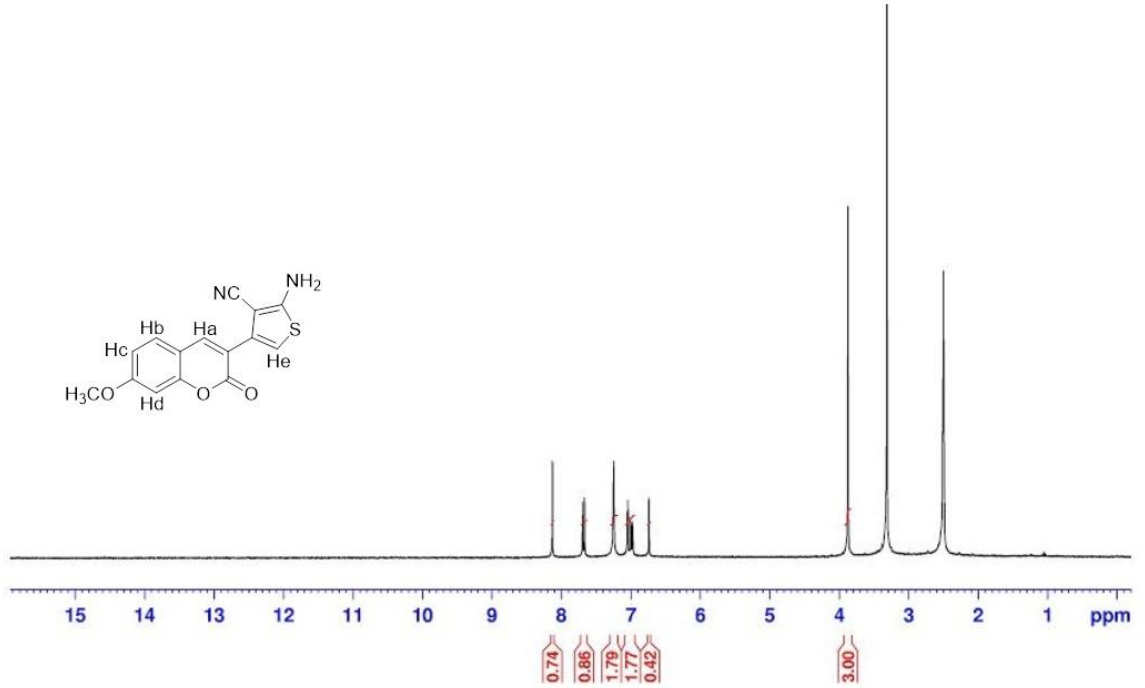


Şekil 8. **74a** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

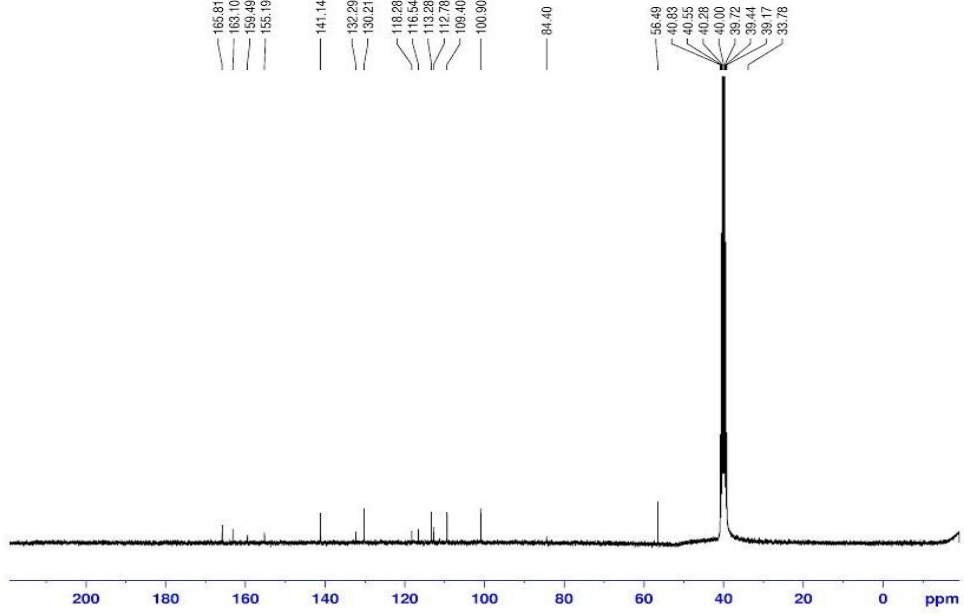


Şekil 9. 74b bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 10. 74b bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 11. **74b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Single Mass Analysis

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

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

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

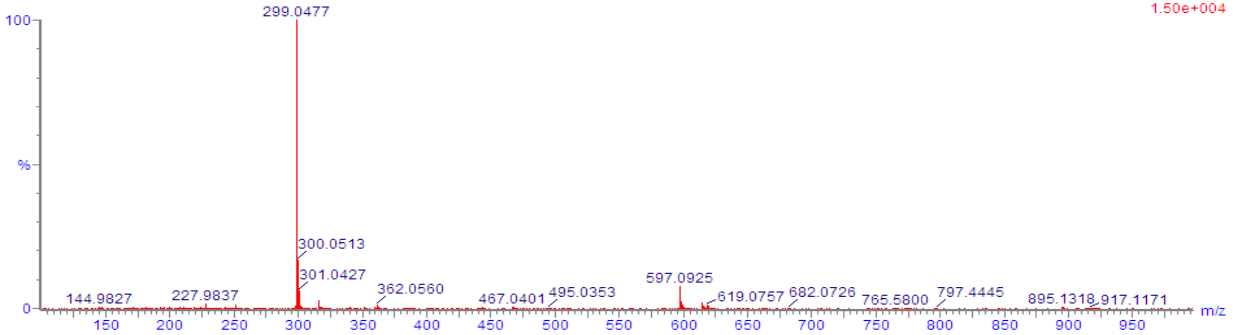
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	S
299.0477	299.0490	-1.3	-4.3	11.5	C ₁₅ H ₁₁ N ₂ O ₃ S	109.7	0.0	15	11	2	3	1

G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı
1: TOF MS ES+

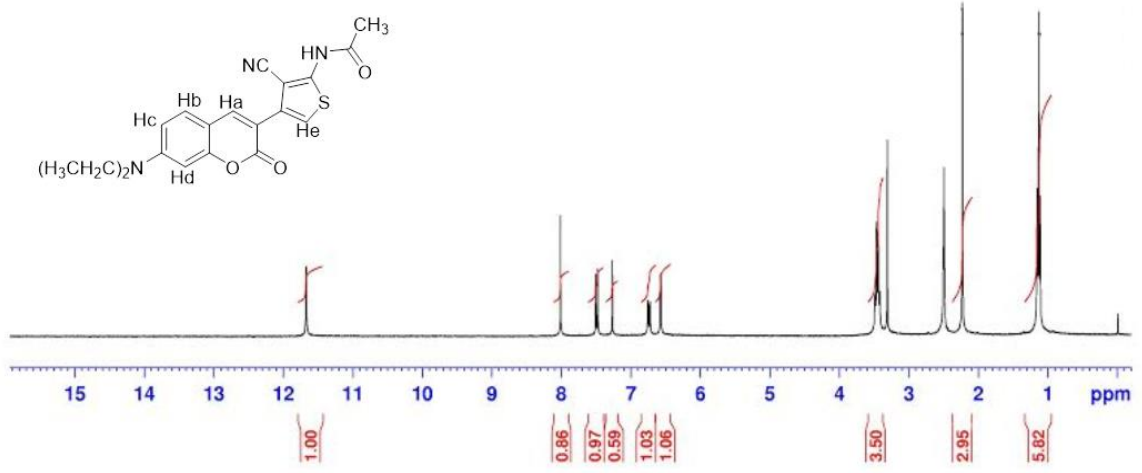
EI-3 90 (3.523)

1.50e+004

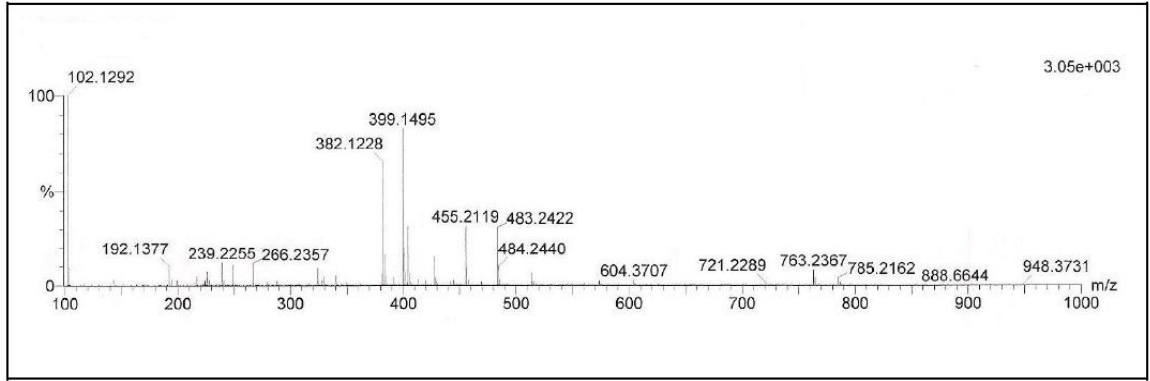


Şekil 12. **74b** bileşiğinin HR-MS spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

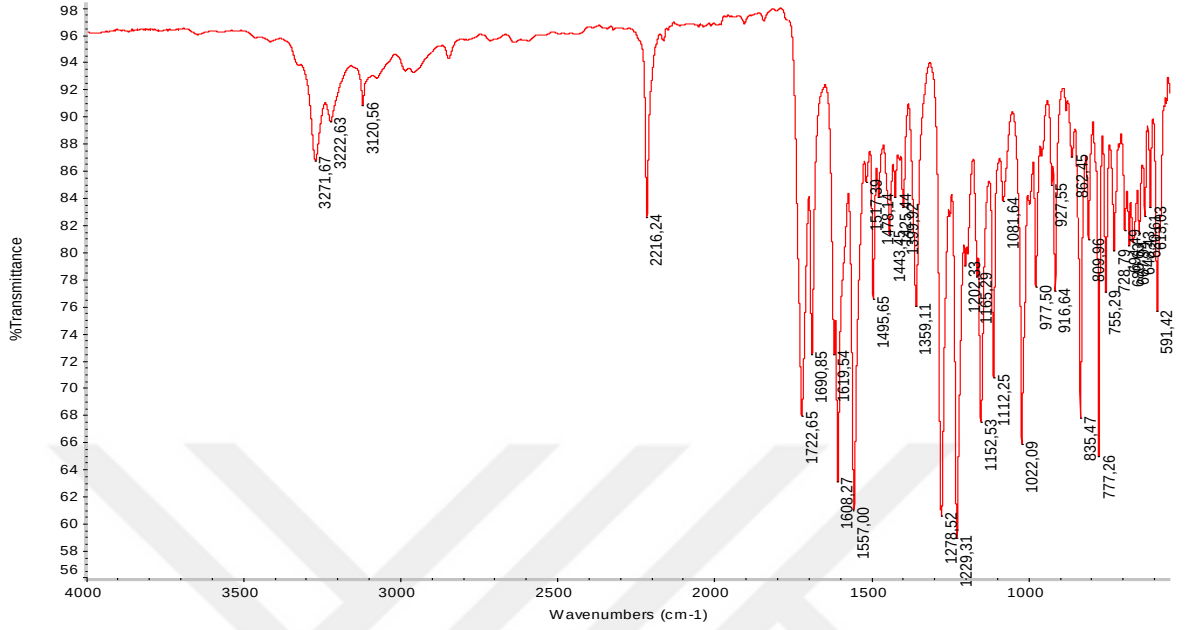


Şekil 13. **75a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

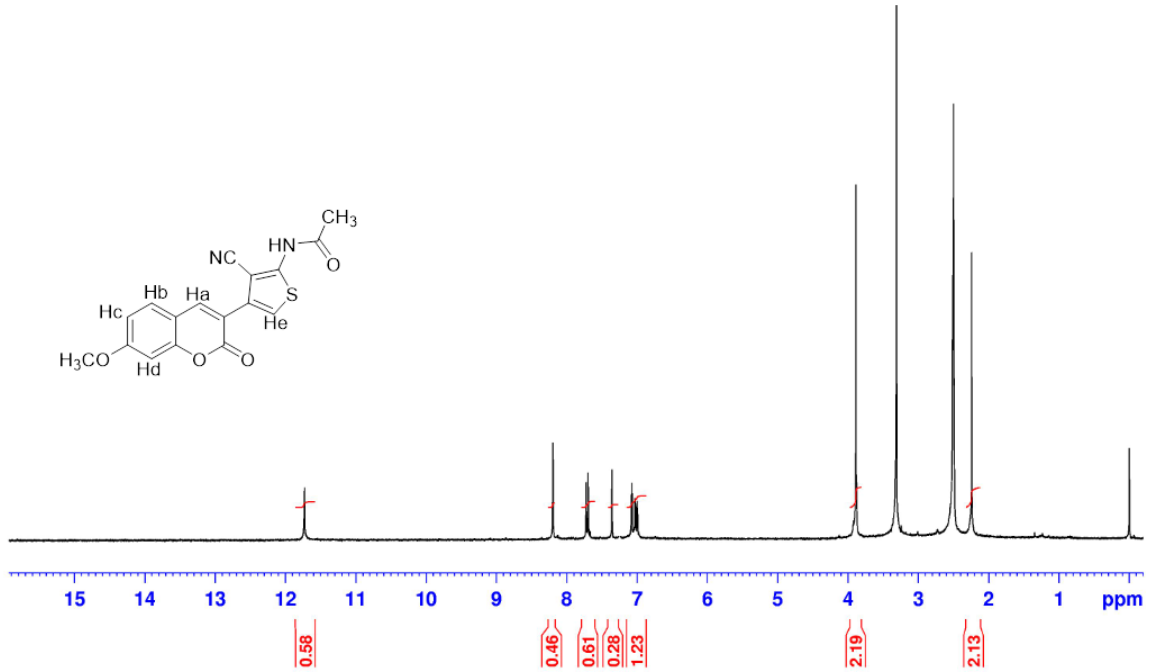


Şekil 14. **75a** bileşiğinin HR-MS spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

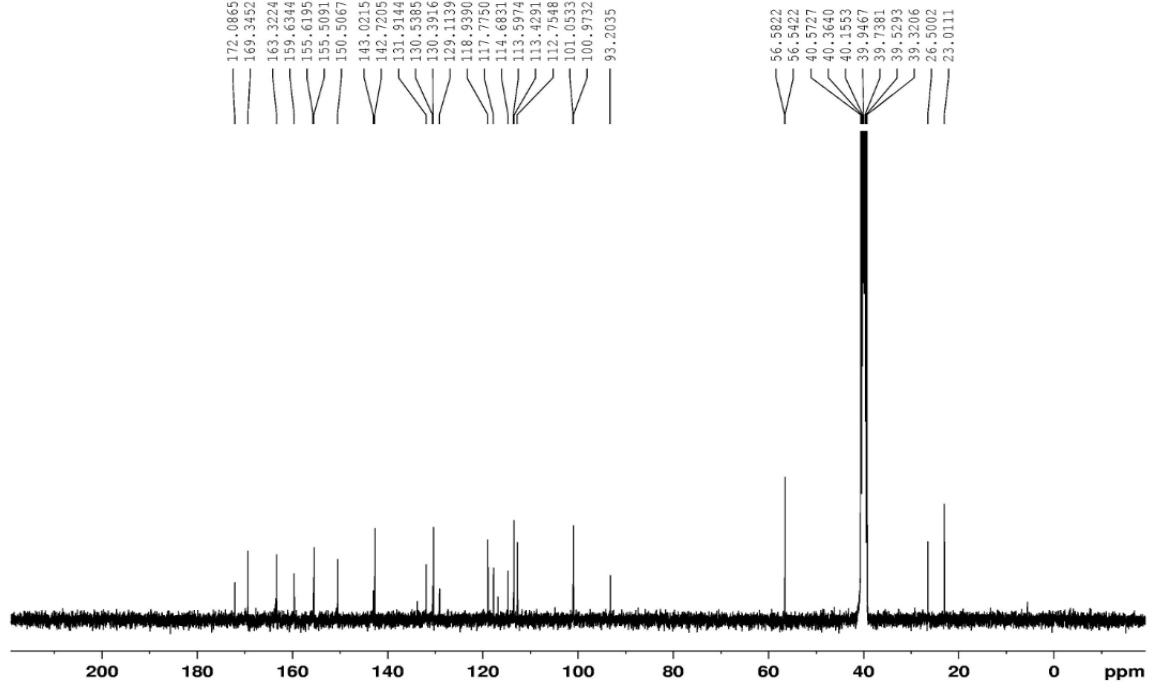


Şekil 15. **75b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

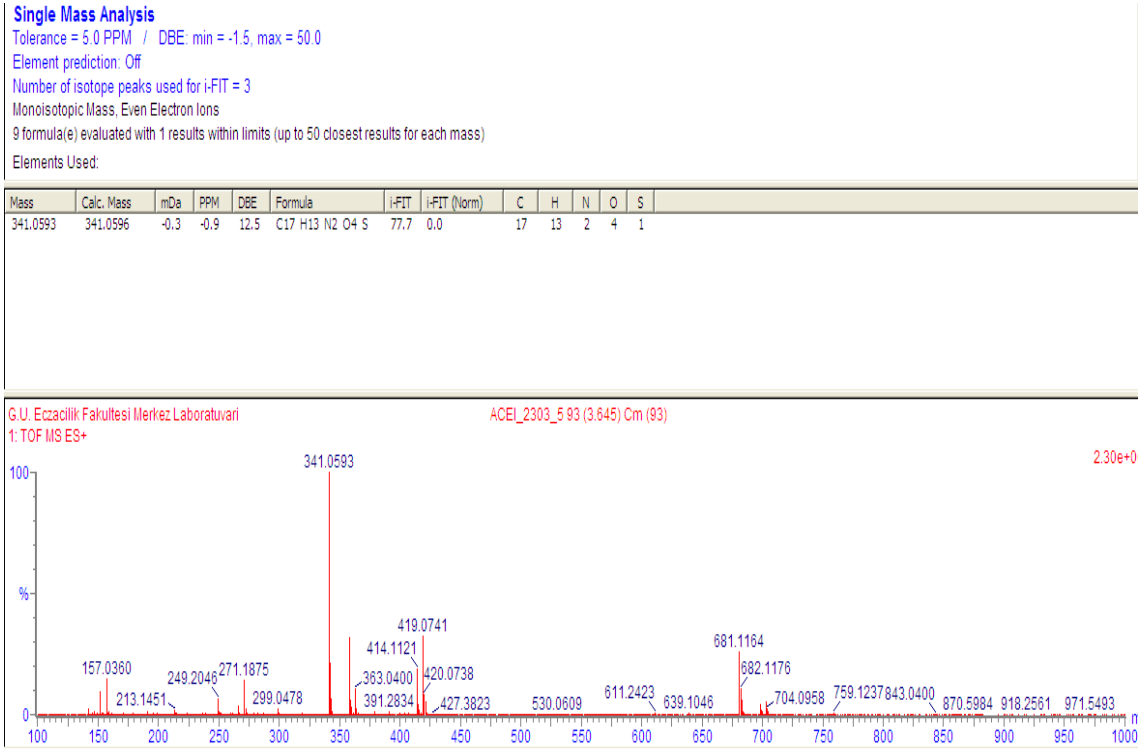


Şekil 16. **75b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

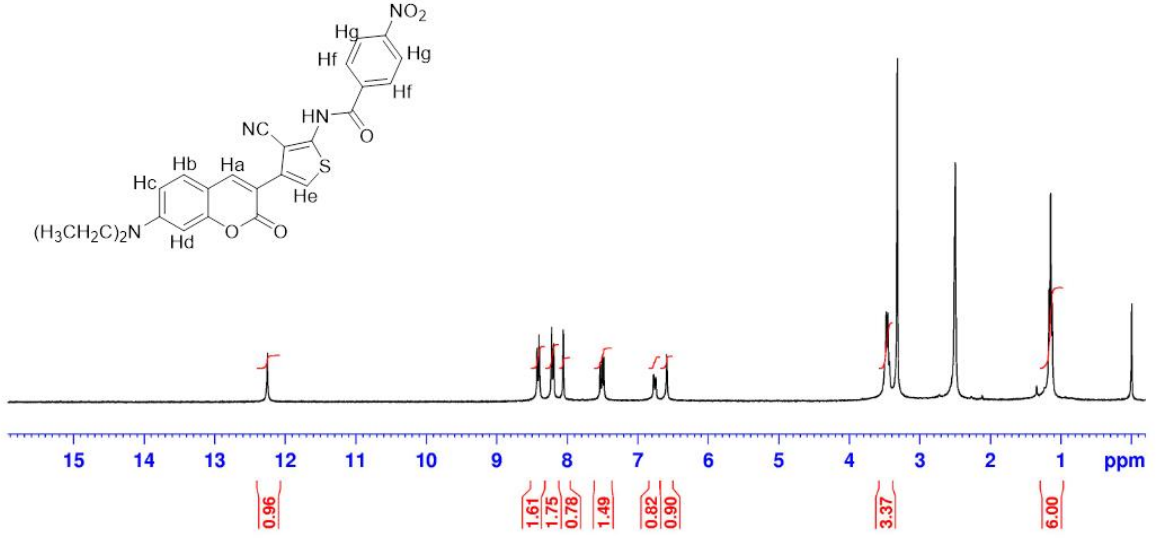


Şekil 17. **75b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

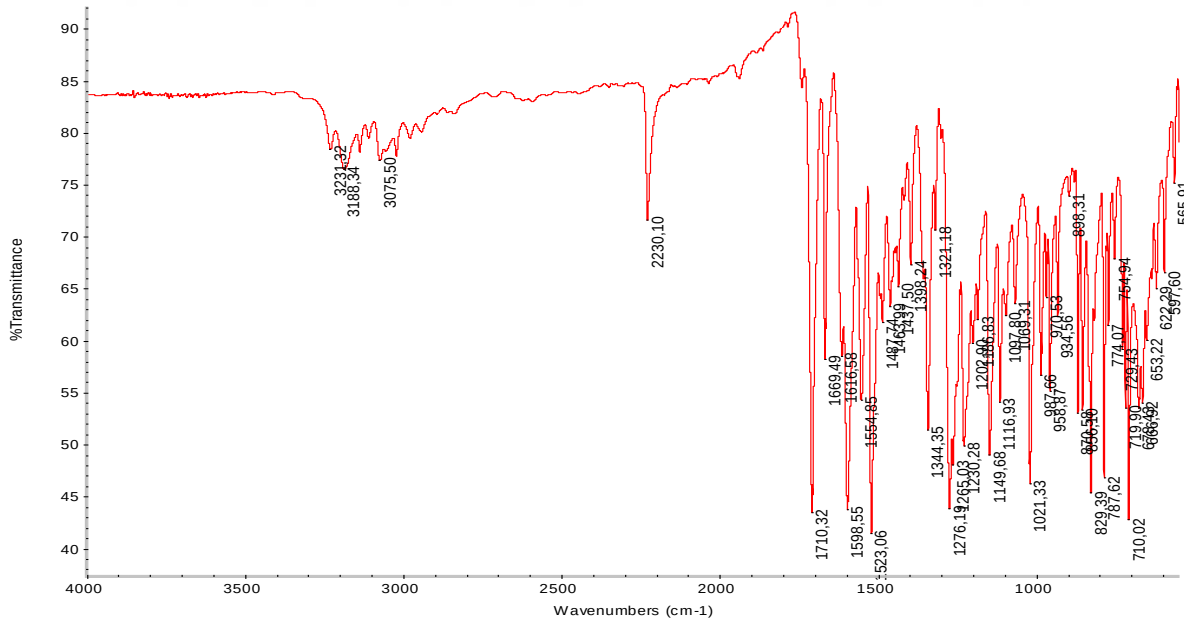


Şekil 18. **75b** bileşiğinin HR-MS spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

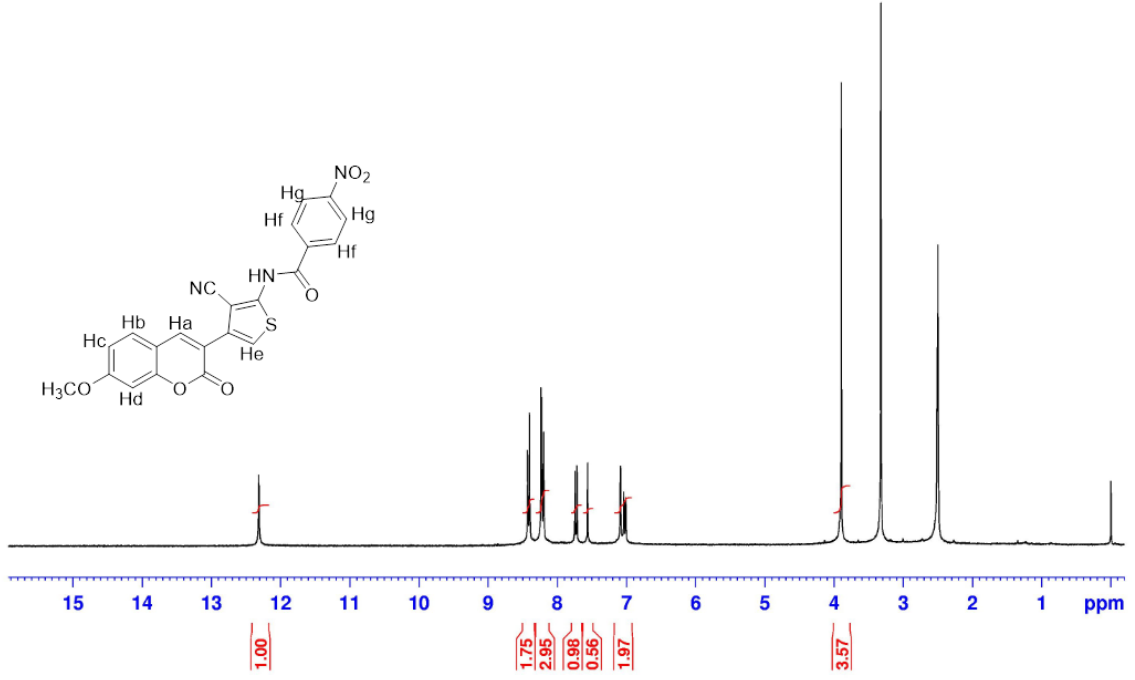


Şekil 19. **76a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

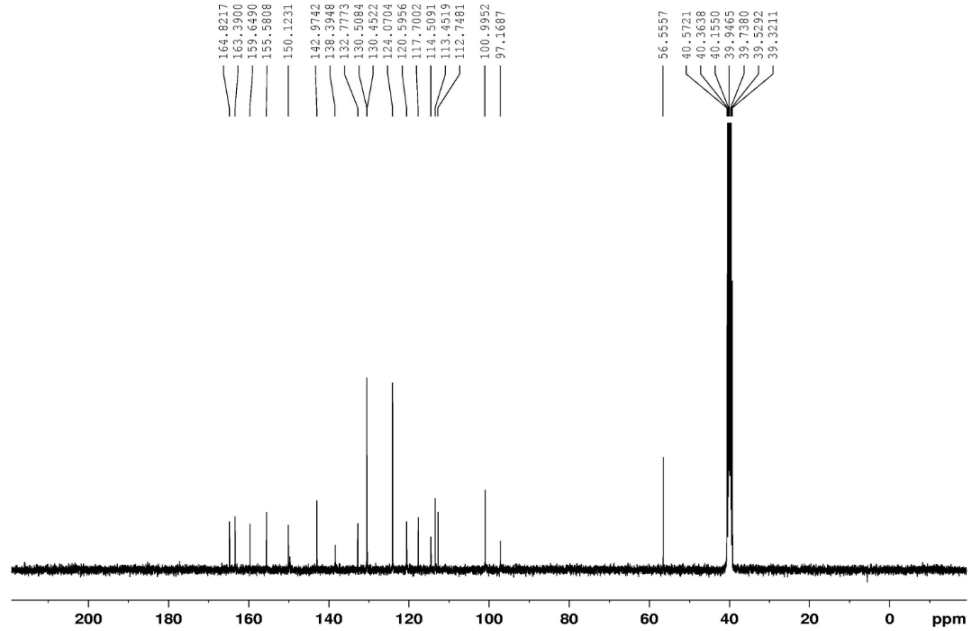


Şekil 20. **76b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 21. **76b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 22. **76b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektrumları

Single Mass Analysis

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

Element prediction: Off

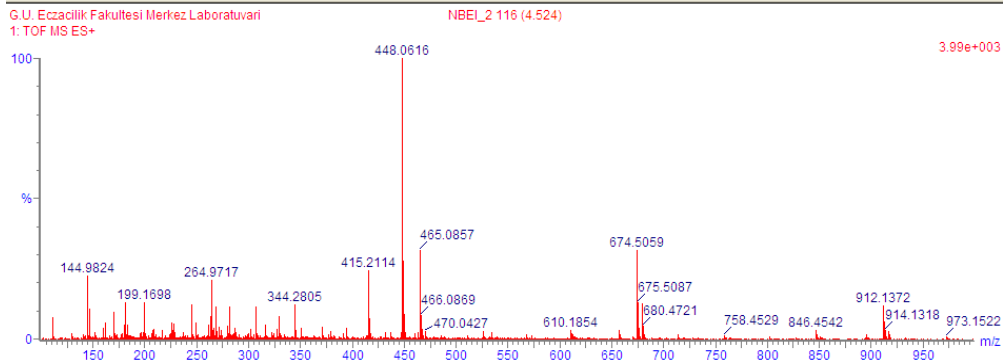
Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

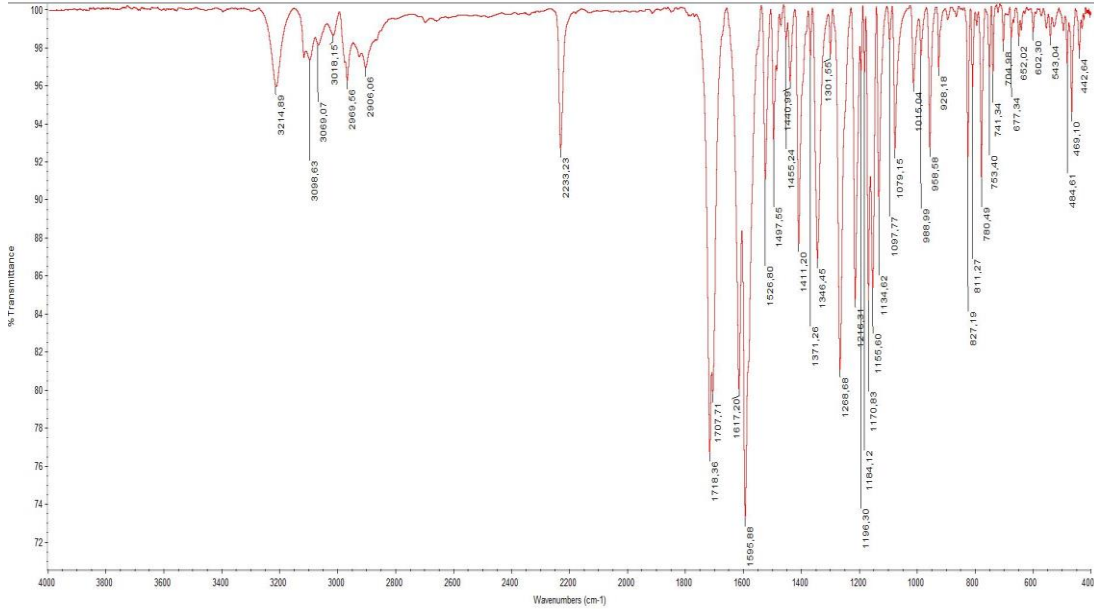
1 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	S
448.0616	448.0603	1.3	2.9	17.5	C22 H14 N3 O6 S	117.2	0.0	22	14	3	6	1

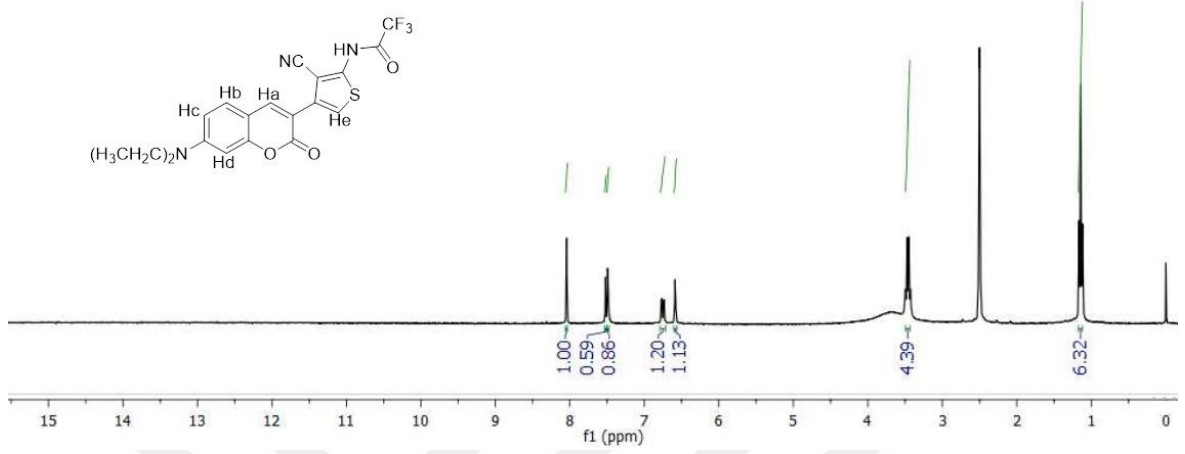


Şekil 23. 76b bileşiğinin HR-MS spektrumu

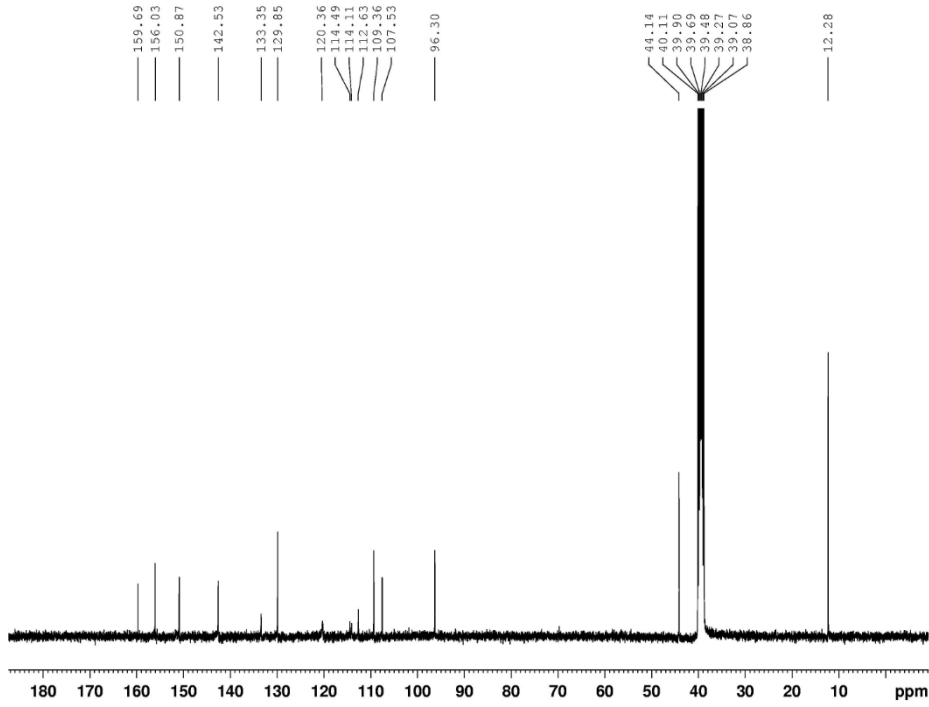


Şekil 24. 77a bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 25. **77a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 26. **77a** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektrumları

Single Mass Analysis

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

Element prediction: Off

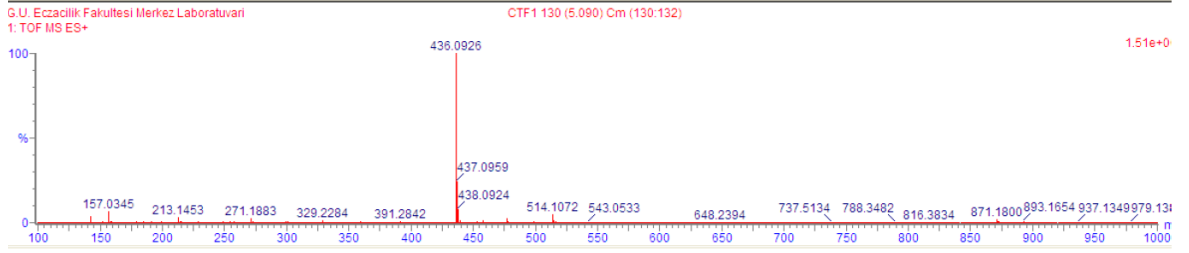
Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

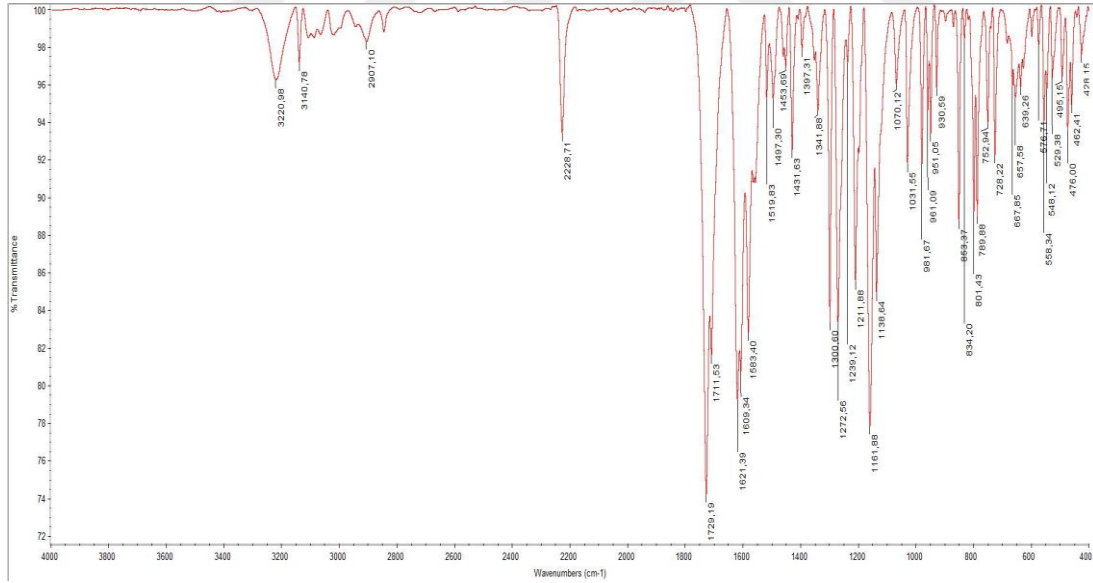
110 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	S	F
436.0926	436.0943	-1.7	-3.9	12.5	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₃ SF ₃	252.1	0.0	20	17	3	3	1	3

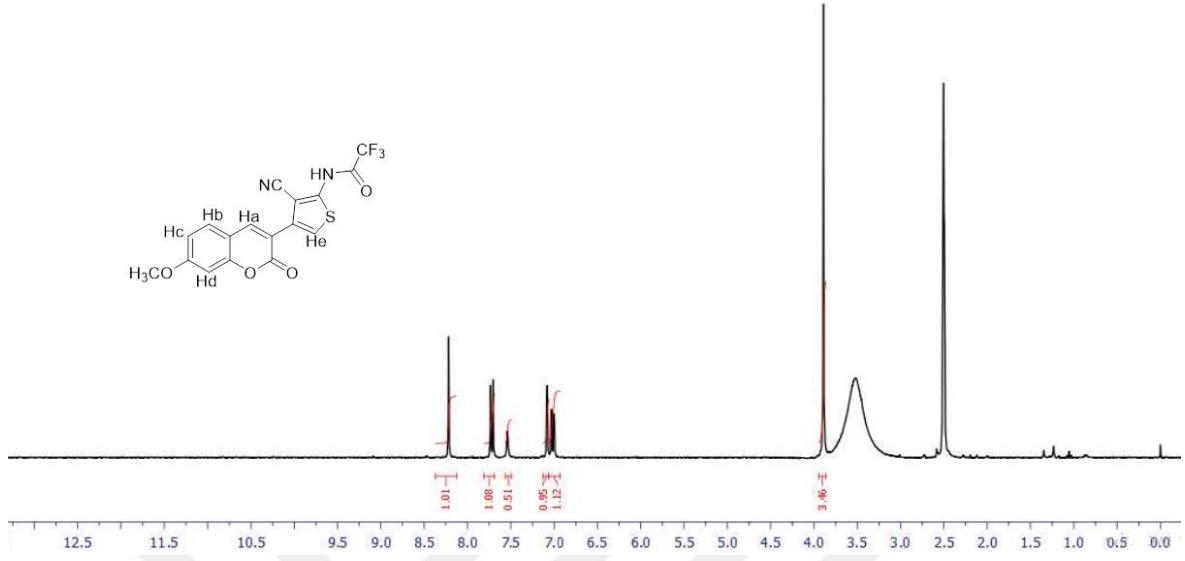


Şekil 27. **77a** bileşiğinin HR-MS spektrumu

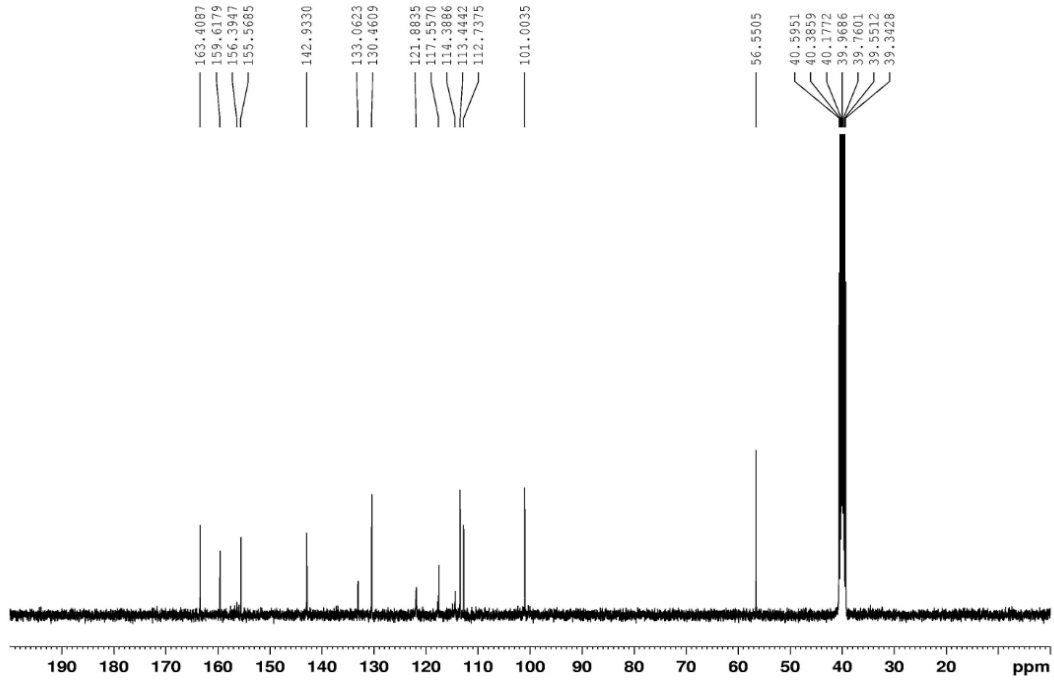


Şekil 28. **77b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

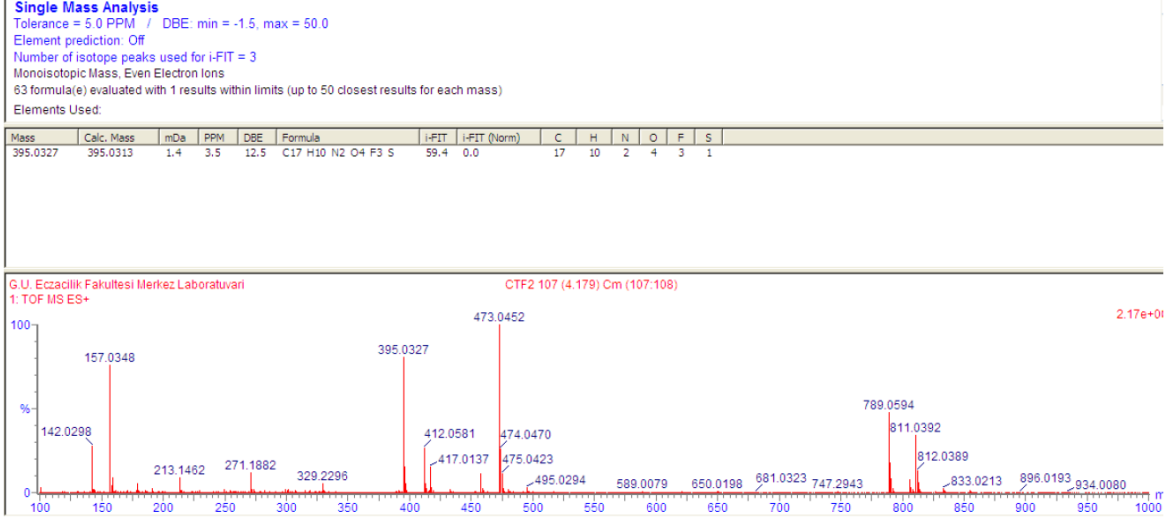


Şekil 29. **77b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

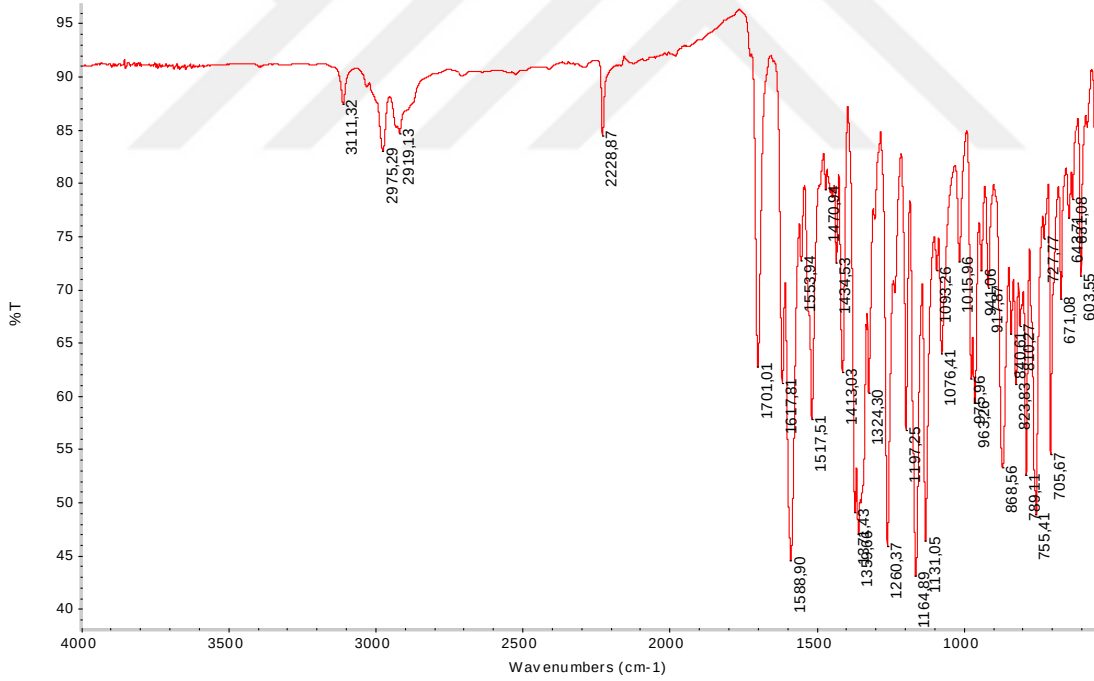


Şekil 30. **77b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

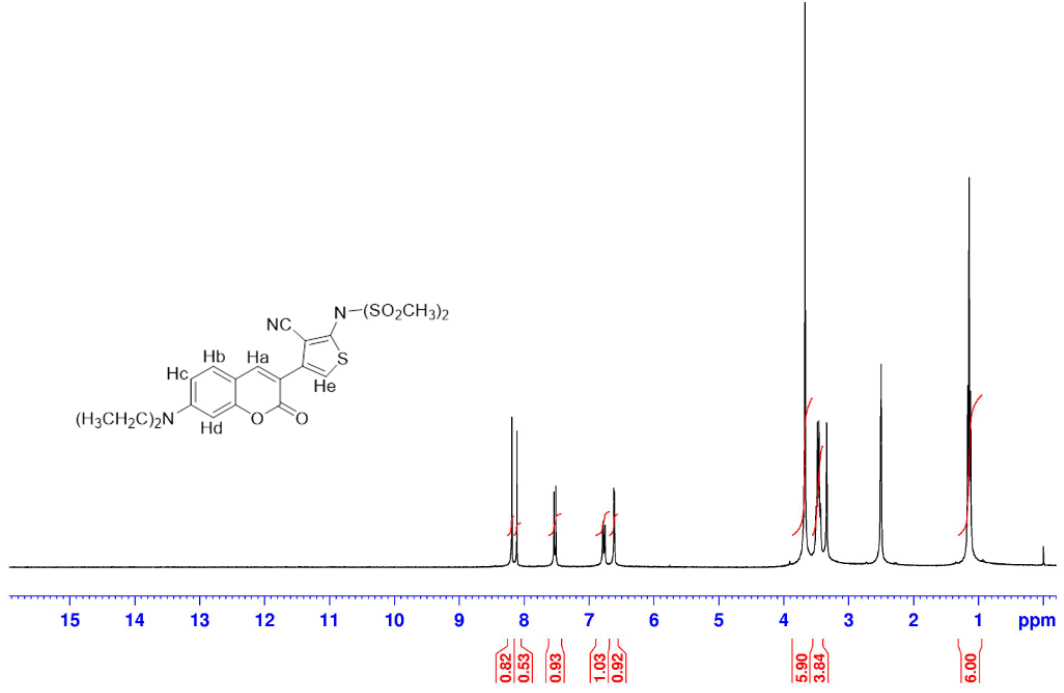


Şekil 31. **77b** bileşiğinin HR-MS spektrumu

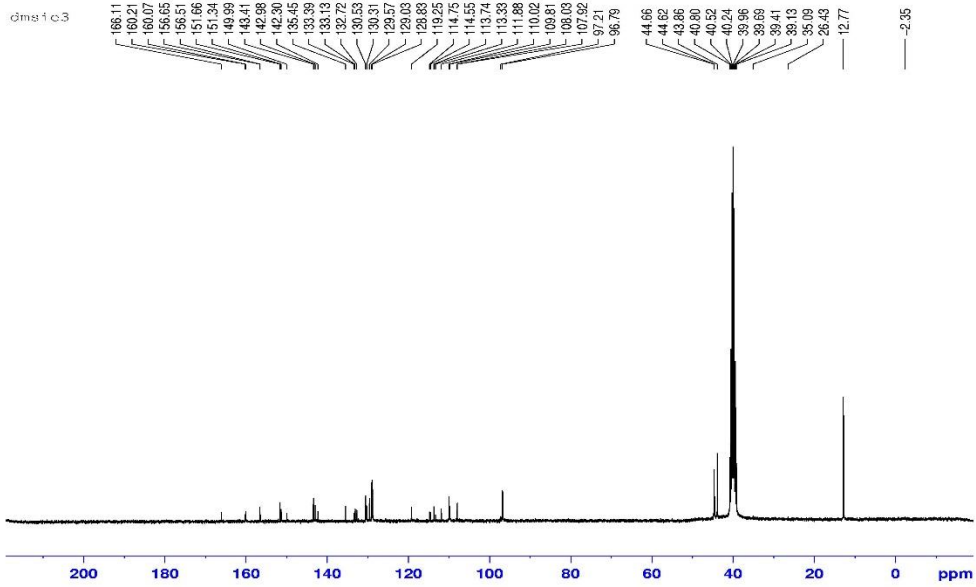


Şekil 32. **78a** bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 33. **78a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 34. **78a** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektrumları

Single Mass Analysis

Tolerance = 15.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

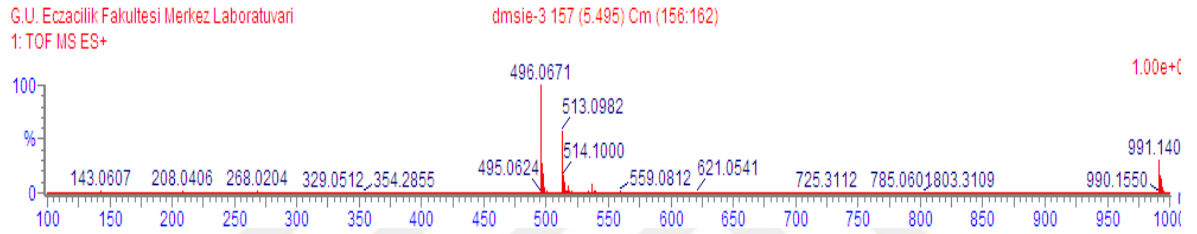
Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

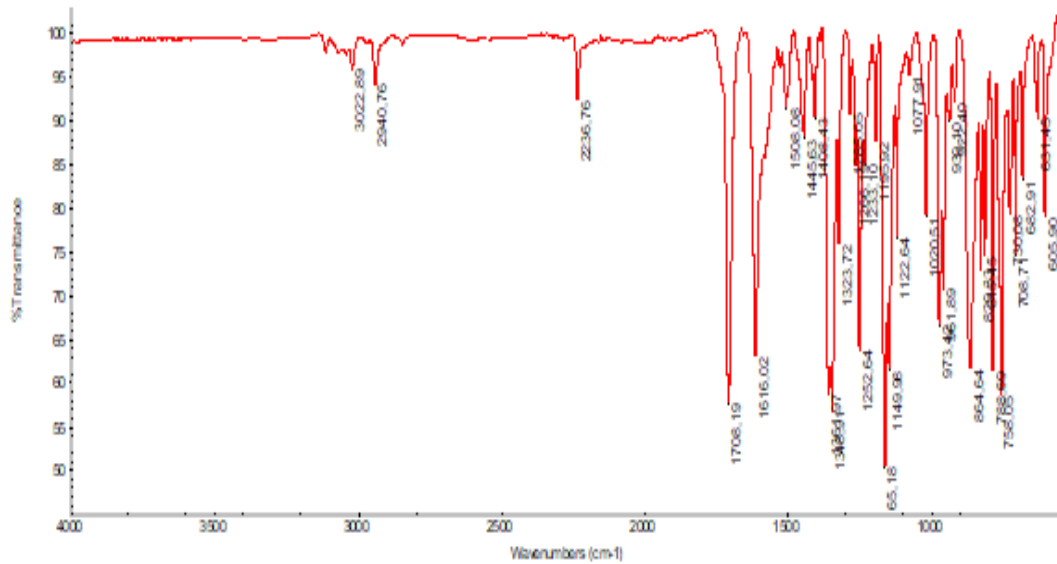
106 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	S
496.0671	496.0671	0.0	0.0	11.5	C ₂₀ H ₂₂ N ₃ O ₆ S ₃	538.2	0.0	20	22	3	6	3

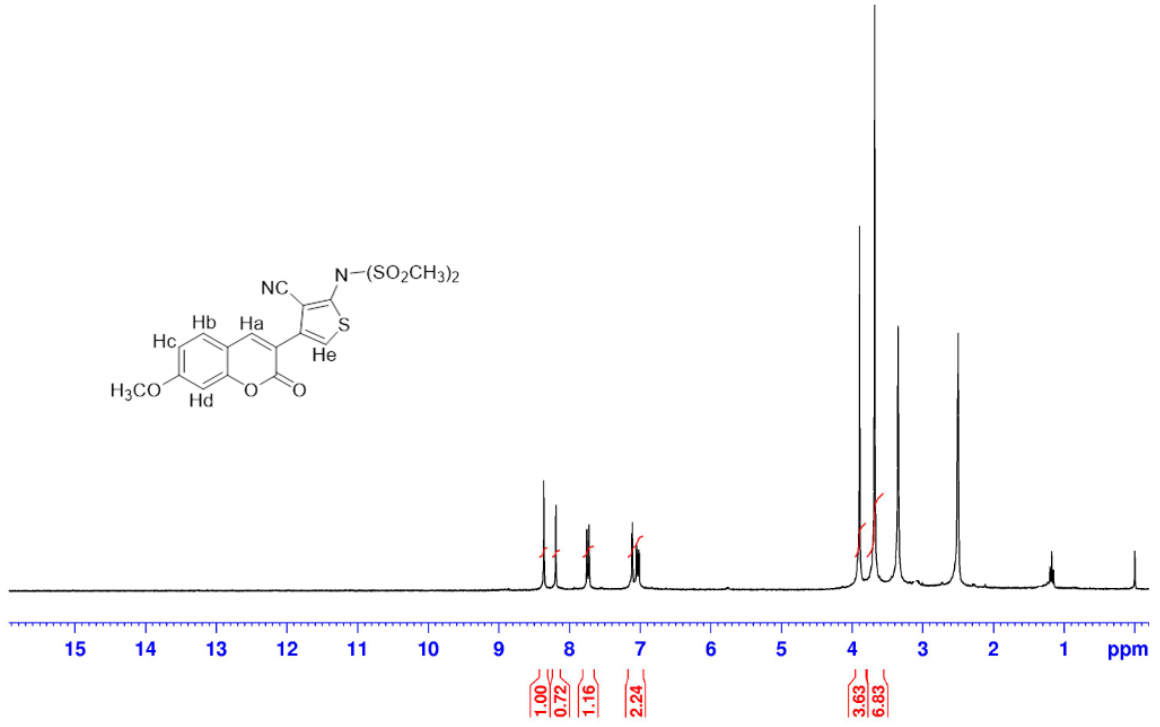


Şekil 35. **78a** bileşiğinin HR-MS spektrumu

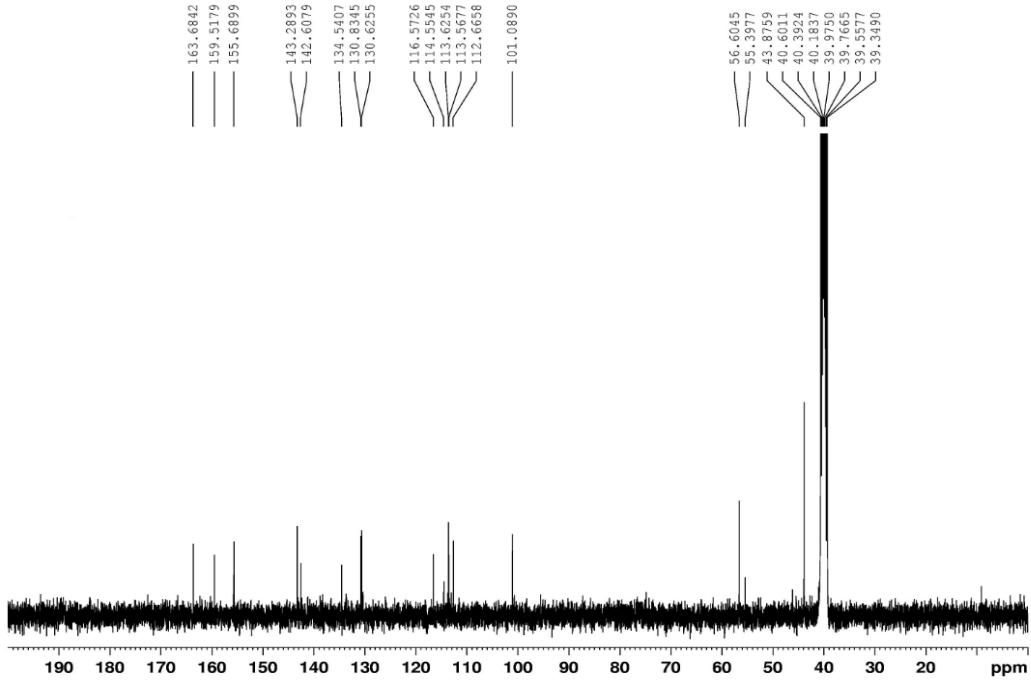


Şekil 36. **78b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 37. **78b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 38. **78b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

Single Mass Analysis

Tolerance = 15.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

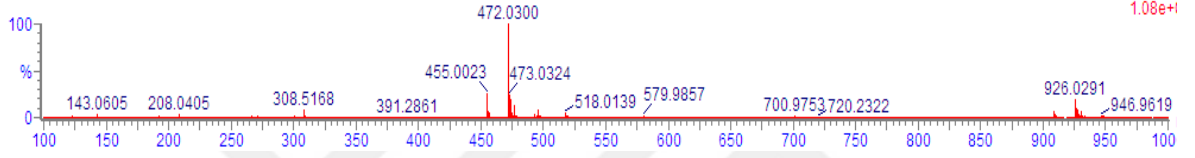
131 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)

Elements Used:

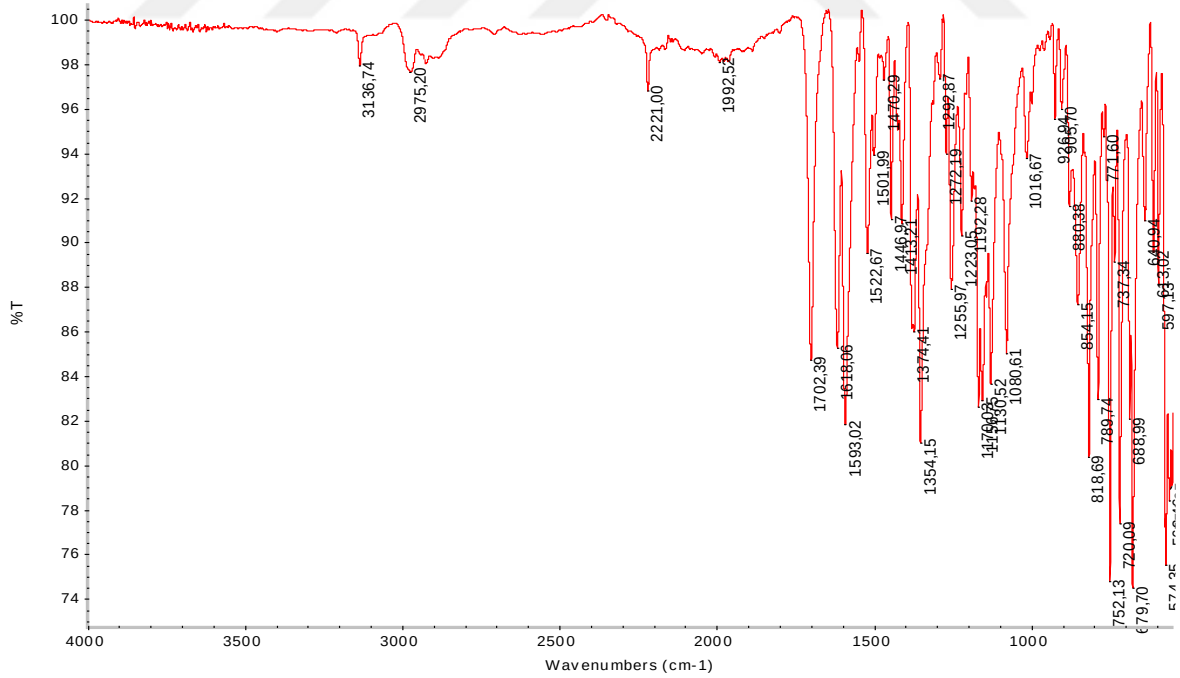
Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	S
455.0023	455.0041	-1.8	-4.0	11.5	C17 H15 N2 O7 S3	128.6	0.0	17	15	2	7	3

G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı
1: TOF MS ES+

dmsei 131 (4.571)

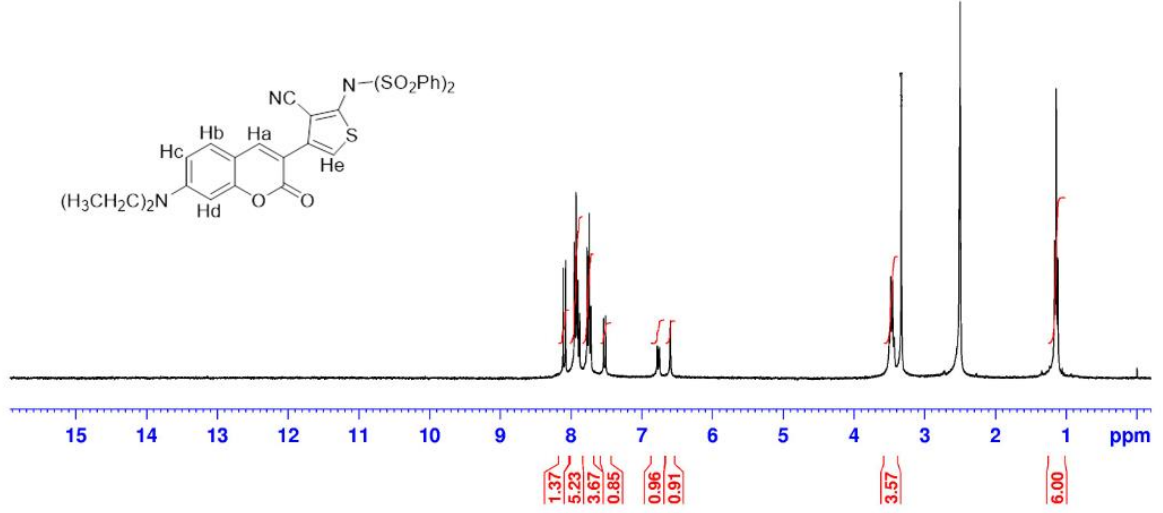


Şekil 39. **78b** bileşiğinin HR-MS spektrumu

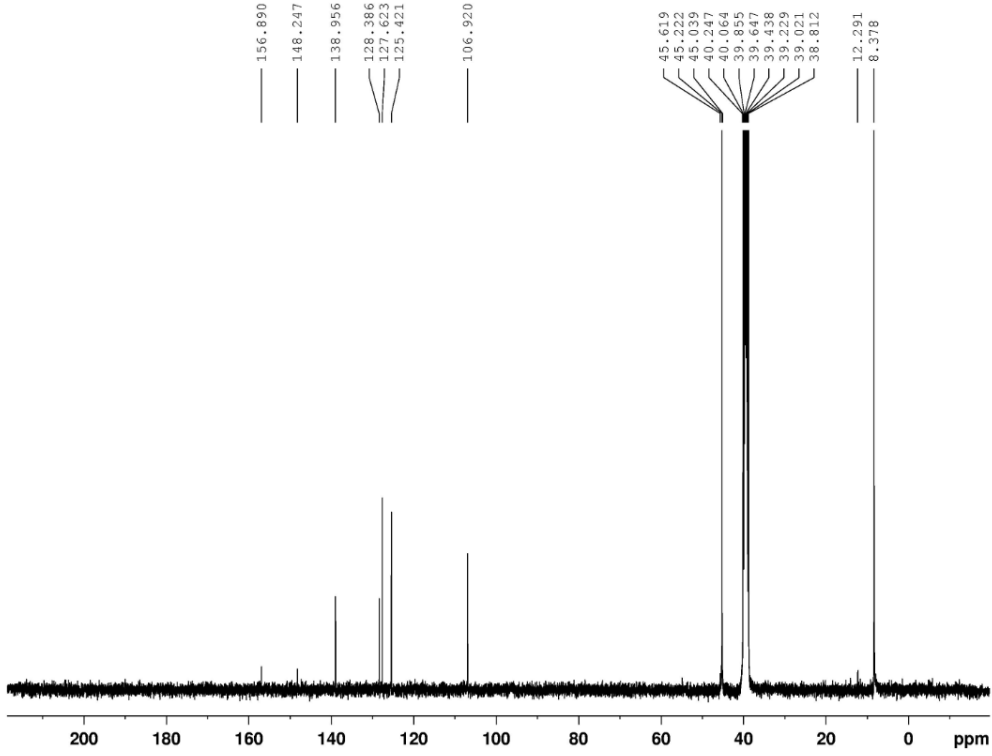


Şekil 40. **79a** bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 41. **79a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 42. **79a** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

Single Mass Analysis

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

Element prediction: Of

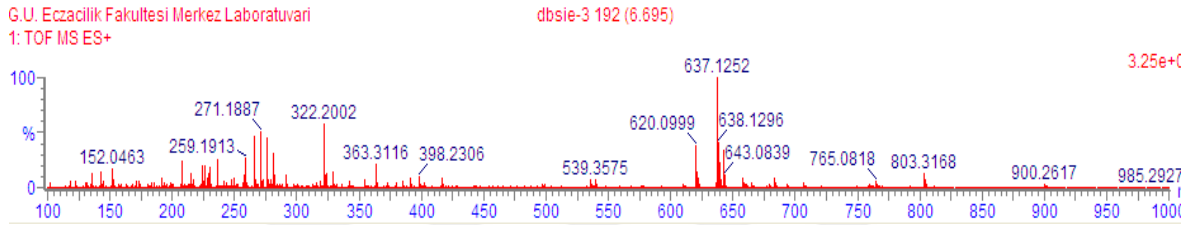
Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

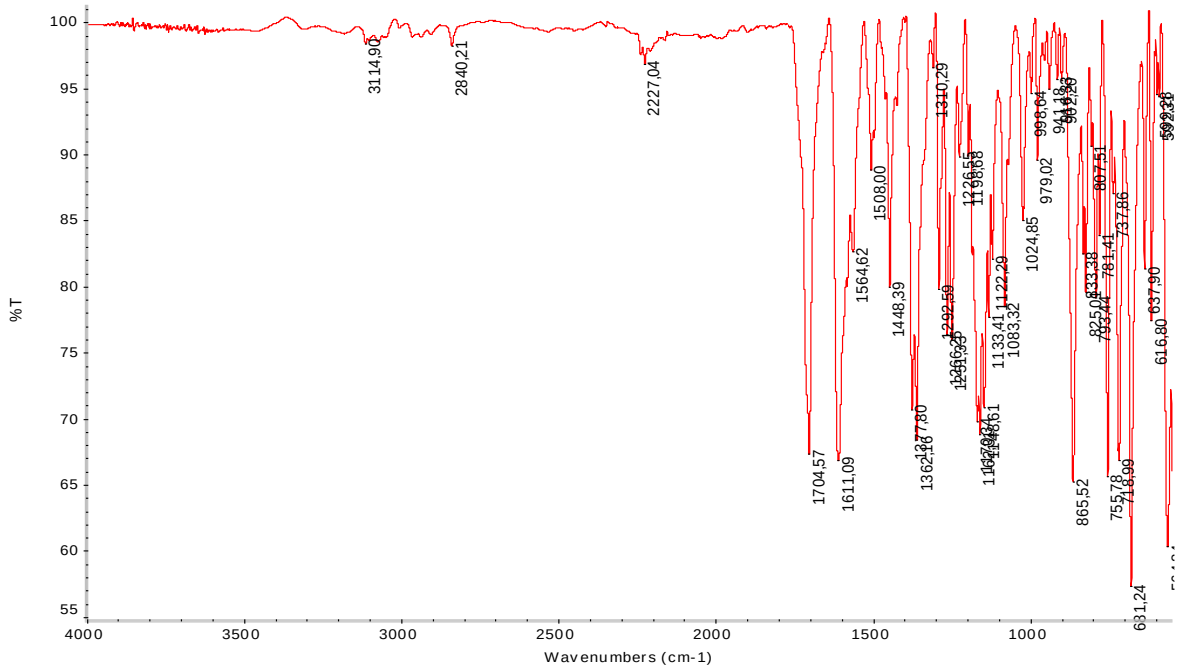
100 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	S
620.0999	620.0984	1.5	2.4	19.5	C ₃₀ H ₂₆ N ₃ O ₆ S ₃	62.3	0.0	30	26	3	6	3

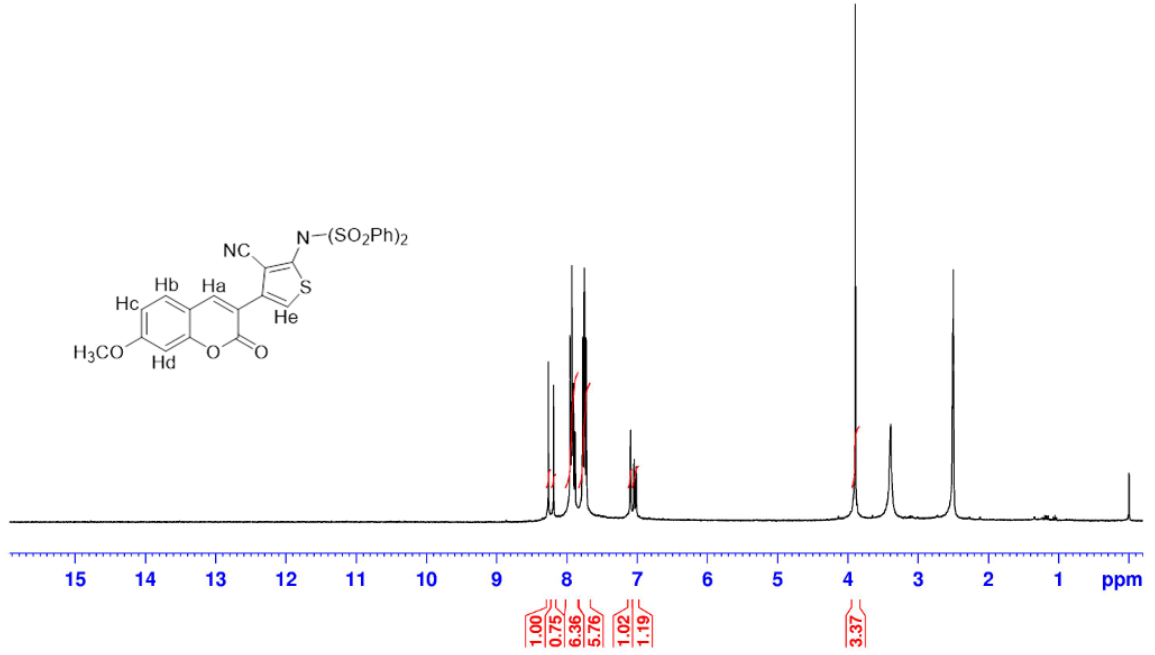


Şekil 43. **79a** bileşiğinin HR-MS spektrumu

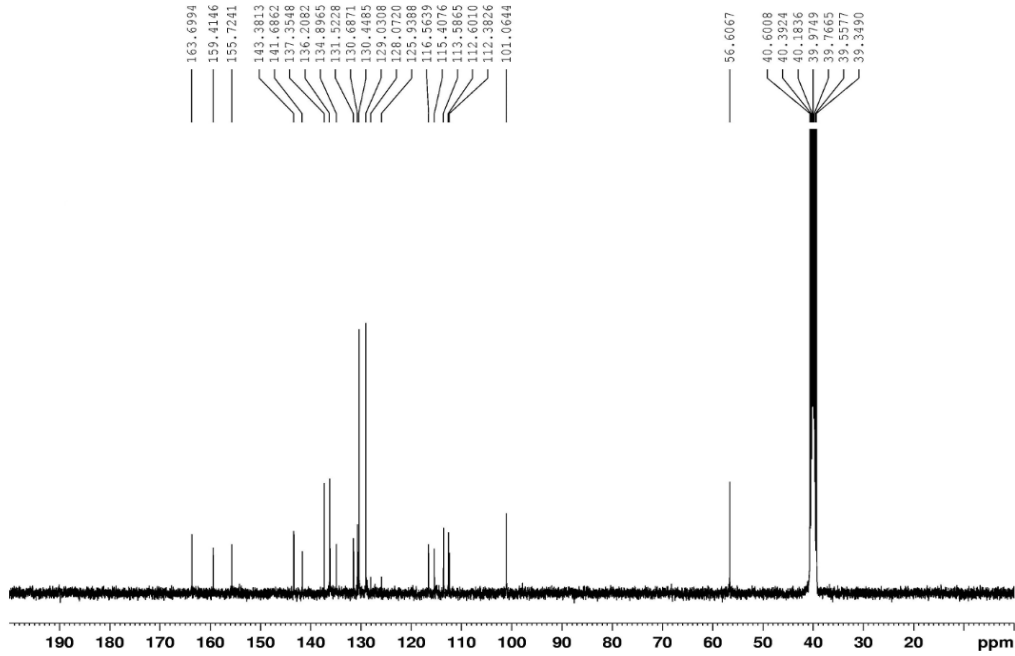


Şekil 44. **79b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 45. **79b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 46. **79b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektrumları

Single Mass Analysis

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

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

85 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)

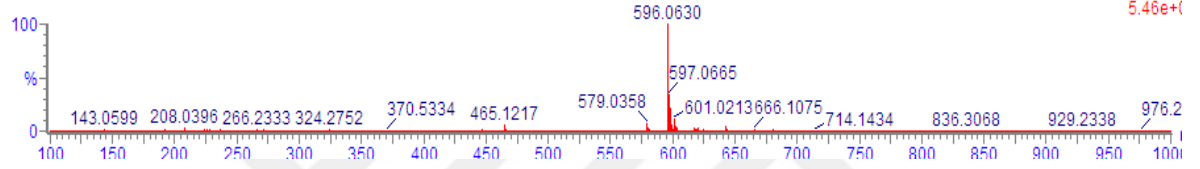
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	S
579.0358	579.0354	0.4	0.7	19.5	C ₂₇ H ₁₉ N ₂ O ₇ S ₃	250.9	0.0	27	19	2	7	3

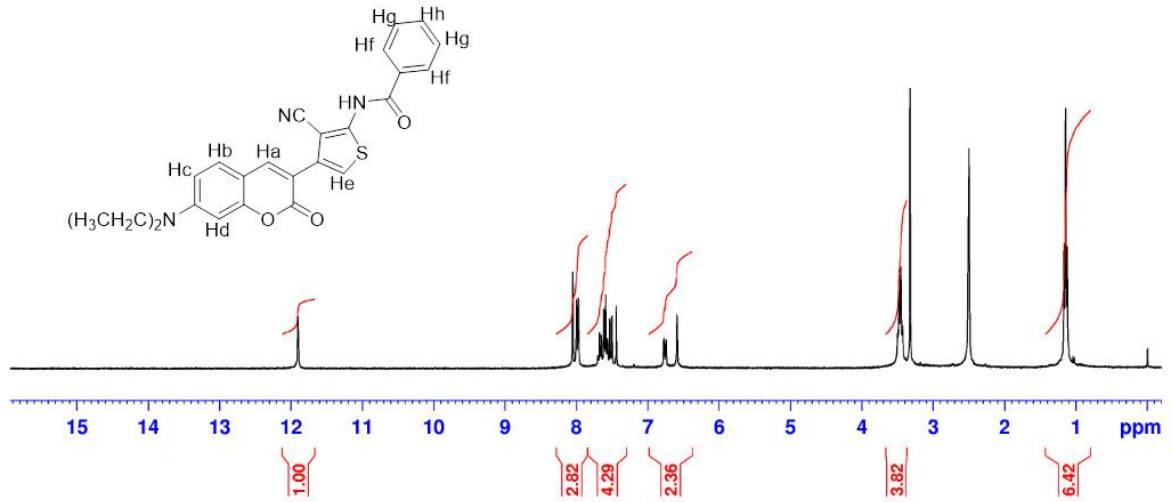
G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı

dbsej_2 177 (6.200) Cm (173:182)

1: TOF MS ES+

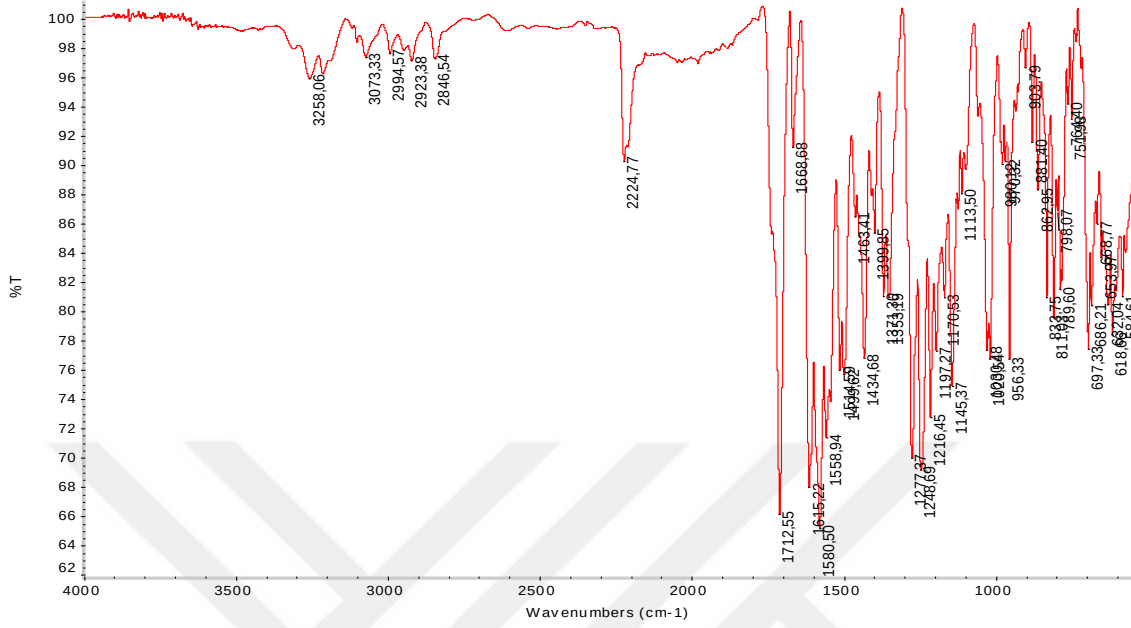


Şekil 47. **79b** bileşiğinin HR-MS spektrumu

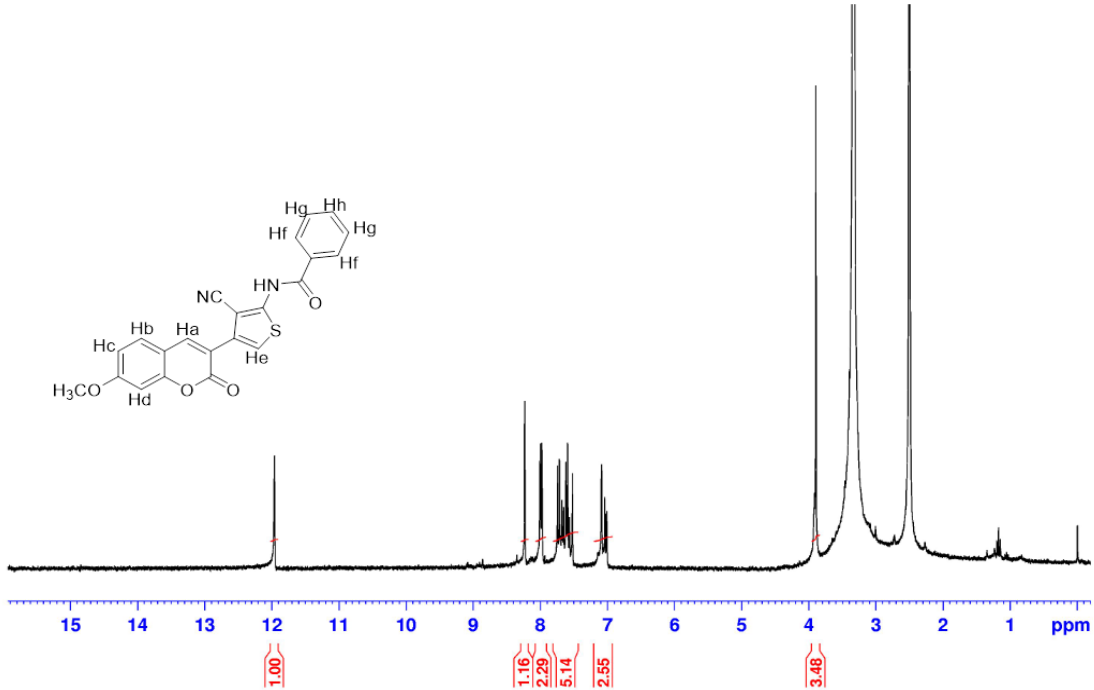


Şekil 48. **80a** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

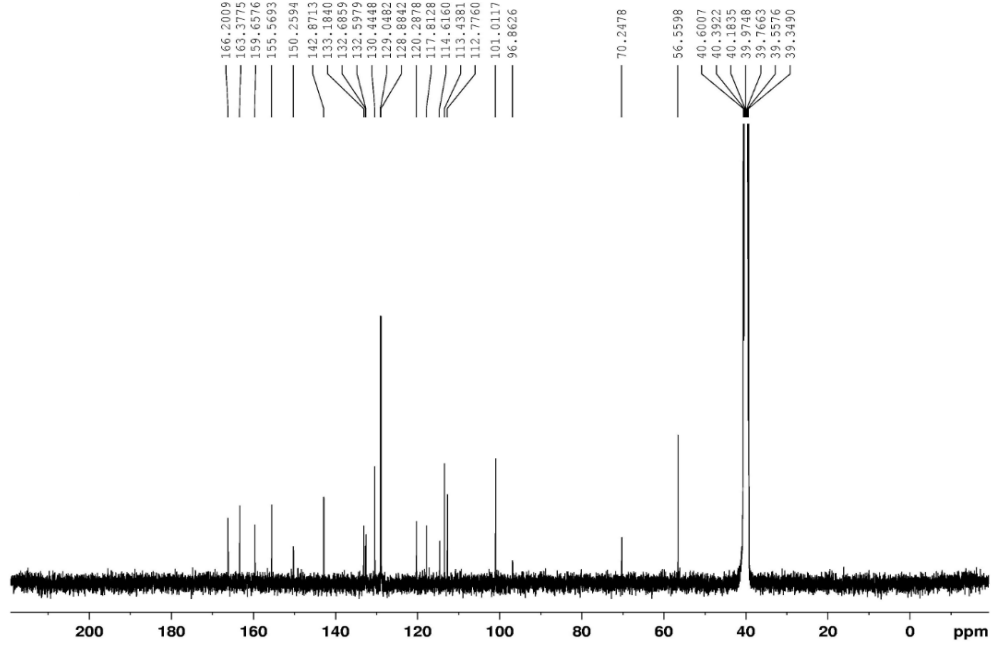


Şekil 49. **80b** bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 50. **80b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 51. **80b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Single Mass Analysis

Tolerance = 15.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

24 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)

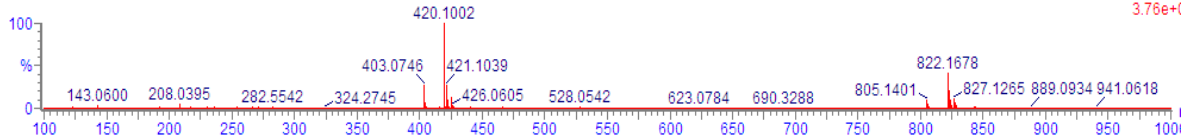
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	S
403.0746	403.0753	-0.7	-1.7	16.5	C22 H15 N2 O4 S	288.7	0.0	22	15	2	4	1

3.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı

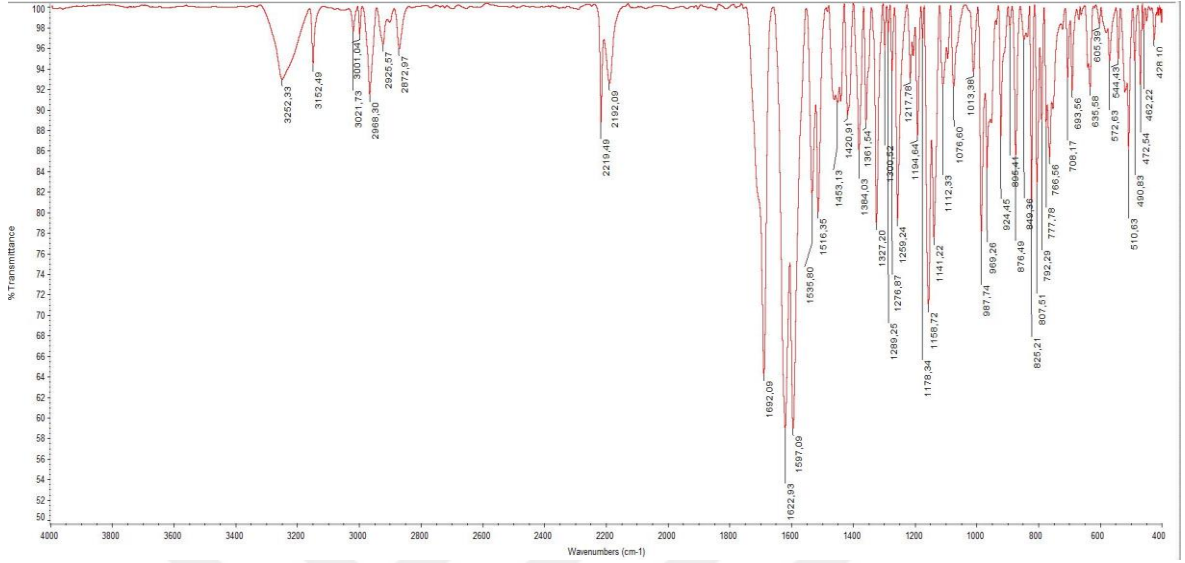
mbei-3 153 (5.354) Cm (152:157)

1: TOF MS ES+

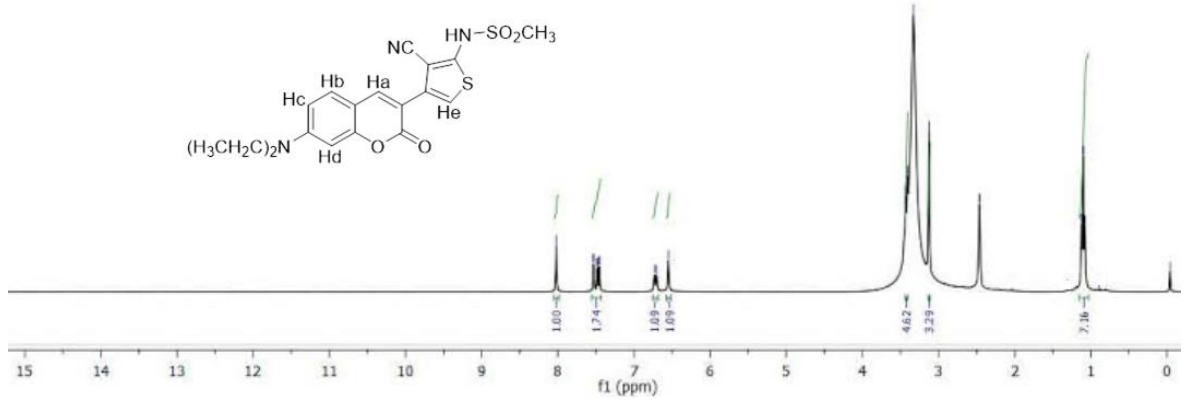


Şekil 52. **80b** bileşiğinin HR-MS spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

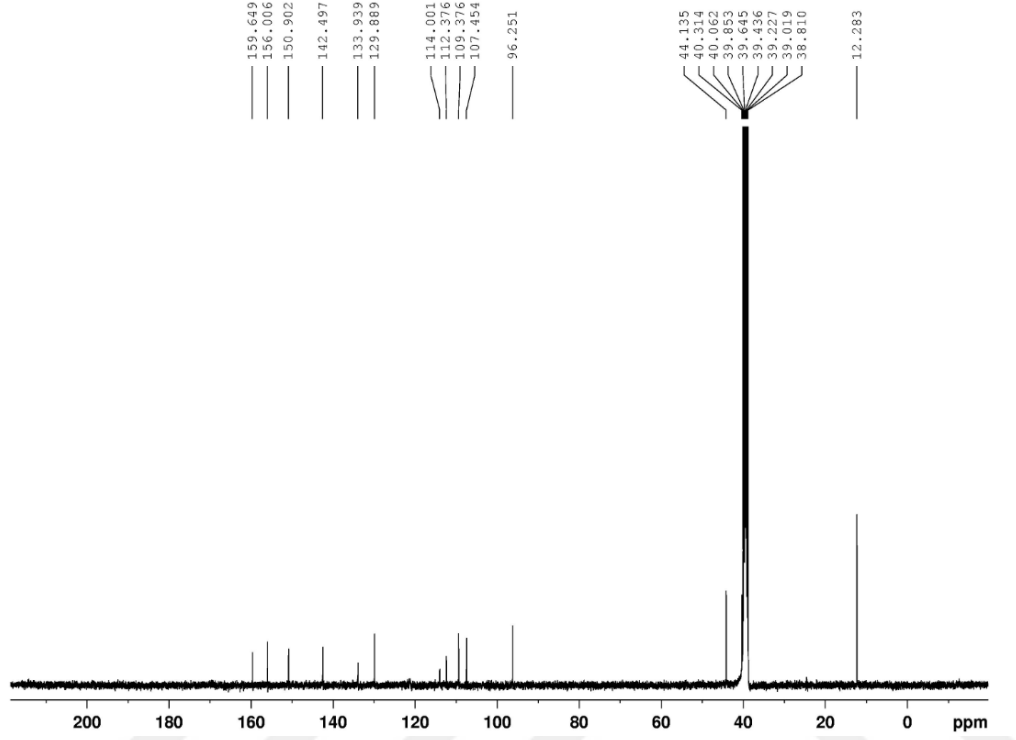


Şekil 53. **81a** bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 54. **81a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 55. 81a bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Single Mass Analysis

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

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

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

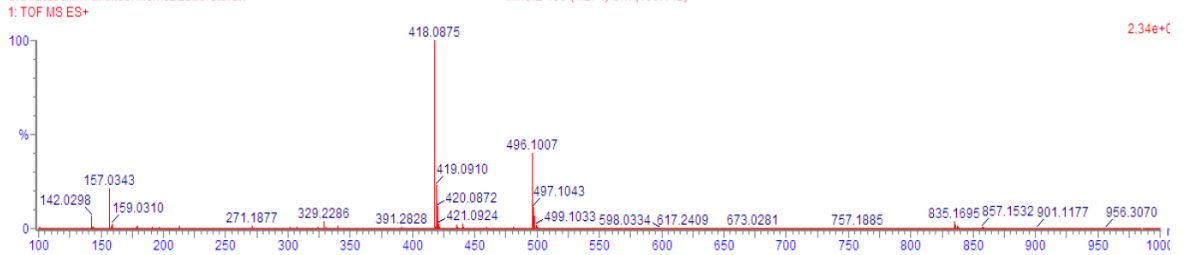
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	S
418.0875	418.0895	-2.0	-4.8	11.5	C ₁₉ H ₂₀ N ₃ O ₄ S ₂	287.5	0.0	19	20	3	4	2

G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı

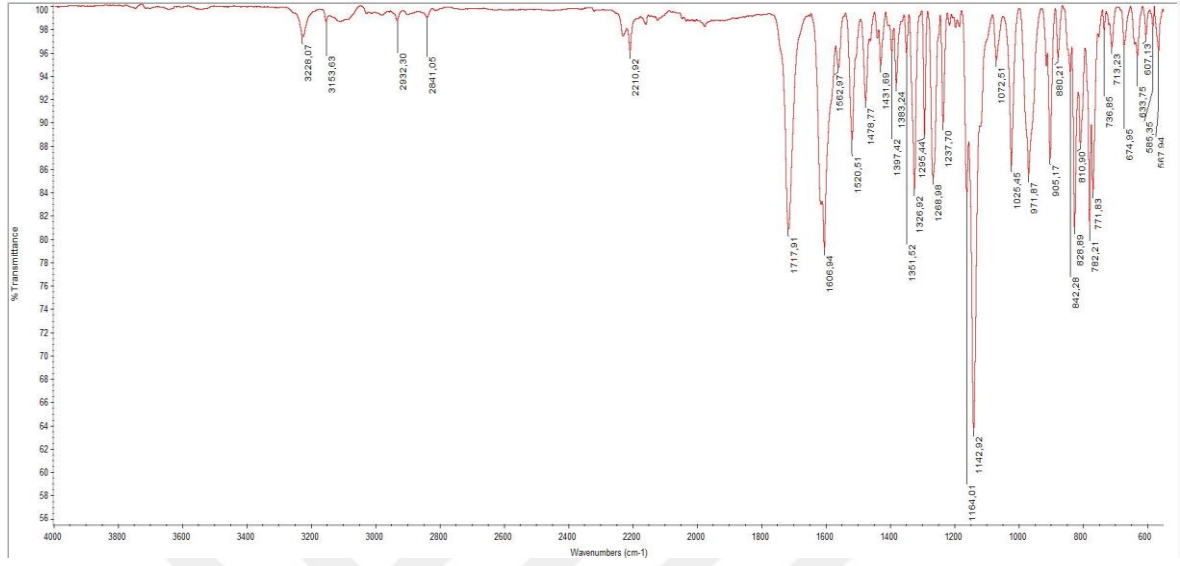
1: TOF MS ES+

MMSIE 109 (4.274) Cm (109-112)

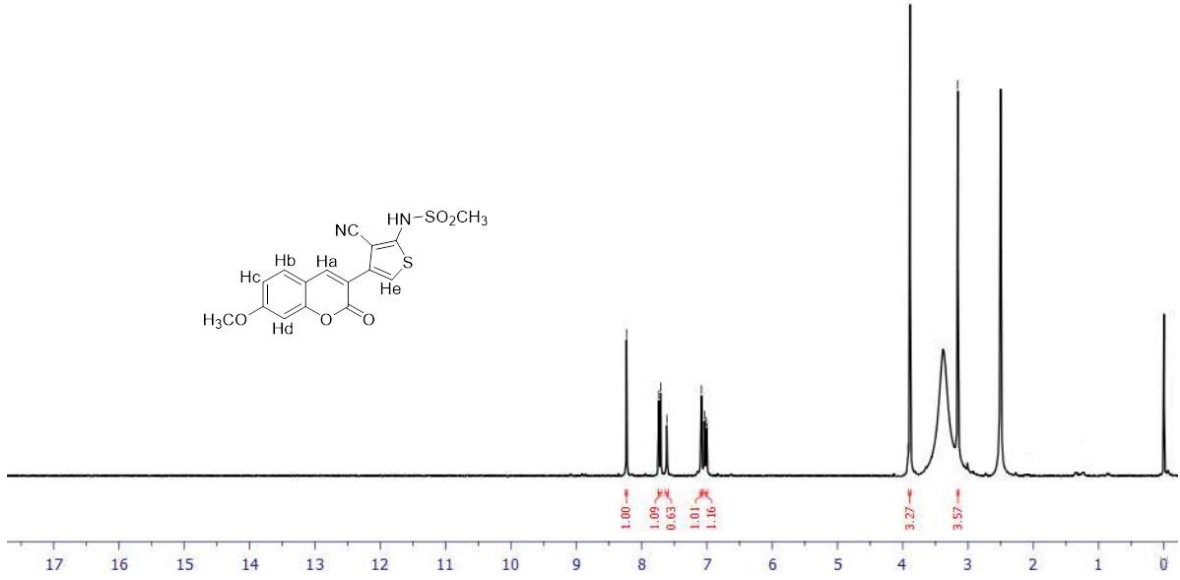


Şekil 56. 81a bileşiğinin HR-MS spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

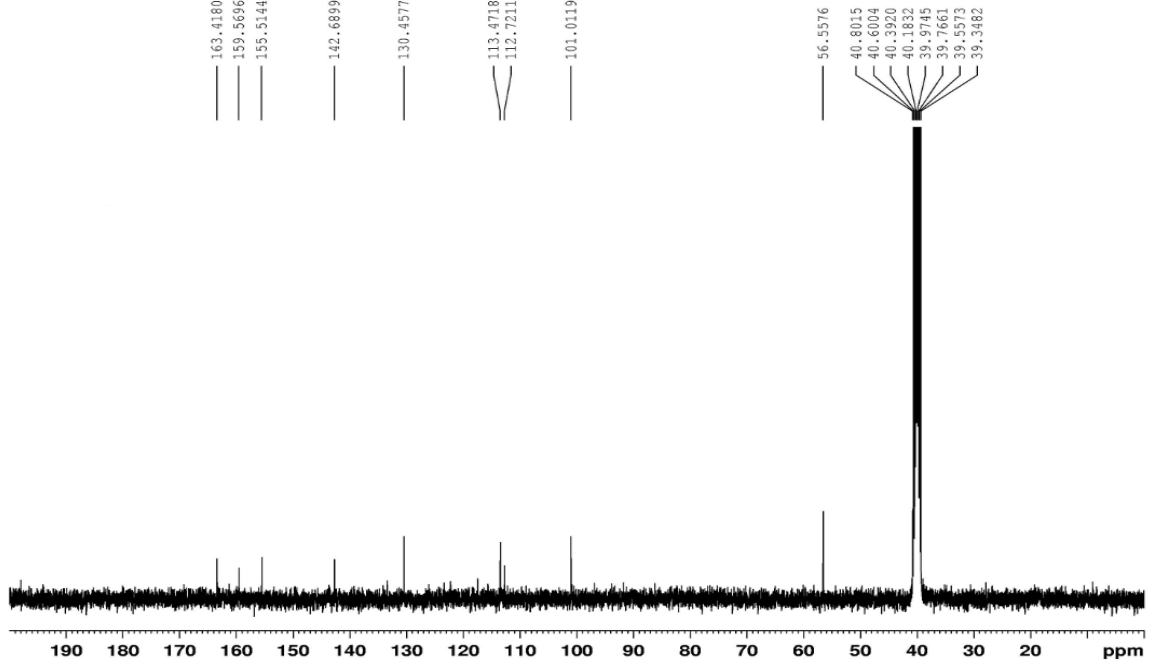


Şekil 57. **81b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

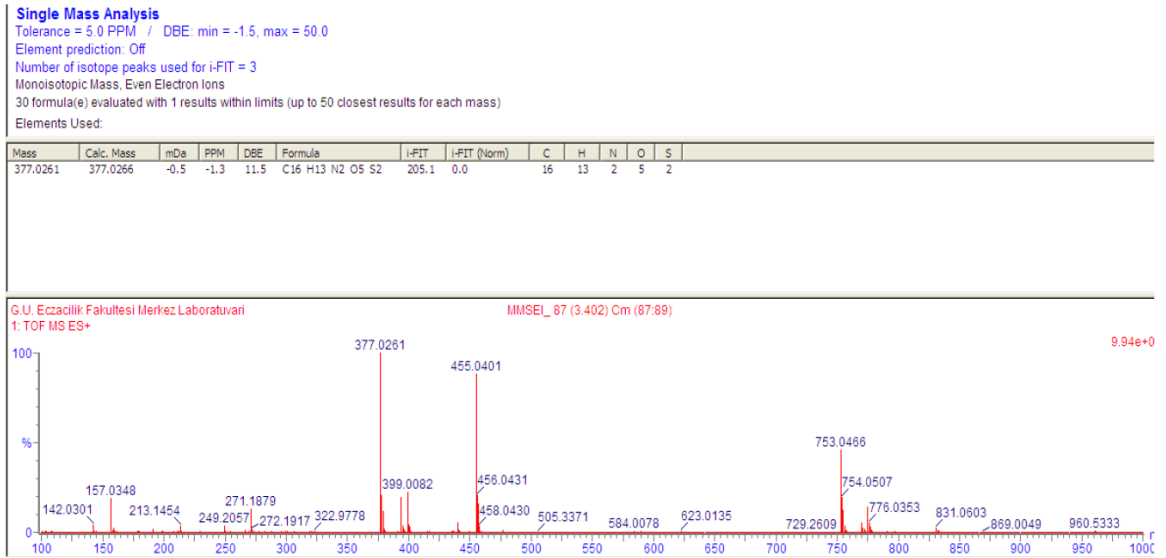


Şekil 58. **81b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

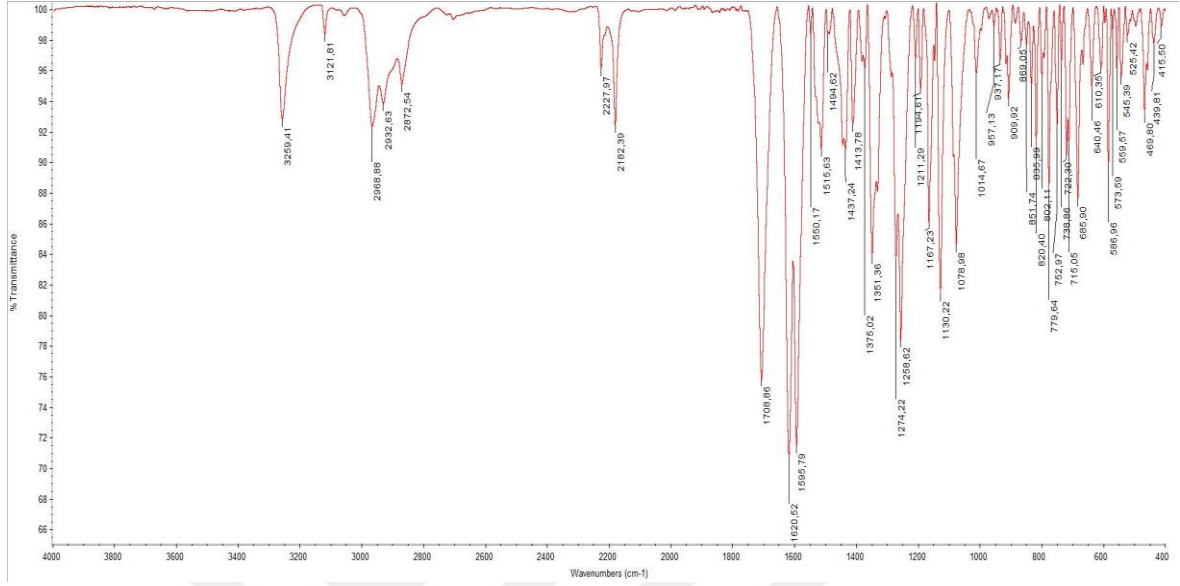


Şekil 59. **81b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

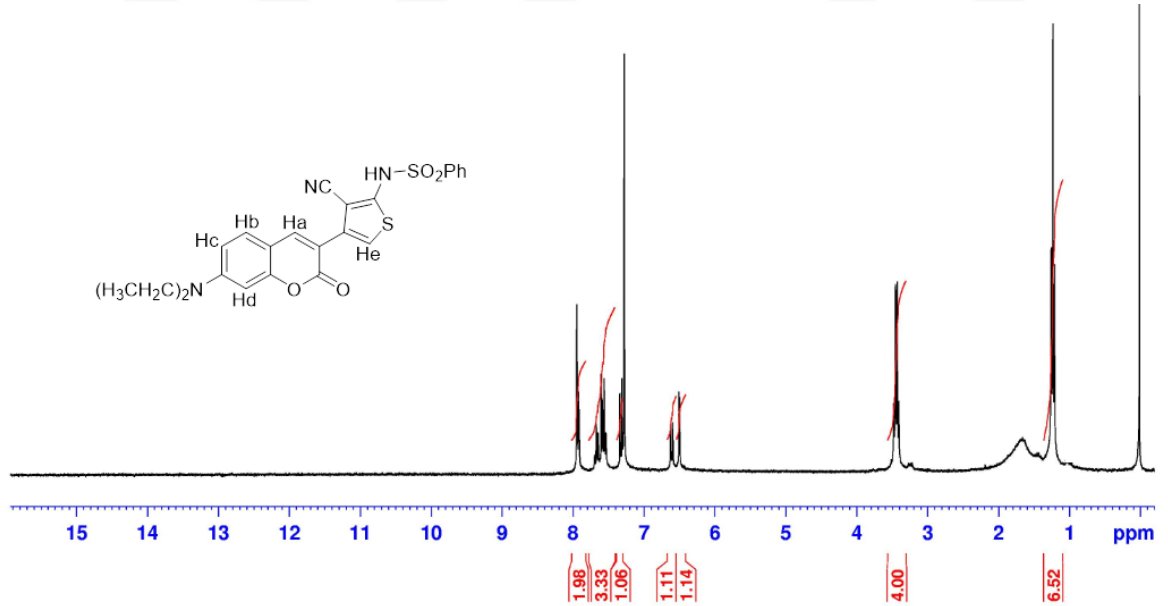


Şekil 60. **81b** bileşiğinin HR-MS spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

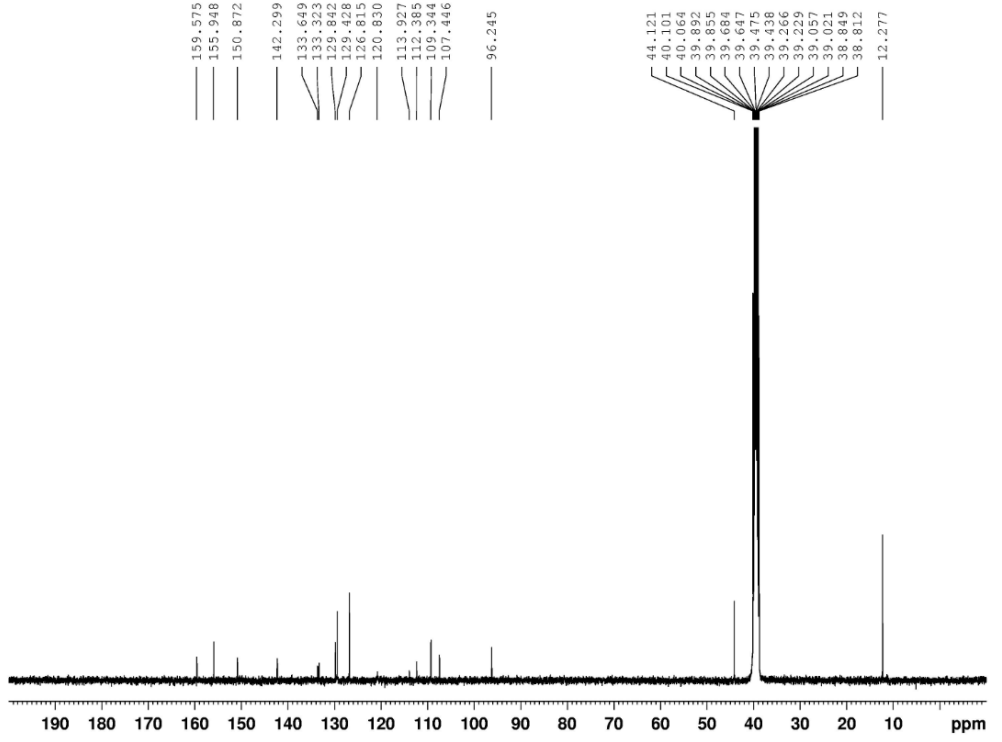


Şekil 61. **82a** bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 62. **82a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 63. **82a** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Single Mass Analysis

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

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

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

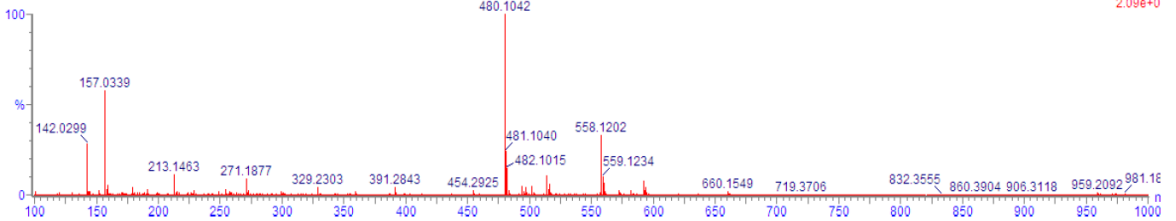
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	S
480.1042	480.1052	-1.0	-2.1	15.5	C ₂₄ H ₂₂ N ₃ O ₄ S ₂	60.7	0.0	24	22	3	4	2

G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı

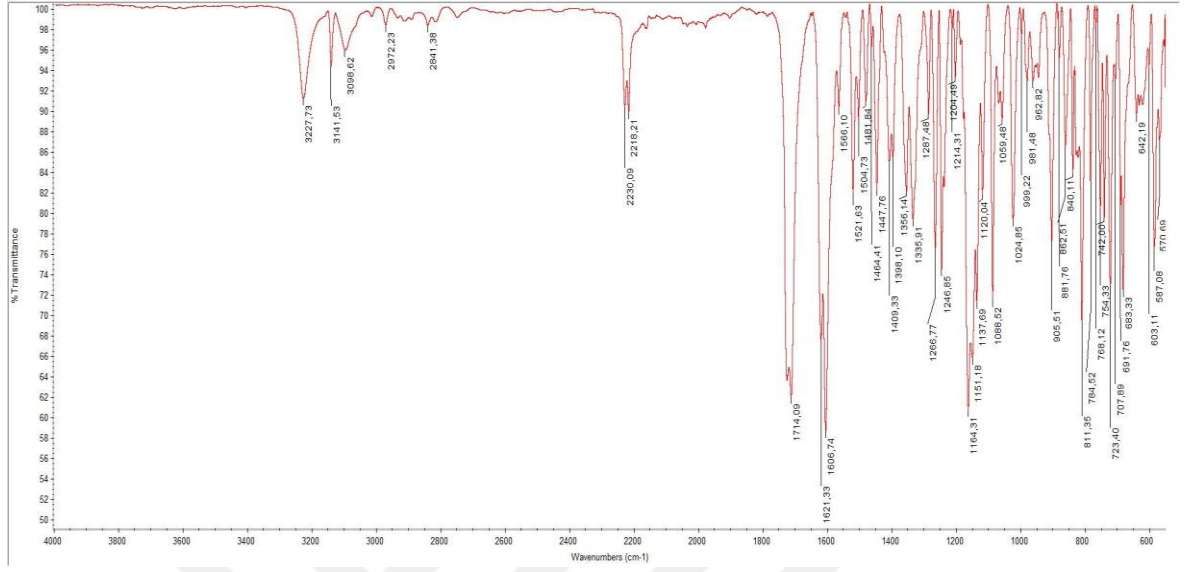
1: TOF MS ES+

MBSIE 129 (5.062) Cm (129:130)

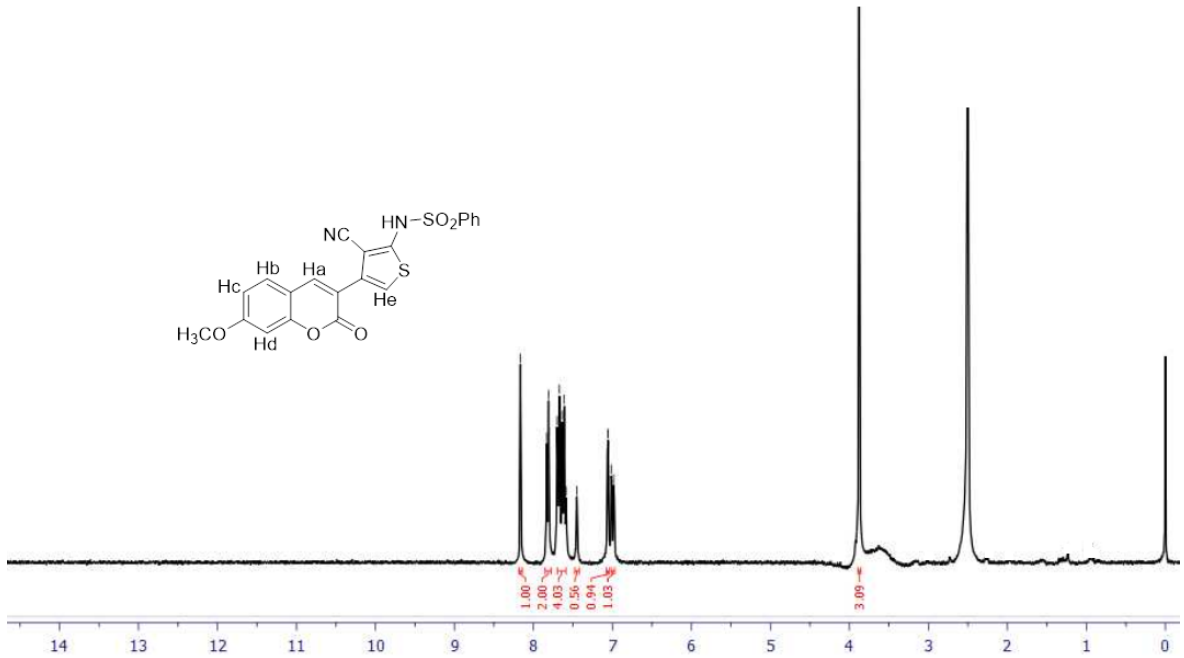


Şekil 64. **82a** bileşiğinin HR-MS spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

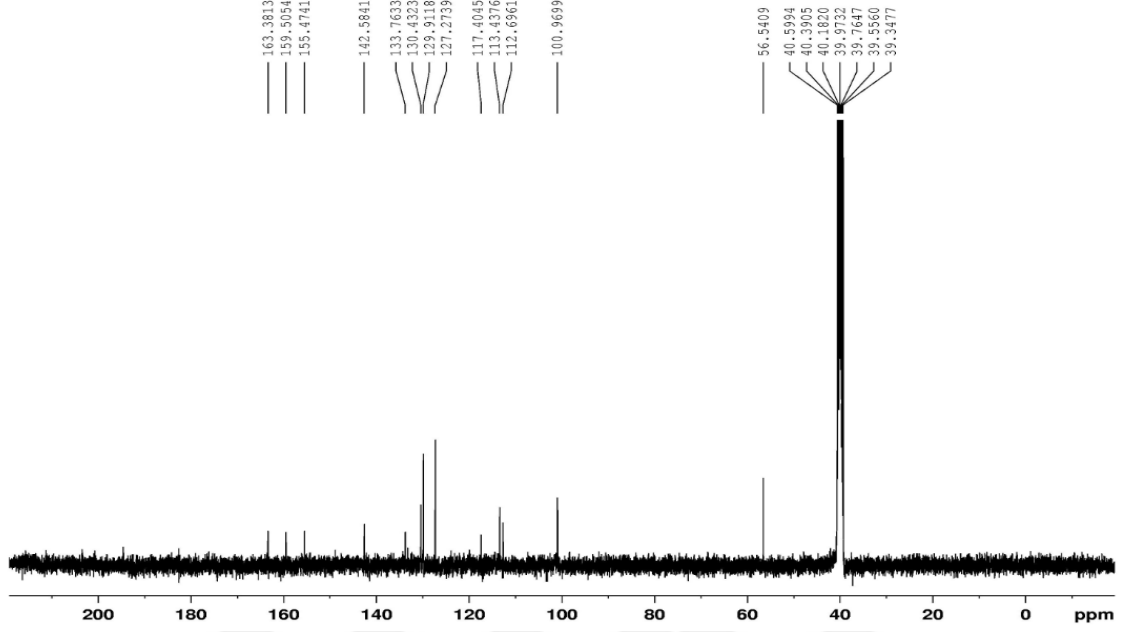


Şekil 65. **82b** bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 66. **82b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 67. **82b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Single Mass Analysis

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

Element prediction: Off

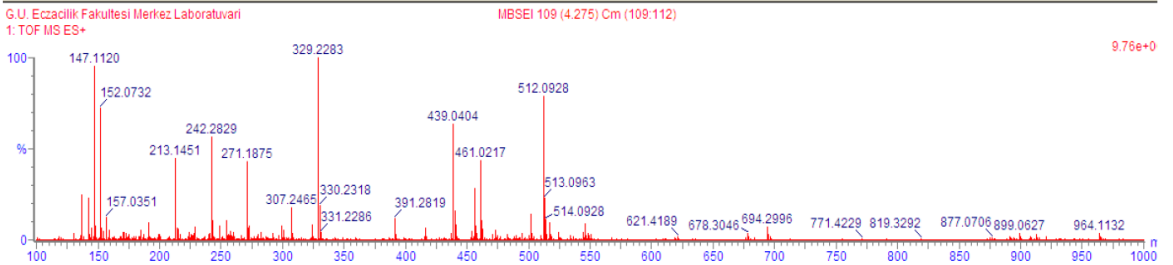
Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

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

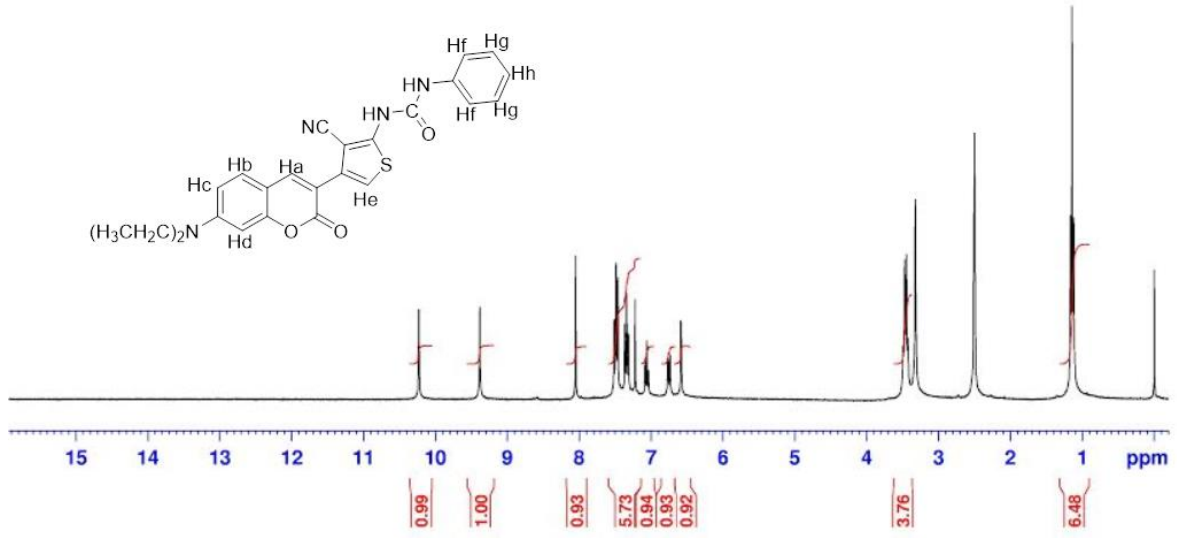
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	S
439.0404	439.0422	-1.8	-4.1	15.5	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ O ₅ S ₂	130.8	0.0	21	15	2	5	2

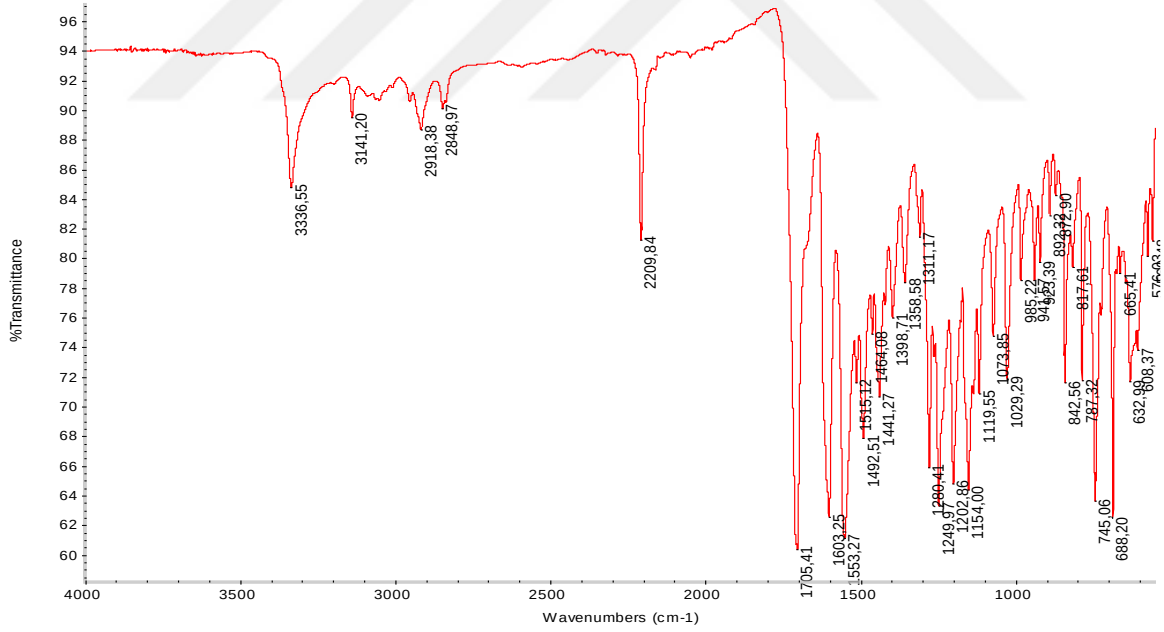


Şekil 68. **82b** bileşiğinin HR-MS spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları

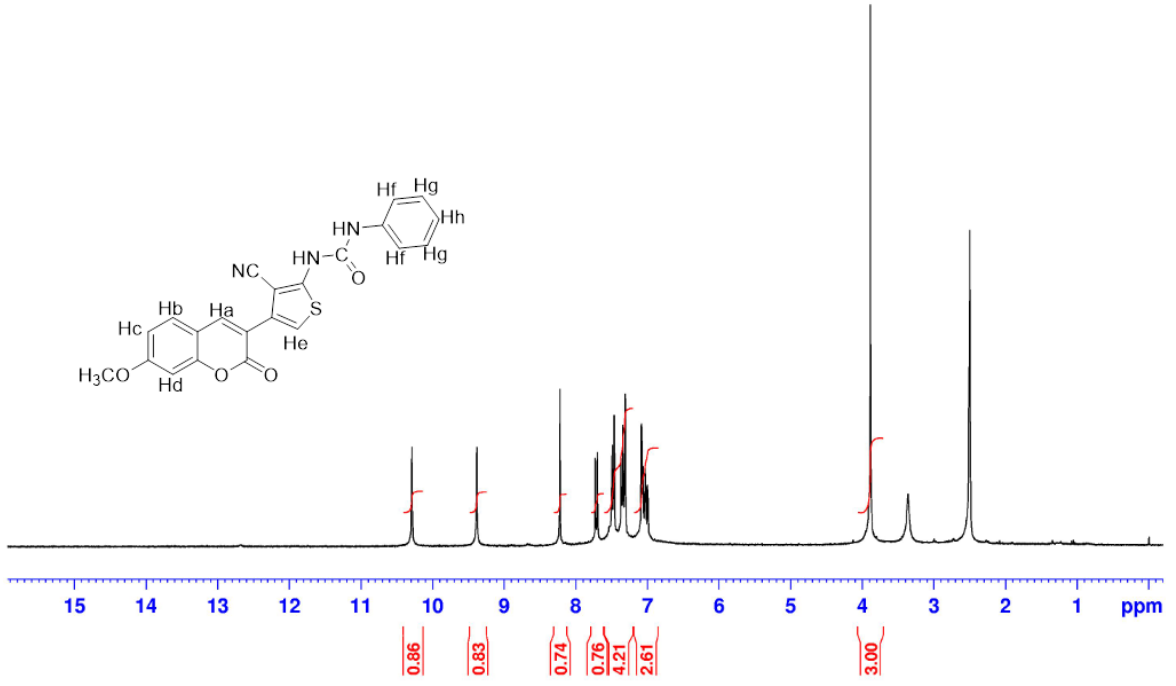


Şekil 69. **83a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

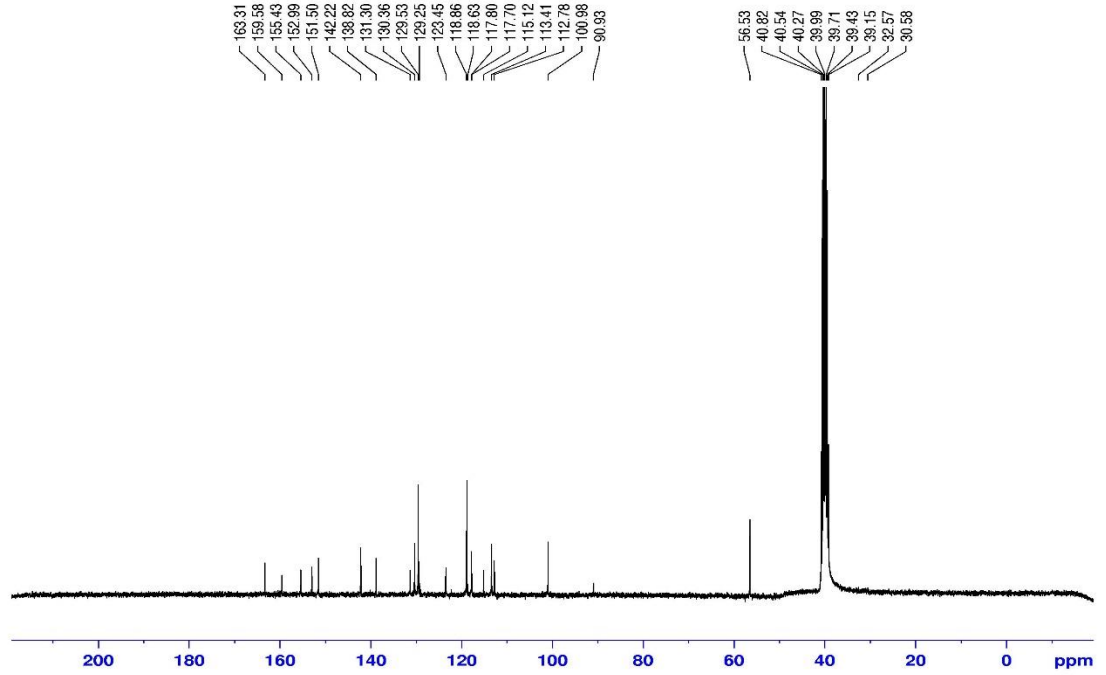


Şekil 70. **83b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları



Şekil 71. **83b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 72. **83b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

EK-1. (devam) Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektrumları

Single Mass Analysis

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

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

34 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)

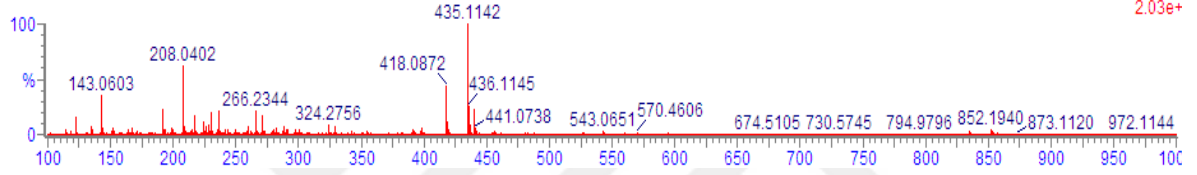
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	S
418.0872	418.0862	1.0	2.4	16.5	C22 H16 N3 O4 S	220.0	0.0	22	16	3	4	1

G.U. Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı
1: TOF MS ES+

fei-3 155 (5.418) Cm (154:157)

2.03e+



Şekil 73. **83b** bileşiğinin HR-MS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : GÜLŞEN, Ebru
Doğum yeri : Ankara
Medeni hali : Evli
E-posta : ebruyldrm06@gmail.com
Adresi : Yenimahalle, ANKARA

Eğitim

Lisans : Hacettepe Üni. Fen Fakültesi 2010
Yüksek Lisans : Hacettepe Üni. Fen Bilimleri Enst. 2013
Doktora : Hacettepe Üni. Fen Bilimleri Enst. 2018

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : C

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2014-Halen	S.B. Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü	Sağlık Uzmanı
2013-2014	S.B. Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu	Kimyager

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Algılayıcı/etiket olarak kullanılma potansiyeline sahip akıllı moleküller: Farklı reseptörik bölgelere sahip yeni Kumarin-Tiyofen temelli algılayıcıların sentezi, anyon algılama kapasitelerinin ve tiyol grubu içeren biyomoleküller ile etkileşim çalışmalarının spektroskopik yöntemlerle ve teorik hesaplamalarla araştırılması, TÜBİTAK (114Z980 nolu)

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

29. Ulusal Kimya Kongresi, “Kumarin-tiyofen temelli floresans hibrit moleküllerin sentezi ve çeşitli anyonlara karşı ilgilerinin spektroskopik yöntemlerle belirlenmesi”, 40, 10-14 Eylül 2017.





HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 18/07/2018

Tez Başlığı / Konusu: KUMARİN TEMELLİ FLORESAN KEMOSENSÖRLERİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 171 sayfalık kısmına ilişkin, 17/07/2018. tarihinde tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 8'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar dâhil
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: EBRU GÜLŞEN

Öğrenci No: N12246906

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: ORGANİK KİMYA

Statüsü: ☐ Y.Lisans ☒ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

PROF. DR. HÜLYA ŞENÖZ