

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ MONO/Dİ-SÜBSTİTÜE TETRAFENİLETİLEN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEBİHA AKAR

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Sinan BAYINDIR

BİNGÖL-2025

**YENİ MONO/Dİ-SÜBSTİTÜE TETRAFENİLETİLEN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Doç. Dr. Sinan BAYINDIR danışmanlığında Sebiha AKAR tarafından hazırlanan bu çalışma 23/01/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İkrâm ORAK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Sinan BAYINDIR

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ferruh LAFZİ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun// tarih ve/
nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Zafer ŞİAR

Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın her aşmasında, pratik ve teorik bilgilerini, tecrübelerini ve manevi desteğini benden esirgemeyen, tez çalışması süresince beni daima doğru şekilde yönlendiren, yardımlarını ve bilgi birikimini esirgemeyen, çalışmaların tamamlanması için gerekli desteği veren değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Sinan BAYINDIR'a teşekkürü borç bilir, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans programı süresince laboratuvar çalışmalarımda desteğini esirgemeyen Prof. Dr. İkrâm ORAK, Dr. Öğr. Üyesi Ferruh Lafzi ve Dr. Abdullah Saleh Hussein HUSSEIN'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca desteğini eksik etmeyen değerli arkadaşlarım Evin YİĞİT ve Esra ÇEÇEN'e sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu zamana kadar emeklerini ve dualarını esirgemeyen, aileme şükranlarımı sunarım.

Son olarak, sevgili oğlum Sefa Yusuf AKAR ve her koşulda bana her zaman destek olan kıymetli eşim Medeni AKAR'a gönülden teşekkürlerimi sunarım.

SEBİHA AKAR

Bingöl 2025

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ	iv
TABLolar LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	8
2.2. Çalışmanın Amacı	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1. Genel Yöntemler	20
3.2. Deneyler	20
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1. Mono/bis-sübstitüe TPE Türevlerinin Sentezi	28
4.2. Mono-sübstitüe TPE Türevlerinin UV-Vis ve Floresans Çalışmaları	29
4.3. Bis-sübstitüe TPE Türevlerinin UV-Vis ve Floresans Çalışmaları	40
4.4. Elektriksel Çalışmalar	48
4.5. Fotovoltaik Çalışmalar	51
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	59
EKLER	72

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

TPE	: Tetrafenietilen
GSH	: Glutasyon
AIE	: Toplanma kaynaklı emisyon
AIEgens	: Toplanma kaynaklı emisyon lüminojenleri
TPS	: Tetrafenilsiloller
Cu^{+2}	: Bakır
Ag^{+}	: Gümüş
Hg^{+2}	: Cıva
UV-vis	: Ultraviyole-Görünür Spektrofotometri
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
DMSO	: Dimetil sülfoksit
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
OLED	: Organik Işık yayan diyot
ppm	: Milyonda bir kısım (Part Per Million)
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
WHO	: Dünya Sağlık Teşkilatı
Ka	: Asitlik değeri
pH	: Potansiyel Hidrojen
HEPES	: 4-(2-Hidroksietil) piperazin-1-etan-sülfonik
DMF	: Dimetilformamid
THF	: Tetrahidrofuran

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Cihazların şematik diyagramı	27
Şekil 4.1. EtOH/HEPES tamponunda (v/v: 0,1/9,9) iyonların yokluğunda ve varlığında Ph-TPE (A ve B) ve Np-TPE (A' ve B') problemlerinin UV-Vis ve floresans spektrumları	31
Şekil 4.2. Farklı su oranı karışımlarında ($\lambda_{exc} = 370$ nm) TPE'lerin AIE floresan tepkisi (A), çubuk grafiği (B) ve $CuCl_2$ konsantrasyonunun artmasıyla Ph-TPE (C) ve Np-TPE'nin (D) floresan yoğunluğundaki değişim	33
Şekil 4.3. $CuCl_2$ ile Ph-TPE (A) / Np-TPE (B)'nin Job's Plot grafiği	34
Şekil 4.4. Ph-TPE (A) ve Np-TPE'nin (B) floresan yoğunluğunun geri dönüşümlü olarak değiştirilmesi ve (C) "IMPLICATION" mantık kapısı. (D) Np-TPE- Cu^{2+} 'nin floresan yoğunluğunun GSH konsantrasyonunun artmasıyla değişmesi	35
Şekil 4.5. Ph-TPE / Ph-TPE- Cu^{2+} ve Np-TPE / Np-TPE- Cu^{2+} bant aralığı enerjileri	38
Şekil 4.6. (A) Değişen H_2O oranlarındaki TPE'lerin fotoğrafik görüntüleri, (B) UV ışığı altında iki döngü boyunca Cu^{2+} ve GSH'nin dönüşümlü olarak eklenmesiyle TPE'lerin renk değişimleri, (C) ortam veya UV ışığı altında TPE'lerin ve TPE- Cu^{2+} 'nin katı hallerinin fotoğrafları ve (D) UV ışığı altında iki döngü boyunca Cu^{2+} ve GSH'nin dönüşümlü olarak eklenmesiyle TPE'lerin test kağıdındaki renk değişimleri. İç şema: Önerilen etkileşim mekanizması	39
Şekil 4.7. Suda iyonların yokluğunda ve varlığında BPh-TPE (A ve B) ve BRh-TPE (A' ve B') UV-Vis ve floresans spektrumları	42
Şekil 4.8. BPh-TPE/BRh-TPE'nin farklı su oranı karışımlarındaki ($\lambda_{exc} = 390$ nm) AIE floresan tepkisi (A) / çubuk grafiği (B), (C) BPh-TPE'nin $CuCl_2$ ile floresan titrasyonu ve iyon konsantrasyonunun artmasıyla BPh-TPE (D) / BRh-TPE'nin (E ve F) floresan yoğunluğunun değişimi	44
Şekil 4.9. BRh-TPE (A) ve BPh-TPE (B) floresan yoğunluğunun geri dönüşümlü olarak değiştirilmesi ve (C) "IMPLICATION" mantık kapısı	45

Şekil 4.10. (A) BPh-TPE'nin artan H ₂ O oranlarında renk değişimi, (B) UV ışığı altında iki döngü boyunca Cu ²⁺ ve GSH'nin dönüşümlü olarak eklenmesiyle BPh-TPE'nin renk değişimleri, (C) UV ışığı altında iki döngü boyunca Cu ²⁺ ve GSH'nin dönüşümlü olarak eklenmesiyle BPh-TPE'nin test kâğıdındaki renk değişimleri	46
Şekil 4.11. BRh-TPE'nin HgCl ₂ ile ¹ H-NMR (400 MHz) titrasyon spektrumu	47
Şekil 4.12. BPh-TPE (A) / BRh-TPE (A') türevlerinin HOMO/LUMO orbital enerji dağılımları ve (B) TPE tabanlı cihazların 3D-AFM morfolojisi (D1-D3).....	50
Şekil 4.13. (A) Karanlıkta ve (B) 100 mW.cm ⁻² altındaki cihazların akım değerlerinin karşılaştırılması	51
Şekil 4.14. -2 V'da çeşitli aydınlatma yoğunluklarındaki tüm SD'lerin log(I _{ph}) - log(P) grafiği	53

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. Bazı Cu^{2+} ve GSH seçici kemosensörlerin karşılaştırılması	36
Tablo 4.2. Bazı Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^{+} ve GSH seçici kemosensörlerin karşılaştırılması	48
Tablo 4.3. TPE'lerin DFT yöntemleriyle hesaplanan bazı kimyasal parametreleri	49
Tablo 4.4. Karanlık ve aydınlatma yoğunluklarında SD'ler için hesaplanan n , I_0 , Φ_{B0} , R_s , R_{SH} ve R_B değerleri	52
Tablo 4.5. Çeşitli aydınlatma yoğunlukları altında -2 V'daki tüm SD'ler için bazı algılama parametreleri	54
Tablo 5.1. İyonların varlığında problemlerin seçiciliği ve kantitatif özellikleri	56
Tablo 5.2. Anyonların varlığında kompleksin seçiciliği ve geri dönüşümlü anahtarlama	57
Tablo 5.3. Farklı voltajlarda ve farklı aydınlatma yoğunluklarında çeşitli cihazların algılama parametreleri	58

YENİ MONO/Dİ-SÜBSTİTÜE TETRAFENİLETİLEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışması, AIE fenomenini kullanmak üzere tasarlanmış bir dizi yeni mono/di-substitüe tetrafeniletlen (TPE) bazlı floresan probunu tanıtmaktadır. Bu mono/di-substitüe-TPE problemleri, iyon algılama ve optoelektronik cihazlardaki potansiyel uygulamalar için uygun hale getiren önemli fotofiziksel özellikler sergilemektedir. Özellikle, problemler Cu^{2+} , Hg^{2+} ve Ag^+ iyonları için "turn-off" sensörleri olarak işlev görerek, maruziyet üzerine floresan yoğunluğunda önemli bir azalma göstermektedir. Dahası, bakır veya cıva iyonlarının varlığında glutatyon (GSH) için "turn-on" sensörleri olarak işlev görmektedirler. Bu özelde, mono/di-substitüe TPE problemlerinin Cu^{2+} (299-747 nM), Hg^{2+} (522 nM), Ag^+ (1,58 mM) ve GSH (457-544 nM) için LOD değerleri belirlendi ve elde edilen sonuçlar problemlerin hassasiyeti vurgulandı. Pratik uygulamalarını daha fazla keşfetmek için TPE türevleri filtre kâğıdında ve gerçek su örneklerinde görsel tespit için kullanıldı ve bu fenomeni doğrulayan oldukça çarpıcı sonuçlar elde edildi. Ayrıca, TPE'lerin organik/inorganik heterojunction cihazlarına entegrasyonu da araştırıldı ve optoelektronik ve fotovoltaiik cihazlarda potansiyel kullanım için umut verici elektriksel özellikler ortaya çıkarıldı. Genel olarak, bu araştırma, AIE-aktif problemlerin repertuarını genişleterek, algılama yetenekleri ve gerçek dünya uygulamaları için potansiyelleri hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Tetrafeniletlen, Tetrafeniletlen türevleri, Sensörler, Glutatyon(GSH), Bakır, Cıva, Gümüş.

SYNTHESIS OF NEW MONO/DI-SUBSTITUTED TETRAPHENYLETHYLENE DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

ABSTRACT

This study introduces a series of novel mono/di-substituted tetraphenylethene (TPE)-based fluorescent probes designed to exploit the AIE phenomenon. These TPE probes exhibit notable photophysical properties, making them suitable for ion sensing and potential applications in optoelectronic devices. Specifically, the probes act as "turn-off" sensors for Cu^{2+} , Hg^{2+} , and Ag^+ ions, demonstrating a significant decrease in fluorescence intensity upon exposure. Additionally, they function as "turn-on" sensors for glutathione (GSH) in the presence of copper or mercury ions. The LODs values of mono/di-substituted TPEs for Cu^{2+} (from 299 nM to 747 nM), Hg^{2+} (522 nM), Ag^+ (1.58 mM), and GSH (from 457 nM to 544 nM) were determined, highlighting the sensitivity of these probes. To further explore their practical applications, the TPE probes were employed for visual detection in filter paper and real water samples. Furthermore, the integration of TPEs into organic/inorganic heterojunction devices was investigated, revealing promising electrical properties for potential use in optoelectronic and photovoltaic devices. Overall, this research expands the repertoire of AIE-active probes, providing valuable insights into their sensing capabilities and potential for real-world applications.

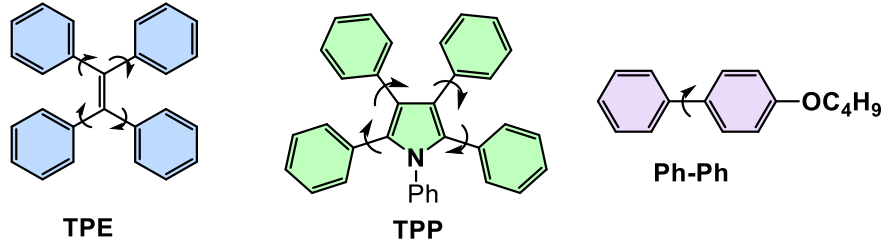
Keyword: Tetraphenethylene, Tetraphenethylene derivatives, Sensors, Glutathione (GSH), Copper, Mercury, Silver.

1. GİRİŞ

Katı, gaz, buhar ve sıvı fazdaki çeşitli çevresel kirleticilerin hassas, seçici ve doğru tespiti, çevre izleme, gıda güvenliği, tıbbi teşhis, iş güvenliği, toksik/tehlikeli kimyasal yönetimi ve endüstriyel süreç yönetimi için çok önemli bir görev alır (Pal et al. 2021). Ticari olarak temin edilebilen sensörlerin çoğu, hedeflenen analiti reaksiyona sokabilen veya absorbe edebilen aktif malzemeler olarak inorganik bazlı yarı iletkenler veya organik polimerler kullanır. Bu işlem sırasında, iyi performans gösteren bir sensör için bu malzemelerin fotofiziksel, elektriksel veya mekanik özelliklerindeki hızlı değişiklikler oldukça ilgi çekicidir (Kreno et al. 2012). Değişikliklerin derecesi genellikle analitlerin konsantrasyonuna ve hem analitlerin hem de aktif malzemelerin elektron alma-verme yeteneği, asitlik veya baziklik, geçirgenlik, hidrojen bağlama yeteneği, elektrostatik etkileşim gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve π - π istiflenebilmesine bağlıdır (Zhang et al. 2020). Bir dizi çevresel ve biyolojik numuneye yönelik yüksek hassasiyet ve yüksek doğrulukla ultra eser düzey analitlerin tespiti, verimli bir sensör ve ticarileştirilmesi için genellikle gereklidir. Ayrıca, ticari olarak temin edilebilen kimyasal sensörlerin geliştirilmesi için taşınabilir, kullanımı kolay, hızlı, ucuz ve son derece hassas cihazların tasarımına da ihtiyaç vardır (Olorunyomi et al. 2021). Rhodanin iskeletide taşıyan organik sensörlerde literatürde önemli bir yer tutmaktadır (Bayindir 2019; Bayindir and Yararlı 2019; Akram et al. 2020; Kim et al. 2022; Zhang et al. 2022). Diğer taraftan, toplama kaynaklı emisyon (AIE) özelliği gösteren moleküller, özellikle tetrafeniletilen (TPE), son yıllarda malzeme bilimleri alanında yoğun ilgi görmektedir. TPE'nin yüksek floresans kuantum verimi ve kolay işlevselleştirilebilme özelliği, bu molekülü organik elektronik cihazlar için cazip bir aday haline getirmiştir. Literatürde, TPE'nin OLED'ler, güneş pilleri ve biyosensörler gibi çeşitli uygulamalarda kullanıldığına dair birçok çalışma bulunmaktadır. TPE'nin moleküler yapısı ve fotofiziksel özellikleri, bu uygulamalardaki başarısını açıklamada önemli rol oynamaktadır (Mei et al. 2014; Zhang et al. 2014; Zhao et al. 2015; Chen et al. 2015; Wang et al. 2017). Bu özeld, ışık, hayatın ve evrenin temel yapı taşlarından biri olarak, bilim ve teknolojiye önemli her geçen gün artmaktadır (Tang et al. 2011). Bu bağlamda, ışık yayan maddeler olan luminoforlar, günümüzde pek çok

alandaki kullanılmaktadır. Özellikle organik luminoforlar, biyolojik görüntüleme, kimyasal sensörler ve organik ışık yayan diyotlar gibi alanlarda potansiyel uygulamalarıyla büyük ilgi görmektedir (Li et al. 2009). Luminoforların gelişimi, sadece teknolojik yenilikleri değil, aynı zamanda temel bilimsel anlayışımızı da derinleştirmektedir (Li et al. 2009). Ancak, organik luminoforların pratik uygulamalarındaki en büyük engel, seyreltik çözeltilerde güçlü bir ışımaya sergilemelerine rağmen, katı halde veya yüksek konsantrasyonlu çözeltilerde emisyonlarının azalması veya tamamen kaybolmasıdır (Li et al. 2003). Bu durum, moleküllerin bir araya gelerek agregatlar oluşturması ve bu agregatlar içindeki enerjinin radyasyonsuz yollarla kaybolmasıyla açıklanmaktadır (Li et al. 2009; Toal et al. 2005). Uzun yıllar boyunca, araştırmacılar bu agregasyon problemini çözmek için farklı stratejiler geliştirmişlerdir. Moleküllerin yapısında değişiklikler yaparak, çözücü sistemlerini optimize ederek veya farklı katkı maddeleri kullanarak agregasyonun önlenmesi hedeflenmiştir. Ancak, bu yöntemler her zaman başarılı olmamış ve bazı durumlarda istenmeyen yan etkiler yaratmıştır (Freeman et al. 2000; Hecht ve Frechet 2001; Li et al. 2009). Son yıllarda ise, bu soruna farklı bir açıdan yaklaşılmıştır. Agregasyonu engellemek yerine, agregatların kendisini daha etkili bir emisyon kaynağı haline getirmeye odaklanılmıştır (Wang et al. 2000; Cherieux and Guyard 2001; Chan et al. 2002; Li et al. 2003; Li et al. 2009;). Bu yaklaşım, agregasyondan kaynaklanan emisyon (AIE) olarak adlandırılmaktadır (Mei et al. 2015). AIE özelliği gösteren moleküller, seyreltik çözeltilerde zayıf veya hiç emisyon göstermezken, agregat halinde güçlü bir ışımaya sergilerler. Bu durum, moleküllerin agregat içindeki hareketlerinin kısıtlanması ve böylece radyasyonsuz enerji kayıplarının azalmasıyla açıklanmaktadır. AIE fenomeninin keşfi, organik luminoforların tasarım ve sentezi alanında yeni bir çığır açmıştır. AIE molekülleri, yüksek kuantum verimi, uzun ömürlü emisyon ve iyi fotostabilitesi gibi üstün özelliklere sahip olduklarından, biyosensörler, organik ışık yayan diyotlar, görüntüleme ajanları ve diğer birçok alanda potansiyel uygulamalara sahiptir. Ayrıca, AIE molekülleri, nanomalzemelerin yüzeyinde veya iç yapısında kullanılarak, bu malzemelerin optik özelliklerinin geliştirilmesinde de önemli bir rol oynamaktadır (Ren et al. 2005, Ren et al. (2) 2005; Yin et al. 2006). Sonuç olarak, AIE, organik luminoforların araştırma alanında son yıllarda ortaya çıkan en önemli gelişmelerden biridir. AIE molekülleri, temel bilimsel araştırmalar için yeni bir platform sunmanın yanı sıra, teknolojik uygulamalarda da büyük bir potansiyel taşımaktadır. Gelecekte, AIE alanındaki çalışmaların daha da derinleşmesi

ve yeni AIE moleküllerinin geliştirilmesiyle, ışıkla etkileşimimizi ve teknolojimizi şekillendirecek yeni uygulamaların ortaya çıkması beklenmektedir (Şema 1).



Şema 1

Sensörler, çevremizdeki fiziksel, kimyasal veya biyolojik değişimleri algılayıp ölçen teknolojik yapıların bütünüdür. Bu kirleticiler arasında kimyasal kirleticilerin tespiti önemli bir yer tutmaktadır. Bu özelde; çevresel ve biyolojik sistemlerde metal iyonlarının varlığı, canlı sağlığı ve ekosistemler için ciddi riskler taşımaktadır (Zhang et al. 2018). Özellikle bakır, gümüş ve cıva gibi ağır metaller, düşük konsantrasyonlarda bile zararlı etkiler gösterebilir. Bu nedenle, bu iyonların hassas ve seçici bir şekilde tespiti büyük önem taşımaktadır. TPE tabanlı floresan sensörler, iyon tespiti alanında son yıllarda hızla gelişen bir teknolojidir. Bu sensörler, iyonlarla etkileşime girdiğinde floresans özelliklerindeki değişimler sayesinde, çok düşük konsantrasyonlardaki iyonları bile tespit edebilme yeteneğine sahiptir. Bu sayede, su, toprak ve biyolojik örneklerdeki iyon kirliliğini belirlemek için kullanılabilecek hızlı, güvenilir ve düşük maliyetli bir yöntem sunmaktadır (Bayındır et al. 2016; Toprak et al. 2021; Hussein et al. 2023). Geleneksel yöntemler, genellikle karmaşık ve pahalı ekipmanlar gerektirmekte ve bu nedenle rutin analizlerde kullanımı sınırlıdır. TPE tabanlı sensörler ise, basit bir okuma cihazı ile kullanılabilir ve bu sayede taşınabilir ve kullanıcı dostu bir analiz sistemi oluşturulabilir. Ayrıca, TPE tabanlı sensörler, farklı iyon türlerine karşı yüksek seçicilik gösterecek şekilde tasarlanabilir. Bu sayede, karmaşık matrislerde bile hedeflenen iyonu diğer iyonlardan ayırt etmek mümkün hale gelir (Dinatele et al. 2006; Sikdar et al. 2018). TPE tabanlı floresan sensörlerin avantajları arasında, yüksek hassasiyet, seçicilik, hızlı yanıt süresi ve düşük maliyet gibi özellikler sayılabilir. Bu özellikler sayesinde, bu sensörler, çevresel izleme, gıda güvenliği, tıbbi teşhis ve biyolojik araştırmalar gibi birçok alanda potansiyel uygulamalara sahiptir. Sonuç olarak, TPE tabanlı floresan sensörler, iyon tespiti alanında önemli bir gelişme olarak değerlendirilmektedir. Bu sensörlerin, çevresel kirlilik ve insan

sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri azaltmak için önemli bir araç olduğu söylenebilir. Gelecekte, bu alandaki araştırmaların daha da derinleşmesiyle, daha hassas, daha seçici ve daha geniş bir uygulama alanına sahip yeni TPE tabanlı sensörlerin geliştirilmesi beklenmektedir (Kollur et al. 2021).

Bakır (Cu^{2+}), insan vücudu için hayati öneme sahip bir mineral olmasına rağmen, aşırı miktarlarda bulunması ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir. Vücuttaki enzimlerin çalışması için gerekli olan bakır, aynı zamanda demirin emilimini kolaylaştırır ve bağışıklık sistemini destekler. Ancak, suda çözündüğünde bakır iyonları, yüksek konsantrasyonlarda sindirim sistemi bozukluklarından karaciğer ve böbrek hasarına kadar uzanan ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir (Zhang et al. 2018). Çevresel faktörler ve insan faaliyetleri nedeniyle toprak, su ve canlı organizmalardaki bakır seviyeleri artış göstermektedir. Bu durum hem insan sağlığı hem de ekosistemler için önemli bir risk oluşturmaktadır. WHO ve EPA gibi kuruluşlar, içme suyundaki bakır limitlerini (2-3 mg/L) belirleyerek halk sağlığını korumak amacındadır (Gorchev et al. 2004, 2008 and 2011; EPA 2020; Trevino et al. 2023). Bu bağlamda, son yıllarda, bakır konsantrasyonlarının doğru ve hassas bir şekilde ölçülmesi için yeni yöntemler geliştirilmektedir. Bu yöntemler, çevresel kirliliğin önlenmesi ve insan sağlığının korunması için büyük önem taşımaktadır (Zhang et al. 2018; Bayındır et al. 2023). Özetle, bakır, insan vücudu için gerekli bir mineral olmasına rağmen, miktarı çok önemlidir. Hem eksikliği hem de fazlalığı sağlık sorunlarına yol açabilir. Bu nedenle, çevredeki bakır seviyelerinin düzenli olarak takip edilmesi ve gerekli önlemlerin alınması büyük önem taşımaktadır.

Cıva (Hg^{2+}), geçmişten günümüze kadar aynaların sırlanmasından tıbbi uygulamalara kadar geniş bir alanda kullanılan, ancak sağlığa zararlı etkileri nedeniyle dikkatle takip edilen bir elementtir. Özellikle deri yoluyla vücuda kolayca emilen cıva, böbreklerde DNA hasarına yol açarak ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Kalp ve damar hastalıkları gibi kronik rahatsızlıkların da tetikleyicisi olabilen cıva, sinir sistemi üzerindeki olumsuz etkileriyle de bilinir (Clarkson et al. 2006; Björkman et al. 2007). Çevre ve insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturan cıva, özellikle içme suyunda düşük konsantrasyonlarda bile zararlı etkiler gösterebilir. Bu nedenle WHO ve EPA gibi kuruluşlar, içme suyundaki cıva limitlerini oldukça düşük seviyelerde (2 ppb'in altında) belirlemişlerdir (Bernard et al. 2000; Yu et al. 2006; WHO 2008). Cıvanın çevreye yayılmasının önlenmesi ve insan

sağlığının korunması için etkili ve hızlı tespit yöntemlerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır (Bayındır et al. 2023). Sonuç olarak, cıva, kullanım alanlarının geniş olmasına rağmen, sağlığa olan olumsuz etkileri nedeniyle dikkatle takip edilmesi gereken bir elementtir. Cıva kirliliğiyle mücadele etmek için hem sanayi süreçlerinde hem de günlük hayatta cıva kullanımının azaltılması, atıkların güvenli bir şekilde bertaraf edilmesi ve çevresel izleme çalışmalarının güçlendirilmesi gibi önlemler alınmalıdır.

Gümüş (Ag^+), antibakteriyel özellikleri ve elektriksel iletkenliği sayesinde yüzyıllardır çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektronik cihazlar, fotoğrafçılık, mücevherat ve tıbbi uygulamalar gibi birçok alanda gümüşe rastlamak mümkündür. Ancak, gümüşün bu kadar yaygın kullanımı, çevresel bir kirlilik sorununu da beraberinde getirmiştir (Chua et al. 2021). Endüstriyel faaliyetler ve insan kaynaklı atıklar sonucu gümüş, denizler, nehirler ve toprak gibi doğal ortamlara karışmaktadır. Bu durum, sucul yaşamı tehdit ederken, insan sağlığı üzerinde de olumsuz etkiler yaratmaktadır. Gümüşün aşırı miktarda vücuda alınması, karaciğer ve böbrek hasarı, cilt alerjileri, solunum sorunları ve hücresel hasar gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir (Rievaj et al. 2023). Özetle, gümüş, endüstriyel uygulamalardaki önemine rağmen, çevre ve insan sağlığı için önemli bir tehdit oluşturmaktadır (Kaur et al. 2014). Bu nedenle, gümüşün çevresel dağılımı, biyolojik etkileri ve tespit yöntemleri üzerine yapılan araştırmalar, sürdürülebilir bir gelecek için büyük önem taşımaktadır. Bütün bu veriler ışığında, gümüş, bakır ve cıva gibi ağır metallerin çevresel ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri göz önüne alındığında, bu metallerin su, toprak ve biyolojik örneklerde düşük konsantrasyonlarda bile hassas bir şekilde tespit edilebilmesi için yeni ve gelişmiş analiz yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntemler, çevresel kirliliğin önlenmesi, insan sağlığının korunması ve sürdürülebilir bir gelecek için önemli bir adımdır (Ramos et al. 2017; Bayındır et al. 2024A).

Glutasyon (GSH), canlı hücrelerde bulunan ve hücresel sağlığın korunmasında hayati öneme sahip bir antioksidandır. Bu küçük molekül, hücresel bileşenleri oksidatif hasardan koruyarak hücre içi dengenin korunmasına yardımcı olur (Umezawa et al. 2017; Zou et al. 2020). Glutasyon, glutamik asit, sistein ve glisin amino asitlerinden oluşur ve proteinlerdeki sülfidril gruplarını koruyarak hücrenin hayati fonksiyonlarını sürdürmesini sağlar (Wang et al. 2020; Tan et al. 2020). Hücre içindeki glutasyon seviyeleri, hücre tipine ve fizyolojik duruma göre 0.5 ila 15 mM arasında değişiklik gösterir (Han et al. 2017).

Anormal glutasyon seviyeleri, karaciğer hastalıkları, nörodejeneratif hastalıklar (*Alzheimer, Parkinson vb.*), kalp hastalıkları ve diğer birçok sağlık sorunuyla ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle, glutasyonun hücre içi dengesini korumak için hassas ve seçici tespit yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Cheng et al. 2008; Dong et al. 2017; Zhang et al. 2023). Bununla birlikte, Glutasyon ve bakır arasında önemli bir etkileşim bulunmaktadır. Bakır iyonları, glutasyonun oksidasyonunu katalize ederek onun antioksidan özelliklerini zayıflatabilir. Ancak, aynı zamanda glutasyon, bakır iyonlarını bağlayarak toksisitelerini azaltabilir. Bu etkileşim, hücre içi bakır homeostazının düzenlenmesinde önemli bir rol oynar (Bayindir et al. 2024A). Özetle, glutasyon, hücrel sağlığın korunmasında kritik bir role sahip olan güçlü bir antioksidandır. Glutasyonun bakır gibi metallerle olan etkileşimi, hücre içi dengenin korunması ve çeşitli hastalıkların patofizyolojisi açısından büyük önem taşır (Li et al. 2020; Bayindir and Akar 2024A). Bu nedenle, glutasyon ve bakır iyonlarının hassas ve seçici tespiti için geliştirilen yeni yöntemler, biyomedikal araştırmalar ve klinik uygulamalar için önemli bir potansiyel sunmaktadır.

En az sensörler kadar önemli diğer bir konu ise alternatif ve daha çevreci yöntem ve teknolojiler üzerinden enerji ihtiyacının karşılanmasıdır. Bu bağlamda, güneş enerjisi, günümüzün artan enerji ihtiyacını karşılamak için temiz ve sürdürülebilir bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Güneş pilleri, güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürerek bu ihtiyacı karşılayan önemli bir teknolojidir. Özellikle fosil yakıtların sınırlı olması ve çevresel etkileri göz önüne alındığında, güneş enerjisi daha da değerli hale gelmiştir (Aydın et al. 2007). Bu özelde sıkça kullanılan sistemler organik fotovoltaiikler (OPVs) olarak aldandırılırlar. PV teknolojisi ile çalışan güneş hücreleri, güneş ışığındaki fotonları elektronlara dönüştürerek elektrik enerjisi üretir. Son yıllarda, güneş hücrelerinde kullanılan malzemelerin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Brütting, 2006). Bu çalışmaların odak noktası, daha verimli, daha düşük maliyetli ve çevre dostu hücreler geliştirmektir. Bu bağlamda, **organik yarı iletkenler** büyük bir ilgi görmektedir. Özellikle, son yıllarda, organik temelli yarı iletkenler üzerinden Schottky diyotlar üzerine artan bir ilgi vardır (Stallinga et al. 2002; Lee et al. 2017). Organik yarı iletkenlerin, üretim kolaylığı, düşük maliyet, esneklik ve çeşitli uygulama alanları gibi avantajları, onları güneş pilleri, organik ışık yayan diyotlar (OLED) ve organik alan etkili transistörler (OFET) gibi birçok elektronik cihazda kullanılmak için ideal hale getirmektedir (Klauk 2006). Bu

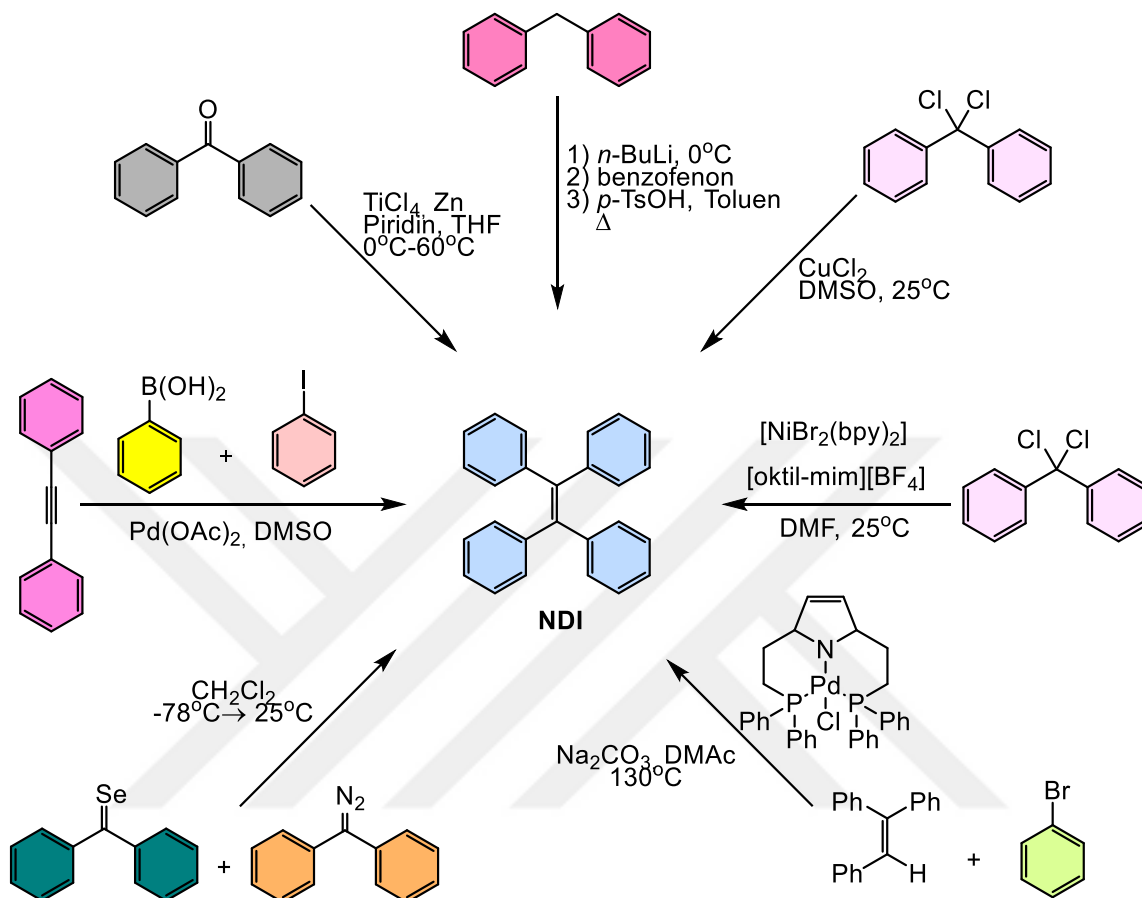
malzemeler, gelecek nesil ultra ince, geniş alanlı ve esnek elektronik cihazların geliştirilmesinde önemli bir rol oynayacak potansiyele sahiptir. Organik yarı iletkenlerin kullanımıyla üretilen güneş pilleri, geleneksel silikon tabanlı pillere göre daha düşük maliyetle üretilmekte ve esnek yüzeylere uygulanabilmektedir. Bu özellik, güneş enerjisinin daha geniş alanlarda ve farklı uygulamalarda kullanılmasını sağlayarak sürdürülebilir enerji hedeflerine ulaşılmasına katkı sağlayacaktır. Özetle, güneş enerjisi ve organik yarı iletken teknolojileri, temiz ve sürdürülebilir bir gelecek için umut vaat etmektedir. Bu teknolojilerin daha da geliştirilmesiyle, enerji sorunlarına kalıcı çözümler üretmek mümkün hale gelecektir.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

TPE ve türevleri, organik elektronik, malzeme bilimi ve farmasötik alanlarda geniş bir uygulama potansiyeline sahip önemli bir bileşik sınıfıdır. Bu bileşiklerin sentezi için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiş olup, bu yöntemler genellikle merkez çift bağının oluşturulmasına dayanmaktadır. Bu bağlamda, TPE'nin sentezine yönelik ilk çalışmalar 1888 yılına kadar uzanmaktadır. Boissieu, difenilmetanın brom varlığında kuru destilasyonu ile TPE'yi elde etmiştir. Günümüzde ise TPE ve türevlerinin sentezi için çok daha çeşitli ve verimli yöntemler bulunmaktadır. Şema 2'de literatürde gösterilen farklı TPE sentez yolları sunulmuştur. Bu yolların çoğu, fonksiyonel TPE'lerin sentezi için de uygulanabilir hale getirilmiştir. **Knoevenagel-tipi kondenzasyon**, TPE sentezinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir (Wang et al. 2010). Bu yöntemde, difenilmetan bir baz ile reaksiyona sokulduktan sonra benzofenon ile reaksiyona sokulur ve elde edilen tersiyer alkol dehidrate edilerek TPE elde edilir (Şema 2). Bu yöntemin avantajları arasında yüksek verim ve nispeten basitlik sayılabilir. **McMurry reaksiyonu**, iki keton molekülünün titanyum klorür gibi bir indirgeyici reaktif varlığında birleşerek alken oluşturduğu bir reaksiyondur (Schreivogel et al. 2006). Bu reaksiyon, simetrik ve asimetrik TPE'lerin sentezinde kullanılabilir. McMurry reaksiyonunun avantajları arasında yüksek seçicilik ve geniş uygulama alanı sayılabilir. **Paladyum katalizli çift arilasyon kenetlenme ve Heck Reaksiyonu**, aromatik bileşiklerin birleşerek TPE ve türevlerini oluşturduğu reaksiyonlardır (Nadri et al. 2009; Sanja et al. 2010). Bu reaksiyonlar, farklı süstitüe TPE'lerin sentezinde kullanılabilir. Bu yöntemlerin avantajları arasında yüksek verim ve çeşitlilik sayılabilir. TPE'nin sentezi için kullanılan diğer yöntemler arasında selenobenzofenon ve difenildiazometanın reaksiyonu, difenildiklormetanın stokiyometrik bakır(II) klorür ile reaksiyonu ve elektrokimyasal kenetlenme sayılabilir (Tezuka et al. 1990; Okuma et al. 2004; Lan et al. 2012). Bu yöntemler, farklı yapıdaki TPE'lerin sentezinde kullanılabilir. Genel olarak bakıldığında, TPE ve türevlerinin sentezi için çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerin seçimi, hedeflenen ürünün yapısına, istenen verime ve kullanılan başlangıç malzemelerine bağlıdır. Bu çalışmada incelenen yöntemler, TPE ve türevlerinin sentezinde kullanılan en yaygın ve etkili yöntemlerden

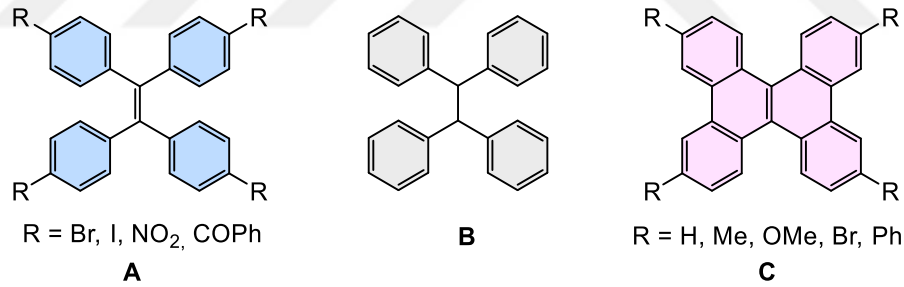
bazılarıdır. Bu yöntemlerin daha iyi anlaşılması, yeni ve daha verimli TPE sentez yöntemlerinin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.



Şema 2

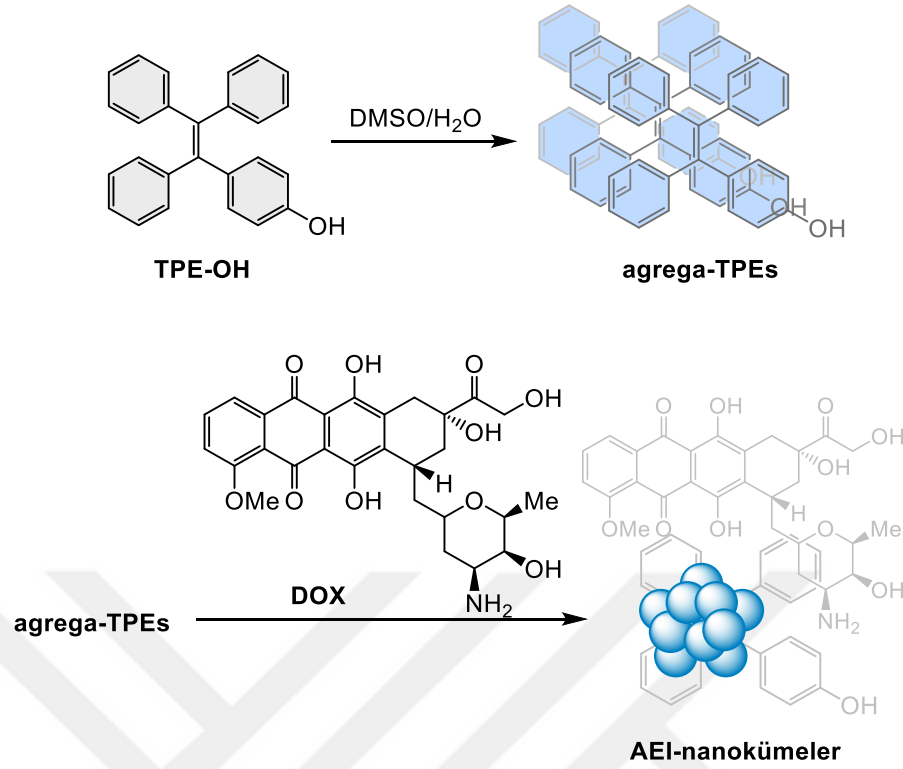
TPE ana iskeletini sentezi ile alakalı Şema 2'de verilen genel sentezlerine ek olarak TPE iskeletinin türevlendirilmesi üzerine de oldukça yoğun ilgi vardır. Bu bağlamda, TPE molekülü, yapısındaki elektron zenginliği nedeniyle çeşitli elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarına girme eğilimindedir. Bromlama (Schultz et al. 2003), iyotlama, nitrolama (Schreivogel et al. 2006) ve açılasyon (Wang et al. 2010) gibi reaksiyonlar, TPE'nin aromatik halkalarına farklı grupların eklenmesini sağlar ve bu sayede yeni bileşikler elde edilebilir. Bu reaksiyonların verimi genellikle %50-60 aralığında bulunmaktadır (Şema 3A). TPE'nin merkezindeki çift bağ, çevresindeki hacimli fenil gruplarından dolayı katalitik hidrojenasyon ile kolaylıkla indirgenemez. Ancak, katalitik iyot varlığında hipofosforöz asit kullanılarak tetrafeniletan (Şema 3B) bileşiğine indirgenmesi mümkündür (Fry et al. 2002). TPE ve elektron veren gruplarla sübstitüe türevleri, hem aromatik halkaları hem de merkezdeki çift bağ ile oksidasyona karşı hassas

özellik gösterirler. Bu bileşikler, güçlü bir oksidant olan 2,3-dikloro-5,6-disiyanop-benzokinin (DDQ) kullanılarak dibenzo[g,p]krisen türevlerine dönüştürülebilir (Şema 3C). Bu dönüşüm, metansülfonik asit içeren metilenklorür gibi uygun bir çözücünde gerçekleştirilir (Rathore et al. 2011). Özetle, tetrafeniletilen ve türevleri, elektrofilik aromatik süstitüsyon, indirgeme ve oksidasyon gibi farklı reaksiyonlara girerek çeşitli yeni bileşiklerin sentezinde kullanılabilir. Bu bileşiklerin reaktifliği, yapılarındaki elektron dağılımı ve çevresel etkilerle yakından ilişkilidir. TPE'nin yapısı incelendiğinde, π -konjugasyon sistemi, TPE ve türevlerine karakteristik optik özellikler kazandırır. Çözelti ortamında, TPE moleküllerinin merkezdeki C=C bağı ve fenil halkaları serbestçe döndüğü için genellikle floresans gözlemlenmez. Ancak, katı hal veya agrega durumunda, moleküler hareketlerin kısıtlanmasıyla birlikte $C_{alken}-C_{aren}$ bağı rotasyonu engellenir ve bu da fotoluminesansın ortaya çıkmasına neden olur (Hong et al. 2009). Bu durum, CH_3CN/H_2O (v/v:0.1/9.9) karışımında yapılan deneylerde de gözlemlenmiştir. Asetonitril içinde zayıf bir floresans sinyali verirken, suyun eklenmesiyle floresans şiddeti önemli ölçüde artmış ve emisyon maksimumunun yaklaşık 470 nm'ye kaydığı görülmüştür (Cheng et al. 2008).



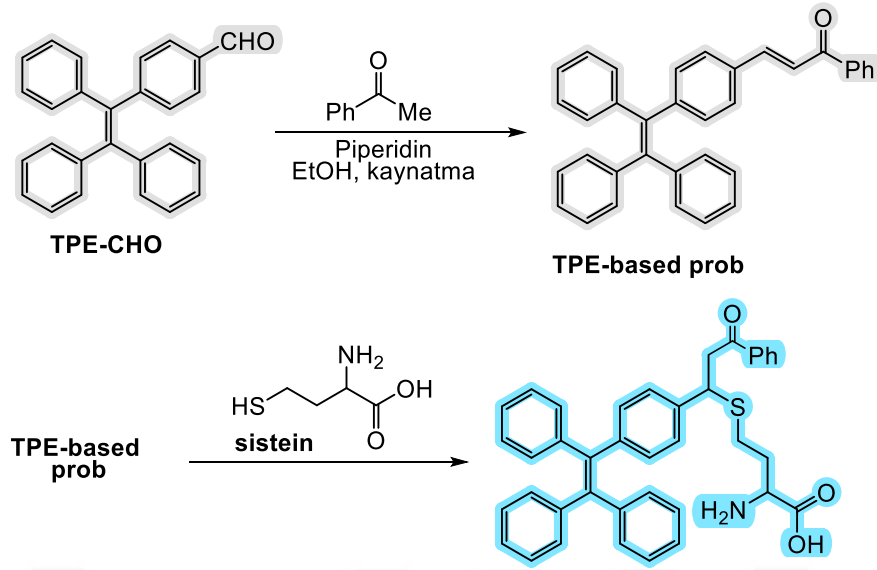
Şema 3

TPE ve türevlerinin ayarlanabilir AIE özellikleri, biyomedikal alanda yeni uygulama alanları sunmaktadır. Wang ve arkadaşları tarafından geliştirilen TPE-OH temelli nanopartiküller, sulu ortamda güçlü bir floresans sergileyerek biyolojik görüntüleme için umut verici bir aday olmuştur. Doxorubisin (DOX) gibi kanser ilaçları bu nanopartiküllere yüklenerek hedefli ilaç taşıma sistemleri oluşturulmuştur (Want et al. 2019). In vitro çalışmalar, bu nanopartiküllerin kanser hücrelerine etkin bir şekilde alındığını ve DOX'un çekirdekte birikerek antitümör etkisini gösterdiğini ortaya koymuştur (Şema 4) (Wang et al. 2010, 2020 and 2023).



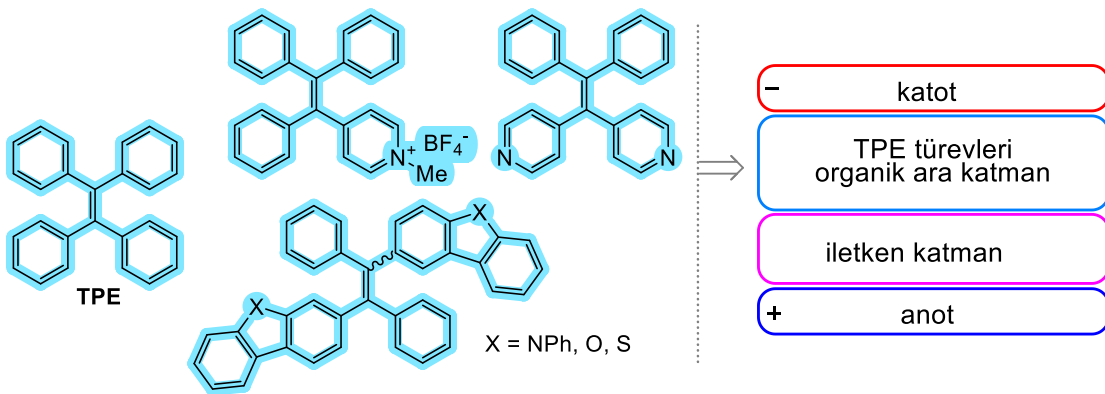
Şema 4

Sistein, homosistein ve glutatyon gibi biyolojik tiyoller, hücresel süreçlerde hayati öneme sahiptir (Finkelstein and Martin, 2000; Wood et al. 2003; Zhao et al. 2015). Sistein, protein sentezi ve antioksidan savunma gibi birçok biyokimyasal reaksiyonda yer alır (Lipton et al. 2002; Marino ve Gladyshev, 2010; Zhao et al. 2015). Homosistein seviyelerindeki artış, kardiyovasküler hastalıklar ve nörodejeneratif hastalıklar gibi ciddi sağlık sorunlarıyla ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle, tiyolleri hassas ve seçici bir şekilde tespit etmek için yeni floresan problemlerin geliştirilmesi önemlidir. Zhao ve arkadaşları (2015) tarafından geliştirilen tetrafeniletilen-aldehit türevi bir floresans prob, homosisteine karşı yüksek seçicilik göstererek, sarıdan maviye doğru belirgin bir floresans renk değişimi sergilemiştir. Bu prob, biyolojik sistemlerde tiyol seviyelerinin izlenmesinde potansiyel bir araç olarak değerlendirilmektedir. Bu sayede, hastalıkların daha erken teşhis edilmesi ve tedavi edilmesi mümkün olabilir.



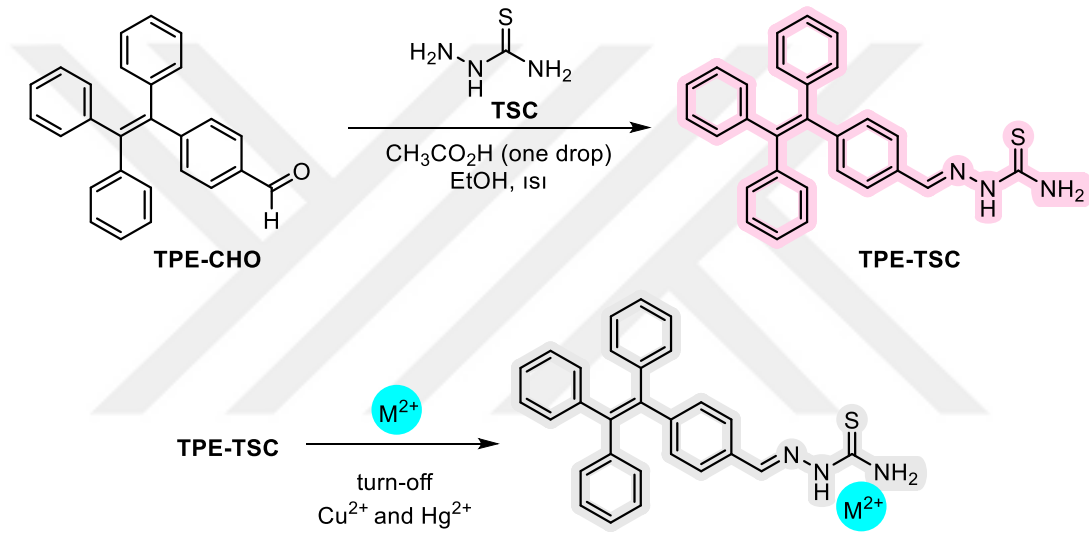
Şema 5

TPE türevlerinde fenil halkalarının heterosiklik halkalarla (örneğin, karbazol, dibenzofuran, dibenzotiyofen, piridin) yer değiştirilmesiyle elde edilen analoglar, son yıllarda fotofiziksel özellikleri ve potansiyel uygulamaları açısından yoğun ilgi görmektedir. Bu tür bileşikler, genellikle zayıf çözelti emisyonu ve güçlü katı hal emisyonu sergileyen AIE özelliği gösterirler (Zhao et al. 2015; Liu et al. 2014). Özellikle karbazol ve dibenzotiyofen içeren TPE türevleri, yüksek fotolüminesans verimi ve iyi elektron taşıma özellikleri sayesinde organik elektronik cihazlar, özellikle OLED'ler için umut verici bir aday olarak değerlendirilmektedir. OLED'lerde bu tür bileşikler, elektrik enerjisini doğrudan ışıığa dönüştürerek enerji verimliliğini artırır ve daha parlak ekranlar elde edilmesini sağlar (Xie et al. 2014; Chang and Lu 2013; Garb and Pigge 2015) (Şema 6).



Şema 6

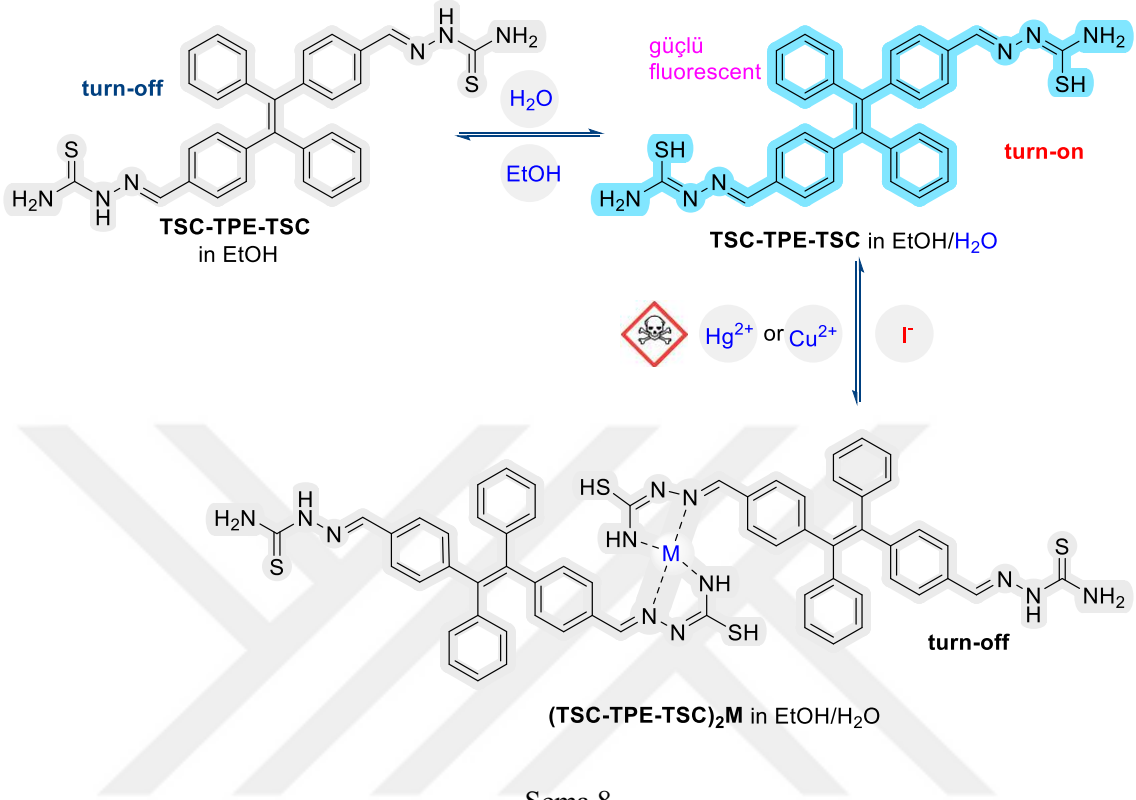
Son yıllarda, TPE-temelli organiklerin fotofiziksel ve sensör özelliklerinin incelenmesine artan bir ilgi vardır. Bu özeld, Toprak ve arkadaşları (2021), asetonitril-su karışımlarında seçici olarak Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarını tespit edebilen bir TPE-TSC (Şema 7) floresan sensörü başarıyla geliştirdiler. Sensörün performansı, çözücü karışımındaki su oranına oldukça bağımlıydı. Sensör, sırasıyla %30-50 H_2O ve %70-90 H_2O içeren $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ karışımlarında Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarına seçici ve duyarlı bir floresans yanıtı gösterdi, bu da çözücü ortamının floresans tespitine etkisini vurguladı. Bu, sensörü çevresel ve biyolojik örneklerdeki bu iyonların iz miktarlarını tespit etmek için uygun hale getirir.



Şema 7

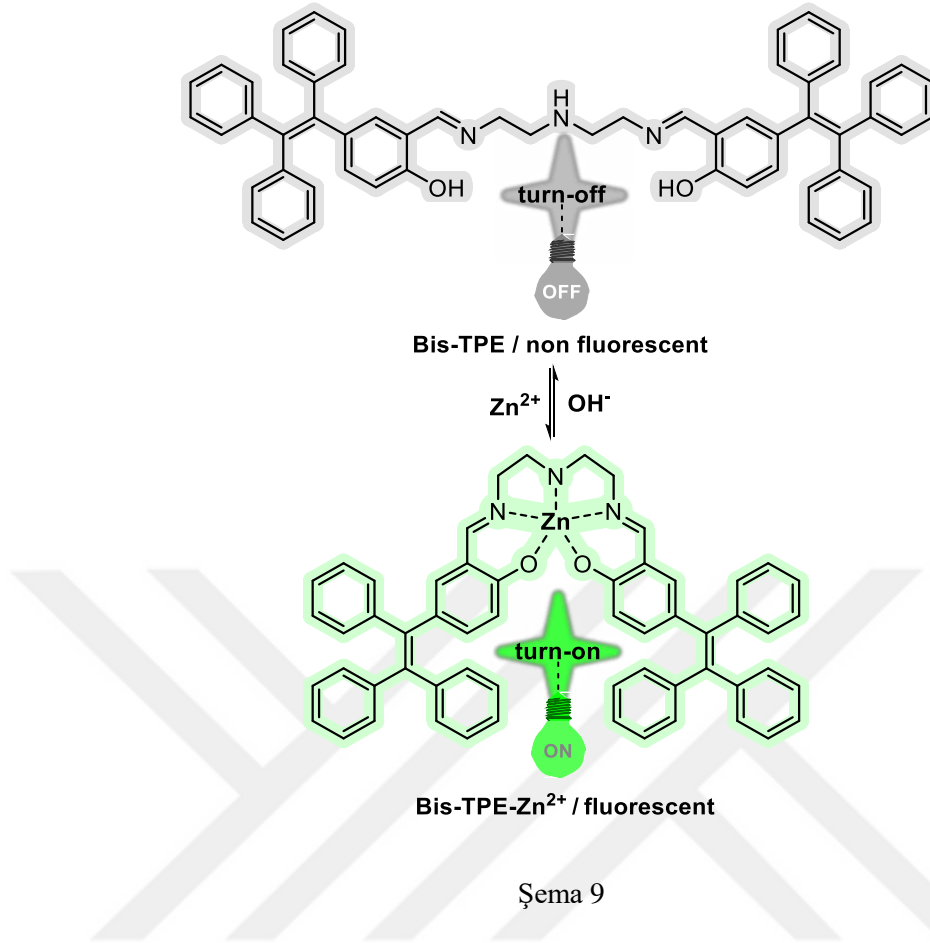
Benzer diğer bir çalışma yakın bir süre önce Bayındır et al. (2023) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bayındır ve grubu, UV-vis ve floresans spektroskopisi kullanarak analiz ettikleri yeni bir floresan ve kolorimetrik türev olan TES-TEP-TES'i sentezleyerek TPE üzerine bir çalışma yürüttüler (Şema 8). Bu araştırma, AIE çalışmalarını da içermekte olup, TSC-TPE-TSC'nin floresans yoğunluğunun daha yüksek su içeriği ile arttığını göstermiştir. Bulgular, probun musluk suyunda, damıtık suda ve EtOH/ H_2O (v/v: 1/1, pH 7) içinde Hg^{2+} veya Cu^{2+} için mükemmel seçicilik ve duyarlılık gösterdiğini ortaya koydu. TSC TPE-TSC- Hg^{2+} , çözücü sistemlerinde I^- iyonlarına spesifik floresans yanıtları sergiledi. Ayrıca, Hg^{2+} , Cu^{2+} ve I^- tespiti için musluk suyu, damıtık su ve EtOH/ H_2O çözücülerinde etkili tespit sistemleri kuruldu. Ayrıca sensörler için filtre kâğıdı ve çözücü

içerisinde kolorimetrik çalışmaları yapılarak probun gerçek su numunelerinde civa, bakır ve iyot iyonlarının tespiti için pratik bir sensör adayı olabileceğini belirtmişlerdir.



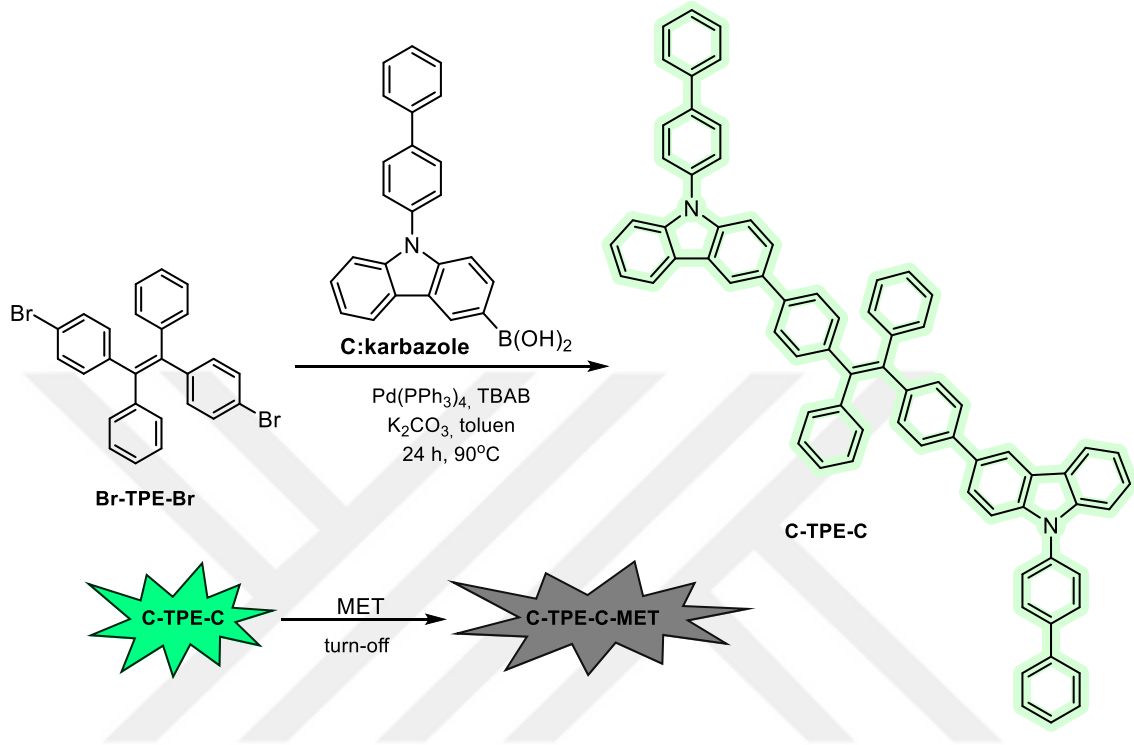
Şema 8

Hussein ve arkadaşları, floresan ve kolorimetrik algılama için tasarlanmış yeni bir BIS-TPE türevi sentezleyerek geniş bir yelpazede çalıştılar. (Şema 9) Çeşitli çözücü sistemlerinde UV-vis ve floresan spektroskopisi kullanarak çok çeşitli iyonlarla etkileşimlerini incelediler ve bu çalışmalar neticesinde Bis-TPE probunun etanol çözücüsü içerisinde Zn⁺² iyonları için etkili sensör yetenekleri gösterdiğini belirlediler. Sensör adaylarının yeniden kullanılabilirliği sensör adaylarının pratik kullanılabilirliğinin bir ölçüsüdür. Bu bağlamda çalışmalarına ek olarak, Bis-TPE+Zn⁺² kompleksinin iyonlarla etkileşimlerini de incelemişler ve Bis-TPE+Zn⁺² kompleksinin hidroksit iyonları varlığında geri kazanılabilir olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca ardışık denemeler neticesin (off-on-off) stratejisini izleyen hidroksit iyonlarına özgül floresan tepkileri sergilediler (Hussein et al. 2023C). Böylelikle çinko iyonların belirlenmesi için kullanılacak bir sensör adayını literatüre kazandırmış oldular.



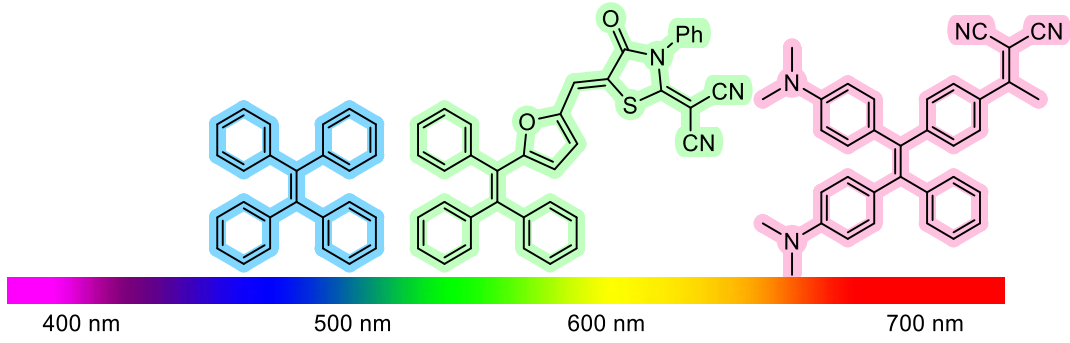
Geniş aromatiklik özelliğine sahip organik moleküller, optik özelliklere sahip probalar tasarlarlarken önemlidir. Bu özelde, Irshad et al. (2024) mükemmel fotofiziksel özelliklere sahip yeni bir tetrafeniletillen (TPE) bazlı bir molekül **C-TPE-C** probunu tasarlayarak, UV-Vis ve floresans spektroskopisi kullanılarak solvatokromizm, agregasyon ve katı hal çalışmaları da dâhil olmak üzere probun optik özellikleri kapsamlı ve derinlemesine incelendiler. Ayrıca, UV 365 nm lazer altındaki optik özelliklerini araştıran ekip probun, H_2O/DMF sisteminde içerisinde AIE özellik sergilediğini belirlediler. Ayrıca, probun mükemmel emisyon özellikleri, insan serumu ve yapay idrar da dahil olmak üzere gerçek örneklerdeki antibiyotik metronidazol (MET) 'un oldukça seçici tespiti için kullanılabileceğini rapor ettiler (Şema 10). Devamında, MET'nin yerinde tespiti için taşınabilir TLC ve kâğıt bazlı şeritler tasarlayarak bu fenomeni ilaveten, titrasyon NMR, floresans, UV-Vis çalışmaları ve DFT çalışmaları dâhil olmak üzere spektroskopik çalışmalar yoluyla kapsamlı bir şekilde inceleyerek her yönüyle güçlü bir sensör adayı rapor etiler. Irshad ve grubu bu çalışmalarında ayrıca, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile de probun MET algılamasını doğruladılar. Bu çalışma, DFT hesaplamaları, termodinamik stabilite, indirgenmiş yoğunluk gradyanı (RDG) analizi, moleküler orbital

ve yük transferi çalışmalarının yanı sıra moleküllerdeki atomların kuantum teorisinin (QTAİM) analizini içermektedir. Tüm çalışmalar, prob C-TPE-C ve MET arasında kovalent olmayan etkileşimlerin varlığını desteklemiştir.



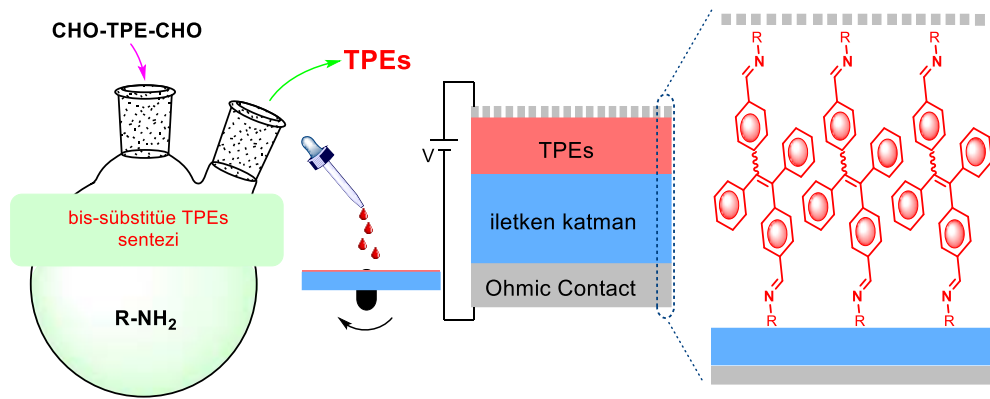
Şema 10

Son zamanlarda gerçekleştirilen çalışmalarda, UV-Vis spektral aralığında çalışan bazı TPE temelli AIEjenler üzerine yapılan bir incelemede AIEjenlerin absorpsiyonunu ve emisyonunu koyu kırmızı (DR) ve yakın kızılötesi (NIR) spektral bölgesine genişletmek için yapılan en son girişimlere odaklanmışlar ve nihai hedef olarak bu kavramları lüminesan solar yoğunlaştırıcıları (LSCs) alanına genişletmek için kılavuzlar hazırlamışlardır (Tatsi et al. 2024). Bu amaçla, araştırmacılar DR/NIR luminoforları kullanan LSC'lerde AIE yaklaşımının potansiyel avantajlarını, iki temel varlık temelinde kısaca özetlemişlerdir. Buna göre: NIR fotonlarını dönüştüren luminoforlar, UV-Vis aralığına göre daha büyük bir foton akışından yararlanabilir, bu da daha yüksek cihaz verimliliği için kullanılabilirler. Ayrıca diğer yandan, molekül içi rotasyonun kısıtlanması (RIR) mekanizmaları yoluyla radyasyon dışı rekombinasyonu artırmaktır. Ayrıca, bu özelde LSC literatüründe önerilen prototipik UV-vis AIEjen örnekleri (mavi arka plan) ve potansiyel olarak DR/NIR'ye duyarlı LSC'ler için kullanılacak kimyasal platformlar (kırmızı arka plan), Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şema 11

TPE-temelli organik bileşiklerin OPV çalışmaları üzerine iki çalışma yakın zamanlarda grubumuz tarafından gerçekleştirilmiştir (Sevgili et al. 2019; Karabulut et al. 2021). Bu çalışmalarda, yeşil bir yaklaşımla yeni bola-amfifil tetrafenilene türevleri Bis(HCTA)-TPE/Bis(HCOA)-TPE ile rodanin temelli Bis(Rh)-Ph/Bis(Rh)-TPE sentezlenmiştir (Şema 12). Sentezlenen organik bileşikler, Al/organik katman/*p*-Si heterojunksiyon cihazlarının imalatında ara katman olarak kullanılmıştır. Cihazların elektriksel özellikleri, çeşitli aydınlatma koşulları altında akım-gerilim (*I*-*V*) ve farklı sıcaklıklarda geçerli zaman (*I*-*t*) ölçümleri ile incelenmiştir. Ayrıca, geçici fotoakım ölçümleri yapılarak foto yanıt davranışları da belirlenmiştir. Sonuçlar, TPE-temelli organiklerin kabul edilebilir elektriksel özellikler sergilediğini göstermiştir. Diğer bir sonuç ise, üretilen cihazların optoelektronik ve fotovoltaik uygulamalarda kullanılabileceğinin belirlenmesidir.

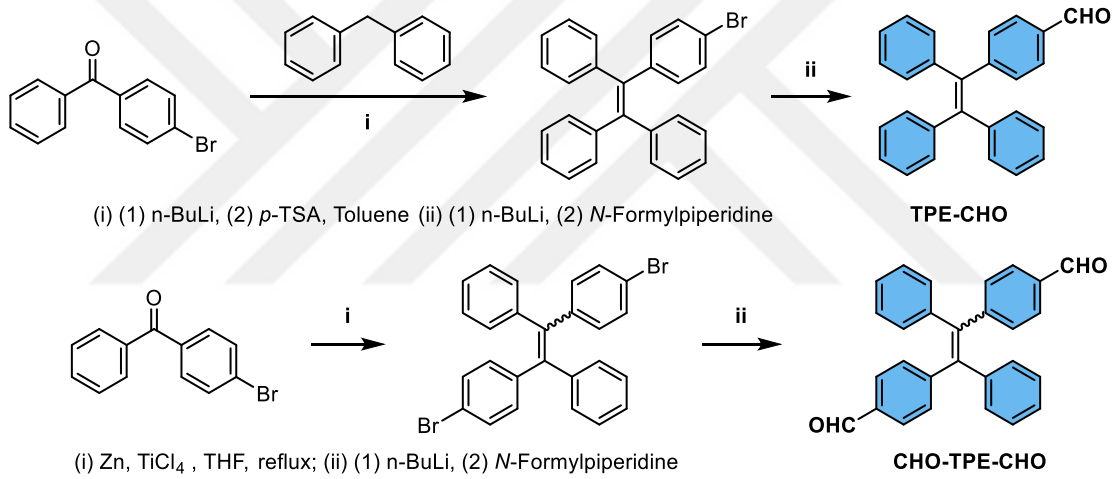


Şema 12

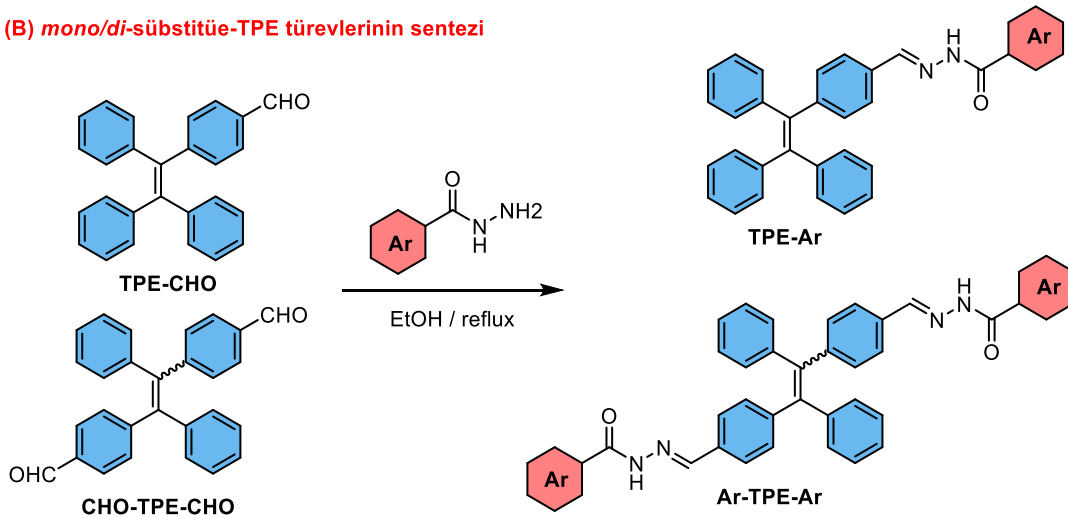
2.2. Çalışmanın Amacı

Oldukça geniş yelpazede çalışma sahasını bünyesinde barındıracak olan bu multidisipliner tez çalışmanın birinci hedefi ilgili mono/di-süstitüe tetrafenietilen (**TPEs**) türevlerinin sentezi gerçekleştirilmektir (Şema 13) (Sevgili et al. 2019; Karabulut et al. 2021; Toprak et al. 2021). Bu bağlamda, öncelikli olarak çıkış TPE türevleri TPE-CHO ve CHO-TPE-CHO türevlerinin sentezi Şema 13A'da belirtilen şartlarda literatür destekli olarak gerçekleştirilecektir. Daha sonrasında ise TPE-CHO ve CHO-TPE-CHO türevleri ile değişik doğaya sahip aril hidrazin türevlerinin reaksiyonlarından ilgili hedef mono/di-süstitüe tetrafenietilen (**TPEs**) türevlerinin sentezi gerçekleştirilecektir (Şema 13B).

(A) mono/di-CHO-TPE türevlerinin sentezi

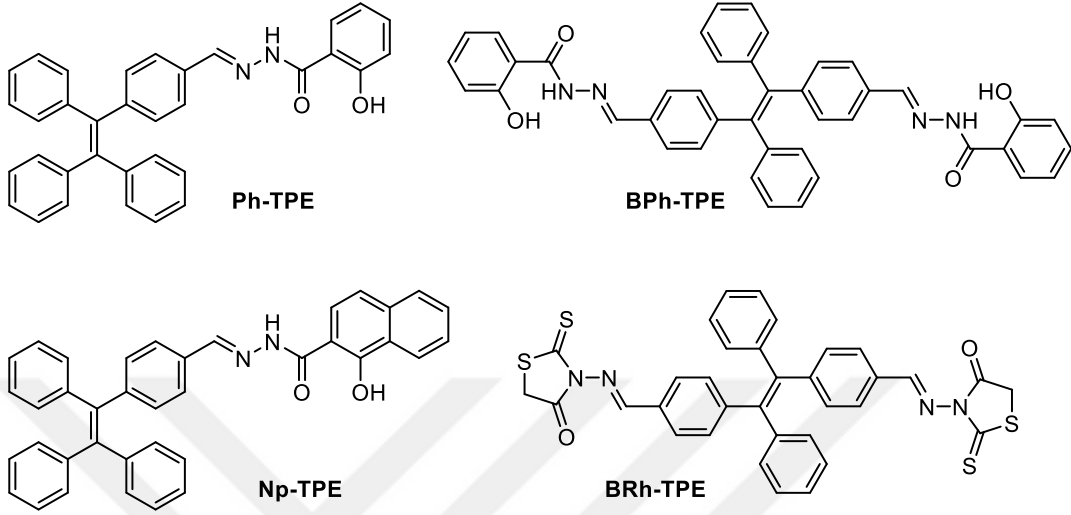


(B) mono/di-süstitüe-TPE türevlerinin sentezi



Şema 13

Bu bağlamda, bu tez kapsamında elde edilmesi hedeflenen hedef moleküller; mono/di-sübstitüe tetrafenietilen (**TPEs**) türevleri Şema 14’de verildiği gibidir.



Şema 14

Son yıllarda TPE üzerine sensor çalışmaları gerçekleştirilmektedir. Sınırlı sayıdaki bu çalışmaların sayısı her geçen yıl artmaktadır. Bu bağlamda, sentezi takiben ilk olarak bu yeni mono/di-sübstitüe TPE türevlerinin sensör, AIE gibi fotofiziksel özellikleri UV-Vis ve floresans ölçümleri üzerinden kolorimetrik ve fotokimyasal yöntemler kullanılarak araştırılması hedeflenmektedir. Ayrıca fotofiziksel özelliklerini belirlemek ve elde edilen verileri desteklenmesi için sentezlenen moleküllerin HOMO-LUMO seviyeleri de teorik olarak hesaplanacaktır. Çalışmanın son aşamasında ise yeni mono/di-sübstitüe TPE türevlerinin organik ara katmanlar olarak kullanılması ile elde edilecek olan cihazların fotovoltaiik çalışmalarının gerçekleştirilmesi oluşturmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Genel Yöntemler

Tüm kimyasallar, reaktifler ve çözücüler Sigma-Aldrich veya Merck'ten ticari olarak temin edildi. Kızılötesi spektrumlar bir Mattson 1000 FT-IR spektrofotometresinde kaydedildi. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları bir 400 (100)-MHz Varian ve Bruker spektrometresinde kaydedildi ve dâhili standart olarak SiMe_4 ile kimyasal kayma (δ , ppm) cinsinden raporlandı. ^1H NMR verileri şu şekilde kaydedildi: kimyasal kayma (δ , ppm), çokluk (s: tekli, d: dublet, t: üçlü, q: dördü, p: pentet, m: çoklu, bs: geniş tekli, bd: geniş dublet, qd: yarı dublet) ve Hz cinsinden kuplaj sabiti (s). Kolon kromatografisi silika jel 60 (230–400 mesh ASTM) üzerinde gerçekleştirildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi (TLC) (0,25 mm kalınlığında önceden kaplanmış silika plakalar: Merck Fertigplatten Kieselgel (60 F254)) ile izlendi. Numunelerin UV-Vis absorpsiyon ve floresan spektrumları sırasıyla bir Shimadzu UV-3101PL UV-Vis-NIR spektrometresi ve Perkin-Elmer (Model LS 55) Floresan Spektrofotometresi üzerinde kaydedildi.

3.2. Deneyler

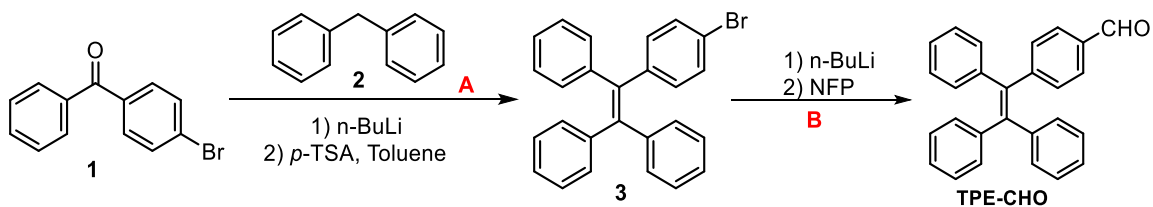
2-(4-Bromofenil)eten-1,1,2-triil)tribenzen (3): n-Bütillityum (n-BuLi, 2.23 mL, 5.95 mmol, hekzan içinde) 0°C'de azot atmosferinde kuru THF'de (35 mL) karıştırılmış bir difenilmetan (**2**, 1.00 g, 5.95 mmol) çözeltisine damla damla eklendi ve karışım 0°C'de 2 saat karıştırıldı. Bu karışıma THF'de (15 mL) bir 4-bromobenzofenon (**1**, 1.30 g, 4.96 mmol) çözeltisi eklendi ve reaksiyon oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışım NH_4Cl 'nin sulu bir çözeltisi eklenerek söndürüldü ve daha sonra karışım CH_2Cl_2 (3×50 mL) ile çıkarıldı. Organik katmanlar birleştirildi ve susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü buharlaştırılarak ham alkol ara maddesi elde edildi. Alkol ara maddesi toluende (30 mL) çözüldü ve p-toluensülfonik asit (p-TSA, 250 mg) eklendi ve 16 saat geri akıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra döner bir buharlaştırıcıda buharlaştırılarak ham bir kalıntı elde edildi ve bu kalıntı

heksanla silika jel kromatografisiyle saflaştırılarak **3** (1.71 g, %83) beyaz katı olarak elde edildi (Şema 15A).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.89-6.93 (m, 2H, =CH, BB' part of AA'BB' system), 6.99-7.08 (m, 6H, =CH), 7.09-7.16 (m, 9H, =CH), 7.21-7.25 (m, 2H, =CH, AA' part of AA'BB' system); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 120.7, 126.8, 126.9(2C), 127.9, 128.0, 128.1, 131.1, 131.5(3C), 133.2, 139.9, 141.8, 142.9, 143.4, 143.5, 143.6 (Ek 1).

4-(1,2,2-Trifenilvinil)benzaldehit (TPE-CHO): -78 °C'de 25 mL susuz THF'de karıştırılan **3** (500.0 mg, 1.22 mmol) çözeltisine azot atmosferi altında damla damla n-bütillityum (1.17 mL, 2.92 mmol, heksan içinde) eklendi ve reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı. *N*-formilpiperidin (NFP, 206.0 mg, 1.83 mmol) tek parça halinde enjekte edildi. Çözelti oda sıcaklığına kademeli olarak ısıtıldı ve gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon 50 mL 2 M HCl çözeltisi eklenerek söndürüldü. Organik tabaka ayrıldı ve sulu tabaka dietil eter (3x50 mL) ile ekstre edildi. Organik tabakalar birleştirildi ve susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldıktan sonra, kalıntı, eluent olarak petrol $\text{Et}_2\text{O}/\text{EtOAc}$ (99:1) kullanılarak silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve istenen ürün **TPE-CHO** (355 mg, %81) sarı bir katı olarak elde edildi (Şema 15B).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.00-7.08 (m, 6H, =CH), 7.10-7.16 (m, 9H, =CH), 7.19-7.23 (m, 2H, =CH, BB' part of AA'BB' system), 7.61-7.65 (m, 2H, =CH, AA' part of AA'BB' system), 9.91 (s, 1H, CHO); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 127.1(2C), 127.3, 128.0, 128.1(2C), 129.4, 131.5(2C), 132.2, 134.5, 140.0, 143.1, 143.2, 143.3 (2C), 150.8, 192.1, (Ek 2).



Şema 15

(*E*)-2-Hidroksi-*N'*-(4-(1,2,2-trifenilvinil)benziliden)benzohidrazid (**Ph-TPE**): TPE-CHO (500.0 mg, 1.39 mmol) etanolde (15 mL) çözüldü ve 2-hidroksibenzohidrazit (211.0 mg, 1.39 mmol) ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımları daha sonra gece boyunca etanolün kaynama sıcaklığında altında karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Ham ürünler filtrelendi, etanolden yeniden kristalleştirildi ve hedef ürün Ph-TPE (584 mg, %85) sarı bir katı olarak elde edildi.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7.05 (m, 2H, =CH, B part of AB system), 6.93-7.00 (m, 8H, =CH), 7.11-7.16 (m, 9H, =CH), 7.43 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H, =CH), 7.50 (m, 2H, =CH, A part of AB system), 7.88 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, =CH), 8.35 (s, 1H, N=CH), 11.83 (bs, 1H, NH), 11.87 (bs, 1H, OH); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ 116.31, 117.43, 119.43, 127.22 (3C), 127.28, 128.33, 128.43 (2C), 129.02, 131.12, 131.17, 131.19, 131.66, 132.70, 134.33, 140.48, 141.86, 143.26, 143.44 (2C), 145.76, 148.76, 159.51, 165.17; ESI-MS C₃₄H₂₆N₂O₂ (m/z) [M]⁺ = 494.20 (Ek 3).

(*E*)-3-hidroksi-*N'*-(4-(1,2,2-trifenilvinil)benziliden)-2-naftohidrazid (**Np-TPE**): TPE-CHO (500.0 mg, 1.39 mmol) etanolde (15 mL) çözüldü ve 3-hidroksi-2-naftohidrazit (281.0 mg, 1.39 mmol) ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımları daha sonra gece boyunca etanolün kaynama sıcaklığında altında karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Ham ürünler filtrelendi, etanolden yeniden kristalleştirildi ve hedef ürün Rh-TPE (544 mg, %72) sarı bir katı olarak elde edildi.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 6.98-7.01 (m, 6H, =CH), 7.06 (m, 2H, =CH, B part of AB system), 7.11-7.16 (m, 10H, =CH), 7.32-7.38 (m, 2H, =CH), 7.52 (m, 2H, =CH, A part of AB system), 7.76 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, =CH), 7.91 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, =CH), 8.36 (s, 1H, =CH), 8.44 (s, 1H, N=CH), 11.33 (bs, 1H, NH), 11.97 (bs, 1H, OH); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ 111.07, 120.69, 124.28, 126.32, 127.17, 127.22 (3C), 127.28, 128.32 (2C), 128.42, 129.15, 130.74, 131.11, 131.16, 131.19 (2C), 131.66, 132.76, 136.34, 140.51, 141.88, 143.26, 143.45 (2C), 145.76, 148.63, 154.59, 164.21; ESI-MS C₃₈H₂₈N₂O₂ (m/z) [M]⁺ = 544.22 (Ek 4).

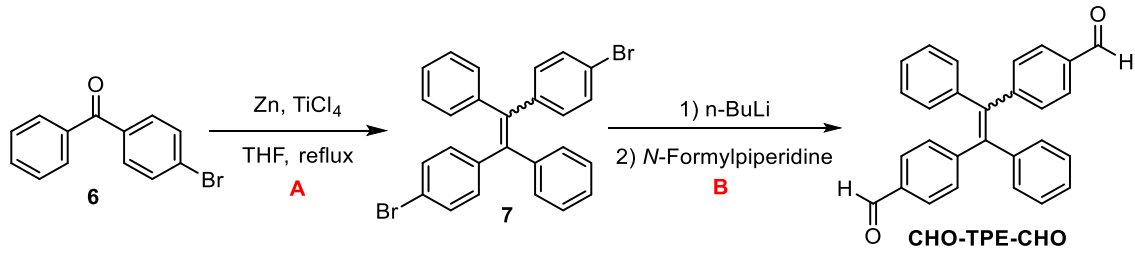
1,2-Bis(4-bromofenil)-1,2-difeniletan (**7**): 4-Bromobenzofenon (**6**, 1.00 g, 3.30 mmol) ve çinko tozu (625.0 mg, 9.6 mmol) 250 mL'lik iki ağızlı yuvarlak tabanlı bir balon

kondansatörüne geri akış sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı vakum altında boşaltıldı ve üç kez kuru azot pompalandı ve ardından 30 mL kuru THF eklendi. Soğutulmuş reaksiyon karışımına bir şırınga ile yavaşça TiCl_4 (0.42 mL, 3.83 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı yavaşça oda sıcaklığına ısıtıldı ve 30 dakika karıştırıldı ve ardından reaksiyon karışımı geri akış sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sulu K_2CO_3 (%10) çözeltisi ile söndürüldü. Filtrelenen ham ürün CH_2Cl_2 (3×30 mL) ile ekstre edildi ve organik katmanlar birleştirilerek tuzlu su ile yıkandı ve Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü düşük basınç altında buharlaştırıldı ve ham ürün eluant olarak petrol eteri kullanılarak silika jel kolon kromatografisinde saflaştırıldı. Hedef molekül **7** (1.35 g, %74) beyaz bir katı olarak izole edildi (Şema S16A).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.84-6.91 (m, 4H, =CH), 6.95-7.02 (m, 4H, =CH), 7.08-7.17 (m, 5H, =CH), 7.18-7.28 (m, 5H, =CH); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 120.7, 120.8, 126.9, 127.0, 127.8, 128.0, 130.9, 131.1, 131.22, 131.23, 132.90, 132.91, 140.3, 142.3, 142.4, 142.8, 142.9 (Ek 5).

4,4'-(1,2-Difenil-1,2-etenilen)dibenzaldehit (CHO-TPE-CHO): Susuz THF'de (50 mL) 7'nin (1.00 g, 2.05 mmol) bir çözeltisine -78 °C'de azot gazı altında n-BuLi (heksan içinde 1.25 M, 2.05 mL, 5.1 mmol) eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 2 saat karıştırıldıktan sonra N-formilpiperidin (690.0 mg, 6.1 mmol) tek parça halinde enjekte edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kademeli olarak ısıtıldı ve oda sıcaklığında gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon, 2M sulu hidroklorik asit (100 mL) çözeltisi eklenerek söndürüldü. Organik katman ayrıldı ve sulu katman Et_2O (3 × 30 mL) ile ekstre edildi. Organik katmanlar birleştirildi ve Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü azaltılmış basınç altında uzaklaştırıldıktan sonra, kalıntı, eluant olarak petrol eteri/etil asetat (9.9:0.1) kullanılarak silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve istenen ürün **CHO-TPE-CHO** (510 mg, %64) sarı bir katı olarak elde edildi (Şema S16B).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.99-7.03 (m, 4H, =CH, 4H), 7.12-7.16 (m, 6H, =CH), 7.20 (d, J = 8.3 Hz, 4H, =CH), 7.64 (dd, J = 8.3 Hz, 4H, =CH), 9.91 (s, 2H, CHO); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 127.5, 127.7, 128.2, 128.4, 129.4, 129.5, 131.40, 131.43, 132.10, 132.12, 134.8, 134.9, 141.9, 140.0, 142.4, 142.5, 149.8, 149.9, 191.9, 192.0 (Ek 6).



Şema 16

N,N'''-((1E,1'E)-((1,2-difeniletan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(metaneililiden))bis(2-hidroksibenzohidrazid) (BPh-TPE): 4,4'-(1,2-Difeniletan-1,2-diil)dibenzaldehit (CHO-TPE-CHO, 100.0 mg, 0.26 mmol) etanolde (10 mL) içerisinde çözüldü ve üzerine damla damla 2-hidroksibenzohidrazit (**4**, 78.0 mg, 0.52 mmol) çözeltisine kademeli olarak eklendi. Reaksiyon, CH₃COOH (bir damla) ile etanol oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı ve TLC ile izlendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, oluşan sarı ürün etanolden yeniden kristalleştirildi, filtrelendi ve vakumda kurutuldu. Yeniden kristalleştirmeden sonra, hedef BPh-TPE (144 mg, %85), E veya Z izomerlerinin karışımları olarak elde edildi.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 6.96-7.16 (m, 16H, =CH), 7.43-7.52 (m, 8H, =CH), 7.88 (m, 2H, =CH), 8.36 (s, 2H, N=CH), 11.86 (bs, 4H, OH, NH); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ 116.35, 117.78, 119.35, 127.22, 128.45, 128.54, 129.03, 131.24, 131.66, 132.88, 134.30, 141.32, 143.09, 145.54, 148.73, 159.61, 165.19 (Ek 7).

3,3'-(((1E,1'E)-((1,2-difeniletan-1,2-diil)bis(4,1-fenilen))bis(metaneililiden))bis(azanililiden))bis(2-tioksotiazolidin-4-on) (BRh-TPE): 4,4'-(1,2-Difeniletan-1,2-diil)dibenzaldehit (CHO-TPE-CHO, 100.0 mg, 0.26 mmol) etanolde (10 mL) içerisinde çözüldü ve üzerine damla damla 3-amino-2-thioxothiazolidin-4-one (Rh-NH₂, 76.3 mg, 0.52 mmol) çözeltisine kademeli olarak eklendi. Reaksiyon, CH₃COOH (bir damla) ile etanol oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı ve TLC ile izlendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, oluşan sarı ürün etanolden yeniden kristalleştirildi, filtrelendi ve vakumda kurutuldu. Yeniden kristalleştirmeden sonra, hedef BRh-TPE (134 mg, %80), E veya Z izomerlerinin karışımları olarak elde edildi.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 4.34 (s, 4H, CH₂), 6.96-7.21 (m, 10H, =CH), 7.63-7.75 (m, 8H, =CH), 8.61 (s, 2H, N=CH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 35.4, 127.8, 128.8, 129.2, 130.7, 13.8, 131.4, 132.2, 141.8, 142.8, 148.5, 170.3, 171.0, 197.5 (Ek 8).

Mono/bis-substitüe-TPE'lerin UV-Vis ve floresan çalışmaları: Mono/bis-substitüe-TPE (1×10^{-2} M) ve iyonların (1×10^{-2} M) çözeltisi sırasıyla EtOH ve H₂O'da hazırlandı. Mono/bis-substitüe-TPE'lerin (10 µM) bir çözeltisi bir kuvars hücreye yerleştirildi ve UV-Vis ve floresan spektrumları suda kaydedildi. İyonların çözeltisinin (1 equivalent) tanıtılmasından sonra, absorbans yoğunluğundaki değişiklikler her seferinde oda sıcaklığında kaydedildi.

Mono/bis-substitüe-TPE'lerin CuCl₂ / HgCl₂ / AgCl / GSH ile UV-Vis ve floresan titrasyonu: Mono/bis-substitüe-TPE'lerin (1×10^{-2} M) ve CuCl₂ / HgCl₂ / AgCl / GSH'nin (1×10^{-2} M) çözeltisi sırasıyla EtOH ve H₂O'da hazırlandı. Deneylerde kullanılan mono/bis-substitüe-TPE'ler 10 µM konsantrasyonundaki çözeltisi hazırlandı. UV-Vis ve floresan titrasyon spektrumları, su içindeki mono/bis-substitüe TPE'lerin bu çözeltisine karşılık gelen CuCl₂ / HgCl₂ / AgCl / GSH konsantrasyonunun eklenmesiyle kaydedildi. Tutarlı değerler elde edilene kadar her titrasyon en az iki kez tekrarlandı.

Job's Plot çalışmaları: Mono/bis-substitüe-TPE (1×10^{-2} M) ve CuCl₂ / HgCl₂ / AgCl / GSH (1×10^{-2} M) çözeltileri su içerisinde hazırlandı. Daha sonra, prob çözeltilerinin 5.00, 4.50, 4.00, 3.50, 3.00, 2.50, 2.00, 1.50, 1.00, 0.50 ve 0,0 mL'si alınarak şişelere aktarıldı. Her bir prob çözeltisine 0.0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50 ve 5 mL'si CuCl₂ / HgCl₂ / AgCl / GSH çözeltisi her bir şişenin toplan hacmi 5 mL olacak şekilde eklendi. Şişeler birkaç saniye çalkalandıktan sonra oda sıcaklığında absorbans ve floresans spektrumları alındı. Tutarlı değerler elde edilene kadar her titrasyon en az iki kez tekrarlandı.

LOQ ve LOD değerlerini belirlenmesi: CuCl₂ / HgCl₂ / AgCl / GSH içeren her çözelti için floresan titrasyon ölçümleri alındı. CuCl₂ / HgCl₂ / AgCl / GSH için tespit sınırı floresan titrasyonu temel alınarak hesaplandı. Bu amaçla 3s/k (LOQ için) ve 10s/k denklemleri kullanıldı. Burada s blankın standart sapmasıdır, k floresan veya absorbans titrasyon deneyindeki uyum çizgisinin eğimidir. Detaylı hesaplamalar ilgili grafiklerde mevcuttur.

Bağlanma (K_d) Sabitinin Belirlenmesi: Bağlanma sabiti floresan titrasyonu üzerinden Benesi-Hildebrand denklemine göre hesaplandı. Bağlanma Sabiti (K_d) aşağıda belirtilen denkleme (3.1) göre hesaplandı:

$$\frac{1}{F-F_0} = \frac{1}{\{K_a(F_{max}-F_0)[M^{x+}]^n\}} + \frac{1}{F_{max}-F_0} \quad (3.1)$$

burada, F_0 , metal/GHS iyonu yokluğunda reseptörün floresansıdır, F , eklenen metal/GSH iyonu varlığında kaydedilen floresandır, F_{max} , eklenen $[M^{x+}]$ max varlığında floresandır ve K_a , $[M^{x+}]$ 'nin $[M^{2+}$ veya $+$] olduğu ilişki sabitidir. n , reseptör ve metal iyonu için bağlanma stükiyometrisidir. Bu özelde, K_d , $1/F_0-F$ 'nin $1/[M^{x+}]^n$ 'ye karşı çizdiği doğrunun eğiminden belirlenebilir.

pH ölçümü: Mono/bis-substitüe-TPE'lerin (10 μ M, EtOH içinde) $CuCl_2$ / $HgCl_2$ / $AgCl$ (30 μ M, H_2O içinde) yokluğunda ve varlığında pratik uygulaması için farklı pH ortamlarının (2-12) etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, on farklı tüpte bis-substitüe-TPE örnekleri hazırlanmış ve suda çözülmüş $CuCl_2$ / $HgCl_2$ / $AgCl$ iyonları eklenmiştir. Örneklerin pH değerleri HCl veya NaOH çözeltisi eklenerek modüle edilmiştir. Çözeltinin pH değerleri bir pH metre ve/veya pH çubuğu ile izlenmiştir.

Elektronik Özellikler: HOMO ve LUMO enerjileri ortamında elektronik özellikler, elektron afinitesi (EA), iyonlaşma potansiyeli (IP), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (ζ), elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ), küresel elektrofilisite indeksi (ω), maksimum yük transfer indeksi (ΔN_{max}) aşağıdaki gibi tanımlanabilir; (Parr et al. 1878, 1984, 1999; Politzer et al. 1979; Chattaraj et al. 2003; Padmanabhan et al. 2007).

$$EA = -E_{LUMO}$$

$$\eta = 1/2 (E_{LUMO} - E_{HOMO})$$

$$\chi = -1/2 (E_{LUMO} + E_{HOMO})$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

$$N = \frac{4(IP - EA)}{(IP + EA)^2}$$

$$IP = -E_{HOMO}$$

$$\zeta = \frac{1}{\eta}$$

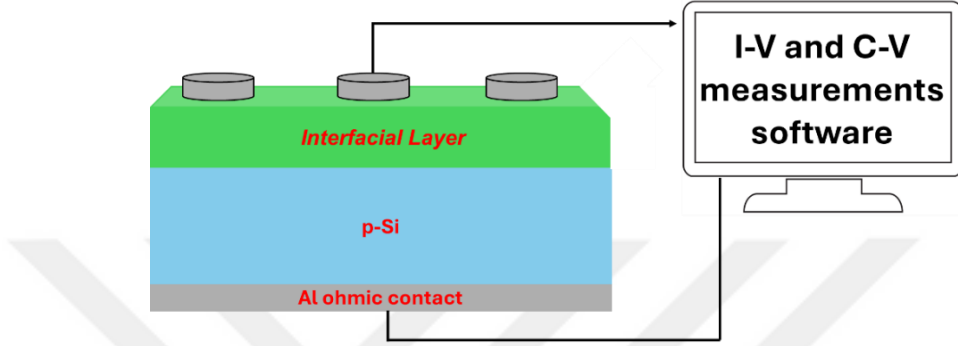
$$\mu = 1/2 (E_{LUMO} + E_{HOMO})$$

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta}$$

$$\sigma_o = \frac{1}{IP - EA}$$

Cihaz imalatı: Fotodiyot üretmek için kalınlığı 525 mm ve öz direnci 1–10 Ω .cm olan p -Si, kimyasal temizleme işlemine tabi tutuldu. Burada, p -Si sırasıyla aseton, izopropil alkol ve tekrar deiyonize su içinde ultrasonik karıştırıcı ile +30 °C'de 5 dakika temizlendi. Daha sonra, p -Si, N_2 gazı ile kurutuldu. Sonraki aşamada, termal buharlaştırma sisteminde p -

Si'nin arka tarafında Al omik kontakt oluşturuldu. Bir arayüz tabakası oluşturmak için, çıkarılan TPE'ler, *p*-Si'nin ön tarafında döndürülerek 60 saniyede kaplandı. Daha sonra ısıtıcıda 80 °C'de 10 dakika bekletildi. Son aşamada, termal buharlaştırma sisteminde *p*-Si'nin arayüz tabakasıyla kaplanmış tarafında 1 mm çapında ve 1500 Å kalınlığında Au doğrultucu kontaktları oluşturuldu (Şekil 3.1).

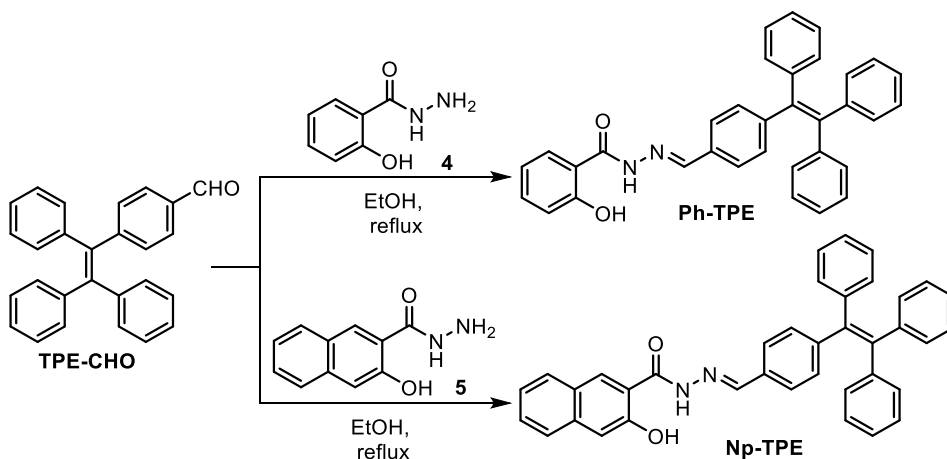


Şekil 3.1. Cihazların şematik diyagramı

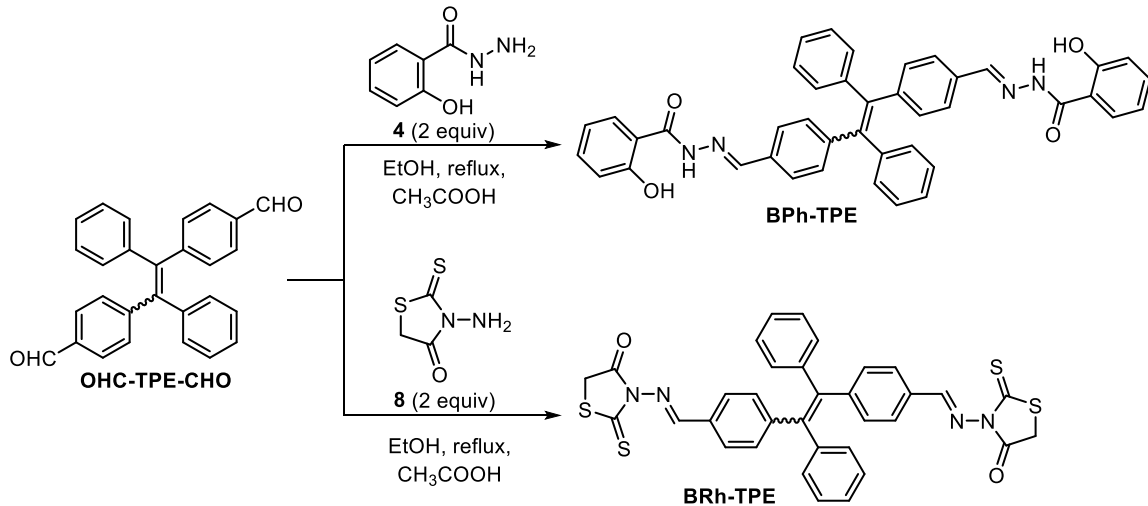
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Mono/bis-süstitüe TPE Türevlerinin Sentezi

Tetrafeniletan (TPE) bazlı organik bileşiklerin sentezi, iyon sensörü özellikleri ve fotofiziksel özelliklerinin araştırılması son yıllarda popüler araştırma alanları olmuştur. Bu bağlamda, bu tez çalışmasında, çok adımlı bir reaksiyon yolu kullanarak (Şema 1 ve S1) dört yeni mono/di-süstitüe TPE türevi, Ph-TPE, Np-TPE, BPh-TPE ve BRh-TPE bileşiklerini sentezledik. Bu bağlamda ilk olarak literatürde belirtilen prosedürler üzerinden çıkış molekülleri TPE-CHO ve CHO-TPE-CHO'yu sentezledik (Şema S1). Bu özelde detaylı sentez yöntemi material ve metod kısmında verilmiştir. Ardından, mono-süstitüe TPE türevleri Ph-TPE ve Np-TPE, çıkış bileşiği TPE-CHO'nun etanolde geri akış sıcaklığında sırasıyla 2-hidroksibenzohidrazit (**4**, Ph-TPE için) v 3-hidroksi-2-naftohidrazit (**5**, Np-TPE için) ile reaksiyonundan elde edilmiştir (Şema 17). Daha sonra, bis-süstitüe TPE türevleri BPh-TPE ve BRh-TPE türevlerinin sentezi de benzer bir reaksiyon üzerinden gerçekleştirildi. Buna göre, etanol içerisindeki bir eşdeğer CHO-TPE-CHO'nun etanol kaynama sıcaklığında iki eşdeğer 2-hidroksibenzohidrazit (**4**) ile reaksiyona sokulmasıyla BPh-TPE elde edilirken, BRh-TPE ise bir eşdeğer CHO-TPE-CHO'nun etanol kaynama sıcaklığında iki eşdeğer 3-amino-2-tioksothiazolidin-4-on (**8**, *N*-amino-rodamin, Rh-NH₂) ile reaksiyonundan elde edilmiştir (Şema 18).



Şema 17



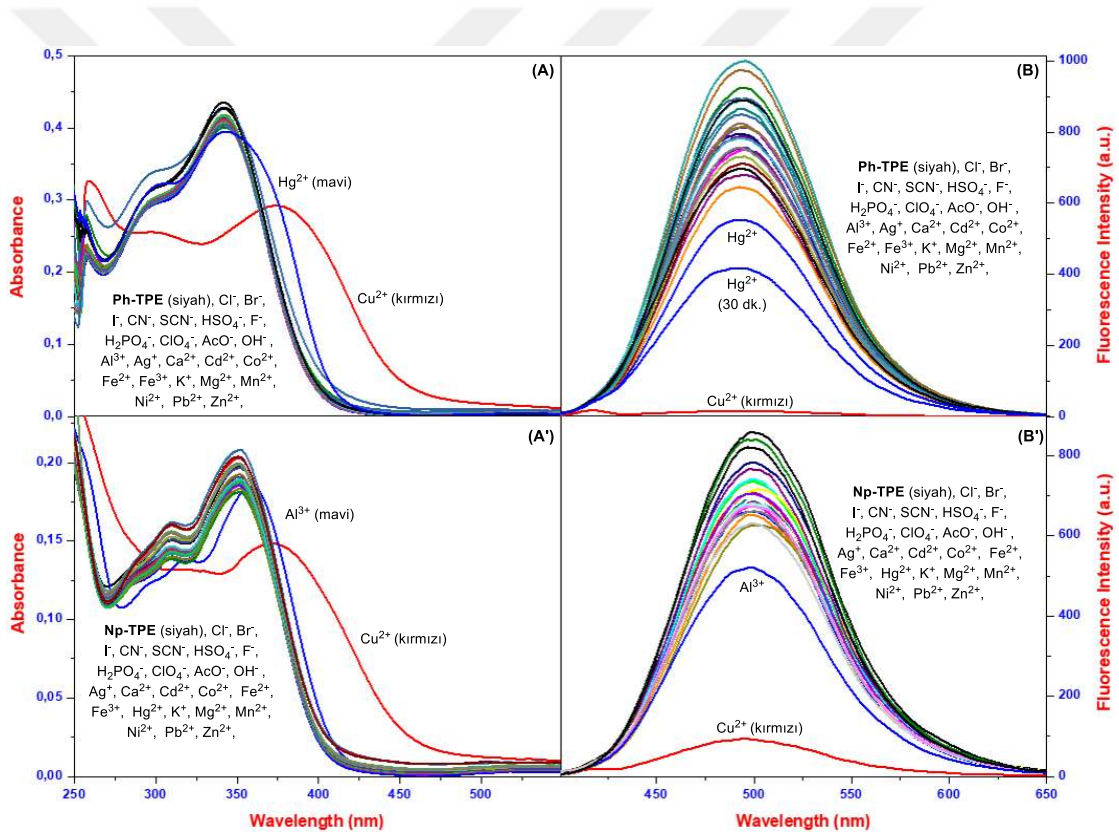
Şema 18

4.2. Mono-süstitüe TPE Türevlerinin UV-Vis ve Floresans Çalışmaları

Mono-süstitüe TPE türevlerini sentezini takiben, MeOH, EtOH, DMSO, THF ve bunların sulu karışımları da dahil olmak üzere çeşitli çözücü sistemlerinde problemlerin ultraviyole-görünür (UV-Vis) ve floresansını inceleyerek problemlerin çeşitli iyonlarla etkileşimini araştırıldı (Ek 9A). Bu deneylerde, Ph-TPE ve Np-TPE'nin çeşitli metallerle (Al^{3+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} , klorür tuzları) ve anyonlarla ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AcO}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HSO}_4$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CN}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{SCN}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{H}_2\text{PO}_4$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$) etkileşimleri seçilmiş çözücü sistemlerinde incelendi. Çözücü optimizasyonunun araştırılması susuz organik çözücülerle başladı. MeOH, THF ve DMSO'daki problemler ile herhangi bir etkileşim olmadığı belirlendi. Ancak, EtOH'de Cu^{2+} iyonlarına yanıt olarak renksizden sarıya doğru bir renk dönüşümü olarak ortaya çıkan dikkate değer spektral değişimler gözlemlendi. Benzer şekilde, sulu çözeltilerde MeOH ve THF için hiçbir etkileşim kaydedilmedi, ancak DMSO ve EtOH'nin sulu çözeltilerini içeren çalışmalarda Cu^{2+} iyonlarıyla belirli bir etkileşim ortaya çıktı. Ayrıca, problemlerin saf su ve musluk suyundaki Cu^{2+} iyonlarıyla özel olarak etkileşime girdiğini belirlendi. Tüm bu sonuçlara dayanarak, her iki problemin de EtOH, EtOH/H₂O, DMSO/H₂O, saf su ve gerçek su örneklerindeki Cu^{2+} iyonlarıyla etkileşime girdiği sonucuna varıldı (Ek 9A). Çözücü sisteminin ilk seçiminden sonra, problemler için optimum su oranını ve pH'ı belirlemek üzere optimizasyon çalışmaları yürütüldü (Ek 9B). Su oranını belirleme çalışmaları tüm iyonlar için yürütüldü ve problemlerin

yalnızca bakır iyonlarıyla etkileşime girdiği görüldü. Tüm su oranlarında yakın etkileşim değerleri gözlemlenirken, Ph-TPE ve Np-TPE için en kararlı ve etkili sonuçlar EtOH/H₂O'da (v/v: 1/1-0.1/9.9) yürütülen çalışmalardan elde edildi. pH çalışmaları, sensör adayı organik problemleri karakterize etmek için çok önemlidir. Bu nedenle, optimum su oranının belirlenmesinin ardından, pH çalışmaları 2 ila 12 aralığında yürütüldü. pH seviyeleri üzerine yapılan çalışmalar, TPE'ler ile bakır iyonları arasındaki etkileşimin hem asidik hem de bazik ortamlarda zayıf olduğunu ortaya koydu. Buna karşılık, etkileşim pH 7'de ve HEPES tampon ortamlarında gözlemlendi. Bununla birlikte, TPE'lerin absorptans spektrumları test edilen tüm pH değerlerinde sabit kaldı. Optimizasyon çalışmaları sonucunda, gerçek su örnekleriyle uyumluluk, değişen su oranlarına uyum sağlama ve tekrarlanabilir sonuçlar gibi önemli avantajlarına rağmen, problemlerin sınırlı pH aralığı bir dezavantaj olarak değerlendirilebilir. Çözücü ve pH çalışmalarının ardından, optimizasyon çalışmaları EtOH/HEPES'te bakır iyonlarının varlığında TPE'leri içeren zaman çalışmalarıyla sonuçlandırıldı. Her iki probun da yaklaşık iki dakika içinde maksimum etkileşime ulaştığı ve bu etkileşimi zaman içinde sürdürdüğü bulundu (Ek 10A). Uzun vadeli etkileşim çalışmalarında diğer iyonlarla anlamlı etkileşimin olmaması, problemlerin hem zaman hem de seçicilik açısından önemli avantajını vurgular. Verilerin detaylı bir incelemesi, gerçek su örneklerini içeren çalışmalar haricinde, problemler için uygun çözücü sistemlerinin EtOH/HEPES veya HEPES çözücü sistemleri olduğunu ortaya koymuştur. Ph-TPE ve Np-TPE'nin farklı metaller ve anyonlarla etkileşimleri EtOH/HEPES (v/v:1/9) içerisinde incelenmiştir. Tüm iyonlar için UV-Vis spektrumları, her iyonun üç eşdeğerinin eklenmesinden yaklaşık beş dakika sonra kaydedilmiştir. Seçili çözücü sistemlerinde yapılan UV-Vis çalışmaları, Cu²⁺ varlığında Ph-TPE/Np-TPE'nin emilim bandında 342/350 nm'den 378/371 nm'ye düşüş olduğunu ortaya koymuştur; bu da kırmızıya kaymalara işaret etmektedir (Şekil 4.1A/1A'). Ek olarak, emilim çalışmalarında, bakır iyonları hariç diğer anyonlar ve katyonlarla anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir. UV-Vis deneyleri ve karakterizasyon çalışmalarının ötesinde, problemlerin iyonlarla bireysel etkileşimlerini ve ortaya çıkan spektral değişiklikleri anlamak çok önemlidir, çünkü gerçek dünya örneklerinde tek bir iyonun bulunması olası değildir. Bu nedenle, Cu²⁺ iyonlarının Ph-TPE ve Np-TPE problemleriyle bağlanması üzerindeki diğer iyonların etkisini araştırmak için EtOH/HEPES'te rekabetçi deneyler yürütülmüştür. Sonuçlar, Cu²⁺'nin diğer tüm iyonlarla karışımıyla indüklenen absorptans değişiminin, yalnızca bakırla indüklenen değişime benzer olduğunu ortaya koymuştur (Ek 10B). Sonuç olarak, test edilen iyonların

hiçbiri, seçilen çözücü sistemlerinde ve gerçek su örneklerinde hem Ph-TPE hem de Np-TPE'nin Cu^{2+} ile etkileşimine müdahale etmemiştir. UV-Vis spektroskopisine ek olarak, probalar Ph-TPE ve Np-TPE'nin katyon ve/veya anyon algılama yeteneklerini değerlendirmek için floresan spektroskopisi de kullanılmıştır. Çeşitli iyonlarla yapılan floresan çalışmaları, Cu^{2+} iyonlarına yanıt olarak belirli bir spektral değişim ortaya koydu ve bu da UV-Vis çalışmalarının bulgularını doğruladı. UV-Vis spektroskopisine ek olarak, floresan spektroskopisi de TPE'lerin katyon ve/veya anyon algılama yeteneklerini değerlendirmek için kullanıldı. Çeşitli iyonlarla yapılan floresan çalışmaları, Cu^{2+} iyonlarına yanıt olarak belirli bir spektral değişim ortaya koydu ve bu da UV-Vis çalışmalarının bulgularını doğruladı (Şekil 4.1B/4.1B').



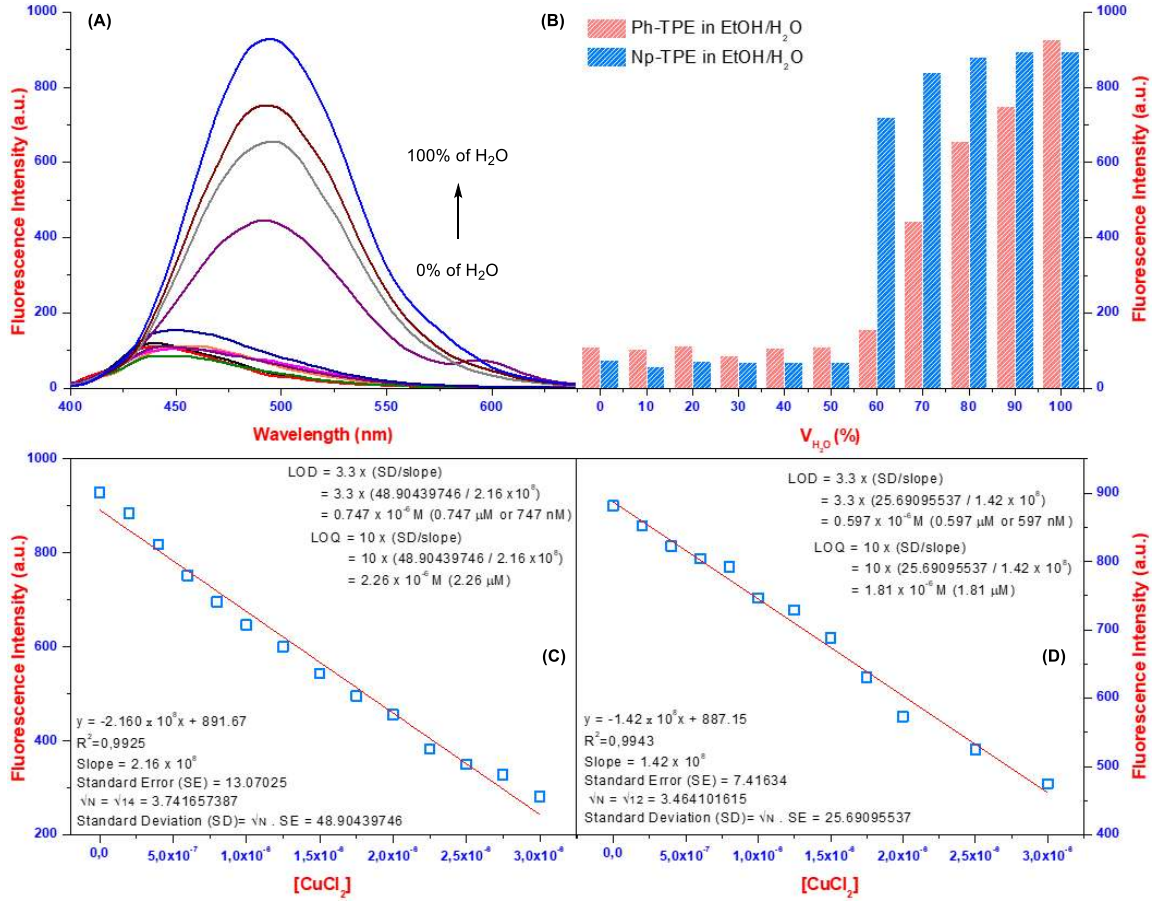
Şekil 4.1. EtOH/HEPES tamponunda (v/v: 0,1/9,9) iyonların yokluğunda ve varlığında Ph-TPE (A ve B) ve Np-TPE (A' ve B') probalarının UV-Vis ve floresans spektrumları

Ön floresan çalışmalarının ardından, Ph-TPE ve Np-TPE'nin EtOH/HEPES tamponunda (v/v: 0.1/9.9) katyon ve/veya anyon algılama yeteneklerini değerlendirmek için ayrıntılı floresan çalışmaları da gerçekleştirildi. Ph-TPE ve Np-TPE'nin, sırasıyla 370 nm'de uyarıldığında 493 nm ve 502 nm'de emisyon tepe noktaları gösterdiği belirlendi. Çeşitli

iyonların (Cu^{2+} hariç) eklenmesi minimal spektral kaymalara neden oldu. Öte yandan, probın Cu^{2+} ile etkileşimleri önemli değişikliklere yol açtı: her iki prob da azalmış floresan yoğunluğu gösterdi. Bu, seçici "turn-off" floresan bakır iyon sensörü olarak potansiyellerini gösterir. Cu^{2+} 'ya karşı duyarlılık, suda floresan titrasyonlarıyla (370 nm'de uyarma) daha da değerlendirildi. İlginç bir şekilde, floresan çalışmaları sırasıyla Ph-TPE/Np-TPE ve cıva/alüminyum iyonları arasında zayıf etkileşimler ortaya koydu. Bu etkileşimler 30 dakikalık bir kuluçka süresinden sonra ölçüldü. Np-TPE ile alüminyum arasında önemli bir değişiklik göstermezken, Ph-TPE'nin cıva iyonlarıyla etkileşiminde belirgin bir azalma gösterdi (Şekil 4.1B). Bu azalma zamanla sabit kaldı ve küçük bir etkileşim olayı olduğunu düşündürdü. UV-Vis analizini takip eden floresan çalışmaları, ligand-bakır etkileşimleri nedeniyle yoğunlukta bir azalma olduğunu ortaya koydu ve bir AIE araştırmasını teşvik etti (Şekil 4.2A, 4.2B ve Ek 11). Çalışmalar artan su oranında etanol içerisinde EtOH/HEPES içerisinde gerçekleştirildi. Ancak, TPE'ler, foto-indüklenmiş elektron transferi (PET) veya uyarılmış durum intramoleküler proton transferi (ESIPT) nedeniyle saf etanolde tam floresan söndürme gösterdi. İlginç bir şekilde, suyun kademeli olarak eklenmesi (%70 ile başlayarak) söndürmeyi tersine çevirdi ve %100 suda maksimum yoğunluğa ulaştı. Hafif bir kırmızıya kaymayla birlikte gelen bu önemli artış, TPE'lerin AIE davranışını doğrular. PET'in artan agregasyon nedeniyle baskılanması önerilen mekanizmadır. TPE'lerde azot ve hidroksil gruplarının varlığı, agregasyonun bozduğu molekül içindeki elektron transferini kolaylaştırır. Bu nedenle, su ve TPE donörleri (hidroksil, imin veya amin) arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinin PET'i inhibe ettiği ve AIE ile sonuçlandığı düşünülmektedir (Bayindir et al. 2023). Benzer AIE davranışı, artan su içeriğine sahip TPE- Cu^{2+} komplekslerinde gözlemlendi, ancak yoğunluk artışı çok daha küçüktü ve bu da, komplekslerin değişen yapısı nedeniyle engellenen agregasyonu düşündürmektedir. Dahası, hem Ph-TPE hem de Np-TPE'nin floresan titrasyonları artan bakır iyonlarının varlığında gerçekleştirildi (Ek 12). Her iki TPE de artan CuCl_2 konsantrasyonlarıyla kademeli floresan söndürme gösterdi ve sırasıyla 4 μM ve 7 μM seviyelerinde doyuma ulaştılar. Titrasyon çalışmalarının ardından, floresan titrasyon verileri ve karşılık gelen denklemler (4.1 ve 4.2) kullanılarak TPE'ler için LOD ve LOQ değerleri belirlendi. Buna göre Ph-TPE/Np-TPE'nin LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,747/0,597 μM ve 2,26/1,81 μM olarak hesaplandı (Şekil 4.2C ve 4.2D).

$$\text{LOD} = 3.3 \times (\text{SD} / \text{slope}) \quad (4.1)$$

$$\text{LOQ} = 10 \times (\text{SD} / \text{slope}) \quad (4.2)$$

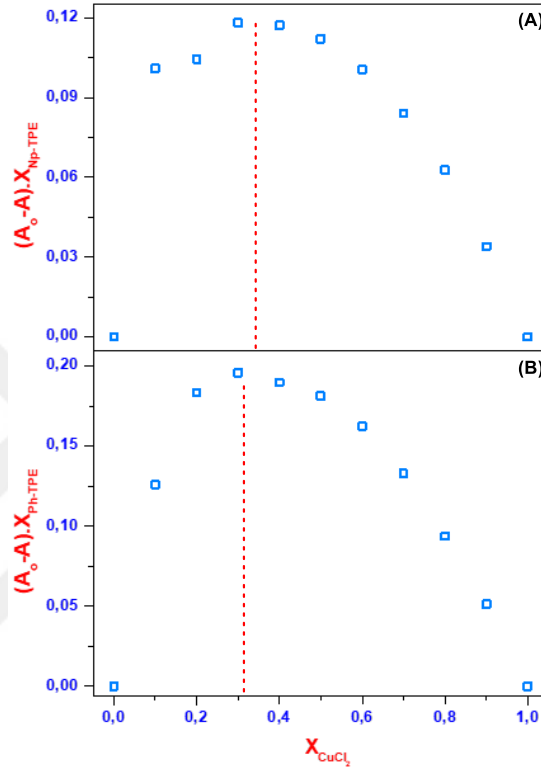


Şekil 4.2. Farklı su oranı karışımlarında ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$) TPE'lerin AIE floresan tepkisi (A), çubuk grafiği (B) ve CuCl₂ konsantrasyonunun artmasıyla Ph-TPE (C) ve Np-TPE'nin (D) floresan yoğunluğundaki değişim

Bağlanma sabiti (K_d) değerinin belirlenmesi, sensör adaylarının değerlendirilmesinde kritik öneme sahiptir. K_d değerleri, öncelikle bakır ile organik problr Ph-TPE ve Np-TPE arasındaki bağlanma etkileşiminin stokiometrisinin belirlenmesiyle hesaplanır. Deneysel bölümde ayrıntılı olarak açıklandığı gibi, Job's Plot deneyleri, Ph-TPE / Np-TPE ve Cu²⁺ arasındaki bağlanma stokiometrisini belirlemek için yürütülmüştür. Cu²⁺ ve Ph-TPE veya Np-TPE'nin değişen molar oranlarını içeren karışımların absorbans yoğunluğu oda sıcaklığında ölçülmüştür. Sonuçlar, Ph-TPE ve Np-TPE'nin Cu²⁺ ile 2:1 (L₂M) kompleks oluşturduğunu ortaya koymuştur (Şekil 4.3 ve Ek 13). Bu veriler ışığında, Cu²⁺ için Ph-TPE ve Np-TPE'nin K_d değerleri, floresan titrasyon sonuçları ve Benesi-Hildebrand denklemleri (4.3) kullanılarak belirlenmiştir. Ph-TPE ve Np-TPE'nin Cu²⁺ ile K_d değerleri

sırasıyla $2.46 \times 10^5 \text{ M}^{-1/2}$ ve $1.78 \times 10^5 \text{ M}^{-1/2}$ olarak hesaplandı (Ek 14). Bu sonuçlar, probalar ve bakır iyonları arasında nispeten güçlü bir bağlanma afinitesi olduğunu göstermektedir.

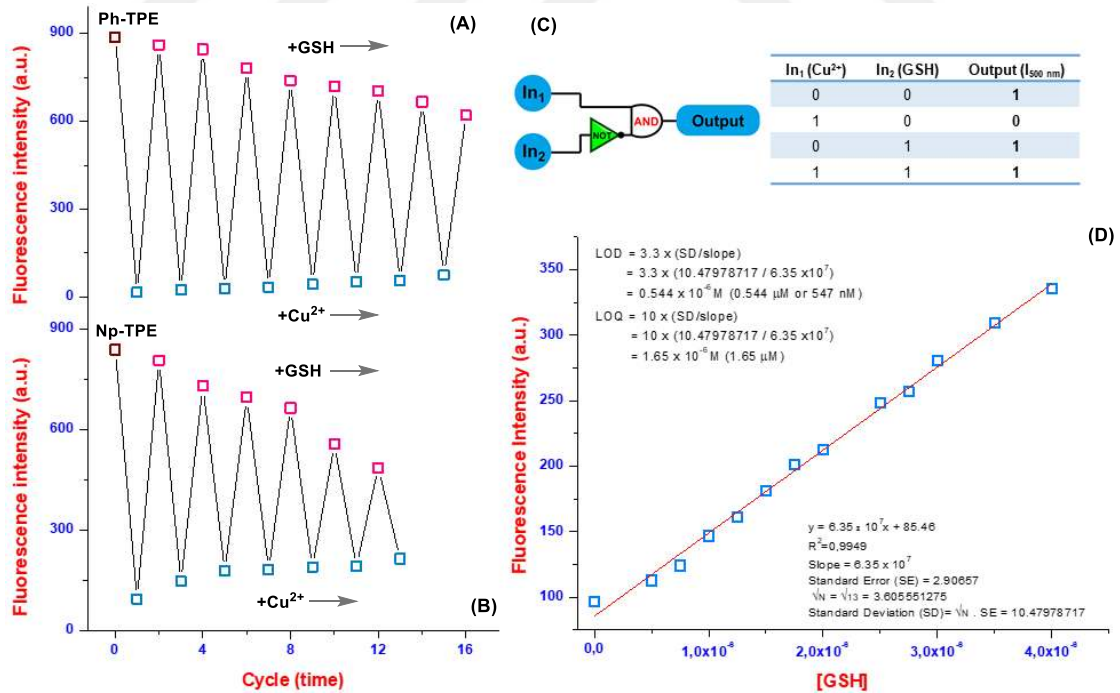
$$\frac{1}{F-F_0} = \frac{1}{K_s(F_{max}-F_0)[X^-]^n} + \frac{1}{F_{max}-F_0} \quad (4.3)$$



Şekil 4.3. CuCl_2 ile Ph-TPE (A) / Np-TPE (B)'nin Job's Plot grafiği

Organik probalar için dikkat çekici diğer özellik ise, kemosensör adaylarının değiştirilebilir veya geri döndürülebilir algılama özellikler gösterebilmesidir. Bu özelde tersine çevirme çalışmaları, Ph-TPE ve Np-TPE'ye CuCl_2 ve GSH'nin dönüşümlü olarak eklenmesinin, yaklaşık 500 nm'de emisyon yoğunluğunda değiştirilebilir bir açık/kapalı (on/off) değişimini indüklediğini göstermiştir. Bu dikkat çekici özellik, Ph-TPE ve Np-TPE'nin sırasıyla yaklaşık on altı ve on üç döngüye kadar Cu^{2+} ve GSH algılama için kolayca yeniden kullanılmasını sağlar (Şekil 4.4A, 4.4B ve Ek 15). İlginç bir şekilde, daha fazla GSH eklendikçe floresan miktarı azalır. Bu, TPE'ler ve bakır iyonları arasındaki etkileşimin GSH ve bakır iyonları arasında kararlı bir komplekse yol açtığını göstermektedir. Dahası, moleküler bir mantık fonksiyonu oluşturmak için girdi olarak bakır ve GSH'ye sahip probaların optik özellikleri kullanılmıştır. Bir mantık kapısı

oluşturmak için, "açık/on" ve "kapalı/off" floresan durumlarına sırasıyla "1" ve "0" değerlerini atadık. Bu atamaya dayanarak, giriş verileri uyarlandığında, Ph-TPE ve Np-TPE kemosenörleri Cu^{2+} (In1) ve GSH (In2) girişlerinin yokluğunda "açık/on" durumda kalırken, Cu^{2+} (In1) problara eklendiğinde, yaklaşık 500 nm'de emisyon yoğunluğunda bir azalma gözlemlenir ve bu da "kapalı/off" duruma karşılık gelen "0" çıkış mantığıyla sonuçlanır. Tersine, GSH (In2) TPEs- Cu^{2+} 'ya eklendiğinde, yaklaşık 500 nm'de emisyon zirvesinde bir artış kaydedilir ve bu da "açık/on" duruma karşılık gelen "1" çıkış mantığıyla sonuçlanır (Şekil 4.4C). GSH iyonlarının TPEs- Cu^{2+} kompleksiyle geri dönüşümlü etkileşimi, bunların GSH sensörleri olarak potansiyellerini önermektedir. Bu nedenle, TPEs- Cu^{2+} kompleksinin GSH ile floresan titrasyon çalışmaları da gerçekleştirildi. GSH konsantrasyonu arttıkça, 498 nm'deki floresan tepe noktası orantılı olarak yükseldi ve yaklaşık 5,0 μM 'de doygunluğa ulaştı (Ek 16). Elde edilen titrasyon verileri ve ilgili formüller kullanılarak, GSH için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 547 nM ve 1,65 μM olarak hesaplandı (Şekil 4.4D). Bu düşük LOD ve LOQ değerleri, kompleksin hassas ve kesin GSH tespiti için umut verici potansiyelini göstermektedir.



Şekil 4.4. Ph-TPE (A) ve Np-TPE'nin (B) floresan yoğunluğunun geri dönüşümlü olarak değiştirilmesi ve (C) "IMPLICATION" mantık kapısı. (D) Np-TPE- Cu^{2+} 'nin floresan yoğunluğunun GSH konsantrasyonunun artmasıyla değişmesi

Ek olarak, etkileşim morfolojisi sensör çalışmalarında önemli bir rol oynar. Mevcut literatüre dayanarak, TPE'lerde bakır iyonları için üç potansiyel bağlanma yeri tanımlanmıştır: Schiff bazındaki N atomu, Ph/Np grubunun OH grupları ve bağlayıcının NH çekirdeği. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi, kompleksin paramanyetizması nedeniyle TPE'ler ve Cu^{2+} iyonları arasındaki etkileşimi incelemek için uygun değildi. Bu nedenle, etkileşimi analiz etmek için FT-IR ölçümleri kullanıldı. FT-IR spektrumları TPE'ler ve TPE- Cu^{2+} için alındı. Buna göre, TPE- Cu^{2+} kompleksinin FT-IR spektrumları, hidroksit ve/veya amin gerilme titreşimlerinin zayıflaması veya ortadan kalkmasıyla önerilmiştir. Hidroksit ve amin tepelerinin bu kayması ve zayıflaması, hidroksit ve amin gruplarının bağlanma sürecine dahil olduğunu ima etmektedir (Ek 17) (Toprak et al. 2021; Bayindir et al. 2023).

Özetle bu tez çalışmasının ilk kısmında, yeni TPE'ler sulu çözeltilerde bakır ve glutatyonun açık-kapalı-açık (on-off-on) kademeli tanınmasını sergilediği belirlendi. Fenil veya naftol birimlerini birleştiren benzer yapılara sahip iki yeni bileşik oluşturduk. Bu aşama da ise, bu sensörlerin performansı, özellikle K_d ve LOD değerleri açısından daha önce bildirilen Cu^{2+} ve GSH sensörleriyle karşılaştırıldı. Tablo 4.1'de sunulan sonuçlar, bu çalışmada geliştirilen sensörlerin literatürde bildirilenlere benzer performans sunduğunu ve bunları bakır ve glutatyon algılama uygulamaları için umut verici adaylar haline getirdiğini göstermektedir.

Tablo 4.1. Bazı Cu^{2+} ve GSH seçici kemosensörlerin karşılaştırılması

Lit.	İyonlar	Bağlanma Sabiti (K_d)	LOD
Toprak et al. 2021	Cu^{2+}	$3.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$	15.7 μM
Bayindir et al. 2023	Cu^{2+} , Hg^{2+}	$3.7 \times 10^2 \text{ M}^{-1/2}$	2.42 μM
You et al. 2015	Cu^{2+} , CN^-	$1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-2}$	900 nM
Murugan et al. 2016	Cu^{2+} , F^-	$2.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$	250 nM
Chang et al. 2017	Cu^{2+}	$5.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$	1.60 μM
Kumar et al. 2017	Cu^{2+}	$2.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$	10.0 μM
Ramdass et al. 2015	Cu^{2+}	$1.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$	7.60 μM
Li et al. 2016	Cu^{2+}	$4.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2}$	1.50 μM
Huang et al. 2018	Cu^{2+}	$1.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$	2.00 μM
Sharma et al. 2019	GSH	ND	4.30 μM
Hou et al. 2015	GSH	ND	30.0 nM
Xu et al. 2015	GSH	ND	37.0 nM
Bu çalışma	Cu^{2+}	$1.78 \times 10^5 \text{ M}^{-1/2}$	597 nM
	GSH	ND	544 nM

DeneySEL UV-Vis çalışmalarının ardından, TPE'lerin ve TPE- Cu^{2+} 'nin bant aralığı enerjisi (E_g) değerleri de deneySEL olarak belirlendi (Şekil 4.5 ve Ek 18). Bunu başarmak için,

emilim katsayısı (α) başlangıçta (4.4) formülü kullanılarak hesaplandı; burada d film kalınlığını ve T optik geçirgenlik yüzdesini temsil eder.

$$\alpha = \ln(1-T) / d \quad (4.4)$$

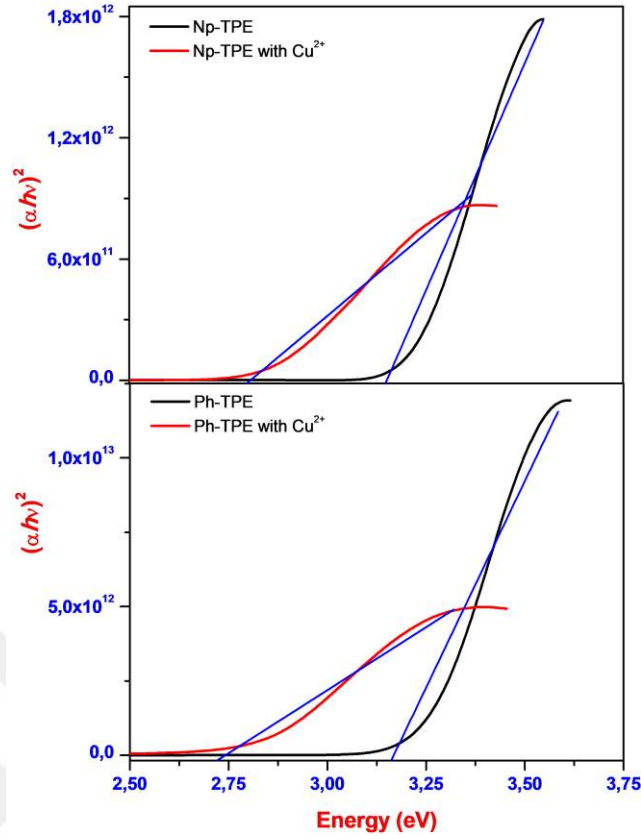
Daha sonra, TPE'ler ve TPE-Cu²⁺ için E_g , $(h\nu)$ 'nin foton enerjisini ve K 'nin bir malzeme sabitini temsil ettiği formül (4.5) kullanılarak belirlendi (Bayindir et al. 2023)

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^2 \quad (4.5)$$

Ayrıca, E_g elektriksel iletkenlik ve kinetik kararlılık ile ilişkilendirilebilir. Daha geniş bir HOMO-LUMO enerji aralığına sahip organik bir molekül daha yüksek kimyasal sertlik ve kararlılık sergilerken, daha dar bir HOMO-LUMO enerji aralığına sahip bir molekül daha büyük kimyasal reaktivite gösterir. Bu bağlamda, Ph-TPE / Ph-TPE-Cu²⁺ ve Np-TPE / Np-TPE-Cu²⁺'nin deneysel E_g değerleri sırasıyla 3,18 / 2,72 eV ve 3,10 / 2,78 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.5). Ayrıca, deneysel E_g değerlerine ve elde edilen absorbans ölçümlerine dayanarak, TPE'lerin fotovoltaiik uygulamalar için umut vaat ettiği söylenebilir. AIE ve enerji bant aralığı çalışmalarına ek olarak, floresan kuantum verimi (Φ), standart orantılı yöntem kullanılarak belirlendi (Wong et al. 2020; Krishnan et al. 2024). TPE'lerin su içindeki kuantum verimini belirlemek için, rodamin 101'in (R101) etanol içindeki kuantum verimi ($\lambda_{ex} = 500$ nm, $\Phi_R = 1$) olarak normalize edildi. Floresan kuantum verimlerinin hesaplanması, aşağıda özetlenen genel denklem (4.6) kullanılarak gerçekleştirildi:

$$\Phi_S = \Phi_R (D_S/D_R) (1-10^{AR} / 1-10^{As}) (\eta_S/\eta_R)^2 \quad (4.6)$$

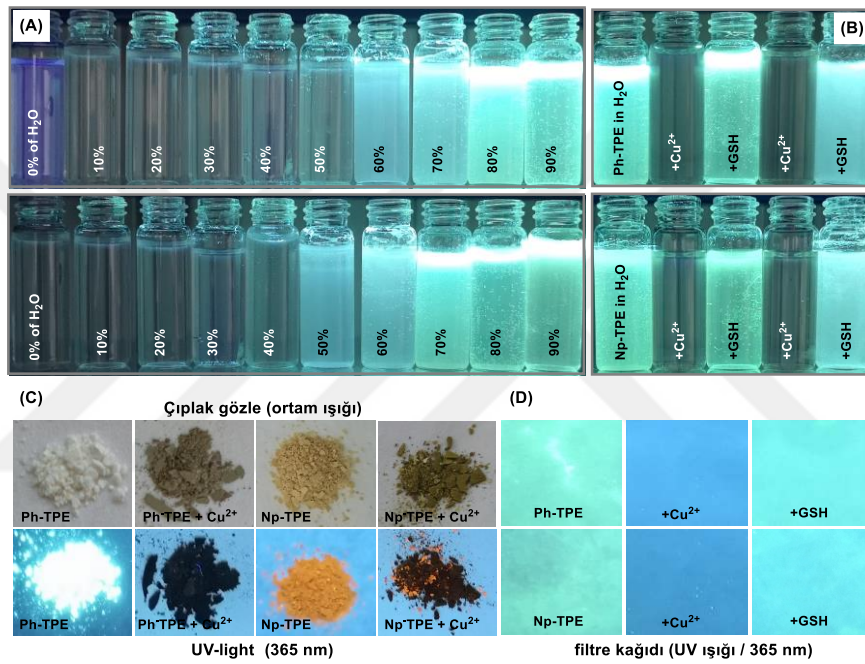
Burada, Φ_S ve Φ_R , numunenin ve R101 referansının (burada $\Phi_R = 1$) kuantum verimliliğini sembolize eder. D_S ve D_R , düzeltilmiş spektrumun entegre emisyon yoğunluğunu temsil ederken, A_S ve A_R , numune ve referans için uyarım dalga boylarındaki emilim değerlerini temsil eder. η_S ve η_R , numune ve referans için kullanılan çözücülerin kırılma indislerini belirtir. Bu bağlamda, Ph-TPE ve Np-TPE'nin kuantum verimleri $\lambda_{ex} = 370$ nm'de değerlendirildi ve sırasıyla 0,651 ve 0,325 elde edildi (Ek 19).



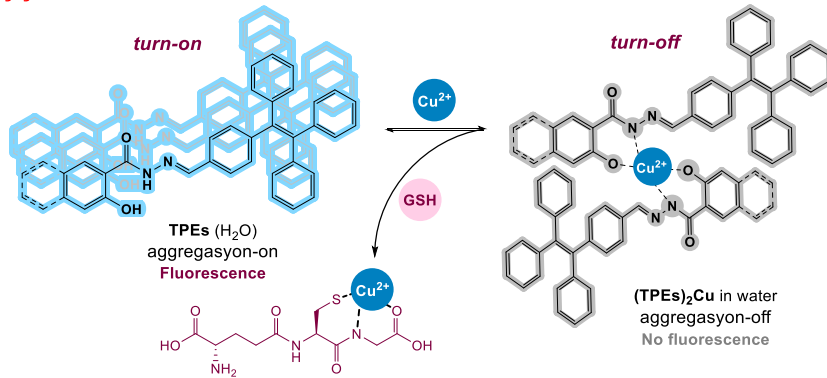
Şekil 4.5. Ph-TPE / Ph-TPE-Cu²⁺ ve Np-TPE / Np-TPE-Cu²⁺ bant aralığı enerjileri

Kolorimetrik ve filtre kağıdı çalışmaları, sensör adaylarını değerlendirmek ve enstrümanlı ölçümleri tamamlamak için yararlı araçlardır. Bu amaçla, gerçek su örnekleri kullanarak sensör adayımızı bu tekniklerle de araştırdık. İlk olarak, AIE çalışmaları daha yüksek su içeriğiyle TPE emisyonlarının arttığını gösterdi. Bu AIE davranışı muhtemelen TPE'lerin nükleofilik azot (N) ve oksijen (O) grupları nedeniyle suda parçalanmasıyla foto-indüklenmiş elektron transferinin azalmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.6A) (Hussein et al. 2023). Geri dönüşümlü bağlanma, sırasıyla floresansı söndüren ve geri kazandıran Cu²⁺ ve GSH ilavelerinin dönüşümlü olarak yapılmasıyla doğrulandı (Şekil 4.6B). Açık sarı ve soluk turuncu katılar olan TPE örnekleri, muhtemelen bakırın TPE kısmının $\pi-\pi^*$ geçişlerine müdahale etmesinin bir sonucu olarak TPE-Cu²⁺ komplekslerinden farklı emisyonlar sergiler (Şekil 4.6C) (Dou et al. 2023). Son olarak, TPE çözeltilerine batırılmış filtre kağıdı şeritleri kullanarak pratik uygulamaları araştırdık. Bu şeritlerin hem bakır hem de GSH içeren çözeltilere daldırılması, UV ışığı altında hızlı, görünür renk değişimlerine yol açtı (Şekil 4.6D). Bu basit yöntem, bakır ve GSH'yi görsel olarak tespit etmek için kullanışlı ve uygun fiyatlı bir yol sunarak, bu analitler için kullanıcı dostu on-off-on

sensörler geliştirme konusunda TPE'lerin potansiyelini vurgular. Genel olarak, etkileşim mekanizması ve suyun bu süreçteki önemi bu şekilde açıklanabilir. Yani, AIE üzerindeki çalışmalar, TPE'lerin suda bir araya toplandığını (kümelendiğini) ve bunun da ışık yaymalarına (floresans) neden olduğunu göstermektedir. Ancak, bakır iyonlarının eklenmesi bu kümelenmeyi bozar, TPE'lerin kümelenmesini önler ve floresans yoğunluğunda bir azalmaya neden olur. İlginç bir şekilde, GSH tanıtıldığında, bakır iyonlarına bağlanarak onları etkili bir şekilde uzaklaştırır. Bu, TPE'lerin su varlığında tekrar kümelenmesini sağlar ve floresansları geri yüklenir (Şekil 4.6 iç şema).



İç şema



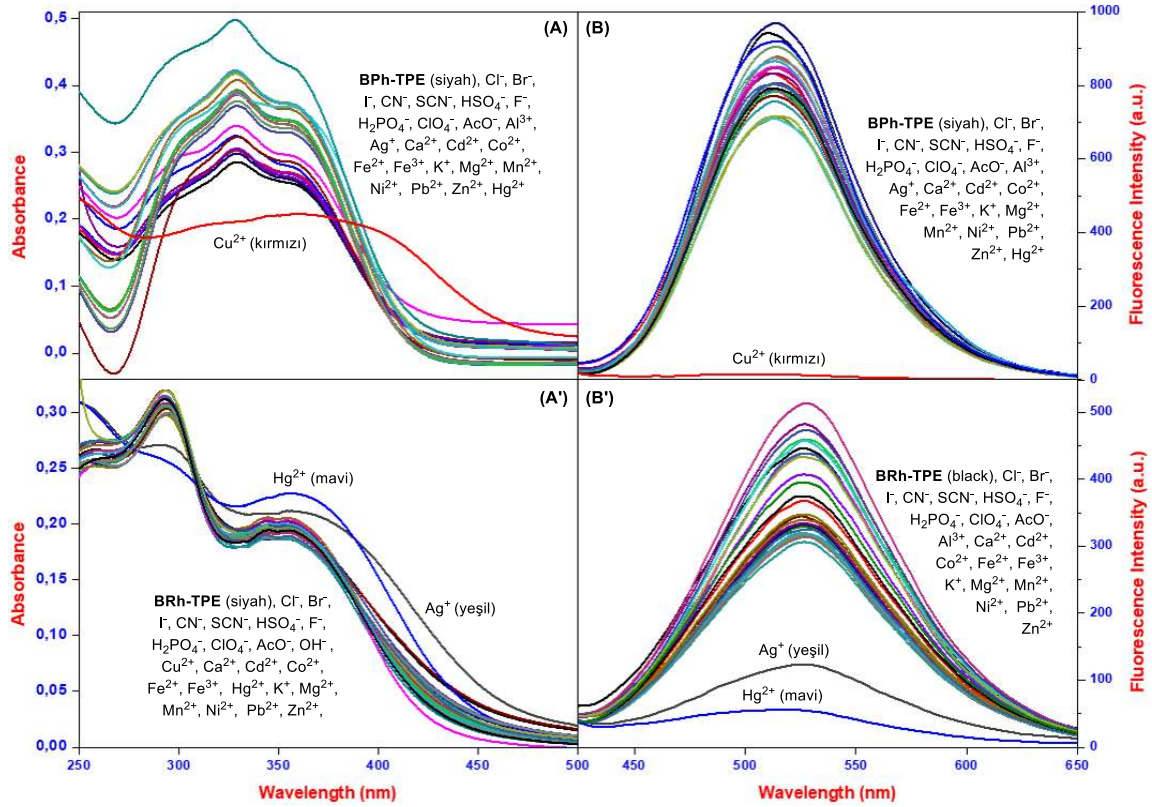
Şekil 4.6. (A) Değişen H₂O oranlarındaki TPE'lerin fotoğrafik görüntüleri, (B) UV ışığı altında iki döngü boyunca Cu²⁺ ve GSH'nin dönüşümlü olarak eklenmesiyle TPE'lerin renk değişimleri, (C) ortam veya UV ışığı altında TPE'lerin ve TPE-Cu²⁺'nin katı hallerinin fotoğrafları ve (D) UV ışığı altında iki döngü boyunca Cu²⁺ ve GSH'nin dönüşümlü olarak eklenmesiyle TPE'lerin test kağıdındaki renk değişimleri. İç şema: Önerilen etkileşim mekanizması

4.3. Bis-süstitüe TPE Türevlerinin UV-Vis ve Floresans Çalışmaları

Mono-süstitüe TPE türevlerinin sensor çalışmalarını takiben, BPh-TPE ve BRh-TPE'nin de algıma morfolojisi benzer stratejiler üzerinden gerçekleştirildi. Bu bağlamda, öncelikli olarak problemlerin MeOH, EtOH, DMSO, THF, bunların sulu karşılıkları ve su dahil olmak üzere farklı çözücü sistemlerinde UV-Vis ve floresan spektroskopisi yoluyla çeşitli iyonlarla etkileşimlerini araştırdık. Problemler BPh-TPE ve BRh-TPE'nin bir dizi katyonla (Ag^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} ; klorür tuzları) ve anyonlarla ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{AcO}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HSO}_4$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CN}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{SCN}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{H}_2\text{PO}_4$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$) etkileşimleri seçili çözücü sistemlerinde araştırıldı. Başlangıçta, iyon tespiti için en iyi ortamı bulmak amacıyla problemleri çeşitli organik çözücülerde (su olmadan) test ettik. Bu saf çözücülerde problemler ve iyonlar arasında hiçbir etkileşim meydana gelmedi. Ancak, hem BPh-TPE hem de BRh-TPE problemleri saf su ve musluk suyu dahil olmak üzere su bazlı çözeltilerde Cu^{2+} ve $\text{Hg}^{2+}/\text{Ag}^+$ iyonlarıyla özel olarak etkileşime girmiştir. Bu, her iki problemin de gerçek su örneklerinde bu metal iyonlarını etkili bir şekilde tespit edebileceğini göstermektedir. Çözücü sistem olarak su seçildiğinden, problemler BPh-TPE ve BRh-TPE'nin metal iyonlarıyla etkileşimi için ideal pH seviyesini de araştırdık. Geniş bir aralığı (pH 2-12) test ettik ve problemlerin çok asidik veya bazik ortamlarda bakır/cıva/gümüş iyonlarıyla zayıf bir şekilde etkileşime girdiğini bulduk. Ancak, nötr pH 7'de ve HEPES tamponunda iyi etkileşim meydana geldi. Şaşırtıcı bir şekilde, pH'taki 2 ile 8 arasındaki değişiklikler problemleri etkilemedi. Ancak, daha alkali koşullar altında (pH 9-12) farklı davrandılar. Gerçek su örneklerinde çalışmanın avantajlarına, çeşitli su oranlarına ve iyi tekrarlanabilirliğe rağmen, optimum etkileşim için sınırlı pH aralığı bir dezavantajdır. Çözücü ve pH optimizasyonunun ardından, problemler BPh-TPE ve BRh-TPE'nin HEPES tamponundaki hedef iyonlarla (bakır, cıva ve gümüş) ne kadar süreyle etkileşime girdiğini inceledik (Ek 20A-20C). Problemlerin maksimum etkileşime ulaşması yalnızca yaklaşık beş dakika sürer ve bu etkileşim zamanla stabil kalır (Ek 20D-20F). Bu, başka bir önemli avantajdır çünkü bu problemler uzun vadeli çalışmalarda bile diğer iyonlarla minimum etkileşim göstererek seçiciliklerini vurgular. Son olarak, ayrıntılı veri analizi, HEPES tamponlu veya tamponsuz saf su ve gerçek su örneklerinin, bu problemler BPh-TPE ve BRh-TPE'yi kullanarak bakır, cıva ve gümüş iyonlarını tespit etmek için en uygun ortamlar olduğunu ortaya koymuştur.

Çalışma şartlarının optimizasyonu takiben, her iyonun üç eşdeğerinin eklenmesinden sonra tüm iyonlar için UV-Vis spektrumları yaklaşık beş dakika boyunca kaydedildi. Gözlemlediğimiz spektral değişiklikler BPh-TPE'nin bakırla etkileşime girdiğini doğruladı. Yani, Cu^{2+} eklendiğinde BPh-TPE'nin tepe absorbansı kırmızıya kayma ile 327 nm'den 335 nm'ye düştü (Şekil 4.7A). Benzer şekilde, yaklaşık 290 nm'deki absorbans tepesi azalırken, 350 nm'deki absorbans tepesi cıva veya gümüş eklendiğinde arttı ve sırasıyla Hg^{2+} için 295 nm ve 355 nm'ye ve Ag^+ için 295 nm ve 360 nm'ye kayd (Şekil 4.7A'). Ayrıca, yukarıda belirtilen belirli etkileşimler dışında diğer metal iyonları veya yaygın anyonlarla önemli bir değişiklik gözlenmedi. UV-Vis spektroskopisine ek olarak, BPh-TPE ve BRh-TPE'nin floresan spektroskopisi kullanarak çeşitli iyonlarla nasıl etkileşime girdiğini de araştırdık (Şekil 4.7B/B'). Bu teknik, Cu^{2+} , Hg^{2+} ve Ag^+ iyonlarına karşı özel bir tepki göstererek UV-Vis çalışmalarından elde edilen bulguları doğruladı. Bu ilk testlerin ardından, bu problemlerin suda (HEPES tamponuyla veya tamponsuz) iyonları ne kadar iyi tespit edebileceğini değerlendirmek için daha ayrıntılı çalışmalar yürüttük. 400 nm dalga boyuna sahip ışığa maruz bırakıldığında, BPh-TPE ve BRh-TPE sırasıyla 510 nm ve 520 nm'de ışık yaydı. Çoğu iyonun eklenmesinin bu yayılan ışık üzerinde çok az etkisi oldu. Ancak, önemli bir bulgu, Cu^{2+} iyonlarının BPh-TPE ile etkileşime girmesi ve Hg^{2+} veya Ag^+ iyonlarının BRh-TPE ile etkileşime girmesi ve yayılan ışığın yoğunluğunda önemli bir azalmaya neden olmasıydı. Bu, bu problemlerin, varlığında floresansı kapatarak bakır, cıva ve gümüş iyonları için seçici sensörler olarak hareket etme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Tek tek iyonların problemlerle nasıl etkileşime girdiğini anlamak önemlidir, ancak gerçek dünyadaki su örnekleri genellikle birden fazla iyon içerir. Bu nedenle, diğer iyonların bakır, cıva ve gümüşün tespitine müdahale edip etmeyeceğini görmek için ek deneyler yürüttük. Bu rekabetçi deneyler suda yapıldı. Sonuçlar cesaret vericiydi: diğer iyonların varlığı, problemlerin $\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^+$ 'ya tepki verme şeklini önemli ölçüde etkilemedi (Ek 21). Dahası, iyot iyonlarının varlığı, BRh-TPE spektrumuyla karşılaştırıldığında BRh-TPE+ Hg^{2+} kompleksinin spektrumunda farklı bir değişikliğe neden oldu. İyot hariç diğer tüm iyonlarda önemli bir değişiklik gözlenmedi. Bu, ne BPh-TPE'nin ne de BRh-TPE'nin bakır veya gümüşle etkileşiminin, saf suda veya gerçek dünyadaki su örneklerinde bulunan diğer iyonlar tarafından engellenmediği anlamına gelir. Öte yandan, önemli bir biyolojik molekül olan GSH ile yapılan tedavi, bakır ve cıva iyonlarının problemlere bağlanarak geri kazanılabilir kompleksler oluşturduğunu ortaya

koydu. İlginç bir şekilde, BRh-TPE-Ag⁺ kompleksi GSH ile etkileşime girmediği de belirlendi.



Şekil 4.7. Suda iyonların yokluğunda ve varlığında BPh-TPE (A ve B) ve BRh-TPE (A' ve B') UV-Vis ve floresan spektrumları

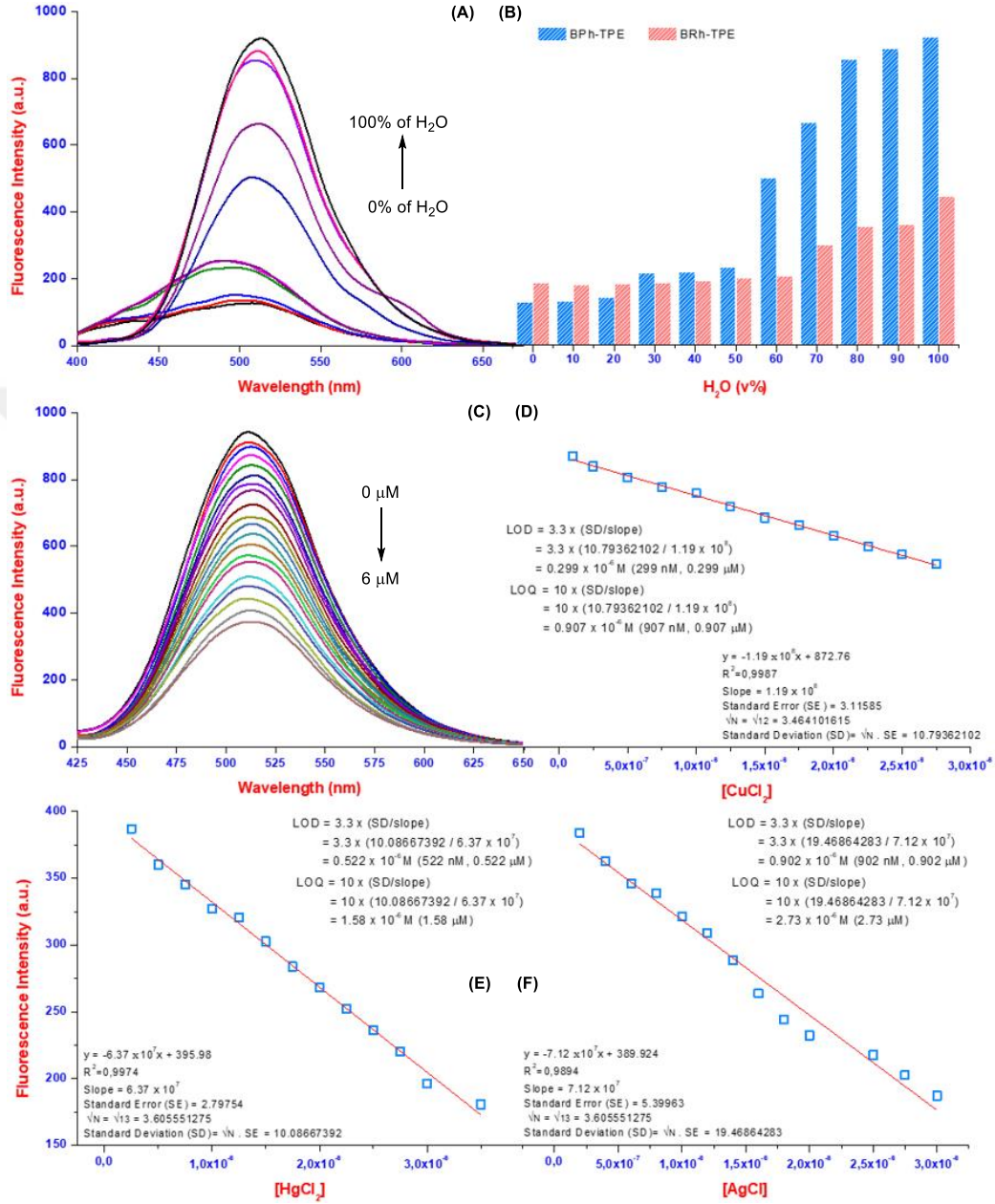
İlk çalışmalardan sonra gözlemlenen floresan yoğunluğundaki düşüş nedeniyle daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyuldu. Bu düşüş, ligandlar ve iyonlar arasındaki etkileşimlerle ilişkilendirilebilir. Bunu araştırmak için AIE davranışına baktık (Şekil 4.8A, 4.8B, Ek 22A). TPE'ler saf etanolde floresanlarını tamamen kaybettiler. Bu söndürme etkisi muhtemelen foto-indüklenmiş elektron transferi (PET) veya uyarılmış durum intramoleküler proton transferi (ESIPT) nedeniyledir. İlginç bir şekilde, suyun kademeli olarak eklenmesi (%60 ve üzeri) floresansı geri getirdi ve %100 suda bir tepe noktasına ulaştı. Yoğunluktaki bu önemli artış, kırmızı dalga boylarına doğru bir kayma ile birlikte TPE'lerin AIE özelliklerini doğrulamaktadır. Önerilen mekanizma, suda daha güçlü agregasyon nedeniyle PET'in baskılanmasını içerirken, TPE'lerdeki nitrojen ve hidroksil gruplarının varlığı, agregasyon meydana geldiğinde bozulan molekül içinde elektron transferine izin verdiğini düşündürmektedir. Bu nedenle, TPE'lerdeki su molekülleri ile

donör grupları (hidroksil, imin veya amin) arasındaki hidrojen bağının PET'i engellediğine ve AIE'ye yol açtığına inanılmaktadır. Bu AIE davranışı, artan su içeriğine sahip TPE- M^{+2+} komplekslerinde de gözlemlendi, ancak yoğunluktaki artış çok daha küçüktü ki bu, komplekslerin değişmiş yapısının etkili bir şekilde birleşme yeteneklerini sınırladığını göstermektedir. AIE araştırmalarını tamamlayarak, floresan kuantum verimi (Φ), standart orantılı yöntem kullanılarak hesaplandı. TPE'lerin sulu bir ortamda kuantum verimini belirlemek için, etanoldeki rodamin 101 (R101), 500 nm'lik bir uyarma dalga boyunda 1'lik normalize kuantum verimine sahip bir referans standardı olarak kullanıldı. Numunenin (Φ_r) ve ligandın (Φ_s) kuantum verimleri, aşağıdaki denklem (4.6) kullanılarak belirlendi:

$$\Phi_s = \Phi_r (D_s / D_r) (1 - 10^{-OD_r} / 1 - 10^{-OD_s}) (\eta_s / \eta_r)^2 \quad (4.6)$$

Burada, D_r ve D_s sırasıyla referans ve ligandın düzeltilmiş floresan spektrum alanlarını temsil eder. Referans ve ligand için çözücülerin kırılma indisleri η_r ve η_s olarak gösterilirken, OD_r ve OD_s referans ve ligandın uyarım dalga boyundaki optik yoğunluklarına karşılık gelir. Bu yöntemi kullanarak, BPh-TPE ve BRh-TPE'nin kuantum verimleri, 370 nm'de uyarıldığında sırasıyla 0,809 ve 0,736 olarak belirlendi (Ek 23). Ardından, bakır, cıva ve gümüş iyonlarıyla etkileşimlerini araştırmak için hem BPh-TPE hem de BRh-TPE problemleri için floresan titrasyon deneyleri gerçekleştirildi. Metal konsantrasyonu arttıkça, her iki TPE'nin floresan yoğunluğu kademeli olarak azaldığı (söndüğü) görüldü. Bu söndürme her metal iyonu için farklı seviyelerde bir platoya ulaştı: bakır için 6 μM , cıva için 4 μM ve gümüş için 4 μM (Şekil 4.8C, Ek 22B ve 22C). TPE'ler için LOD ve LOQ, floresan titrasyon verileri ve özel denklemler (1 ve 2) kullanılarak belirlendi. BPh-TPE/ Cu^{2+} için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 299 nM ve 907 nM'dir. Benzer şekilde, Hg^{2+}/Ag^+ içeren BRh-TPE için ise değerler sırasıyla 0,522/1,58 μM ve 1,58/2,73 μM 'dir (Şekil 4.8D-8F). Ayrıca, BPh-TPE- Cu^{2+} ve BRh-TPE- Hg^{2+} komplekslerinin GSH iyonlarına geri dönüşümlü olarak bağlanma yeteneği, bunların GSH sensörleri olarak yararlı olabileceğini düşündürmektedir. Bunu araştırmak için, artan GSH konsantrasyonlarıyla floresan titrasyon deneyleri de yürütülmüştür. Beklendiği gibi, 510 ve 520 nm'deki floresan yoğunlukları artan GSH ile orantılı olarak artmış ve yaklaşık 4,0 μM 'de bir platoya ulaşmıştır (Ek 22D ve 22E). GSH'nin LOD ve LOQ değerleri ise sırasıyla 831 nM ve 2,52 μM olarak hesaplanmıştır (Ek 22F). Bu LOD ve LOQ değerleri, bu komplekslerin hassas ve doğru GSH tespiti için yüksek potansiyelini göstermektedir. Bu

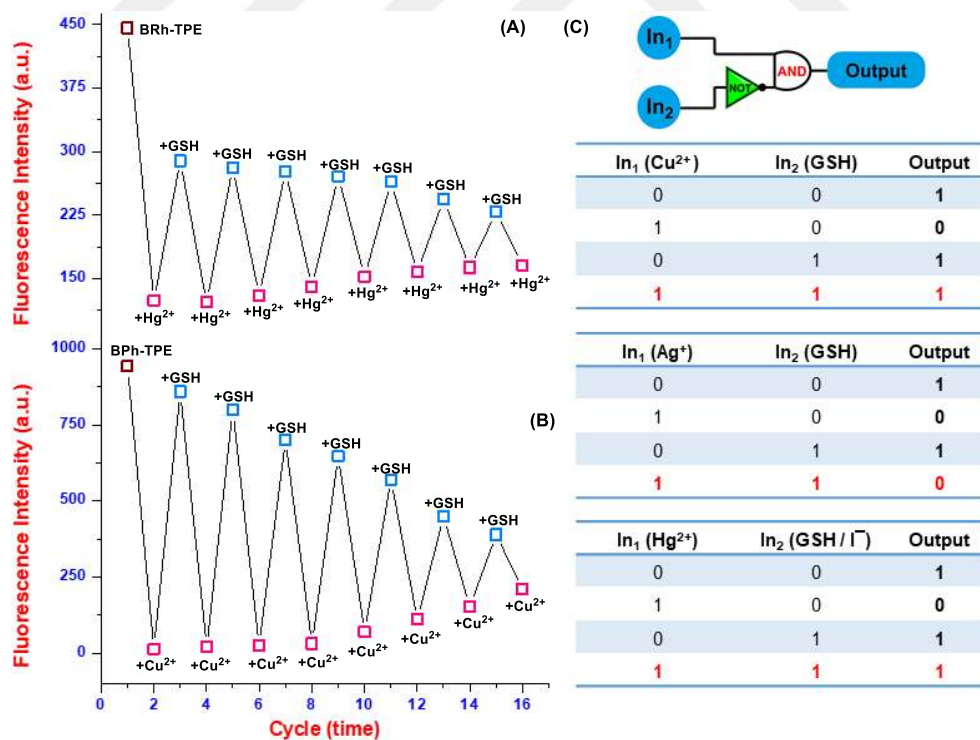
probları sensör olarak daha ileri düzeyde değerlendirmek için, Job's Plot deneyi yapıldı. Sonuçlar problemlerin metal iyonlarıyla 2:1 kompleks oluşturduğunu gösterdi (Ek 24 ve 25).



Şekil 4.8. BPh-TPE/BRh-TPE'nin farklı su oranı karışımlarındaki ($\lambda_{exc} = 390$ nm) AIE floresan tepkisi (A) / çubuk grafiği (B), (C) BPh-TPE'nin CuCl₂ ile floresan titrasyonu ve iyon konsantrasyonunun artmasıyla BPh-TPE (D) / BRh-TPE'nin (E ve F) floresan yoğunluğunun değişimi

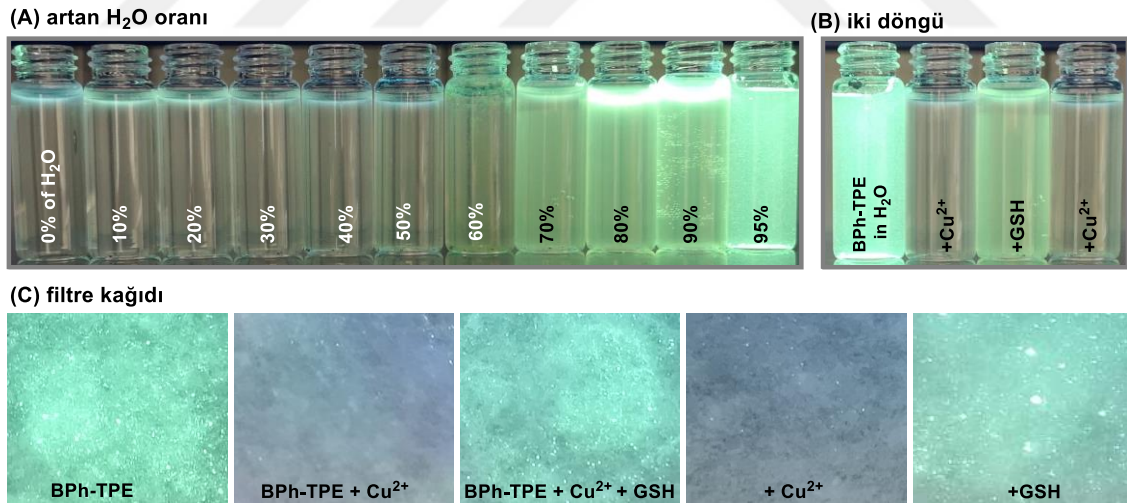
Daha sonra, floresan titrasyon verilerini kullanarak, Cu²⁺, Hg²⁺ ve Ag⁺ için K_d değerlerinin sırasıyla $2.45 \times 10^3 \text{ M}^{-1/2}$, $4.57 \times 10^2 \text{ M}^{-1/2}$ ve $5.80 \times 10^2 \text{ M}^{-1/2}$ olduğu bulundu (Ek 26). Bu yüksek K_d değerleri, problemler ile metal iyonları arasında nispeten güçlü bir bağlanma

afinitesi olduğunu gösterir ve bunları metal iyon sensörleri için umut verici adaylar haline getirir. Bu organik problemlerin önemli bir avantajı, belirli analitlere yanıt olarak floresansı açıp kapatma yetenekleridir. Deneyler, problemlere $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ iyonları ve ardından GSH eklenmesinin 510 ve 520 nm'deki floresansın tekrar tekrar açılıp kapanmasına neden olduğunu göstermiştir. İlginç bir şekilde, bu geri dönüşüm yalnızca $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ ve GSH için işe yaramış, gümüş iyonları için işe yaramamıştır. Bu yeniden kullanılabilirlik, problemlerin 16 döngüye kadar $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ ve GSH tespiti için kullanılmasına olanak tanır (Şekil 4.9A, 4.9B ve Ek 27). Problemlerin bu benzersiz özelliği, moleküler bir mantık kapısı oluşturma potansiyellerini keşfetmemizi sağlamıştır. Bu mantık sisteminde, "açık/on" ve "kapalı/off" floresan durumlarına sırasıyla "1" ve "0" değerleri atandı. Metal iyonları (In_1) veya GSH (In_2) mevcut olmadığında, problem "açık-on" kaldı (çıkış mantığı "1"). Ancak, metal iyonları (In_1) eklemek floresansı "kapalı/off" hale getirdi (çıkış mantığı "0"). Tersine, BPh-TPE- Cu^{2+} ve BRh-TPE- Hg^{2+} 'ye GSH (In_2) eklemek floresansı "açık/on" hale getirdi (çıkış mantığı "1"). Bu yanıt, "kapalı/off" kalan (çıkış mantığı "0") GSH'li BRh-TPE- Ag^+ için gözlenmedi (Şekil 4.9C).



Şekil 4.9. BRh-TPE (A) ve BPh-TPE (B) floresan yoğunluğunun geri dönüşümlü olarak değiştirilmesi ve (C) "IMPLICATION" mantık kapısı

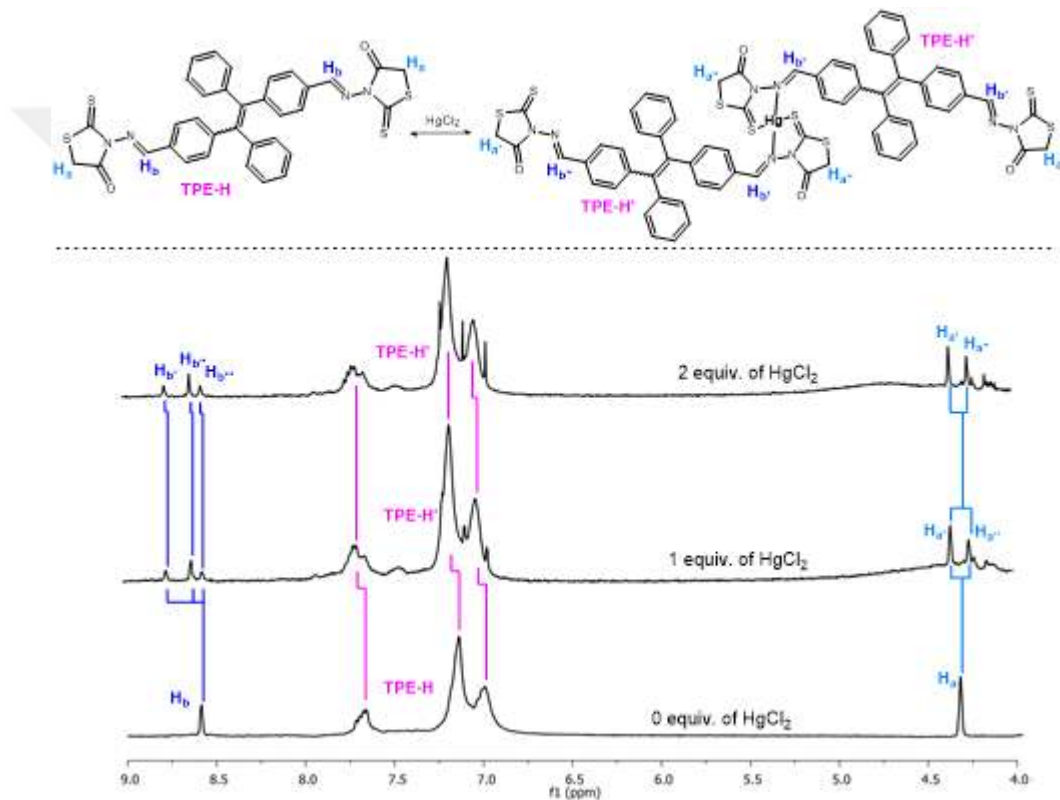
Mono-sübstitüe-TPE türevlerine benzer şekilde, bis-süsbtitüe TPE türevleri için de kolorimetrik testler ve filtre kağıdı analizleri gibi basit teknikler, sensör adaylarını değerlendirmek için gelişmiş cihazları etkili bir şekilde tamamlayabilir düşüncesiyle bir dizi deney gerçekleştirildi. Bu yöntemleri gerçek su örnekleriyle birlikte kullanarak umut vadeden sensör adaylarımızı analiz ettik. İlginç bir şekilde, BPh-TPE'nin floresan yoğunluğu, su içeriği arttıkça arttı; bu, AIE olarak bilinen bir olgudur. Bu davranış, daha önceden de belirtildiği gibi büyük olasılıkla, BPh-TPE'nin yapısında nitrojen (N), kükürt (S) ve oksijen (O) gruplarının bulunması nedeniyle suda dağıldığında (parçalandığında) elektron transferinin azalmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.10A). Ayrıca, Cu^{2+} iyonlarının eklenmesi floresansı söndürürken, GSH eklenmesi onu geri kazandırarak geri dönüşümlü bağlanmayı doğruladı (Şekil 4.10B). Son olarak, filtre kağıdı şeritlerini BPh-TPE çözeltisine daldırarak pratik uygulamaları da araştırdı. Hem Cu^{2+} iyonları hem de GSH içeren çözeltilere daldırıldığında, bu şeritler UV ışığı altında hızlı ve görünür renk değişimleri gösterdi (Şekil 4.10C). Bu basit ve uygun fiyatlı yöntem, Cu^{2+} iyonlarını ve GSH'yi tespit etmek için kullanıcı dostu bir yol sunarak, BPh-TPE'nin "açık-kapalı-açık / on-off-on" sensörler geliştirme potansiyelini vurgulamaktadır.



Şekil 4.10. (A) BPh-TPE'nin artan H_2O oranlarında renk değişimi, (B) UV ışığı altında iki döngü boyunca Cu^{2+} ve GSH'nin dönüşümlü olarak eklenmesiyle BPh-TPE'nin renk değişimleri, (C) UV ışığı altında iki döngü boyunca Cu^{2+} ve GSH'nin dönüşümlü olarak eklenmesiyle BPh-TPE'nin test kağıdındaki renk değişimleri

Etkileşim morfolojisi sensör ve transistör performansını önemli ölçüde etkiler. Literatür, TPE'ler içinde üç olası bağlanma yeri olduğunu öne sürüyor: Schiff baz azotu, aril hidroksil grupları ve bağlayıcı amin çekirdeği. Bakır kompleksinin paramagnetik yapısı nedeniyle,

^1H -NMR spektroskopisi etkileşimi incelemeye etkisizdi. Öte yandan, BRh-TPE'nin cıva iyonlarıyla etkileşimi ^1H -NMR titrasyonu ile açıklandı. Buna göre, pik kaymaları ve yeni piklerin oluşumu da dahil olmak üzere önemli spektral değişiklikler, kararlı bir kompleksin oluşumunu gösterdi. Bu değişiklikler, cıva iyonlarının BRh-TPE'nin rodanin halkasındaki N ve S gruplarıyla etkileşimine atfedildi. Özellikle, rodanin halkasındaki CH_2 protonları ve enamin ($\text{HC}=\text{N}-$) tepeleri, kompleksleşme nedeniyle elektronik ortamda meydana gelen bir değişiklikle tutarlı olarak önemli kaymalar ve yeni tepe oluşumu sergiledi (Şekil 4.11 ve Ek 28).



Şekil 4.11. BRh-TPE'nin HgCl_2 ile ^1H -NMR (400 MHz) titrasyon spektrumu (DMSO-d_6)

Son olarak, çalışmada elde edilen verilerin kullanılabilirliğini görmek için, bu sensör adaylarını daha önce aynı hedefleri tespit etmek için bildirilen diğerleriyle karşılaştırdık. Sensörlerin tespit limiti için hedefin ne kadar azına ihtiyaç duyulduğuna odaklandık. Tablo 4.2'de gösterilen sonuçlar, bu sensör adaylarının mevcut olanlara benzer performans gösterdiğini ve bunları suda bakır, cıva, gümüş ve glutatyonun tespiti için ümit verici hale getirdiğini göstermektedir.

Tablo 4.2. Bazı Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ ve GSH seçici kemosensörlerin karşılaştırılması

Lit.	İyonlar	LOD	Lit.	İyonlar	LOD
Bayindir et al. 2024	Hg^{2+}	0.41 μM	Sadeghi et al. 2023	Cu^{2+}	15.7 μM
				Hg^{2+}	18.0 μM
Hussein et al. 2023B	Cu^{2+}	597 nM	Bhuvanesh et al. 2018	Ag^+	0.13 μM
	GSH	544 nM			
Toprak et al. 2021	Cu^{2+}	15.7 μM	Tümay 2021	Ag^+	3.15 μM
	Hg^{2+}	18.0 μM			
Bayindir et al. 2023A	Cu^{2+}	2.42 μM	Jiang et al. 2019	Ag^+	2.26 μM
	Hg^{2+}	390 nM			
Chang et al. 2017	Cu^{2+}	1.60 μM	Gou et al. 2021	Ag^+	3.91 μM
Kumar et al. 2017	Cu^{2+}	10.0 μM	Sharma et al. 2019	GSH	4.30 μM
Ramdass et al. 2015	Cu^{2+}	7.60 μM	Hou et al. 2015	GSH	30.0 nM
Lafzi et al. 2023	Hg^{2+}	0.10 μM	Xu et al. 2015	GSH	37.0 nM
Bu çalışma	Cu^{2+}	289 nM	Bu çalışma	Ag^+	1.58 μM
	Hg^{2+}	522 nM		GSH	457 nM

4.4. Elektriksel Çalışmalar

Bütün bu fotokimyasal çalışmaları takiben bu aşamada TPE türevlerinin hem deneysel hemde teorik olarak enerli hesaplamaları yapıldı. Bu veriler ışığında tezin önemli diğer bir kısmını oluşturan fotovoltaiik çalışmalar özelinde elde edilen TPE türevleri kullanılarak üç farklı cihaz (D1-D3) elde edildi. Ön deneysel çalışmalar özelinde, D1, D2 ve D3 için elde edilen enerji boşluğu (band-gap, E_g) değerleri, ilgili formüller (4 ve 5) üzerinde sırasıyla -3,08 eV, -2,97 eV ve -2,98 eV olarak hesaplandı (Ek 29). Bu özelde, daha yüksek bir E_g 'de yansıtıldığı gibi daha geniş bir HOMO-LUMO boşluğu, artan kimyasal kararlılıkla ilişkilendirilirken, daha dar bir boşluk daha fazla reaktivite anlamına gelir. Deneysel E_g değerleri ve absorbans profilleri göz önüne alındığında, bu cihazlar fotovoltaiik uygulamalar için potansiyel göstermektedir. Dahası, TPE'lerin E_g değerleri teorik olarak hesaplanmıştır. Bu amaçla, başlangıçta TPE'lerin optimize edilmiş geometrileri, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, Hg^{2+} ve Cu^{2+} ile olan kompleksleri ile birlikte, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nde (DFT) DFT-B3LYP yöntemi kullanılarak belirlendi.60 LanL2DZ baz seti Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına uygulanırken, 6-311G(d,p) baz seti ana grup elementleri için kullanıldı (Şekil 4.12A, Ek 30 ve 31) (Frisch et al 2013). Aynı seviyede zamana bağlı DFT (TD-DFT) hesaplamaları, karşılık gelen sınır moleküler orbital (MO) sonuçlarını üretti. Gaz fazında hesaplanan E_g değerleri deneysel değerlerle tutarlıydı. Küçük organik moleküller olmalarına rağmen, bu sonuçlar TPE'lerin elektriksel ve fotofiziksel cihazlardaki potansiyel uygulamalar için

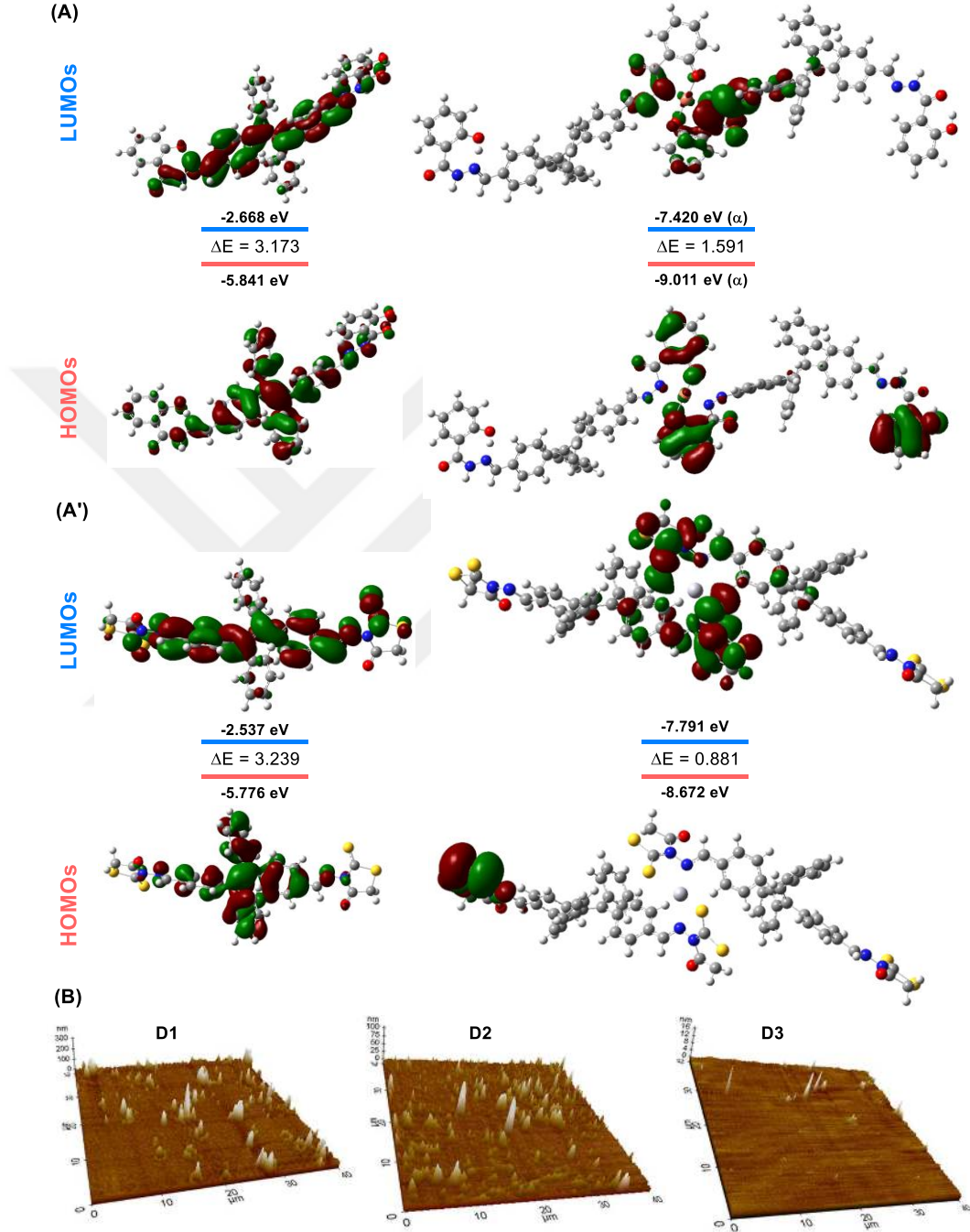
uygun elektronik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Düşük E_g değerleri ve UV-Vis spektrumlarında gözlenen absorpsiyonlar, TPE'lerin bu uygulamalar için umut verici adaylar olabileceğini göstermektedir. TPE'lerin elektronik yapısı hakkında daha derin bilgiler edinmek için E_g , iyonlaşma potansiyeli (I), elektron afinitesi (A), sertlik (η), yumuşaklık (ζ), elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ), elektrofilite indeksi (ω), nükleofilite indeksi (N), maksimum yük transfer indeksi (ΔN_{max}) ve optik yumuşaklık (σ_o) dahil olmak üzere çeşitli kuantum kimyasal tanımlayıcıları hesapladık (Tablo 4.3) (Bayindir et al. 2023B) Domingo ve arkadaşları, organik bileşikler elektrofilisitelerine göre sınıflandırmak için bir elektrofilite indeksi (ω) ölçeği önerdiler (Domingo et al. 2008). Bu ölçeğe göre, $\omega > 1,5$ eV olan bileşikler güçlü elektrofiller, $0,8 < \omega < 1,5$ eV olanlar orta elektrofiller ve $\omega < 0,8$ eV olanlar zayıf elektrofillerdir. Bu bağlamda, çalışmamızdaki TPE'ler, 13,7902 eV ile 15,9012 eV arasında değişen elektrofilite indeks değerleriyle kabul edilebilir bağlanma kapasiteleri sergilemektedir (Tablo 4.13, satır 13).

Tablo 4.3. TPE'lerin DFT yöntemleriyle hesaplanan bazı kimyasal parametreleri

	BPh-TPE	BPh-TPE/Cu(α)	BPh-TPE/Cu(β)	BRh-TPE	BRh-TPE-Hg	Ph-TPE	Np-TPE
E_{HOMO}	-5.841	-9.011	-8.659	-5.776	-8.672	-5.716	-5.991
E_{LUMO}	-2.668	-7.42	-8.373	-2.537	-7.791	-2.15	-1.806
ΔE	3.173	1.591	0.286	3.239	0.881	3.566	4.185
μ	-4.2545	-8.2155	-8.516	-4.1565	-8.2315	-3.933	-3.8985
ζ	0.6303	1.2571	6.9930	0.6175	2.2701	0.5609	0.4779
σ_o	0.3152	0.6285	3.4965	0.3087	1.1351	0.2804	0.2389
χ	4.2545	8.2155	8.516	4.1565	8.2315	3.933	3.8985
EA	2.668	7.420	8.373	2.537	7.791	2.15	1.806
IP	5.841	9.011	8.659	5.776	8.672	5.716	5.991
η	1.5865	0.7955	0.143	1.6195	0.4405	1.783	2.0925
N	0.1753	0.0236	0.0039	0.1875	0.0130	0.2305	0.2754
ΔN_{max}	2.6817	10.3275	59.5524	2.5665	18.6867	2.2058	1.8631
ω	14.3584	26.8459	5.1853	13.9896	14.9236	13.7902	15.9012

Bütün bu veriler ışığında, fotofiziksel özelliklerini araştırmak ve performanslarını karakterize etmek için TPE'lere dayalı Schottky cihazları D1-D3 üretildi. NDI'lar *p*-Si üzerine kaplandıktan sonra, alt tabaka yüzey morfolojileri, Şekil 4.12B'deki hem 2D hem de 3D görüntülerde görülebileceği gibi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile 40x40 nm boyutlarında tarandı. AFM sonuçları analiz edildiğinde, D1, D2 ve D3'ün ortalama karekök (RMS) pürüzlülük değerleri: D1 için 9,3 nm ve 11,4 nm, D2 için 2,4 nm ve 5,4 nm ve D3 için 0,23 nm ve 0,35 nm olduğu görüldü. Yüzey pürüzlülüğü, cihazın ışık altındaki performansını etkiler (Ek 32). Organik malzeme için çözücü seçimi ve deneysel optimizasyonlar, bu cihazlar için pürüzlülük değerlerini önemli ölçüde en aza indirir. İnce

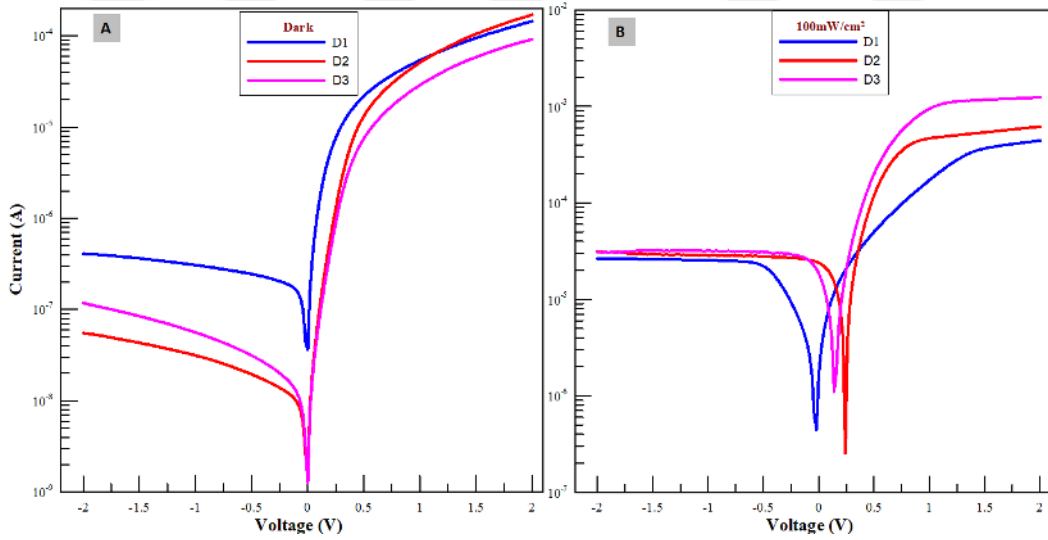
filmin kalınlığı fotoakım, seri direnç ve yük depolama gibi bazı elektriksel özellikleri etkiler ki bu cihazlardan iyi yüzey kaplamaları elde edildiği görüldü.



Şekil 4.12. BPh-TPE (A) / BRh-TPE (A') türevlerinin HOMO/LUMO orbital enerji dağılımları ve (B) TPE tabanlı cihazların 3D-AFM morfolojisi (D1-D3)

4.5. Fotovoltaik Çalışmalar

Mono-di-sübstitüe NDI türevlerinin sentezi, fotokimyasal özellikleri ve bu türevleri içeren cihazların yüzey morfolojisini analiz ettikten sonra cihazların bu aşamada da fotodiyot çalışmaları gerçekleştirildi. Bu bağlamda, Şekil 6, karanlıkta ve 100 mW.cm^{-2} 'nin altında D1, D2 ve D3 olan arayüz katmanlı cihazların grafiklerini göstermektedir. Şekil 4.13A'da görülebileceği gibi, özellikle ters beslen bölgesinde ($V < 0$), arayüz katmanlı cihazların akım değerlerinde yaklaşık 100 kat artış vardır, ancak karanlık koşullarda ileri beslem bölgesinde ($V > 0$) ise fazla bir artış olmamıştır. Bu ölçümlerde D2 ve D3'ün benzer performansa sahip olduğu, D1'in ise diğerlerine kıyasla daha zayıf I-V değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, Şekil 4.13B'de, tüm cihazlar aydınlatma koşullarında ışığa tepki verdiği görülmektedir. Cihazların I-V değerlerindeki değişim, bunların ışık kaynağı altında fotodiyot olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, tüm cihazlar neredeyse iyi bir doğrultucu oranına (RB) sahiptir. Tablo 4.4'de D1, D2 ve D3'ün karanlık koşullardaki RB değerleri ise sırasıyla 344, 3036 ve 775 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. (A) Karanlıkta ve (B) 100 mW.cm^{-2} altındaki cihazların akım değerlerinin karşılaştırılması

Schottky diyot ve fotovoltaik aygıtların karakteristikleri Termiyonik Emisyon Teorisi kullanılarak incelenir (Sevgili et al. 2019). Bu teoride, aygıtın idealite faktörü (n), doyma akımı (I_0) ve bariyer yüksekliği (Φ_{B0}) gibi ana elektriksel parametreler, (4.7-4.9)

denklemleri ve aygıtların I-V grafiğinin doğrusal davranışına karşılık gelen bölgedeki veriler kullanılarak belirlenir.

$$I = \left\{ AA^* T^2 \exp \left(-\frac{q}{kT} \Phi_{B0} \right) \right\} \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (4.7)$$

$$\Phi_{B0} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{AA^* T^2}{I_0} \right) \quad (4.8)$$

$$n = \frac{q}{kT} \left(\frac{dV}{d(\ln(I))} \right) \quad (4.9)$$

burada A^* , A , T , V , R_s sırasıyla Richardson sabitini, cihazın alanını, Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı, uygulanan voltajı ve cihazın seri direncini ifade eder. Karanlık ve aydınlatma altındaki yoğunluklarda cihazlar için hesaplanan n , I_0 ve Φ_{B0} değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir. Bu tabloda görüldüğü gibi, tüm SD'ler için n değerleri idealite değerinden ($=1$) yüksektir. Bu, yüzey durumu, arayüz tabakası, tükenim bölgesi genişliği ve cihaz üretim kusurlarından kaynaklanabilir (Reddy 2014). Bu cihazlar arasında D1 cihazı en iyi idealite faktörüne sahiptir. Tablo 4.4'de görülebileceği gibi, karanlıkta organik arayüz tabakasına sahip cihazlar arasında daha yüksek Φ_{B0} değeri D1'e aittir. Genel olarak, cihazların seri (R_s) ve şönt (R_{SH}) olan dirençleri vardır (Ek 33). Bu parametreler diyotun ve fotodiyotun akım karakteristiklerini etkiler. R_s ileri beslemdeki direnç, R_{SH} ise ters beslemdeki dirençtir. Hem R_s hem de R_{SH} değerleri Ohm Yasası ($=dV/dI$) kullanılarak belirlenebilir (Sevgili et al. 2019). Ohm Yasası kullanılarak karanlıkta ve ışık altında yoğunluklarda +2V ve -2V'da hesaplanan R_s ve R_{SH} değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir. R_s , omik kontak, arayüz tabakasının varlığı ve tükenim tabakasının genişliği nedeniyle yüksek bir değere sahiptir (Nicollian et al. 1982).

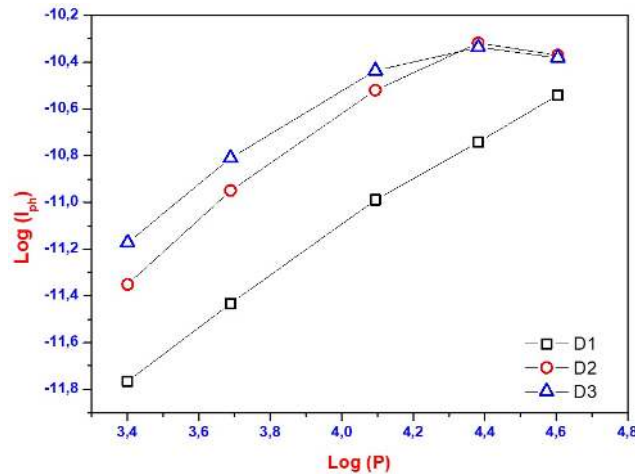
Tablo 4.4. Karanlık ve aydınlatma yoğunluklarında SD'ler için hesaplanan n , I_0 , Φ_{B0} , R_s , R_{SH} ve R_B değerleri

Devices	Power (mW.cm ⁻²)	n	I_0 (A)	Φ_{B0} (eV)	R_s (+2 V) (W)	R_{SH} (-2 V) (W)	R_B
D1	Dark	1.83	1.61×10^7	0.68	13944	4.8×10^6	344.2
	100	10.3	1.23×10^5	0.55	4500	75653	16.8
D2	Dark	2.2	9.98×10^9	0.73	11857	3.6×10^7	3036.1
	100	2.5	1.14×10^7	0.67	3230	63758	19.7
D3	Dark	2.4	1.71×10^8	0.72	21930	1.7×10^7	775.1
	100	4.07	2.26×10^6	0.55	1596	64434	40.3

Aşağıdaki denklem, fotoakım (I_{ph}) ile fotoduyarlılığa (4.10) karşılık gelen uygulanan aydınlatma yoğunluğu arasındaki ilişkiyi ifade eder (Bube 1960; Canbay et al. 2021)

$$I_{ph} = \alpha P^m \quad (4.10)$$

burada I_{ph} , α , P ve m sırasıyla foto-üretilmiş akımı, α sabitini, aydınlatma yoğunluğunu ve bir üssü ifade eder. m , $\log(I_{ph}) - \log(P)$ grafiğinin eğimine eşittir (Şekil 4.14) ve P^m 'nin doğrusal ($m < 1$) veya doğrusal olmayan ($m > 1$) davranışa sahip olup olmadığını belirler. D1, D2 ve D3 arayüz katmanlarına sahip SD'ler için m değerleri, -2V'da sırasıyla 1.08, 0.85 ve 0.62 olarak hesaplanmıştır (Sevgili 2021). Bu m sonuçları, tüm SD'lerin doğrusal davranışa sahip olduğunu göstermektedir. Bu, bant aralığı içinde yerleştirilmiş durumların varlığını gösterir (Bube 1960; Al-Sehemi et al. 2024). Fotovoltaik cihazlarda, m değeri (ışık yoğunluğu ile fotovoltaik akım arasındaki ilişkiyi ifade eden üs) genellikle 1'e yakındır, ancak bazı durumlarda 1'den büyük olabilir. Bu, cihazın çalışma koşullarına, malzeme özelliklerine ve ışık tarafından oluşturulan taşıyıcı mekanizmalara bağlıdır. m değeri 1'den büyük olduğunda, genellikle fotovoltaik hücrede doğrusal olmayan taşıyıcı süreçlerinin veya çok fotonlu emilimin varlığını gösterir. Örneğin, fotonlar tarafından üretilen taşıyıcıların rekombinasyonu veya tuzaklama süreçleri m 'nin 1'den büyük olmasına yol açabilir. Ek olarak, eksiton ayrışması, tuzak durumları veya fotovoltaik cihazın heterojen yapısı da bu değeri etkileyebilir.



Şekil 4.14. -2 V'da çeşitli aydınlatma yoğunluklarındaki tüm SD'lerin $\log(I_{ph}) - \log(P)$ grafiği

Spektral duyarlılık (R), algılama (D^*), gürültü eşdeğer gücü (NEP) ve spektral dış kuantum verimliliği (EQE) gibi fotoduyarlı ve fotoalgılama özellikleri için belirlenen bazı

parametreler vardır. Bu parametreler sırasıyla denklemler (4.11-4.14) ile tanımlanır (Yiğit et al 2023; Seven et al. 2024).

$$R = \frac{I_{ph} - I_{dark}}{P_{in} A} \quad (4.11)$$

$$D^* = R \sqrt{\frac{A}{2q I_{dark}}} \quad (4.12)$$

$$NEP = \frac{\sqrt{A}}{D^*} \quad (4.13)$$

$$EQE = R \frac{hc}{q\lambda} \quad (4.14)$$

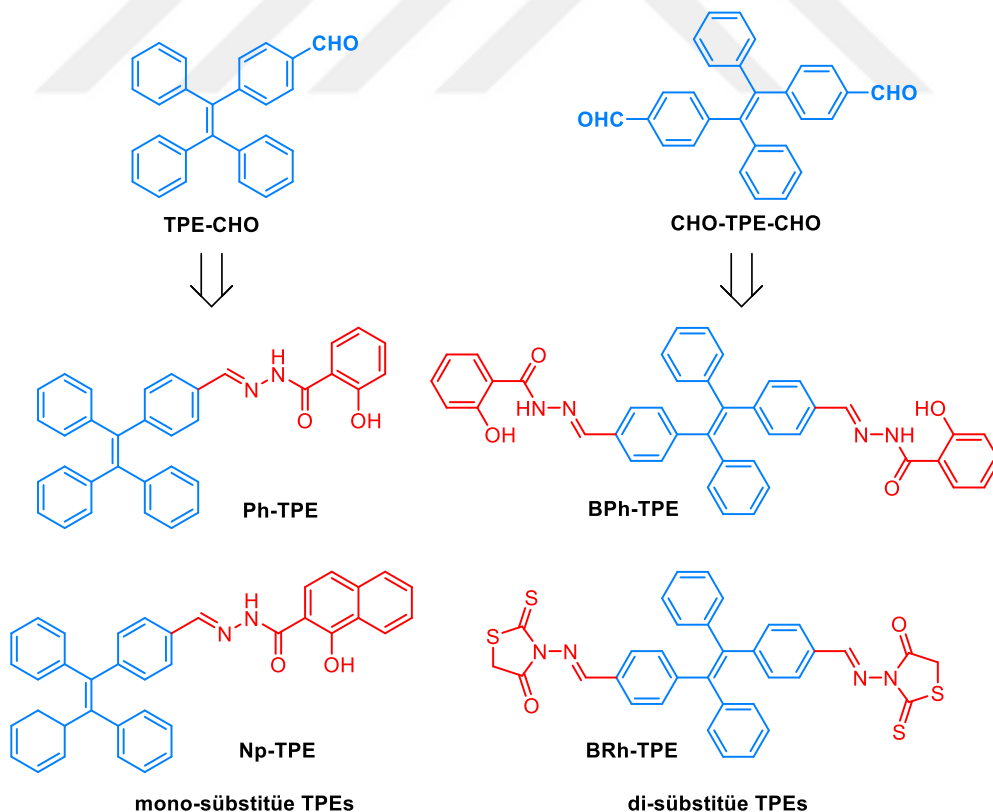
burada A, h, c ve I sırasıyla SD'nin yüzey alanını, Planck sabitini, vakumdaki ışık hızını ve dalga boyunu ifade eder. R, üretilen fotoakımın aydınlatma yoğunluklarına oranıdır. D*, gelen ışığı algılama yeteneğidir. NEP, 1 Hz bant genişliği içinde bir sinyal-gürültü oranı elde etmek için gereken giriş aydınlatma gücü miktarıdır. EQE, emilen foton başına üretilen elektron-delik çifti sayısıdır. R, D*, NEP ve EQE değerleri Tablo 4.5'te çeşitli aydınlatmalar altında -2 V'daki tüm SD'ler için hesaplanmıştır. I-V ölçümlerine göre, D2'nin fotovoltaiik ve fotodedektör performansı D1 ve D3'ten daha iyi olduğu bulunmuştur. Tablo 4.5'te elde edilen verilere göre, NEP ve EQE değerleri fotodedektör uygulamaları için uygun denebilir.

Tablo 4.5. Çeşitli aydınlatma yoğunlukları altında -2 V'daki tüm SD'ler için bazı algılama parametreleri

Cihazlar	Power (mW.cm ⁻²)	R (A/W)	D* (Jones)	NEP (W.Hz ^{-1/2})	EQE
D1	30	3.12x10 ⁻²	7.66x10 ⁹	1.16x10 ⁻¹¹	10.64
	40	3.32x10 ⁻²	8.14x10 ⁹	1.09x10 ⁻¹¹	11.31
	60	3.50x10 ⁻²	8.57x10 ⁹	1.03x10 ⁻¹¹	11.91
	80	3.38x10 ⁻²	8.28x10 ⁹	1.07x10 ⁻¹¹	11.50
	100	3.32x10 ⁻²	8.13x10 ⁹	1.09x10 ⁻¹¹	11.30
D2	30	4.97x10 ⁻²	3.31x10 ¹⁰	2.68x10 ⁻¹¹	16.92
	40	5.58x10 ⁻²	3.71x10 ¹⁰	2.39x10 ⁻¹¹	19.00
	60	5.72x10 ⁻²	3.81x10 ¹⁰	2.33x10 ⁻¹¹	19.48
	80	5.25x10 ⁻²	3.50x10 ¹⁰	2.53x10 ⁻¹¹	17.90
	100	3.99x10 ⁻²	2.66x10 ¹⁰	3.34x10 ⁻¹¹	13.59
D3	30	5.92x10 ⁻²	2.70x10 ¹⁰	3.28x10 ⁻¹¹	20.16
	40	6.39x10 ⁻²	2.92x10 ¹⁰	3.03x10 ⁻¹¹	21.77
	60	6.21x10 ⁻²	2.83x10 ¹⁰	3.12x10 ⁻¹¹	21.15
	80	5.15x10 ⁻²	2.35x10 ¹⁰	3.77x10 ⁻¹¹	17.53
	100	3.94x10 ⁻²	1.80x10 ¹⁰	4.92x10 ⁻¹¹	13.42

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, TPE bazlı yeni organik bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Çok adımlı bir sentez yolu izlenerek, farklı sübstitüentlere sahip dört yeni TPE türevi elde edilmiştir. Bu özelde, tez çalışmasının ilk aşamasında, literatürde belirtilen prosedürler doğrultusunda TPE-CHO (Şema 15) ve CHO-TPE-CHO (Şema 16) çıkış bileşiklerini sentezledik. Ardından, etanol ortamında gerçekleştirilen nükleofilik ilave reaksiyonları ile dört yeni mono ve bis-sübstitüe TPE türevi elde ettik. Özellikle, TPE-CHO'nun sırasıyla 2-hidroksibenzohidrazit (4) ve 3-hidroksi-2-naftohidrazit (5) ile reaksiyonu sonucu Ph-TPE ve Np-TPE türevleri; CHO-TPE-CHO'nun ise 2-hidroksibenzohidrazit (4) ve 3-amino-2-tioksothiazolidin-4-on (8) ile reaksiyonu sonucu BPh-TPE ve BRh-TPE türevleri elde edildi. Bu sentez adımları Şema 19'da detaylı olarak sunulmuştur.



Şema 19

Daha sonra, yeni sentezlenen mono/di-sübstitüe TPE türevlerinin çeşitli iyonlarla etkileşimi kapsamlı bir şekilde araştırıldı. Bağlanma mekanizmasını açıklamak için kolorimetrik, UV-Vis/floresan spektroskopisi ve teorik hesaplamalar kullanıldı. Seçiciliği ve hassasiyeti optimize etmek için çözücü sistemleri, pH, zaman ve sıcaklık dâhil olmak üzere bir dizi çalışma koşulu araştırıldı. Bu çalışmalar neticesinde Ph-TPE/Np-TPE/BPh-TPE ve BRh-TPE problemlerinin EtOH/H₂O (v/v: 10/0 dan 0/10 kadar) sırasıyla Cu²⁺ ve Hg²⁺/Ag⁺ iyonlarına karşı etki gösterdikleri belirlendi. Bu, mono/di-sübstitüe TPE türevlerinin gerçek dünya uygulamalarında bu metal iyonları için potansiyel birer sensör adayı olduğunu göstermektedir. Özellikle, gözlemlenen davranış, yan grup çeşitliliğinin algılama mekanizması üzerindeki etkisini vurgulamaktadır. Ph-TPE, Np-TPE ve BPh-TPE aren-ikameli hidrazin gruplarına sahipken, BRh-TPE hidrofilik heterosiklik halka türevlerini içerir. Bu, TPE türevlerinin suda önemli ölçüde agregat oluşturduğunu ve bu agregasyonun bakır, cıva veya gümüş iyonlarıyla etkileşime girdiğinde bozulduğunu göstermektedir. Kapsamlı optimizasyon ve etkileşim kinetiği çalışmalarından sonra, UV-Vis ve floresan spektroskopisi kullanarak kontrollü çevre koşulları altında çeşitli iyonlarla problemlerin etkileşimlerini nitel gözlemlerin yanı sıra nicel olarak da araştırdık. Bu bağlamda, nitel gözlemleri doğrulamak ve bağlanma afinitelerini ölçmek için aynı koşullar altında titrasyon ve Job's Plot deneyleri gerçekleştirildi. Titrasyon ve Job's Plot analizlerinden, her TPE-metal etkileşimi için LOD, LOQ ve K_d değerlerini hesapladık. Bu sonuçlar, Cu²⁺ için 299 nM ila 747 nM arasında değişen LOD değerlerine sahip problemlerin saf su veya gerçek su örneklerinde bakır iyonlarını tespit etmede etkili olabileceğini göstermektedir. Benzer şekilde, diğer iyonlar için LOD değerlerinin Hg²⁺ için 522 nM ve Ag⁺ için ise 1.58 µM olarak belirlendi ki bu değerler, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından suda bu iyonlar için belirlenen maksimum izin verilen seviyelerin altındadır ve bu da çevresel izleme potansiyellerini gösterir (Tablo 5.1).

Tablo 5.1. İyonların varlığında problemlerin seçiciliği ve kantitatif özellikleri

TPEs	İyon	LOD	LOQ	K _d (M ^{-1/2})
Ph-TPE	Cu ²⁺	747 nM	2.26 µM	2.46 × 10 ⁵
Np-TPE	Cu ²⁺	597 nM	1.81 µM	1.78 × 10 ⁵
BPh-TPE	Cu ²⁺	289 nM	907 nM	2.45 × 10 ³
BRh-TPE	Ag ⁺	1.58 µM	2.73 µM	5.80 × 10 ²
	Hg ²⁺	522 nM	1.58 µM	4.57 × 10 ²

Temel tespitin ötesinde, problemlerin karışık metal iyonlarıyla gerçek dünya senaryolarındaki performansını da araştırdık. Çalışmalar neticesinde diğer iyonların (katyon veya anyon) varlığı metal iyon tespitini engellemedi (Tablo 5.2). Bununla birlikte biyolojik açıdan oldukça önemli bir molekül olan GSH molekülü prob-metal etkileşimini tersine çevirdi. İlginç bir şekilde, bu etkileşimin geri çevrilebilirliği değişti. TPEs-Cu²⁺ ve BRh-TPE-Hg²⁺ kompleksleri GSH ile on altı (Ph-TPE-Cu²⁺), on üç (Np-TPE-Cu²⁺) ve on altı (BPh-TPE-Cu²⁺ ve BRh-TPE-Hg²⁺) çevrime kadar geri geri dönüşüm gösterdi. Bu geri dönüşümlü bağlanma sadece probun tekrar kullanılmasına izin vermekle kalmaz, aynı zamanda bu komplekslerin GSH için sensör olarak potansiyeli olduğunu da gösterir. Bu anyonlarla yapılan titrasyon çalışmaları hassas LOD ve LOQ değerleri üreterek GSH tespiti için umut vadettiğini göstermiştir (Table 5.2). Etkili bir sensör adayının sahip olması gereken bir diğer özellik ise gerçek numuneler üzerinde kullanılabilmesidir. Bu bağlamda, gerçek numune potansiyellerini değerlendirmek için problemler hedef metal iyon tespiti için gerçek su numuneleri de test edilmiştir. Bu deneyler umut verici sonuçlar üreterek problemlerin karmaşık matrislerde işlev görme yeteneğini de göstermiştir. Dahası, pratik kullanılabilirliği değerlendirmek için filtre kâğıdında kolorimetrik çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar problemlerin saha çalışmalarında da kolayca uygulanabileceğine dair güçlü kanıtlar sağlamıştır. Son olarak, problemler ve hedef iyonlar arasındaki bağlanma mekanizmalarını anlamak için teorik hesaplamalar, FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Elde edilen veriler, literatürde bildirilen benzer sondaj iskeletlerine ilişkin gözlemlerle uyumlu olup, etkileşim sürecine ilişkin değerli bilgiler sunmaktadır.

Tablo 5.2. Anyonların varlığında kompleksin seçiciliği ve geri dönüşümlü anahtarlama

TPE-M ²⁺	İyon / biyolojik ajan	Döngü sayısı	LOD	LOQ
Ph-TPE + Cu ²⁺	GSH	16	547 nM	1.65 µM
Np-TPE + Cu ²⁺	GSH	13	ND	ND
BPh-TPE + Cu ²⁺	GSH	16	457 nM	1.45 µM
BRh-TPE + Hg ²⁺	GSH	16	ND	ND

ND: not determined (belirlenmedi)

Genel olarak, bu tez çalışmanın bu kısmında temel çevre kirleticilerini (Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺) ve ilgili konsantrasyon aralıklarında biyolojik ajan GSH'yi tespit etmek için pratik ve hızlı organik problemlerin özellikleri ortaya konuldu. Bu bağlamda, bu problemler gerçek örneklerde kayda değer sonuçlar göstererek, hem çevresel hem de biyolojik sistemlerin izlenmesinde potansiyel uygulamalarının önünü açmaktadır

Bu tez çalışmasında sentezlenen mono/di-sübstitüe TPE türevlerinin fotodiyotlar (PD'ler) adı verilen ışık algılama cihazlarında kullanımı da araştırılmıştır. İlginç bir şekilde, TPE türevleri kullanılarak elde edilen cihazlardan kabul edilebilir iyi performanslar elde edilmiştir. Spektral duyarlılık (R), algılama (D^*), gürültü eşdeğer gücü (NEP) ve spektral dış kuantum verimliliği (EQE) gibi fotoduyarlı ve fotoalgılama özellikleri için belirlenen bazı parametreler özelinde değerlendirildiğinde, en iyi sonuçların Np-TPE türevinden elde edilen D2 için elde edildiği belirlendi. Tablo 4.5'te çeşitli aydınlatmalar altında -2 V'daki tüm SD'ler için hesaplanmıştır. I-V ölçümlerine göre, D2'nin fotovoltaiik ve fotodedektör performansı D1 ve D3'ten daha iyi olduğu bulunmuştur. Ayrıca Tablo 4.5'te elde edilen verilere göre, NEP ve EQE değerleri fotodedektör uygulamaları için uygun olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, ideal fotodiyot genellikle yüksek duyarlılık, algılama, spektral dış kuantum verimliliği ve düşük gürültü eşdeğer gücü göstermek üzere tasarlanmıştır. Bu özelde, farklı voltajlarda ve farklı ışık yoğunluklarında çeşitli cihazların algılama parametreleri Tablo 5.3'te verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan TPE'lerin algılama parametre değerleri literatüre kıyasla kabul edilebilir düzeydedir. Sonuç olarak, algılama parametrelerini geliştirmek için daha fazla araştırma ve çalışma gerektiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.3. Farklı voltajlarda ve farklı aydınlatma yoğunluklarında çeşitli cihazların algılama parametreleri

Lit.	Power (mW.cm⁻²)	R (A/W)	D (Jones)	NEP (W.Hz^{-1/2})	EQE (%)
Hussaini et al. 2024	100	0.139	0.781×10^{11}	-	34.61
Kocyigit et al. 2022	100	0.02187	0.393×10^{11}	-	-
Li et al. 2024	-	0.04603	5.19×10^{11}	5.44×10^{-13}	-
Shin et al. 2019	-	76.1	16×10^{11}	7.82×10^{-2}	-
D1	100	0.0332	8.13×10^9	1.09×10^{-11}	11.30
D2	100	0.0399	2.66×10^{10}	3.34×10^{-11}	13.59
D3	100	0.0394	1.80×10^{10}	4.92×10^{-11}	13.42

KAYNAKLAR

Akram, D., Ismail, A. E. and Shaikha, S. A. (2020). Synthesis and antibacterial activity of rhodanine-based azo dyes and their use as spectrophotometric chemosensor for Fe^{3+} ions. *Chemosensors*, 8(1), 1-13.

Al-Sehemi, A. G., Ocakoglu, K., Ince, M., Karabulut, A., Tataroğlu, A. D. E. M., Dere, A., and Yakuphanoglu, F. (2024). The electronic and optoelectronic properties of Al/hydroxymethyl functionalized Zn (II) Pc/p-Si photonic device. *Polymer Bulletin*, 81(5), 4351-4368.

Aydin, M. E., Yakuphanoglu, F., Eom, J. H. and Hwang, D. H. (2007). Electrical characterization of Al/MEH-PPV/p-Si Schottky diode by current-voltage and capacitance-voltage methods. *Physica B: Condensed Matter*, 387(1-2): 239-344

Bayındır, S. (2019a). A simple Rhodanine-based fluorescent sensor for mercury and copper: The recognition of Hg^{+2} in aqueous solution and Hg^{+2} / Cu^{+2} in organic solvent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 372, 235-244. 55

Bayındır, S. and Yazarlı, K. (2019b). The easy synthesis of new N-substituted 5-oxindoline-Rhodanines and their sensing ability: The recognition of acetate ions in aqueous solution. *New Journal of Chemistry*, 43(21), 8168-8178.

Bayındır, S. and Akar, S. (2024a). Synthesis of Phenol-Hydrazide-Appended Tetraphenylethenes as Novel On–Off–On Cascade Sensors of Copper and Glutathione. *ACS Omega*, 9, 24, 26257–26266

Bayındır, S. and Hussein, A. S. (2024b). Off-On–Off Cascade Recognition of Cyanide, Mercury, and Aluminum Using N/5-Monosubstituted Rhodanines. *ACS omega*, 9(15), 17602-17615.

Bayındır, S., Hussien, A. S., Lafzi, F. and Toprak, M. (2023a). The switchable fluorescent detection of mercury, copper, and iodine in real water samples using bola-amphiphilic-tetraphenylethene. *Journal of Molecular Liquids*, 382, 121939.

Bayındır, S. and Saracoglu, N. (2016). A facile one-pot method to synthesise 2-alkylated indole and 2, 2'-bis (indolyl) methane derivatives using ketones as electrophiles and their anion sensing ability. *RSC advances*, 6, 72959-72967.

Bayindir, S., Yigit, E., Akman, F., Sevgili, O., Orak, I. and Dayan, O. (2023b). The electrical and photophysical performances of axially-substituted naphthalene diimide-based small molecules as interface layer. *Mater. Sci. Eng. B*, 294, 116510.

Bernard, V. and Isabelle, L. (2000). Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition. *Coord. Chem Rev*, 205, 3-40.

Bhuvanesh N. et al (2018). Small molecule “turn on” fluorescent probe for silver ion and application to bioimaging. *J Photochem Photobiol, A* 360, 6–12.

Björkman, L., Lundekvam, F., Laegreid, T., Bertelsen, I., Morild, I. and Lilleng, P. (2007). Mercury in human brain, blood, muscle and toenails in relation to exposure an autopsy study. *Environ, Health*, 6, 30.

Brütting, W. (2006). Introduction to the Physics of Organic Semiconductors. *In Physics of Organic Semiconductors Bube*, R. H. (1960). Photoconductivity of solids. Wiley, New York, 1960.

Canbay, C. A., Tataroğlu, A., Dere, A., Al-Sehemi, A. G., Karabulut, A., Al-Ghamdi, A. and Yakuphanoglu, F. (2021). Electrical, kinetic and photoelectrical properties of CuAlMnMg shape memory alloy/n-Si Schottky diode. *Journal of Alloys and Compounds*, 888, 161600.

Chan, L. H., Lee, R. H., Hsieh, C. F., Yeh, H. C. and Chen, C. T. (2002). Optimization of high-performance blue organic light-emitting diodes containing tetraphenylsilane molecular glass materials. *Journal of the American Chemical Society*, 124(22), 6469-6479.

Chang, I. J., Choi, M. G., Jeong, Y. A., Lee, S. H., and Chang, S. K. (2017) Colorimetric determination of Cu²⁺ in simulated wastewater using naphthalimide-based Schiff base. *Tetrahedron Lett.* 58, 474–477.

Chang, Y. L. and Lu, Z. H. (2013). White organic light-emitting diodes for solid-state lighting. *Journal of Display Technology*, 9(6), 459-468.

Chattaraj, P. K., Maiti, B. and Sarkar, U. (2003). Philicity: A Unified Treatment of Chemical Reactivity and Selectivity. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107:4973–5.

Chen, Z. Q., Chen, T., Liu, J. X., Zhang, G.-F., Li, C., Gong, W. L., Xiong, Z. J., Xie, N. H., Tang, B. Z. and Zhu, M. Q. (2015). Geminal Cross-Coupling of 1,1-Dibromoolefins Facilitating Multiple Topological π -Conjugated Tetraarylethenes. *Macromolecules*, 48 (21), 7823-7835.

Cheng, K. H., Zhong, Y., Xie, B. Y., Dong, Y. Q., Hong, Y., Sun, J. Z., Tang, B. Z. and Wong, K. S. (2008). Fabrication of and ultraviolet lasing in TPE/PMMA polymer nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(45), 17507-17511.

Cherieux, F. and Guyard, L. (2001). Synthesis and Electrochemical Properties of Novel 1,3,5-Tris (oligothienyl) benzenes: A New Generation of 3D Reticulating Agents. *Advanced Functional Materials*, 11(4), 305-309.

Chua, M., Zhou, H., Zhu, Q., Tang, B. Z., and Xu, J. W. (2021). Recent advances in cation sensing using aggregation-induced emission. *Materials Chemistry Frontiers*, 5, 659-708.

Clarkson, T. W. and Magos, L. (2006). The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Crit. Rev. Toxicol*, 36, 609-662.

Dinatale, F., Lancia, A., Molino, A., Dinatale, M., Karatza, D. and Musmarra, D. (2006). Capture of mercury ions by natural and industrial materials. *Journal of hazardous materials*, 132, 20-225.

Domingo, L. R., Chamorro, E. and Pérez, P. (2008). Understanding the reactivity of captodative ethylenes in polar cycloaddition reactions. A theoretical study. *The Journal of organic chemistry*, 73(12), 4615-4624.

Dong, Z. Z., Lu, L., Ko, C. N., Yang, C., Li, S., Lee, M. Y., Leung, C. H. and Ma, D. L. (2007). MnO₂ nanosheet-assisted GSH detection platform using an iridium(iii) complex as a switch-on luminescent probe. *Nanoscale*, 9, 4677–4682.

Duo, Y., Xiang, Z., Gao, G., Luo, G. and Tang, B. Z. (2023). Biomedical application of aggregation-induced emission luminogen-based fluorescent sensors. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 167, 117252.

EPA: United States Environmental Protection Agency. (2020). U.S. EPA Office of the Federal Register, National Archives and Records, Administration National Primary Drinking Water Regulations Protection of Environment. *United States Environmental Protection Agency*, 40 (25) 141.

Finkelstein, J. D. and Martin, J. J. (2000). Homocysteine. *The International Journal of Biochemistry and Cell Biology*, 32, 385-389.

Freeman, A. W., Koene, S. C., Malenfant, P. R., Thompson, M. E. and Frechet, J. M. (2000). Dendrimer-containing light-emitting diodes: toward site-isolation of chromophores. *Journal of the American Chemical Society*, 122(49), 12385-12386.

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.

P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, (2013). *Gaussian, Inc. and Wallingford, C.T.*

Fry, A. J., Allukian, M. and Williams, A. D. (2002). Reduction of diaryl alkenes by hypophosphorous acid–iodine in acetic acid. *Tetrahedron*, 58(22), 4411-4415.

Gabr, M. T. and Pigge, F. C. (2015). Synthesis and aggregation-induced emission properties of pyridine and pyridinium analogues of tetraphenylethylene. *RSC Advances*, 5(110), 90226-90234.

Gorchev, H. G., and Ozolins, G. (2004). Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd Edition, Who. 1 (2004) 564. H.G. Gorchev, G. Ozolins, Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd Edition. *WHO*, 1, 564.

Gou J. X. et al (2021). Study on the interactions between mela mine-cored Schiff bases with cucurbit [n] urils of different sizes and its application in detecting silver ions. *Beilstein J Org Chem* 17(1), 2950–2958.

Han, X., Song, X., Yu, F. and Chen, L. (2017). A ratiometric fluorescent probe for imaging and quantifying anti-apoptotic effects of GSH under temperature stress. *Chem. Sci.* 8, 6991–7002.

Hecht, S. and Frechet, J. M. (2001). Dendritic encapsulation of function: applying nature's site isolation principle from biomimetics to materials science. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(1), 74-91.

Hong, Y., Lam, J. W. and Tang, B. Z. (2009). Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications. *Chemical Communications*, (29), 4332-4353.

Hou, J., Zhang, F. S., Xu, Y., Wang, L., Yan, Y., Ding, H., Ding, L. (2015). Sensitive detection of biothiols and histidine based on the recovered fluorescence of the carbon quantum dots–Hg (II) system. *Anal. Chim. Acta.*, 859, 72–78.

Huang, X., Xia, P., Liu, B. and Huang, H. (2018). An azamacrocyclic functionalized GaAs (100). optical sensor for Cu²⁺ ion (II) detection in phosphate buffered saline solution. *Sens. Actuators B Chem.*, 257, 853–859.

Hussaini, A. A., Tok, M., Torlak, Y., Yenel, E., Durmaz, F., Kus, M. and Yıldırım, M. (2024). High responsivity and external quantum efficiency of polyoxometalate interlayered Schottky-type photodiode device. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 172, 108094.

Hussein, A. S., Lafzi, F., Bayindir, S., Kilic, H. and Toprak, M. (2023a). A Novel Rhodamine-Phenolphthalein Architecture for Selective Mercury Ion Detection in Media. *Chem Plus Chem*, 89, 202300649.

Hussein, A. S., Lafzi, F., Bayindir, S. and Toprak, M. (2023b). The selective turn-on recognition of fluoride ions using 5-aryl-rhodanines: Colorimetric & fluorescent detection. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 438, 114574.

Hussein, A. S., Lafzi, F., Kilic, and Bayindir, S. (2023c). Synthesis of Bis-tetraphenylethene as a Novel Turn-On Selective Zinc Sensor. *ACS Omega*, 8, 2543225440.

Irshad, H. and Qvortrup, K. (2024). Novel AIE and solvatochromism exhibiting TPE based organic fluorophore with excellent emission properties in solid and solution phase for latent fingerprint and metronidazole sensing in real samples. *Journal of Molecular Liquids*, 414, 126049.

Jagadhane, K. S., Bhosale, S. R., Gunjal, D. B., Nille, O. S., Kolekar, G. B., Kolekar, S. S. and Anbhule, P. V. (2022). Tetraphenylethene-based fluorescent chemosensor with mechanochromic and aggregation-induced emission (AIE) properties for the selective and sensitive detection of Hg^{2+} and Ag^+ ions in aqueous media: *Application to environmental analysis*, *ACS Omega*, 7(39), 34888–34900.

Jiang, D. et al (2019). Cation sensing by luminescent high nuclearity Zn–Eu Schiff base nanoscale complexes: high sensitivity to Ag^+ and Cd^{2+} ions at the ppm level. *Dalton Trans* 48(6):2206–2212.

Karabulut, A., Lafzi, F., Bayindir, S., Sevgili, Ö. and Orak, I. (2021). The synthesis, current transformer mechanism and structural properties of novel rhodanine-based Al/Bis (Rh)-Ph/p-Si and Al/Bis (Rh)-TPE/p-Si heterojunctions. *Journal of Molecular Structure*, 1231, 129699.

Kaur, M., Khatkar, S., Singh, B., Kumar, A. and Dubey, S. K. (2023). Recent Advancements in Sensing of Silver ions by Different Host Molecules: An Overview (2018–2023). *Journal of Fluorescence*, 1-23.

Kim, H., Gil D. and Kim, C. (2022). Selective fluorescent detection of Zn^{2+} by a rhodanine-based chemosensor. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 69(5), 856-863.

Klaauk, H. (2006) Organic electronics: materials, manufacturing, and applications, s. 428

Kocyigit, A., Yılmaz, M., İncekara, Ü., Şahin, Y. and Aydoğan, Ş. (2022). The light detection performance of the congo red dye in a Schottky type photodiode. *Chemical Physics Letters*, 800, 139673.

Kollur, S. P., Shivamallu, C., Prasad, S. K., Veerapur, R., Patil, S. S., Cull, C. A., Coetzee, J. F. and Amachawadi, R. G. (2021). Recent Advances on the Development of Chemosensors for the Detection of Mercury Toxicity: A Review. *J. Separations*, 8, 192.

Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P. and Hupp, J. T. (2012). Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chemical reviews*, 112, 1105–1125.

Krishnan, U., Manickam, S. and Iyer, S. K. (2024). Turn-off fluorescence of imidazole-based sensor probe for mercury ions. *Sens. Diagn.*, 3(1), 87-94.

Kumar, M., Kumawat, L.K., Bhatt, P., Jha, A., Agarwal, S., Sharma, A. and Gupta, V. K. (2017). Optical and electrochemical dual channel sensing of Cu²⁺ using functionalized furo[2,3-d]pyrimidines-2,4[1H,3H]-diones. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 181, 73–81.

Lafzi, F., Hussein, A. S., Kilic, H. and Bayindir, S. (2023). The thioacetal-modified phenothiazine as a novel colorimetric and fluorescent chemosensor for mercury in aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 444, 114958.

Lan, Y. C., Wang, H., Wu, L. X., Zhao, S. F., Gu, Y. Q. and Lu, J. X. (2012). Electroreduction of dibromobenzenes on silver electrode in the presence of CO₂. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 664, 33-38.

Lee, C. P., Li, C. T. and Ho, K. C. (2017). Use of organic materials in dye-sensitized solar cells. *In Materials Today*, 20(5): 267-283

Li, Z., Dong, Y., Mi, B., Tang, Y., Haussler, M., Tong, H., Dong, Y., Lam, J. W. Y., Ren, Y., Sung, H. H. Y., Wong, K. S., Gao, P., Williams, I. D., Kwok, H. S. and Tang, B. Z. (2005). Structural control of the photoluminescence of silole regioisomers and their utility as sensitive regiodiscriminating chemosensors and efficient electroluminescent materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(20), 10061-10066.

Li, D., Li, J., Duan, Y., Zhao, B. and Ji, B. (2016). A highly efficient aggregation-induced emission fluorescent sensor for copper (II) in aqueous media. *Anal. Methods*, 8, 6013–6016.

Li, J., Chen, Z., Yu, X., Yu, X., Qiao, Q., Zhang, H. et al. (2024). High-on/off ratio organic photodetectors via incorporating Kaolinite. *Micro and Nanostructures*, 193, 207914.

- Li, Q., Yu, S., Li, Z. and Qin, J. (2009). New indole-containing luminophores: convenient synthesis and aggregation-induced emission enhancement. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 22(3), 241-246.
- Li, S., Cao, D., Meng, X., Hu, Z., Li, Z., Yuan, C., Zhou, T., Han, X. and Ma, W. (2020). A novel fluorescent sensor for specific recognition of GSH based on the copper complex and its bioimaging in living cells. *Bioorg. Chem.*, 100, 103923.
- Li, Y., Ding, J., Day, M., Tao, Y., Lu, J. and Diorio, M. (2003). Novel stable blue-light-emitting oligofluorene networks immobilized by boronic acid anhydride linkages. *Chemistry of Materials*, 15(26), 4936-4943.
- Liu, Y., Ye, X., Liu, G., Lv, Y., Zhang, X., Chen, S., Lam, J. W. Y., Kwok, H. S., Tao, X. and Tang, B. Z. (2014). Structural features and optical properties of a carbazole-containing ethene as a highly emissive organic solid. *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*, 2(6), 1004.
- Ma, J., Zeng, Y., Yan, L., Chen, B., Sun, M., Liu, Z. and Zhang, S. (2018). A novel Hg²⁺ fluorescence sensor TPE-TSC based on aggregation-induced emission. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 193(9), 582–586.
- Mei, J., Hong, Y., Lam, J. W., Qin, A., Tang, Y. and Tang, B. Z. (2014). Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts. *Advanced Materials*, 26(31), 5429-5479.
- Mei, J., Leung, N. L., Kwok, R. T., Lam, J. W. and Tang, B. Z. (2015). Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar!. *Chemical Reviews*, 115(21), 11718–11940.
- Murugan, A. S., Noelson, E. A. R. and Annaraj, J. (2016). Solvent dependent colorimetric, ratiometric dual sensor for copper and fluoride ions: Real sample analysis, cytotoxicity, and computational studies. *Inorg. Chim. Acta.*, 450, 131–139.
- Nadri, S., Joshaghani, M. and Rafiee, E. (2009). Catalytic Performance of a Phosphapalladacycle Bearing a Biphenyl Moiety, Possessing an sp³ C–Pd Bond, toward the Heck Coupling Reaction. *Organometallics*, 28(21), 6281-6287.
- Nicollian, E. H. and Brews, J. R. (1982). Metal Oxide Semiconductor (MOS) Phys. and Tech.
- Okuma, K., Kojima, K., Oyama, K., Kubo, K. and Shioji, K. (2004). Selenobenzophenones and Diazoalkanes: Isolation of Tetraarylethylenes by the Reaction of Benzophenone Hydrazones with Diselenium Dibromide. *European Journal of Organic Chemistry*, 2004(4), 820-825.

Olorunyomi, J. F., Geh, S. T., Caruso, R. A. and Doherty, C. M. (2021). Metal–organic frameworks for chemical sensing devices. *Materials Horizons*, 8(9), 2387–2419.

Padmanabhan, J., Parthasarathi, R., Subramanian, V. and Chattaraj, P. K. (2007). Electrophilicity-Based Charge Transfer Descriptor. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111, 1358–61.

Pal, S., Yu, S. S. and Kung, C. W. (2021). Group 4 metal-based metal-organic frameworks for chemical sensors. *Chemosensors*, 9, 306.

Parr, R. G., Donnelly, R. A., Levy, M. and Palke, W. E. (1978). Electronegativity: The density functional viewpoint. *The J. of Chem. Phys.*, 68, 3801–7.

Parr, R. G., Szentpaly, L. and Liu, S. (1999). Electrophilicity Index. *Journal of the American Chemical Society*, 121, 1922–4.

Parr, R. G. and Yang, W. (1984). Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 106, 4049–50.

Politzer, P. and Weinstein, H. (1979). Some relations between electronic distribution and electronegativity. *The Journal of Chemical Physics*, 71, 4218–20.

Ramdass, A., Sathish, V., Velayudham, M., Thanasekaran, P., Umapathy, S. and Rajagopal, S. (2015). Synthesis and characterization of monometallic rhenium(I) complexes and their application as selective sensors for copper(II) ions. *RSC Adv.*, 5, 38479–38488.

Ramos, K., Ramos, L. and Gomez, M. M. (2017). Simultaneous Characterization of Silver Nanoparticles and Determination of Dissolved Silver in Chicken Meat Subjected to In Vitro Human Gastrointestinal Digestion Using Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Food Chem.*, 221, 822–828.

Reddy, V. R. (2014). Electrical properties and conduction mechanism of an organic-modified Au/NiPc/n-InP Schottky barrier diode. *Applied Physics A*, 116, 1379–1387.

Rievaj, M., Culková, E., Šandorová, D., Durdiak, J., Bellová, R. and Tomčík, P. (2023). A review of analytical techniques for the determination and separation of silver ions and its nanoparticles. *Nanomaterials*, 13(7), 1262.

Sadeghi, E., Rahimi, F., Azizi, Z., Kaki, S. and Babakhanian, A. (2023). Fabrication of a sensitive electrochemical sensor based on hybrid polyamide/chromotropic acid nanofibers electrospun on glassy carbon electrode for Hg²⁺ sensing in drinking water and canned fish samples. *Food chemistry*, 414, 135467.

Sajna, K. V., Srinivas, V. and Kumara Swamy, K. C. (2010). Efficient Palladium-Catalyzed Double Arylation of Phosphonoalkynes and Diarylalkynes in Water: Use of a Dinuclear Palladium (I) Catalyst. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 352(17), 3069-3081.

Schreibvogel, A., Maurer, J., Winter, R., Baro, A. and Laschat, S. (2006). Synthesis and electrochemical properties of tetrasubstituted tetraphenylethenes. *European Journal of Organic Chemistry*, 2006(15), 3395-3404.

Schultz, A., Laschat, S., Diele, S. and Nimtz, M. (2003). Tetraphenylethene-Derived Columnar Liquid Crystals and Their Oxidative Photocyclization. *European Journal of Organic Chemistry*, 2003(15), 2829-2839.

Seven, S., Yigit, E., Bayindir, S., Akman, F., Sevgili, Ö., Dayan, O. and Orak, İ. (2024). The photodiode performances of NDI-appended ruthenium complexes. *Nano Express*, 5(2), 025002.

Sevgili, O. (2021). The investigation of the electrical characteristics and photo-response properties of the Al/(CMAT)/p-Si structures. *Solid State Sciences*, 117, 106635.

Sevgili, Ö., Lafzi, F., Karabulut, A., Orak, I. and Bayındır, S. (2019). The synthesis of new bola-amphiphile TPEs and the comparison of current transformer mechanism and structural properties for Al/Bis (HCTA)-TPE/p-Si and Al/Bis (HCOA)-TPE/p-Si heterojunctions. *Composites Part B: Engineering*, 172, 226-233.

Sharma, H., White, J. M., Lin, J. R., New, E. J. and Pfeffer, F. M. (2019). A rhodamine-nitronaphthalimide Hg (II) complex for the simultaneous detection of oxidised and reduced glutathione. *Sensor. Actuator. B. Chem.*, 300, 126825.

Shin, G. H., Park, J., Lee, K. J., Lee, G. B., Jeon, H. B., Choi, Y. K. et al. (2019). Si-MoS₂ vertical heterojunction for a photodetector with high responsivity and low noise equivalent power. *ACS applied materials & interfaces*, 11(7), 7626-7634.

Sikdar, S., and Kundu, M. (2018). A review on detection and abatement of heavy metals. *Chembioeng reviews*, 5, 18-29.

Stallinga, P., Gomes, H. L., Murgia, M. and Müllen, K. (2002). Interface state mapping in a Schottky barrier of the organic semiconductor terrylene. *Organic Electronics*, 3(1): 43-51

Tan, X. L., Ji, K. Y., Wang, X., Yao, R., Han, G. F., Villamena, F. A., Zweier, J. L., Song, Y. G., Rockenbauer, A. and Liu, Y. P. (2020). Discriminative detection of biothiols through thiol-trapping technique using methanethiosulfonate trityl probe and electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 132, 938–944.

Tang, J., Kyle, W., Kemp, S. H., Kwang, S. J., Huan, L., Larissa, L., Melissa, F., Xihua, W., Ratan, D., Dongkyu, C., Kang W., Armin, F., Aram, A., John, B. and Edward, H. S. (2011). Colloidal-Quantum-Dot Photovoltaics Using Atomic-Ligand Passivation. *Nature Materials*, 10(10),765-71.

Tatsi, E., Nitti, A., Pasini, D. and Griffini, G. (2024). Aggregation-induced emissive nanoarchitectures for luminescent solar concentrators. *Nanoscale*, 16(33), 15502-15514.

Tezuka, Y., Hashimoto, A., Ushizaka, K. and Imai, K. (1990). Generation and reactions of novel copper carbenoids through a stoichiometric reaction of copper metal with gem-dichlorides in dimethyl sulfoxide. *The Journal of Organic Chemistry*, 55(1), 329-333.

Toal, S. J., Jones, K. A., Magde, D. and Trogler, W. C. (2005). Luminescent silole nanoparticles as chemoselective sensors for Cr (VI). *Journal of the American Chemical Society*, 127(33), 11661-11665.

Toprak, M., Lafzi, F. and Bayindir, S. (2021). Water-ratio directed selective turn-on fluorescence detection of copper and mercury in acetonitrile. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418, 113418.

Trevino, K. M., Wagner, C. R., Tamura, E. K., Garcia, J. and Louie, A. Y. (2023). Small molecule sensors for the colorimetric detection of Copper (II): A review of the literature from 2010 to 2022. *Dyes and Pigments*, 214, 110881.

Tümay, S. O. (2021). A Novel Selective “Turn-On” Fluorescent Chemosensor Based on Thiophene Appended Cyclotriphosphazene Schiff Base for Detection of Ag⁺ Ions. *Chemistry Select* 6(39):10561–10572.

Umezawa, K., Yoshida, M., Kamiya, M., Yamasoba, T. and Urano, Y. (2017). Rational design of reversible fluorescent probes for live-cell imaging and quantification of fast glutathione dynamics. *Nat. Chem.*, 9, 279– 286.

Wang, C., Wang, Z., Zhao, X., Yu, F., Quan, Y., Cheng, Y. and Yuan, H. (2019). DOX loaded aggregation-induced emission active polymeric nanoparticles as a fluorescence resonance energy transfer traceable drug delivery system for self-indicating cancer therapy. *Acta Biomaterialia*, 85, 218-228.

Wang, H., Li, Q., Alam, P., Bai, H., Bhalla, V., Bryce, M. R., and Tang, B. Z. (2023). Aggregation-induced emission (AIE), *life and health*. *ACS nano*, 17(15), 14347-14405.

Wang, S., Oldham, W. J., Hudack, R. A. and Bazan, G. C. (2000). Synthesis, morphology, and optical properties of tetrahedral oligo (phenylenevinylene) materials. *Journal of the American Chemical Society*, 122(24), 5695-5709.

- Wang, T. T., Wei, Q. C., Zhang, Z. T., Lin, M. T., Chen, J. J., Zhou, Y., and Gao, J. Q. (2020). AIE/FRET-based versatile PEG-Pep-TPE/DOX nanoparticles for cancer therapy and real-time drug release monitoring. *Biomaterials science*, 8(1), 118-124.
- Wang, W., Lin, T., Wang, M., Liu, T. X., Ren, L., Chen, D. and Huang, S. (2010). Aggregation emission properties of oligomers based on tetraphenylethylene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(18), 5983-5988.
- Wang, X. B., Ma, X. Y., Wen, J. H., Geng, Z. R. and Wang, Z. L. (2020). A novel bimacrocyclic polyamine-based fluorescent probe for sensitive detection of Hg^{2+} and glutathione in human serum. *Talanta* 207, 120311.
- Wong, K. L., Bünzli, J. C. G. and Tanner, P. A. (2020) Quantum yield and brightness. *J. Lumin.*, 224, 117256.
- Wood, Z. A., Schröder, E., Harris, J. R. and Poole, L. B. (2003). Structure, mechanism and regulation of peroxiredoxins. *Trends in Biochemical Sciences*, 28(1), 32-40.
- World Health Organization. (2008). WHO Guidelines for Drinking-water Quality (incorporating the 1st and 2nd addenda., Recommendations, 3rd ed., WHO, Geneva, 2008, p.1). *World Health Organization*.
- World Health Organization. (2011). WHO Guidelines for Drinking-water Quality (4th ed., WHO Geneva, 2011, p. 340). *World Health Organization*.
- Xie, N., Liu, Y., Hu, R., Leung, N. L., Arseneault, M. and Tang, B. Z. (2014). Synthesis, Aggregation-Induced Emission, and Electroluminescence of Dibenzothiophene- and Dibenzofuran-Containing Tetraarylethenes. *Israel Journal of Chemistry*, 54(7), 958-966.
- Xu, Y., Niu, X., Zhang, H., Xu, L., Zhao, S., Chen, H. and Chen, X. (2015). Switch-on fluorescence sensing of glutathione in food samples based on a graphitic carbon nitride quantum dot (g-CNQD)- Hg^{2+} chemosensor. *J. Agric. Food Chem.*, 63, 1747–1755.
- Yigit, E., Sevgili, Ö. and Orak, İ. (2023). The electrical, and photosensitive behavior of diodes with rare earth elements (Yb and Er) doped sodium yttrium fluoride interfacial layer. *Physica Scripta*, 98(5), 055939.
- Yin, S., Peng, Q., Shuai, Z., Fang, W., Wang, Y. H. and Luo, Y. (2006). Aggregation-enhanced luminescence and vibronic coupling of silole molecules from first principles. *Physical Review B*, 73(20), 205409.
- You, G. R., Park, G. J., Lee, J. J. and Kim, C. (2015). A colorimetric sensor for the sequential detection of Cu^{2+} and CN^- in fully aqueous media: Practical performance of Cu^{2+} . *Dalt. Trans.*, 44, 9120–9129.

Yu, Y., Lin, L. R., Yang, K. B., Zhong, X., Huang, R. B. and Zheng, L. S. (2006). A fluorescent probe for rapid detection of low-concentration mercury ions and its application in biological cells. *Environmental Materials Chemistry and Physics*, 69, 103-106.

Zhang, C., Lv, X., Liu, X., Chen, H. and He, H. (2022). A reasonably constructed fluorescent chemosensor based on the dicyanoisophorone skeleton for the discriminative sensing of Fe^{3+} and Hg^{2+} as well as imaging in HeLa cells and zebrafish. *RSC Advances*, 2022(12), 12355-12362.

Zhang, C., Liang, M., Shao, C., Li, Z., Cao, X., Wang, Y. and Lu, S. Visual Detection and Sensing of Mercury Ions and Glutathione Using Fluorescent Copper Nanoclusters. *ACS App. Bio Mater.* 2023, 6(3), 1283-1293.

Zhang, G. F., Chen, Z. Q., Aldred, M. P., Hu, Z., Chen, T., Huang, Z., Meng, X. and Zhu, M. Q. (2014). Direct validation of the restriction of intramolecular rotation hypothesis via the synthesis of novel ortho-methyl substituted tetraphenylethenes and their application in cell imaging. *Chemical Communications*, 50(81), 12058-12060.

Zhang, H., Xiong, P., Li, G., Liao, C. and Jiang, G. (2020). Applications of multifunctional zirconium-based metal-organic frameworks in analytical chemistry: Overview and perspectives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 131, 116015.

Zhang, J., Xu, L. and Wong, W. (2018). Energy materials based on metal Schiff base complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 355, 180-198.

Zhang, Y., Li, J., Tang, B. Z. and Wong, K. S. (2014). Aggregation Enhancement on Two-Photon Optical Properties of AIE-Active D-TPE-A Molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(46), 26981-26986.

Zhao, N., Gong, Q., Zhang, R. X., Yang, J., Huang, Z. Y., Ben, N. L. and Tang, Z. (2015). A fluorescent probe with aggregation-induced emission characteristics for distinguishing homocysteine over cysteine and glutathione. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(32), 8397-8402.

Zhao, H., Wang, Y., Wang, Y., He, G., Xue, M., Guo, P., Dai, B., Liu, Z. and Qi, Y. (2015). AIE-active mechanochromic materials based N-phenylcarbazol-substituted tetraarylethene for OLED applications. *RSC Advances*, 5(25), 19176-19181.

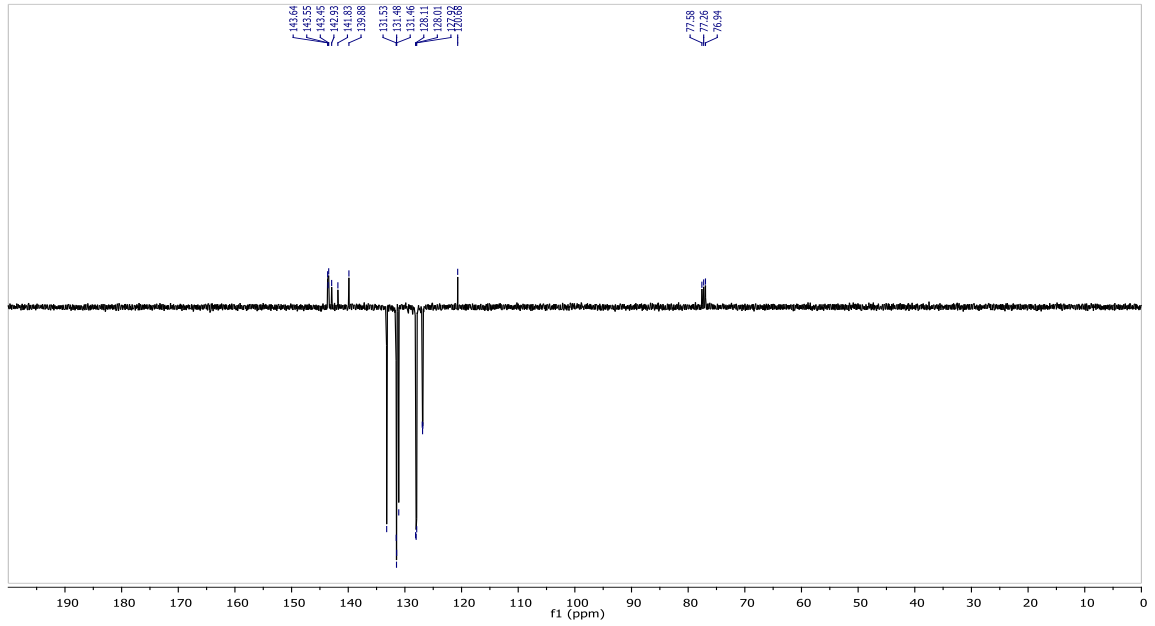
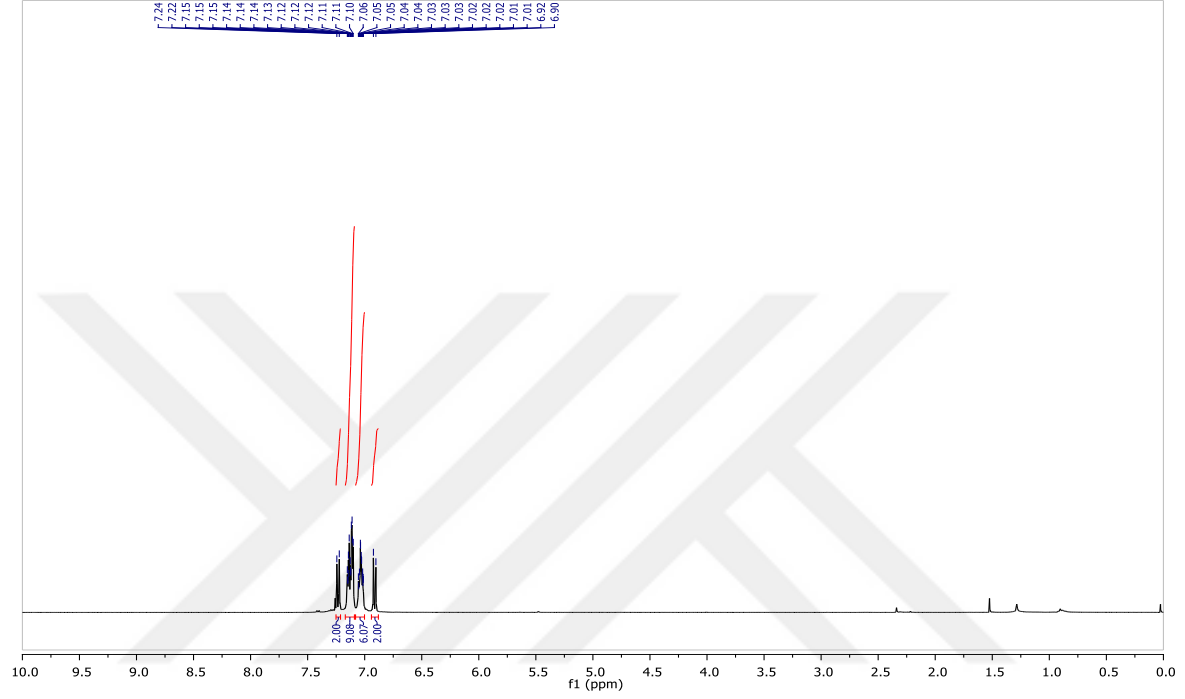
Zhao, Z., Lu, P., Lam, J. W., Wang, Z., Chan, C. Y., Sung, H. H., Williams, I. D., Mab, Y. and Tang, B. Z. (2011). Molecular anchors in the solid state: Restriction of intramolecular rotation boosts emission efficiency of luminogen aggregates to unity. *Chemical Science*, 2(4), 672-675.

Zhou, Z., Zhang, C. C., Zheng, Y. and Wang, Q. (2015). Aggregation induced emission mediated controlled release by using a built-in functionalized nanocluster with theranostic features. *Journal of Medicinal Chemistry*. 59(1), 410-418.

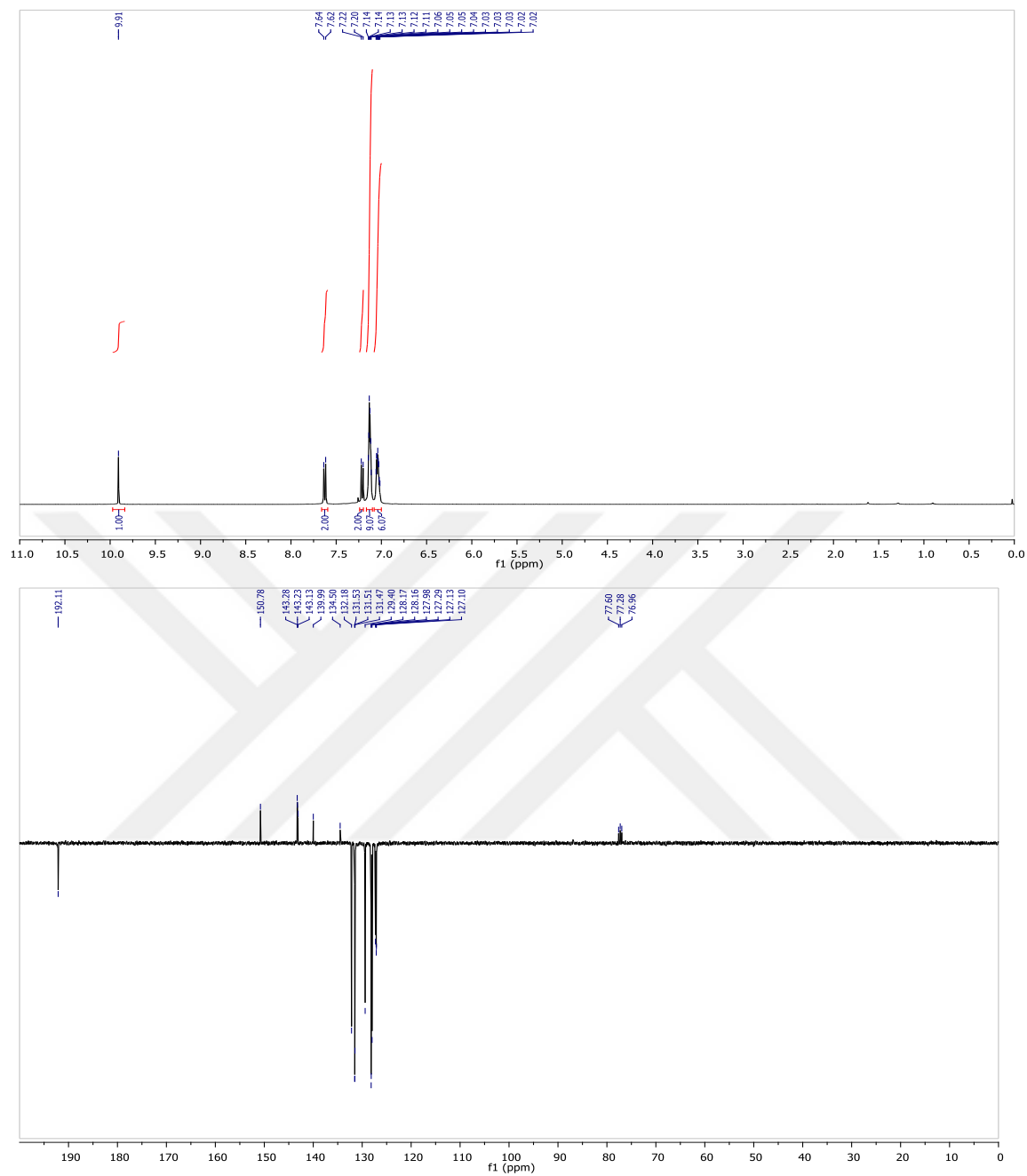
Zou, Y., Li, M., Xing, Y., Duan, T., Zhou, X. and Yu, H. (2020). Bioimaging of glutathione with a two-photon fluorescent probe and its potential application for surgery guide in laryngeal cancer. *ACS Sens.* 5(1), 242– 249.



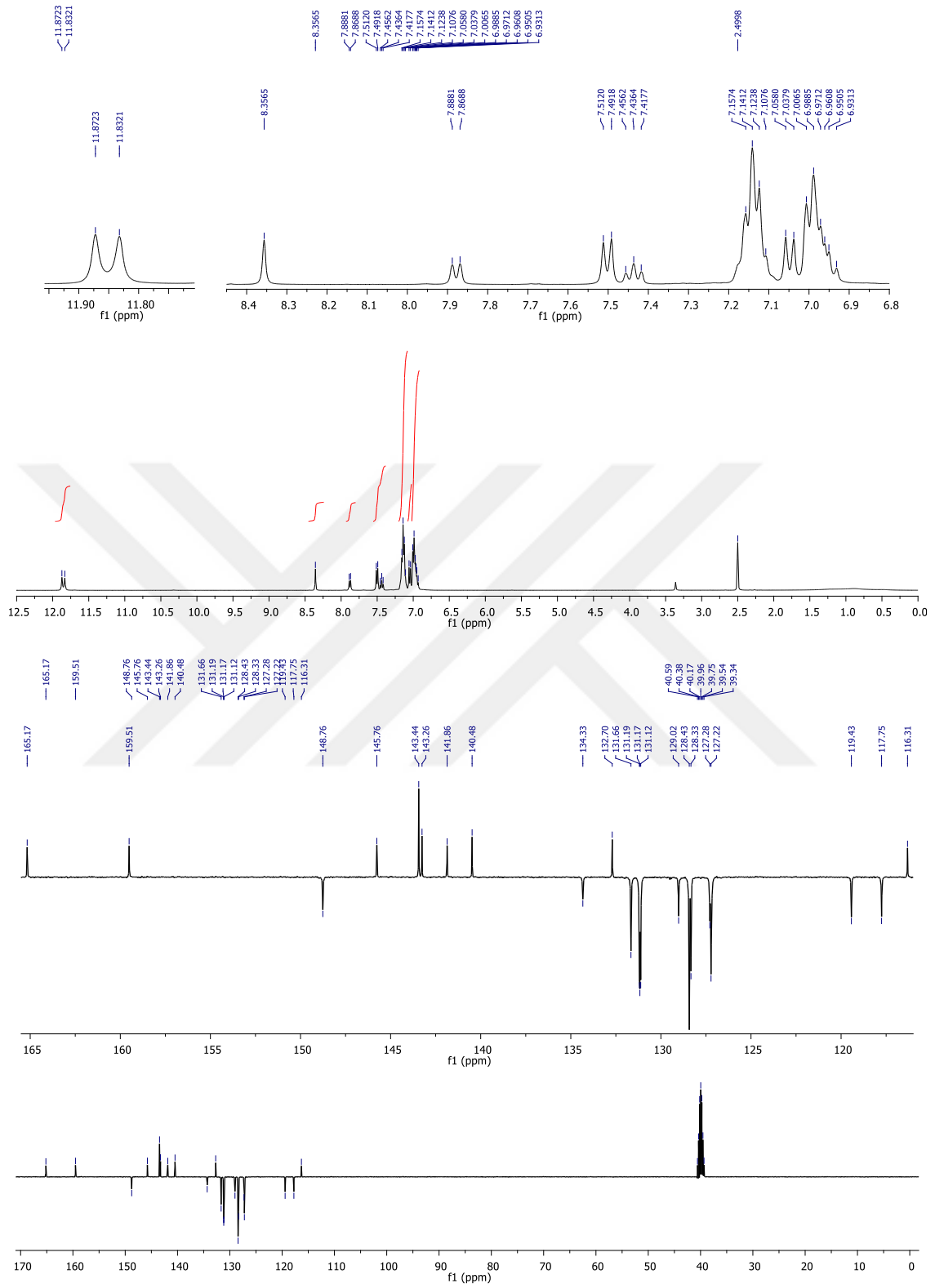
EKLER

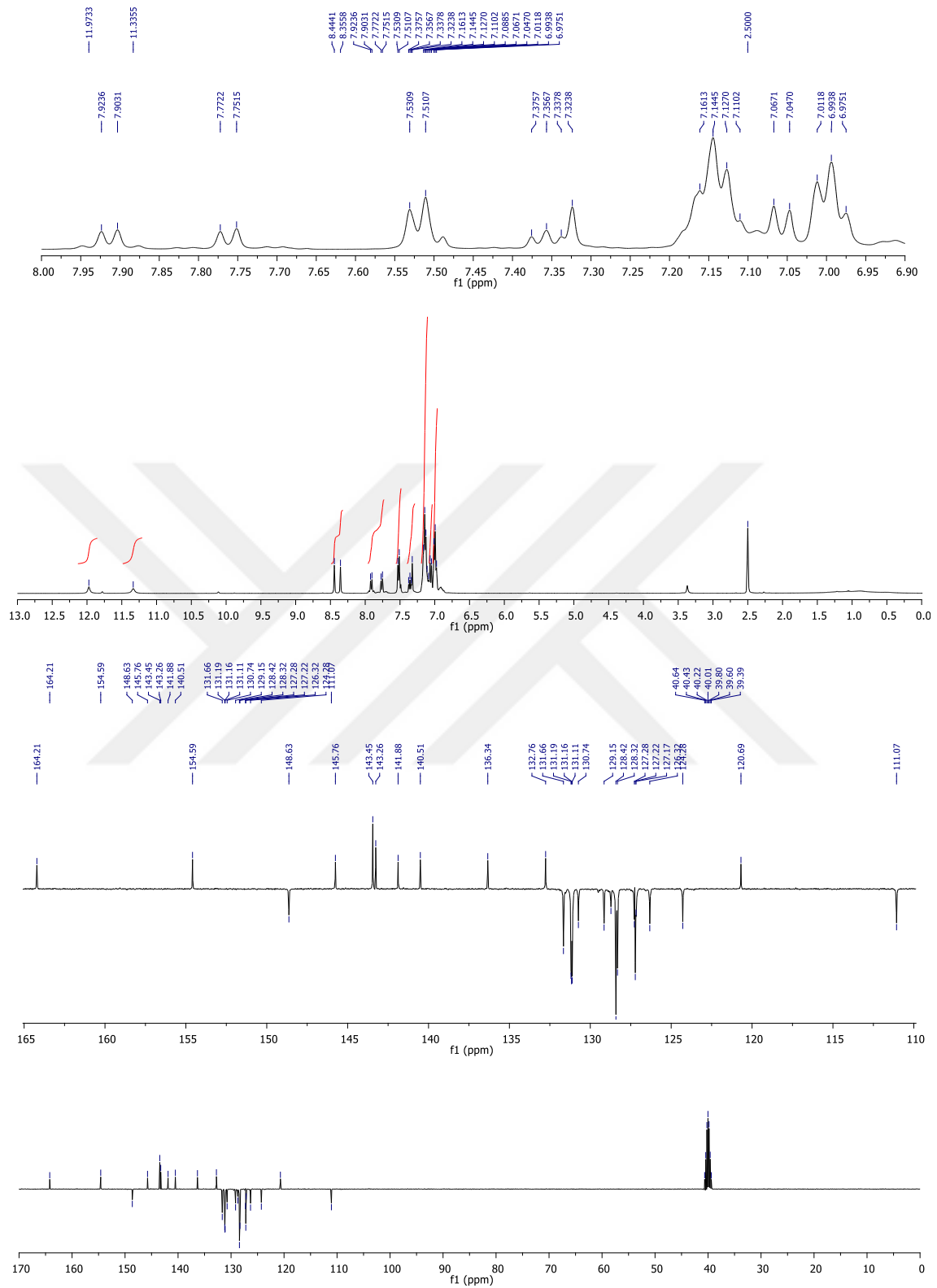


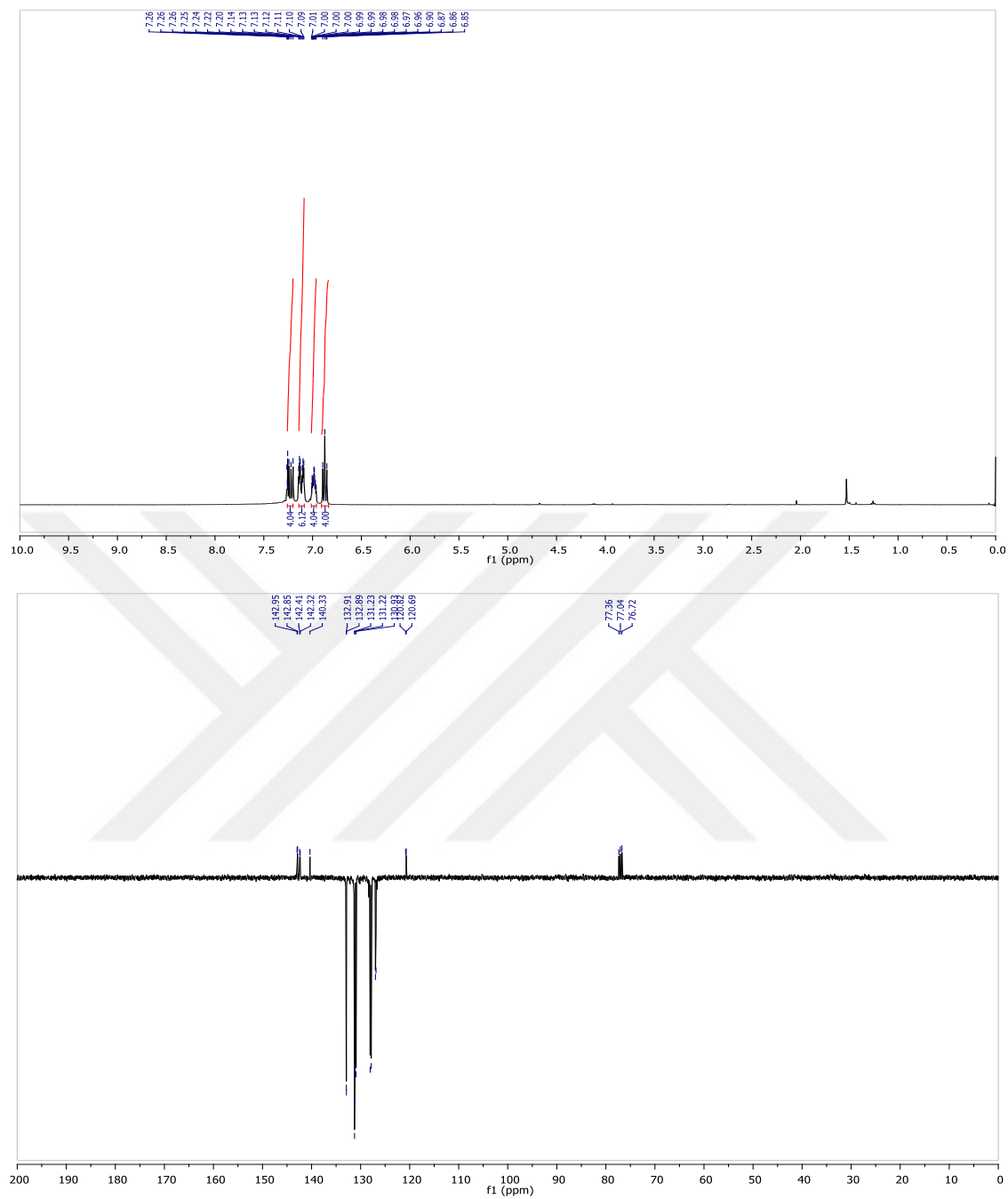
Ek 1. 2-(4-Bromofenil)eten-1,1,2-triiltribenzen (3)'ün NMR spektrumları (CDCl₃)



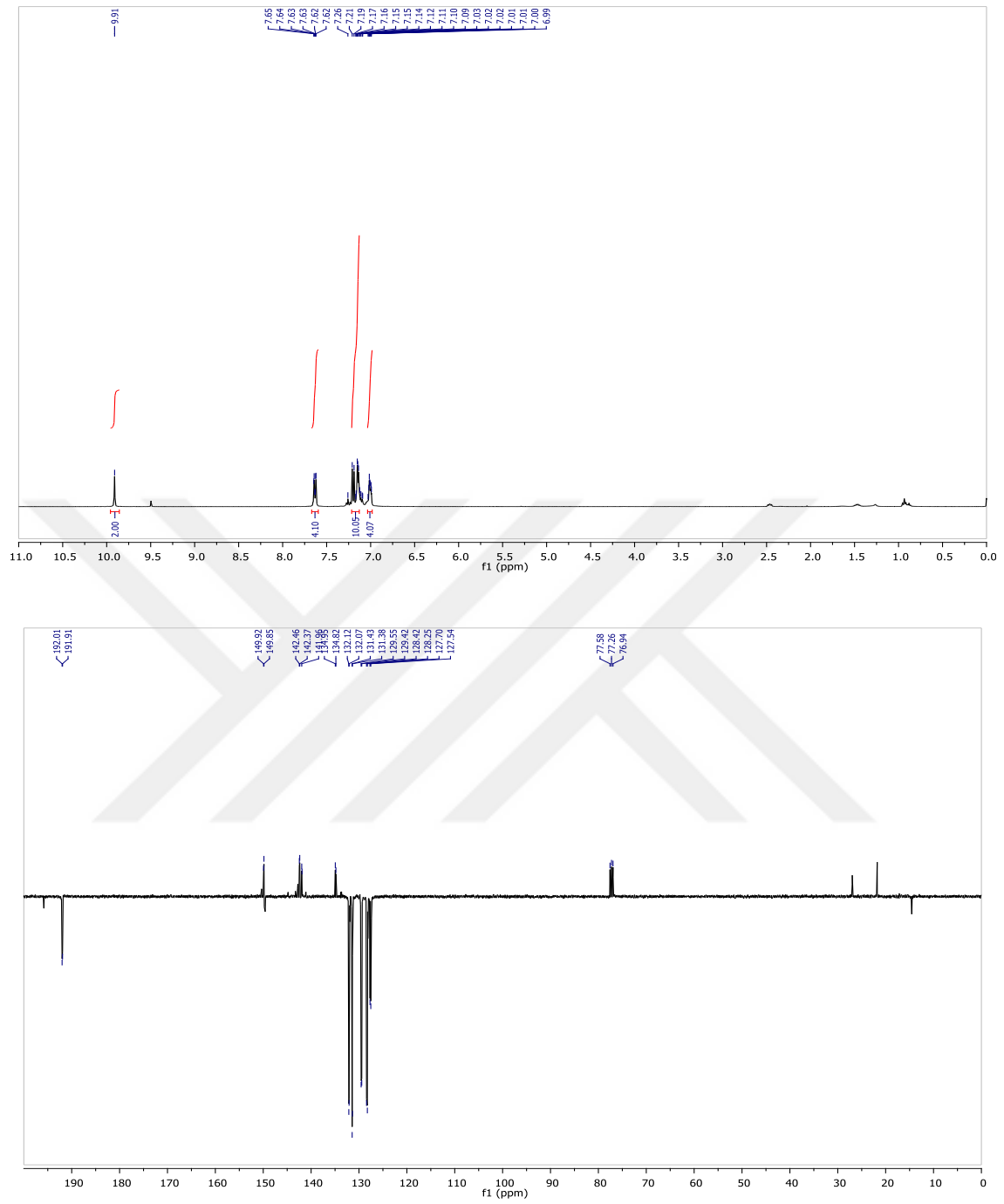
Ek 2. 4-(1,2,2-Trifenilvinil)benzalhit (**TPE-CHO**)'in NMR spektrumları (CDCl₃)

Ek 3. Ph-TPE'nin NMR spektrumları (DMSO-d₆)

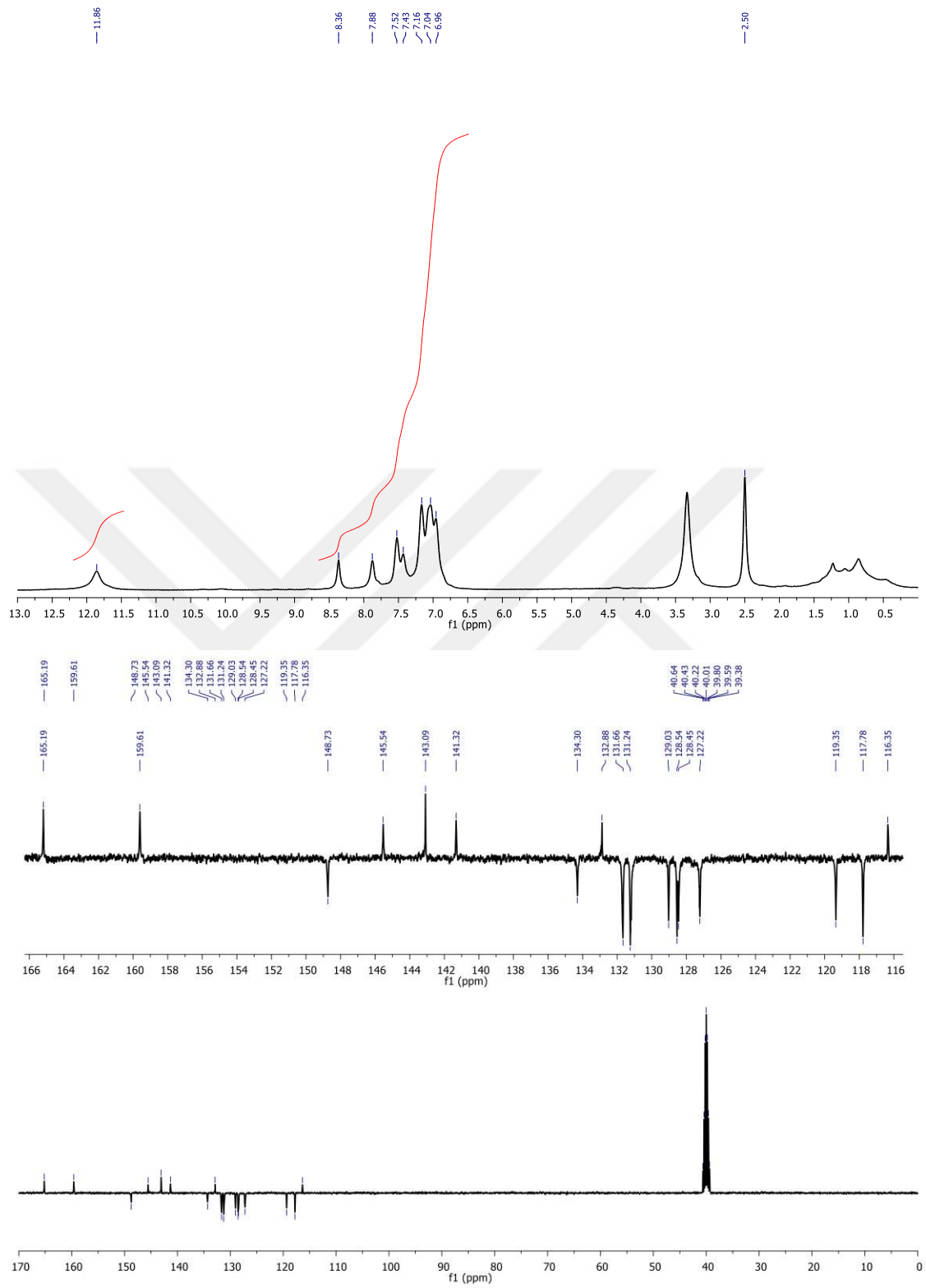
Ek 4. Np-TPE'nin NMR spektrumları (DMSO-d₆)



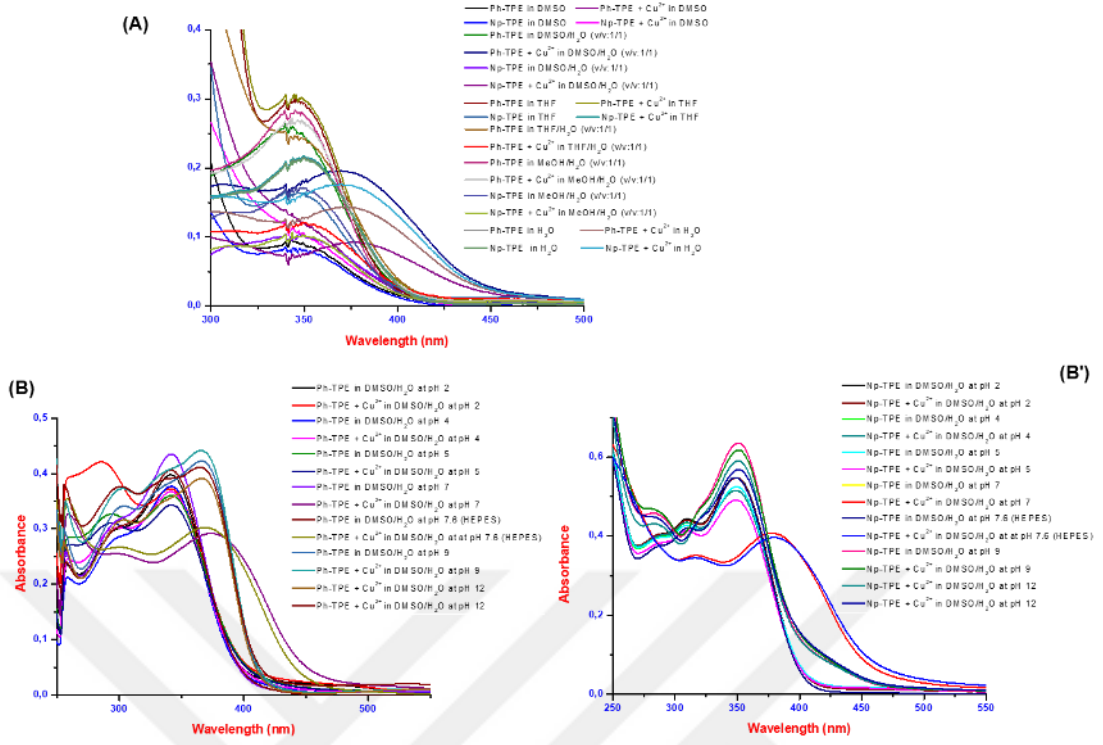
Ek 5. 1,2-Bis(4-bromofenil)-1,2-difeniletan (**7**)'nin NMR spektrumları (CDCl_3)



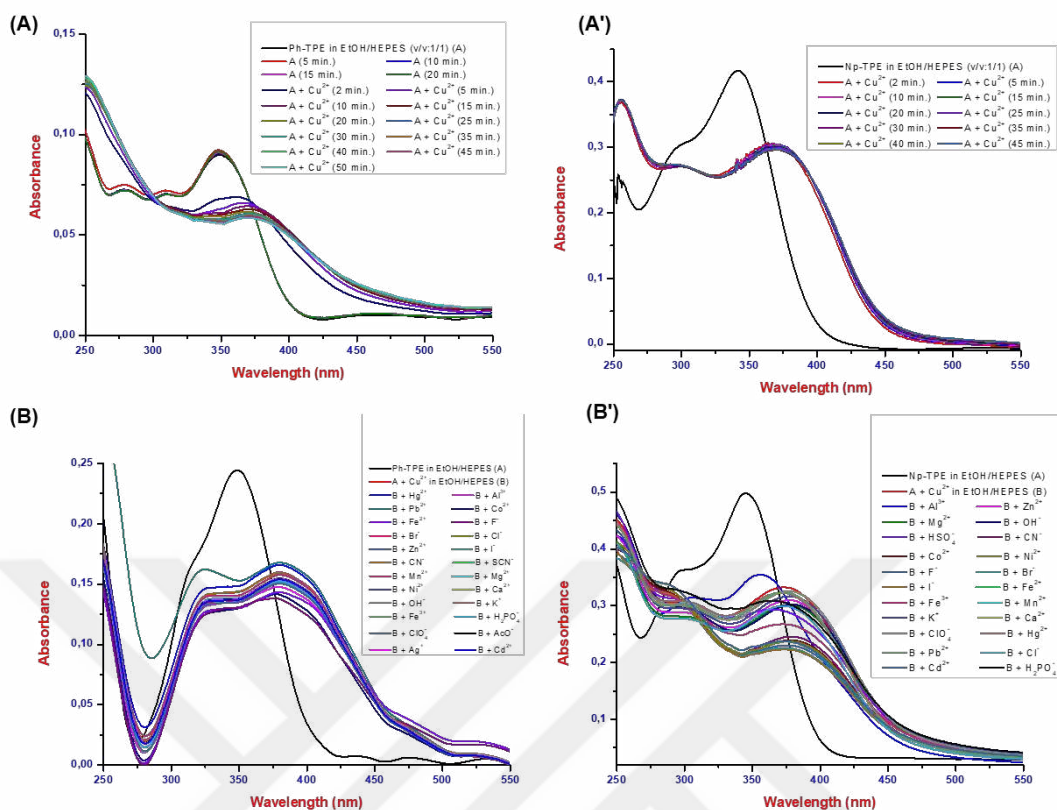
Ek 6. 4,4'-(1,2-Difenil-1,2-etenil)dibenzaldehit (CHO-TPE-CHO)'in NMR spektrumları (CDCl₃)



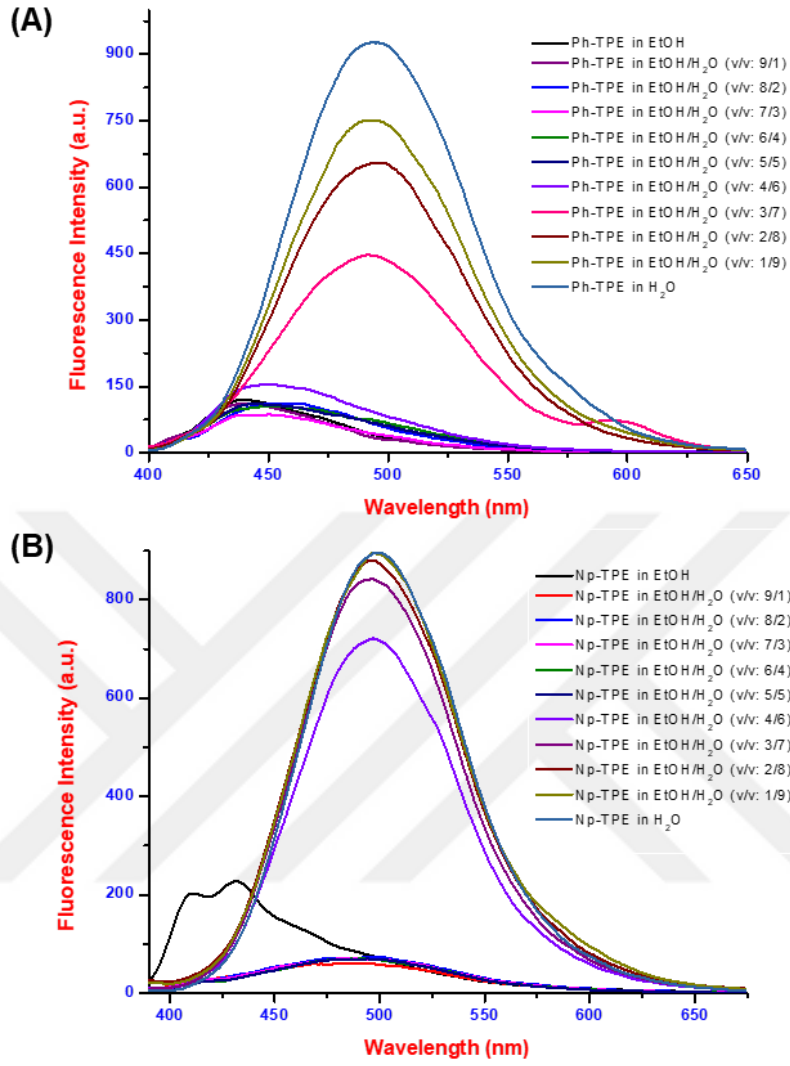
Ek 7. BPh-TPE'nin NMR spektrumları (DMSO-d₆)



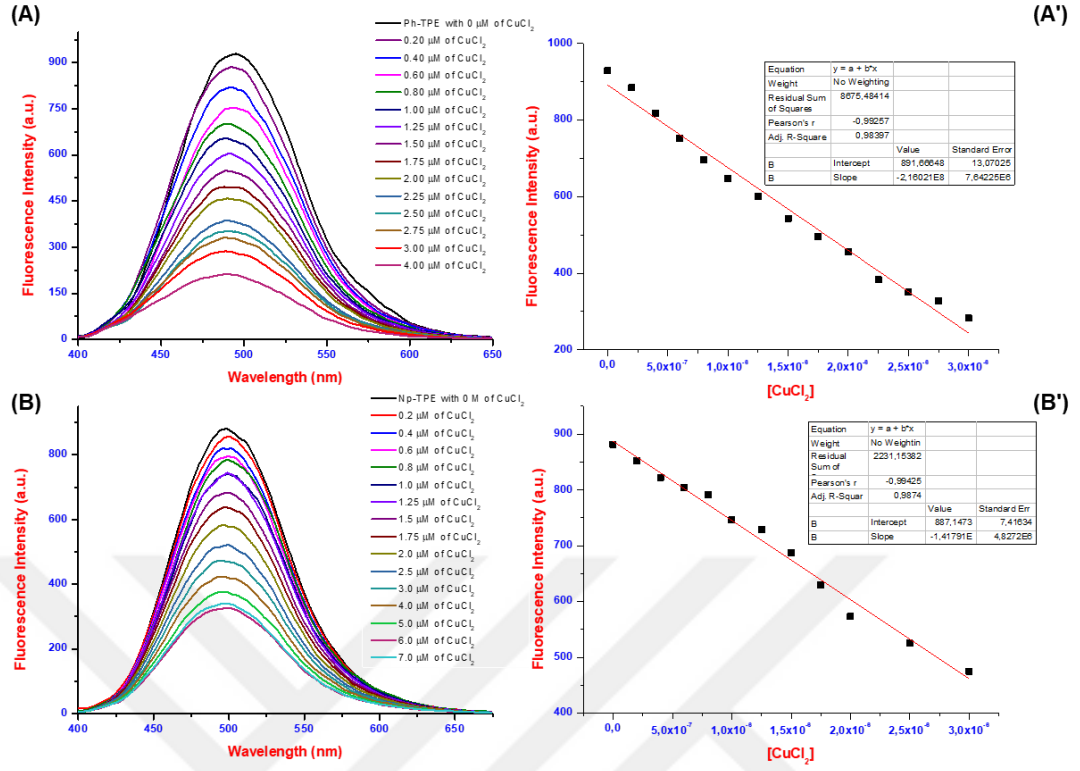
Ek 9. (A) Çeşitli çözücü sistemlerindeki TPE'lerin absorbands spektrumları ve TPE'lerin [CuCl₂] ile farklı pH'larda (3–11) EtOH/H₂O'da (v/v : 1/9) (B ve B') absorbands spektrumları, pH %75'lik HCl veya NaOH çözeltisi eklenerek modüle edildi.



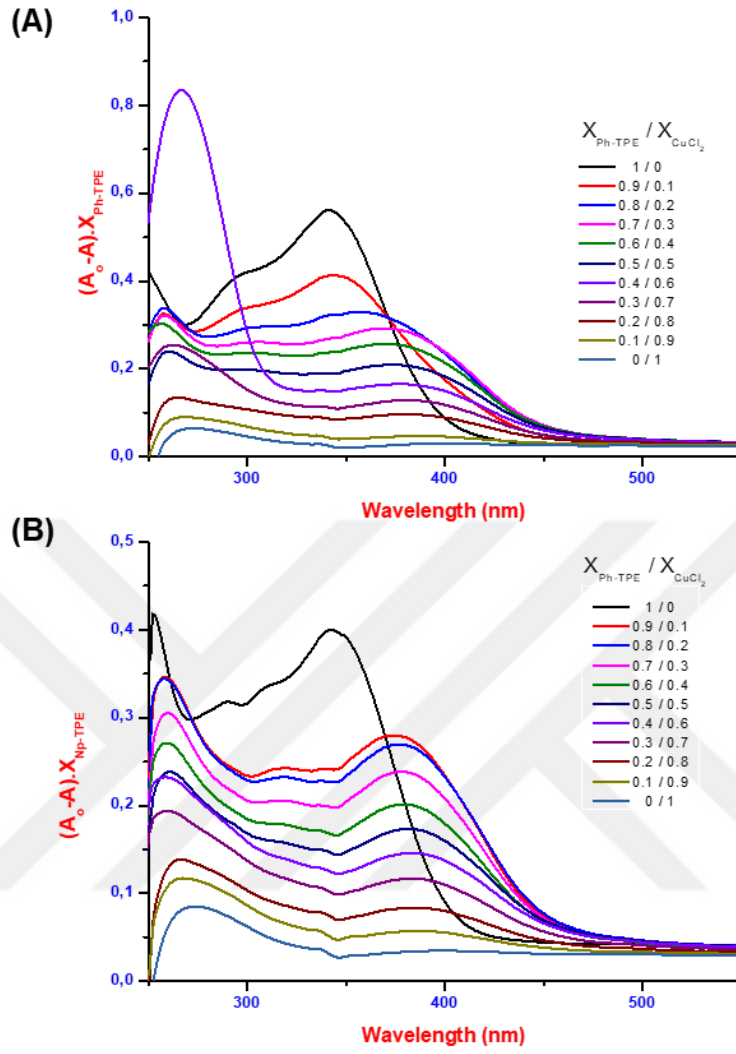
Ek 10. EtOH/H₂O (v/v-1/9) içindeki TPE'lere Cu² eklenmesinin 10 dakikadan 60 dakikaya kadar absorbans artırıcı profili (**A** ve **A'**) ve EtOH/H₂O (v/v-1/9) içindeki farklı metal iyonlarının eklenmesiyle Cu²⁺ varlığında TPE'lerin absorbans spektrumları (**B** ve **B'**)



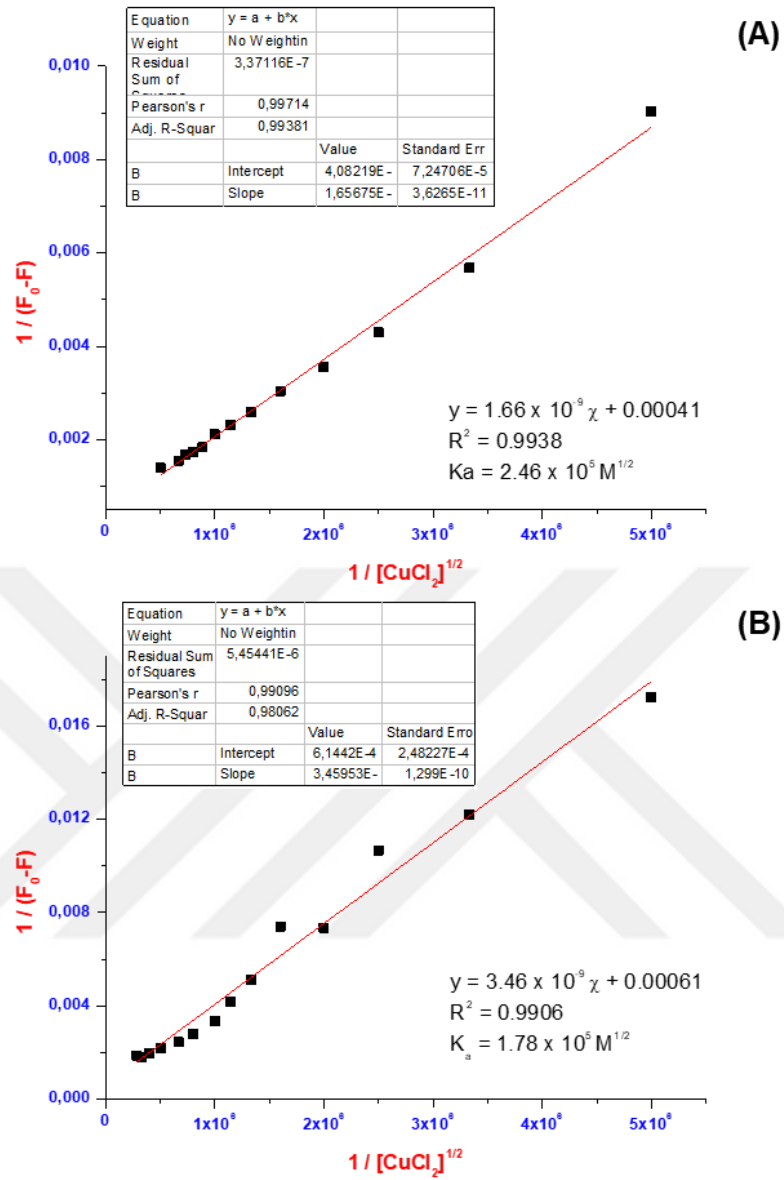
Ek 11. Ph-TPE (A) ve Np-TPE (B)'nin farklı su oranı karışımlarındaki AIE floresan tepkisi



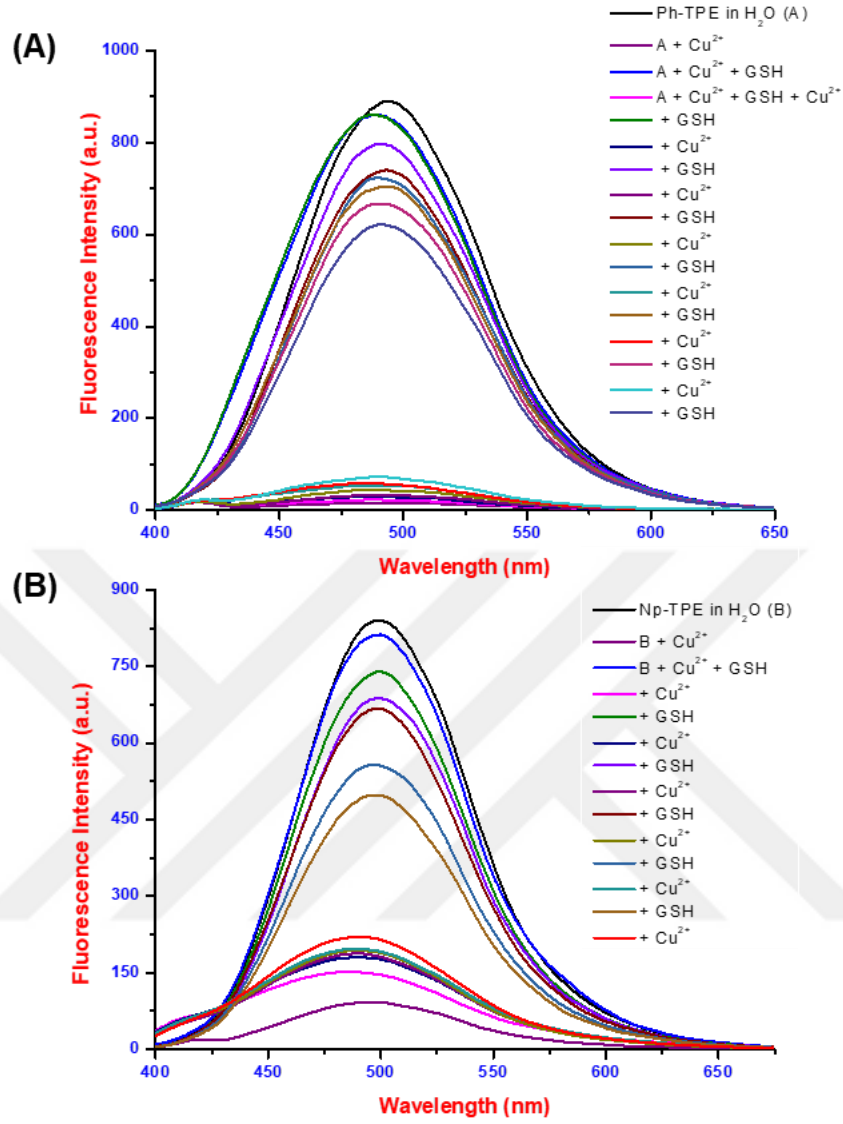
Ek 12. Ph-TPE (A) veya Np-TPE (B')nin CuCl_2 ile floresan titrasyon spektrumları ve EtOH- H_2O 'daki (v/v:1/9) Cu^{2+} konsantrasyonunun artmasıyla Ph-TPE (A') veya Np-TPE (B')nin floresan yoğunluğu değişimi



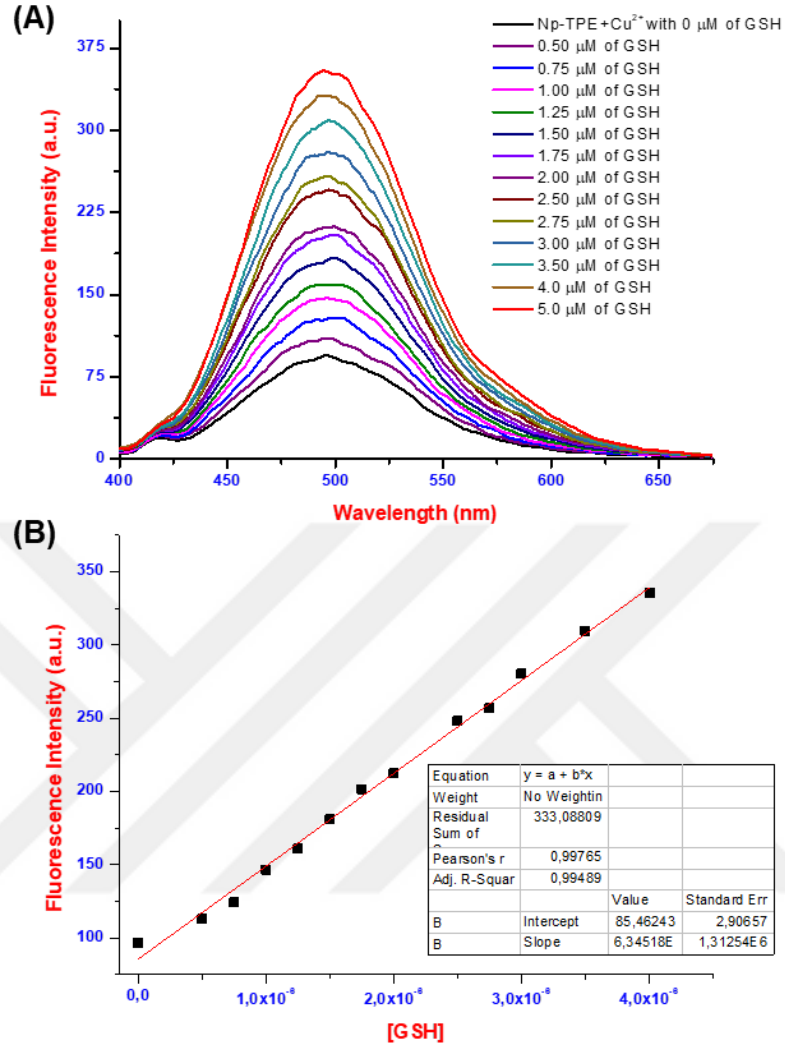
Ek 13. Ph-TPE (A) ve Np-TPE'nin (B) EtOH/H₂O'daki (v/v:1/9) Job's plot absorbans spektrumları



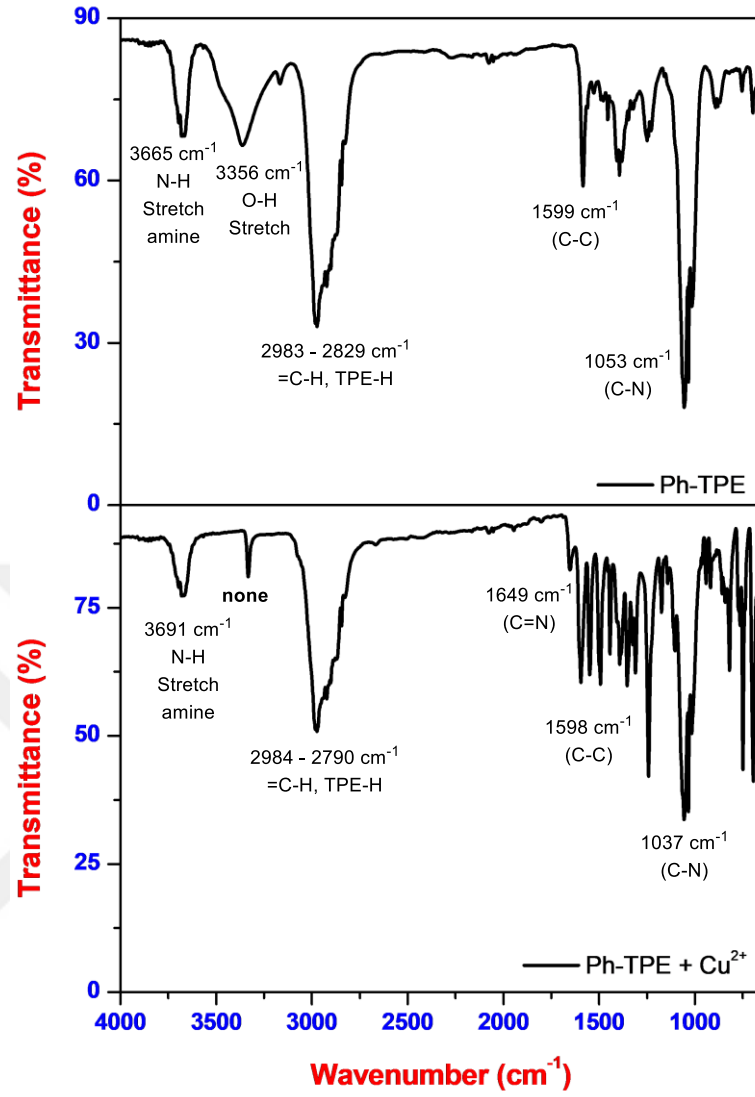
Ek 14. Ph-TPE (A) veya Np-TPE (B)'nin ile Cu^{2+} ile 1:2 ilişki stokiyometrisine dayalı Benesi–Hildebrand grafiği



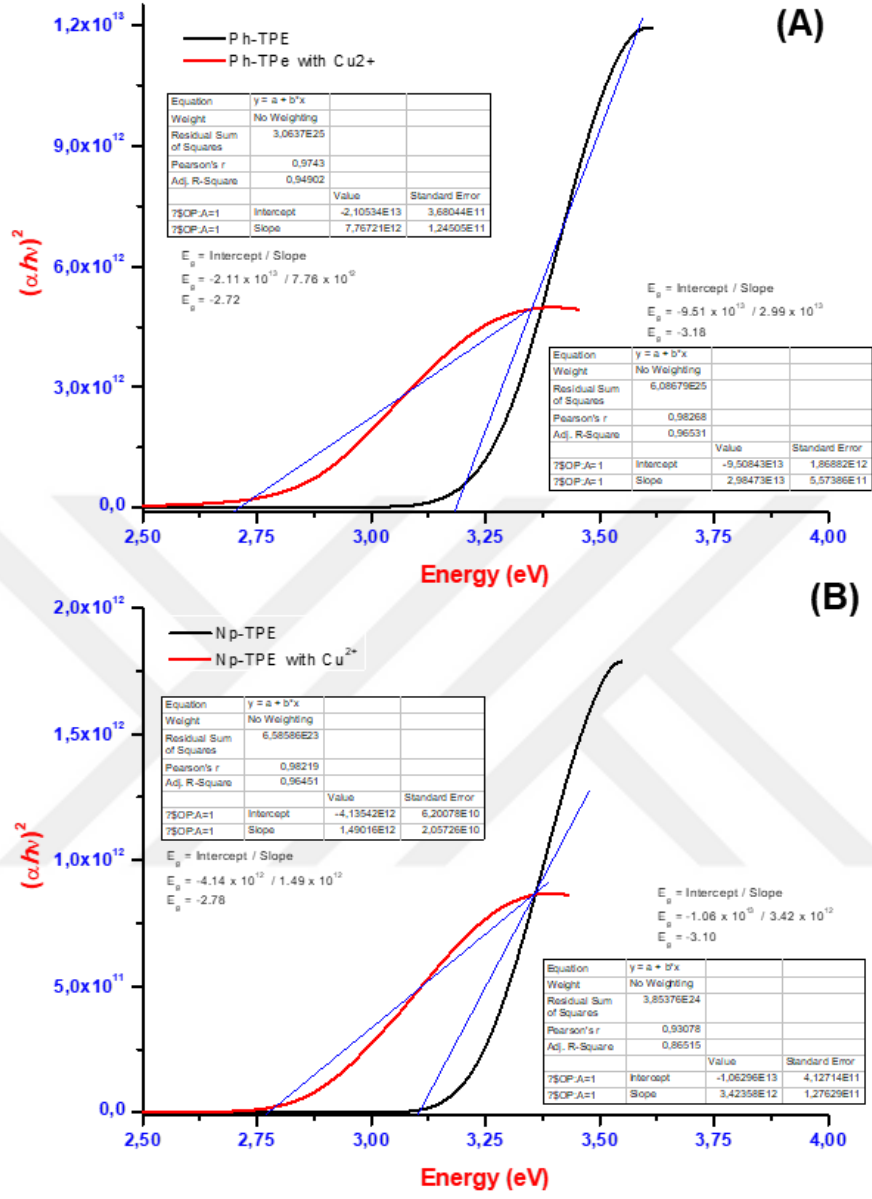
Ek 15. EtOH-H₂O'da (v/v:1/9) Cu²⁺ ve GSH'nin alternatifli eklenmesiyle Ph-TPE (A) ve Np-TPE (B)'nin floresan spektrumunun geri dönüşümlü olarak değiştirilmesi



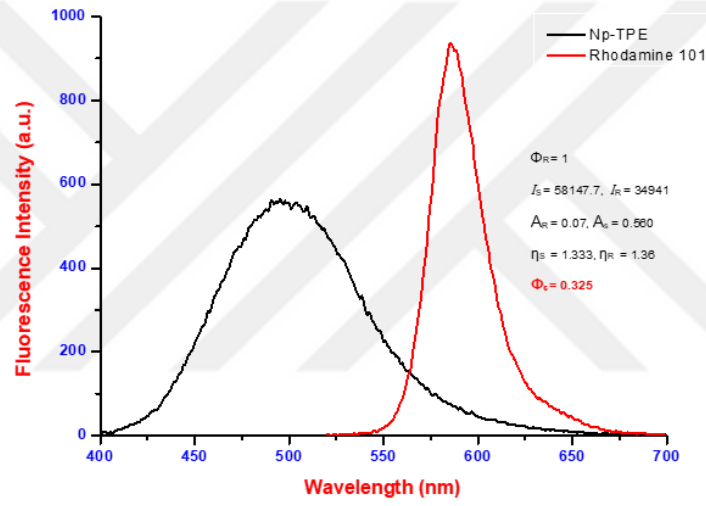
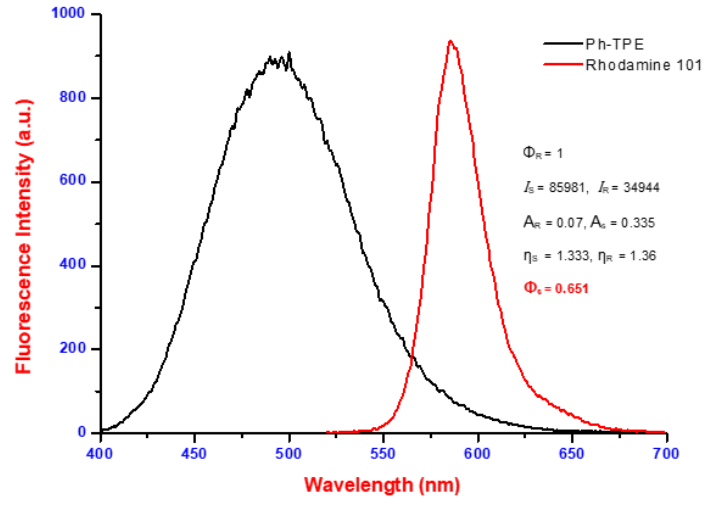
Ek 16. (A) GSH varlığında EtOH-H₂O'da (v/v:1/9) Np-TPE-Cu²⁺'nin floresan titrasyon spektrumu ve (B) EtOH-H₂O'da (v/v:1/9) artan GSH konsantrasyonu ile Np-TPE-Cu²⁺'nin floresan yoğunluğunun değişimi



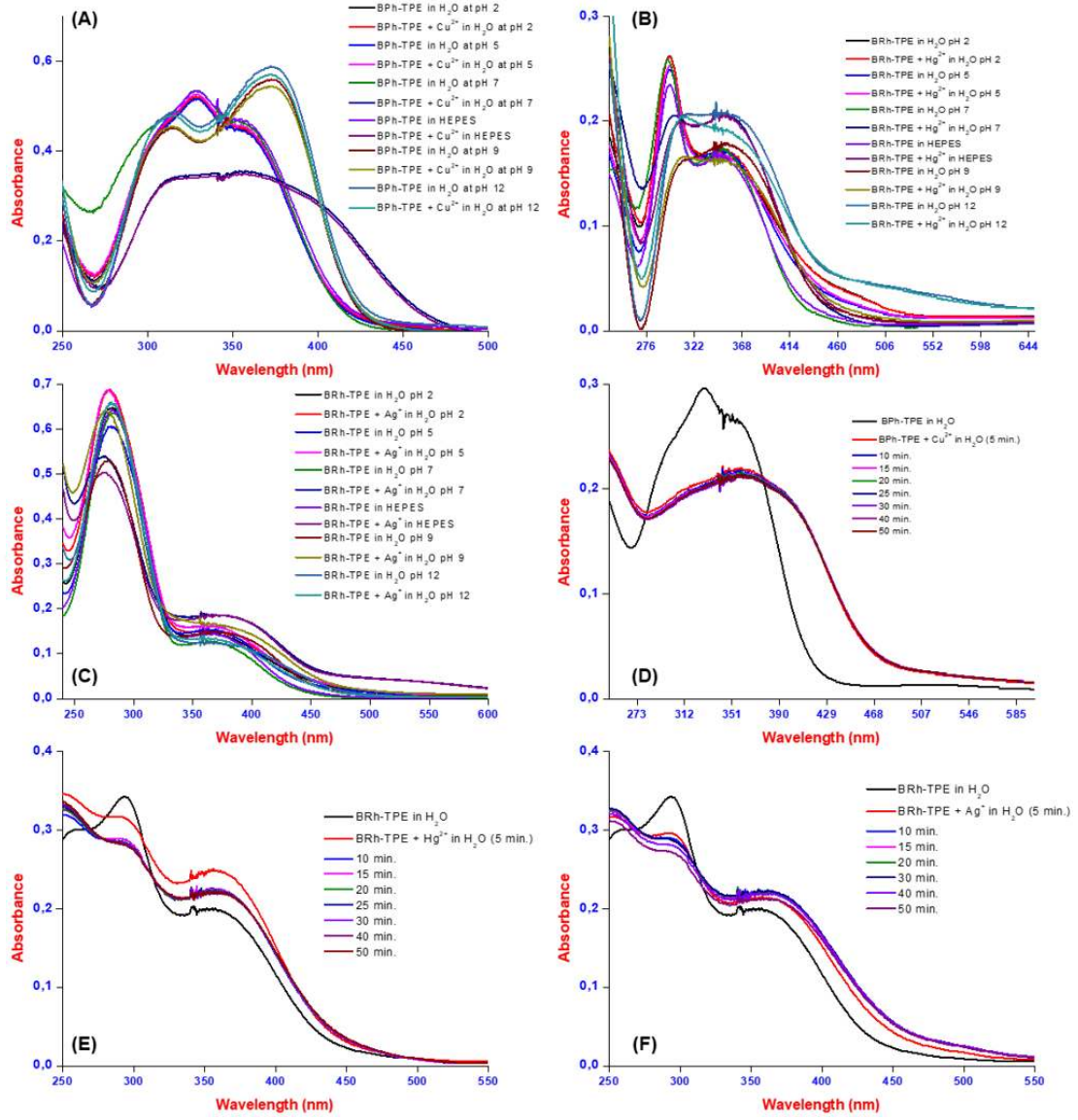
Ek 17. Mono-süstitüe-TPE'ler ve TPE- Cu^{2+} 'nin FTIR spektrumları



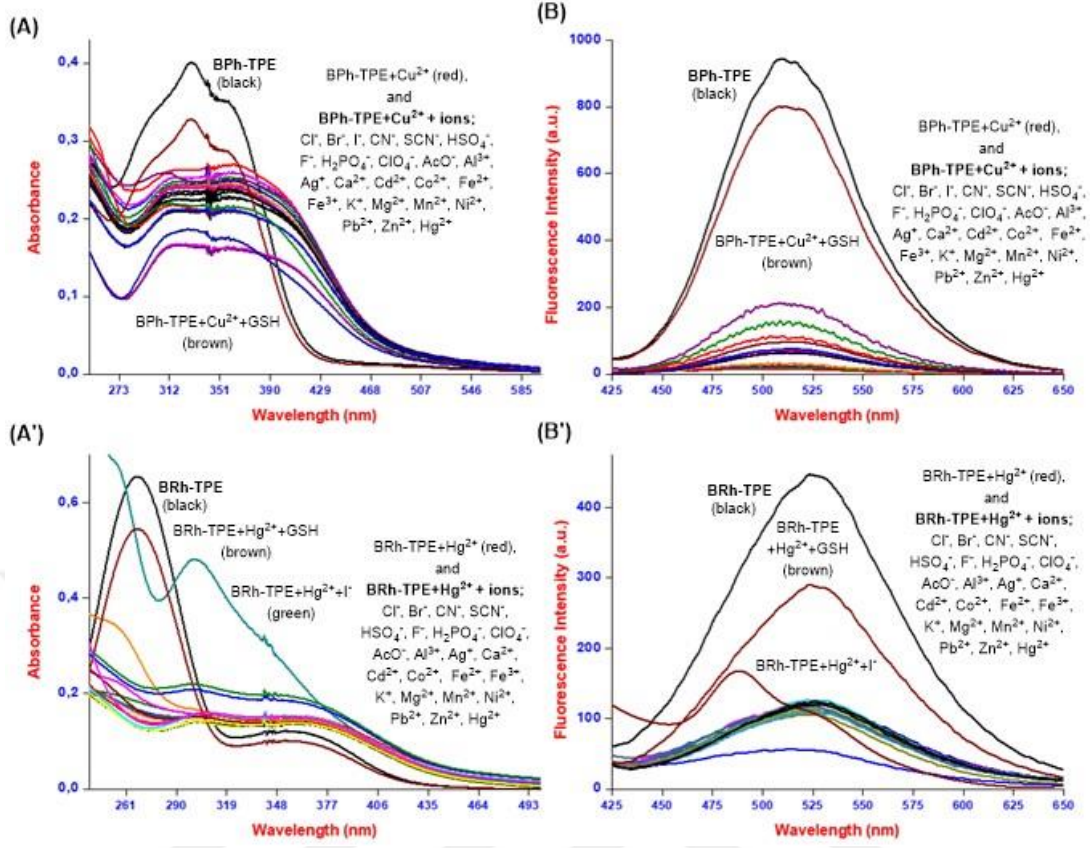
Ek 18. (A) Ph-TPE / Ph-TPE-Cu²⁺ ve (B) Np-TPE / Np-TPE-Cu²⁺ bant aralığı enerjilerinin ayrıntıları



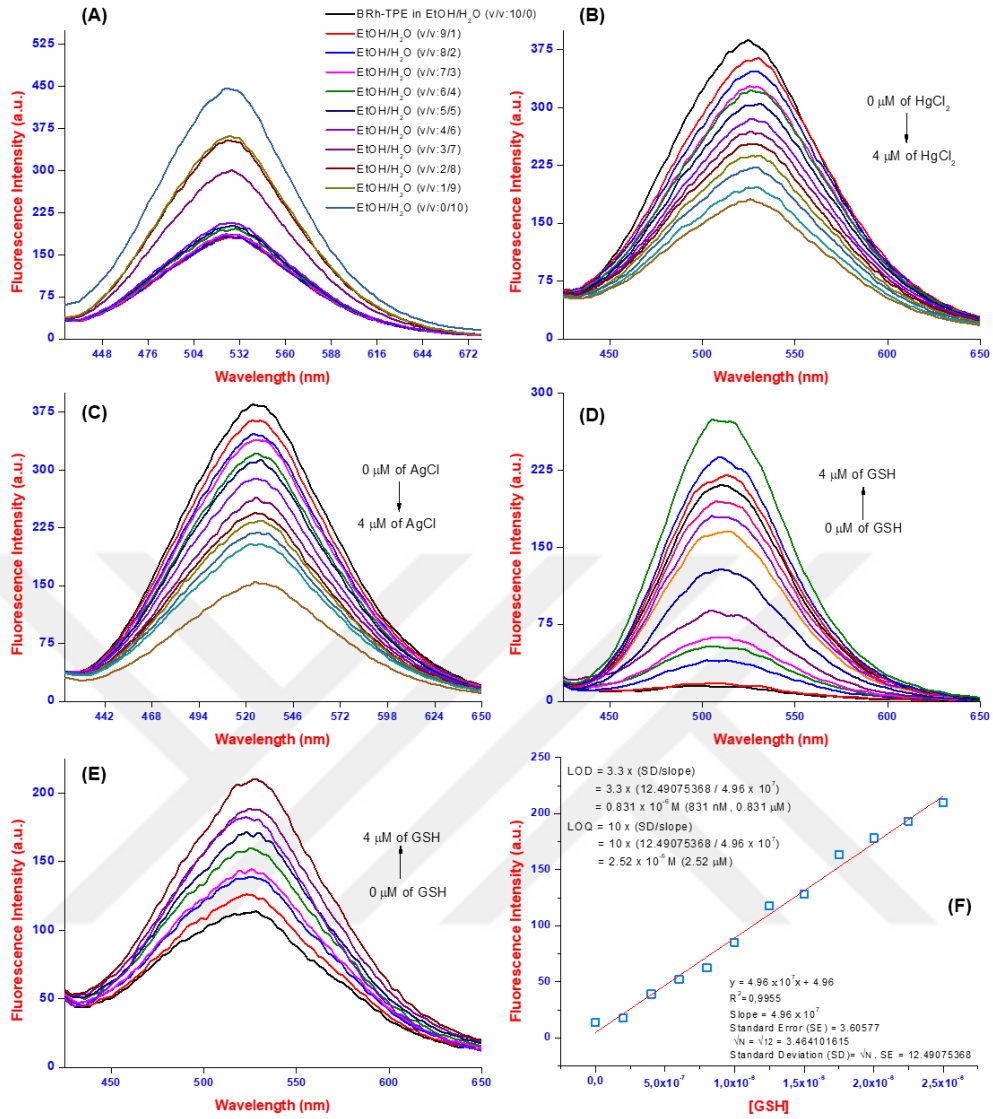
Ek 19. Mono-süstitüe-TPE'ler ve rodamin 101'in floresan kuantum verimi için floresan spektrumları



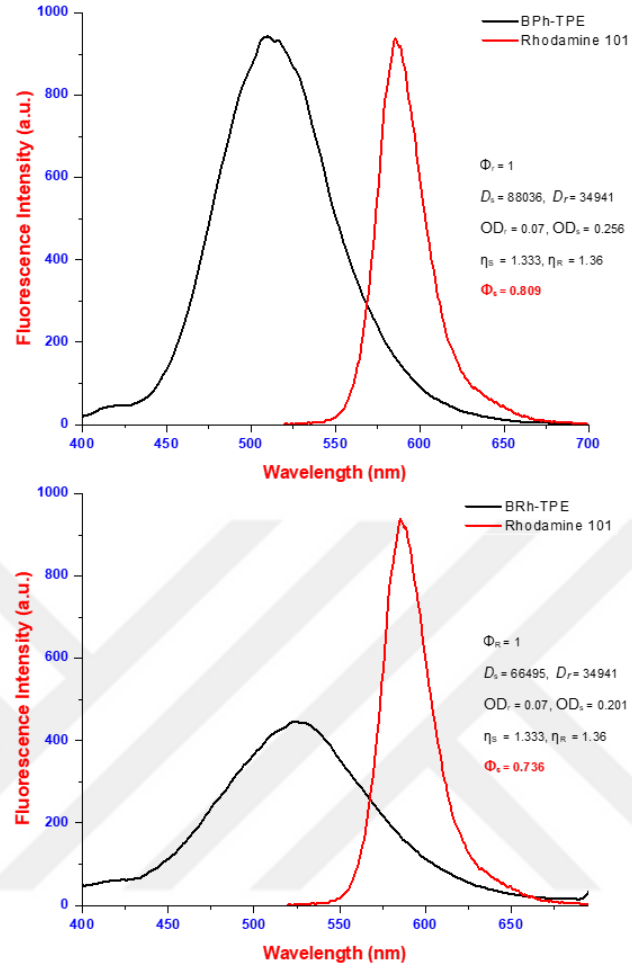
Ek 20. (A-C) Farklı pH'larda (2-12) suda [CuCl₂] / [HgCl₂] / [AgCl] içeren bis-TPE'lerin absorbanans spektrumları, pH %75 HCl veya NaOH çözeltisi eklenerek modüle edildi. (D-F) 10 ila 60 dakika arasında suda bis-TPE'lere Cu²⁺ / Hg²⁺ / Ag⁺ eklenmesinin absorbanans profili



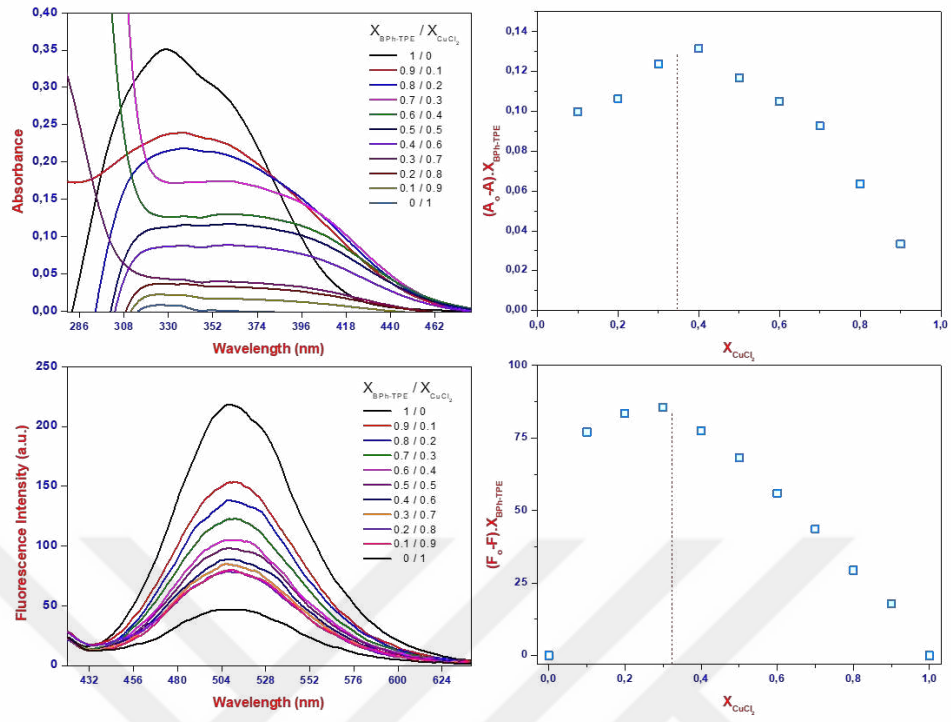
Ek 21. Farklı iyonlar eklendiğinde BPh-TPE-Cu²⁺ (A ve B) ve BRh-TPE-Hg²⁺ (C ve D)'nin absorban ve floresan spektrumları



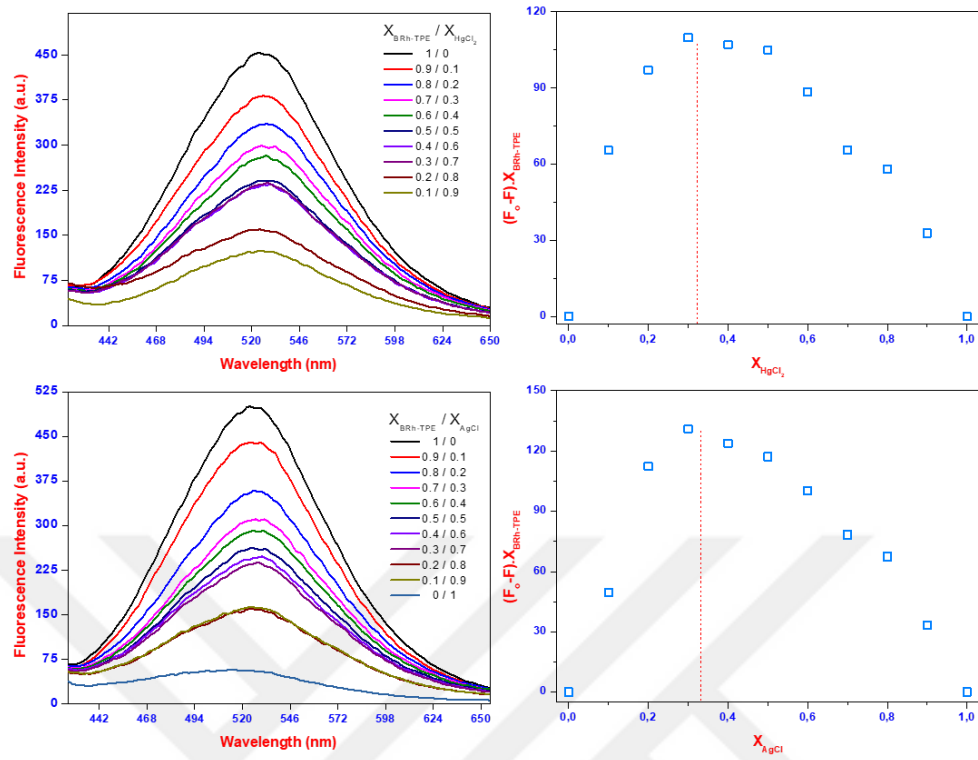
Ek 22. (A) BRh-TPE'nin farklı su oranı karışımlarındaki AIE floresan tepkisi. (B) Hg²⁺ ile BRh-TPE, (C) Ag⁺ ile BRh-TPE, (D) GSH ile BPh-TPE-Cu²⁺ ve (E) GSH ile BRh-TPE-Hg²⁺'nin suda floresan titrasyon spektrumları. (F) Suda artan GSH konsantrasyonu ile BRh-TPE-Hg²⁺'nin floresan yoğunluğunun değişimi



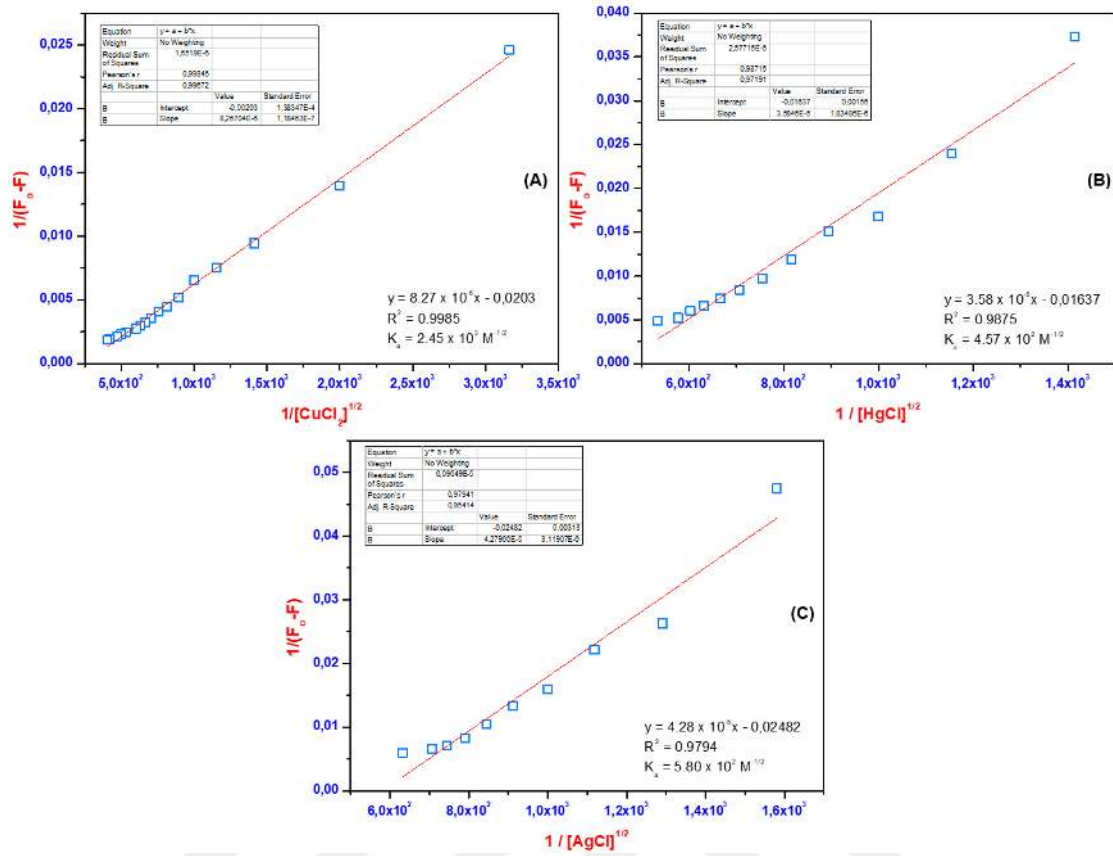
Ek 23. Floresan kuantum verimi için bis-TPE'ler ve rodamine 101'in floresan spektrumları



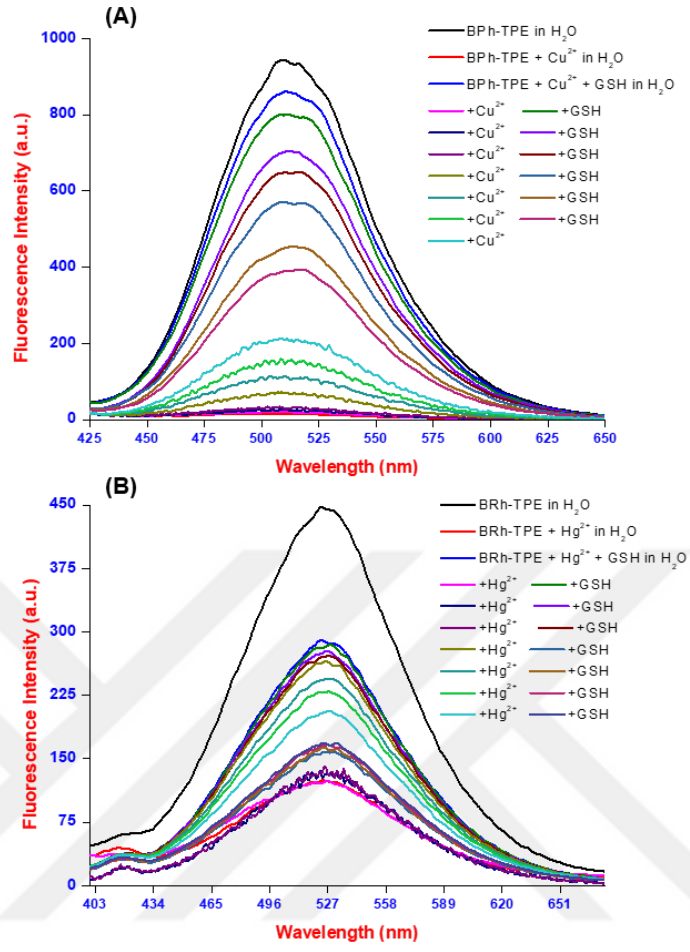
Ek 24. CuCl_2 ile BPh-TPE'nin Job's Plot absorbans ve floresan spektrumları



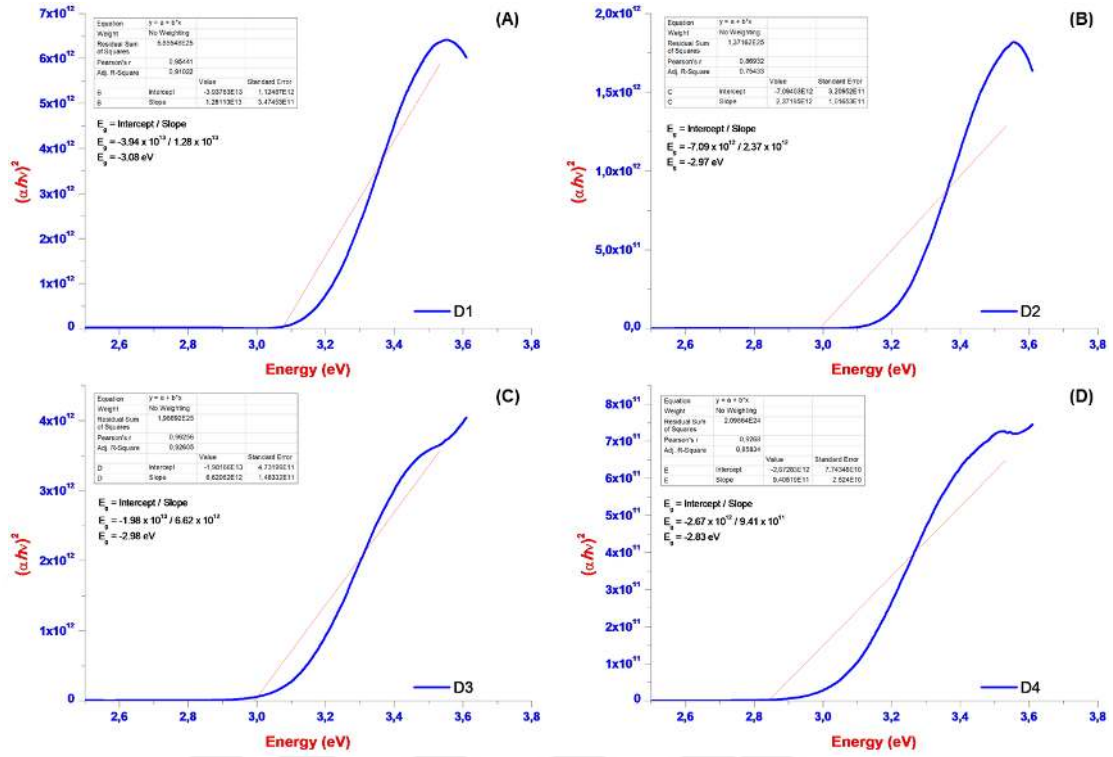
Ek 25. HgCl_2 / AgCl ile BRh-TPE'nin Job's Plot floresan spektrumları



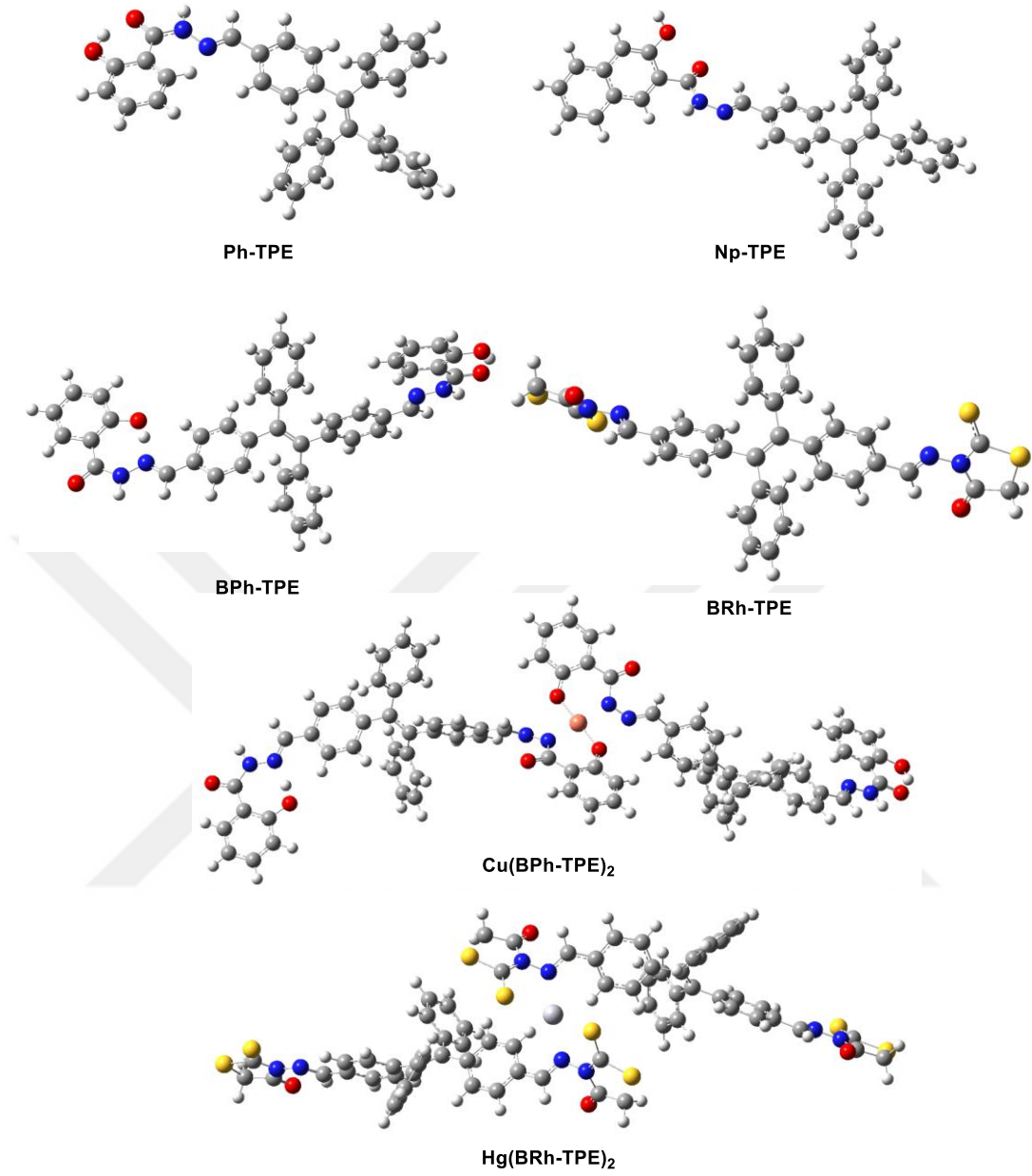
Ek 26. Cu²⁺ (A), Hg²⁺ (B) ve Ag⁺ (C) iyonları ile bis-TPE'ler arasındaki 1:2 stokiometrisine dayalı Benesi–Hildebrand grafikleri



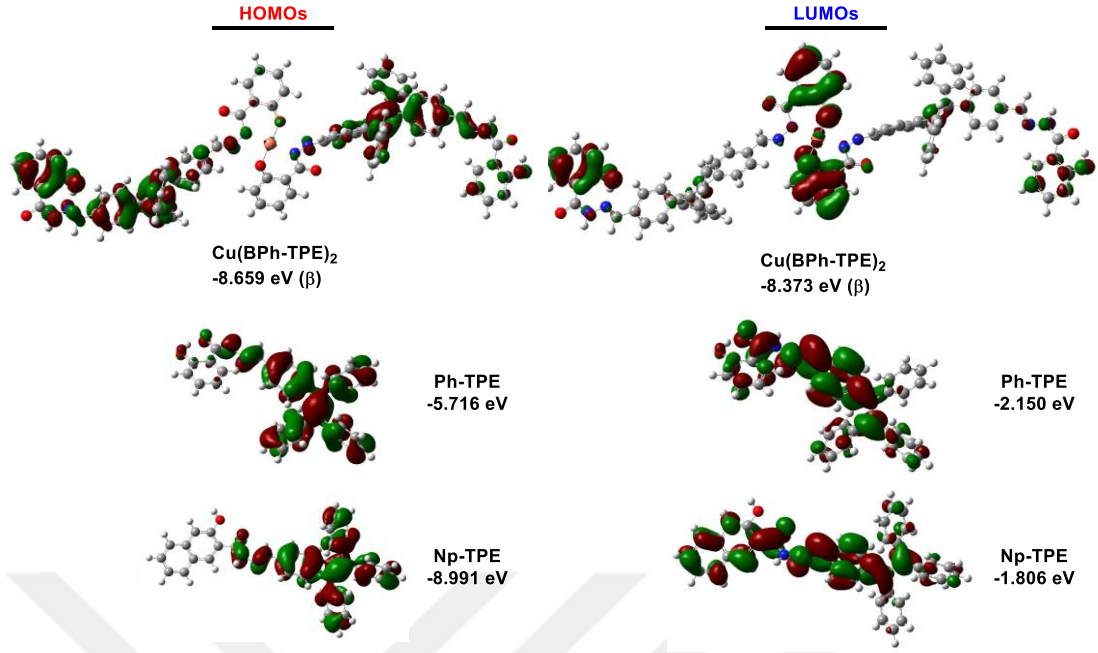
Ek 27. Cu^{2+} / Hg^{2+} ve GSH'nin alternatif eklenmesiyle BPh-TPE (A) ve BRh-TPE'nin (B) floresan spektrumunun geri dönüşümlü olarak değiştirilmesi



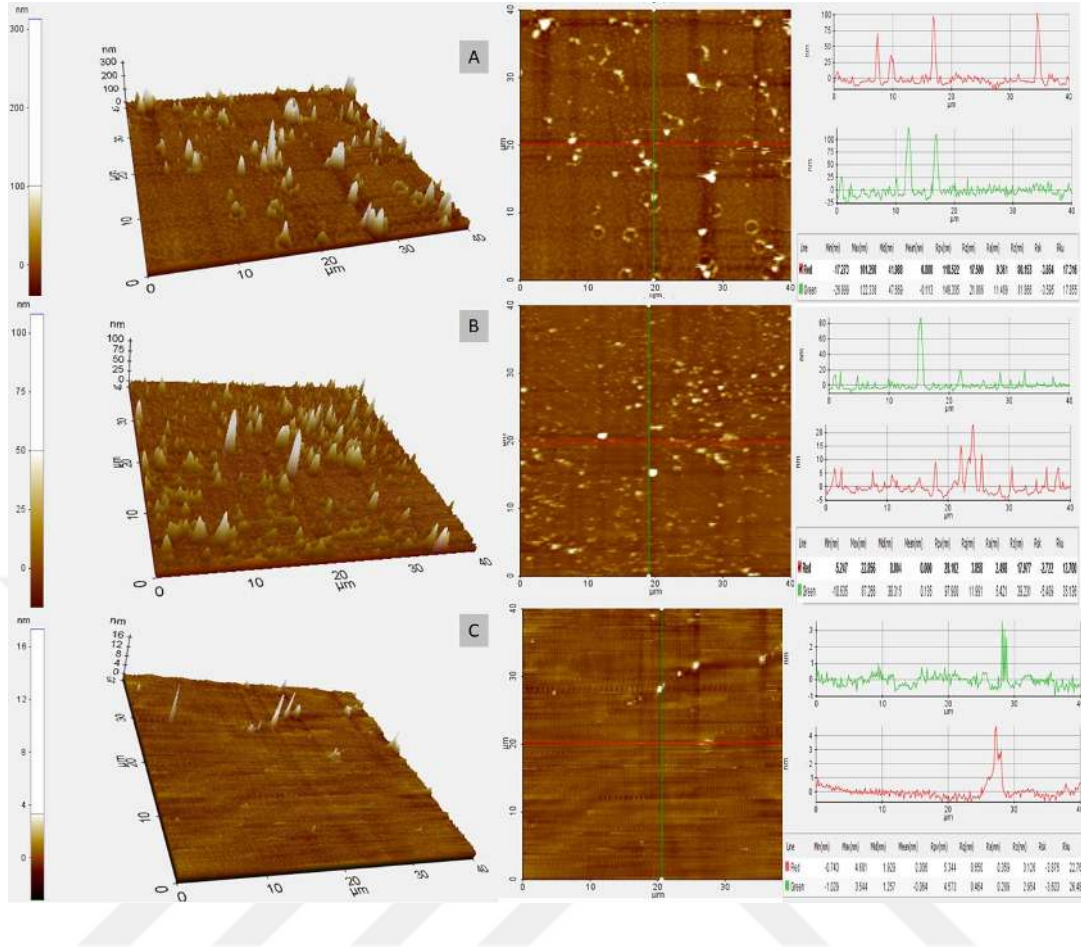
Ek 29. D1 (A), D2 (B), D3 (C) ve D4 (D) cihazlarının bant aralığı enerjileri ayrıntıları



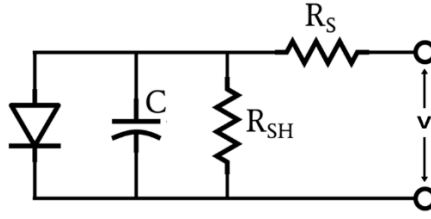
Ek 30. TPE'lerin optimize edilmiş moleküler geometrileri



Ek 31. TPE'lerin HOMO/LUMO orbital dağılımları



Ek 32. D1, D2 ve D3'ün 2D ve 3D AFM ölçümleri



Ek 33. Bir diyot için eşdeğer devre modeli