



**KUVVETLİ DONÖR VE AKSEPTÖR GRUPLARI İÇEREN YENİ SİTİRİL
TEMELLİ BOYARMADDELERİN SENTEZİ, ÇEŞİTLİ FOTOFİZİKSEL
VE NLO ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ**

Yasmina BAYRAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2017

Yasmina BAYRAK tarafından hazırlanan “KUVVETLİ DONÖR VE AKSEPTÖR GRUPLARI İÇEREN YENİ SİTİRİL TEMELLİ BOYARMADDELERİN SENTEZİ, ÇEŞİTLİ FOTOFİZİKSEL VE NLO ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan : Doç. Dr. Ebru AKTAN

Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yunus Emre TÜRKMEN

Kimya, Bilkent Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 16/02/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Yasmina BAYRAK

16/02/2017

KUVVETLİ DONÖR VE AKSEPTÖR GRUPLARI İÇEREN YENİ SİTİRİL TEMELLİ
BOYARMADDELERİN SENTEZİ, ÇEŞİTLİ FOTOFİZİKSEL VE NLO
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Yasmina BAYRAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2017

ÖZET

Organik elektro-optik (EO) maddeler optiksel veri saklamada, optik sensörlerde, bilgi işlemcilerde, biyolojik görüntüleme ve telekomünikasyonda potansiyel uygulamaları nedeniyle son yıllarda ilgi çeken malzemeler haline gelmiştir. Bu alandaki çalışmaların büyük çoğunluğu yüksek verimli doğrusal olmayan optik (NLO) malzemelerin elde edilmesine yöneliktir. Organik malzemeler kolay türevlendirilmeleri ve ışık ile etkileştiklerinde yüksek polarlanma etkileri göstermeleri sonucunda daha iyi bir NLO cevabı vermesinden dolayı özellikle son yıllarda inorganik malzemelere göre daha fazla avantaja sahiptirler. Genel olarak tipik organik NLO aday bileşikler π -konjuge köprüsü, kuvvetli donör ve akseptör grupları içerir. Bu doğrultuda, proje kapsamında, NLO sistemlerinde kullanılmaya aday donör ve akseptör grupları içeren sitiril temelli bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşikler, kuvvetli akseptör özelliğine sahip disiyanometilen grubu içermektedir. Böylece, disiyanometilen ile yapıya takılacak ve donör/akseptör grupları içerecek benzen halkası dimetin köprüsü ile birleştirilerek bir konjuge sistem oluşturulmuştur. Sentezlenen bileşiklerin, yapısal, spektroskopik ve NLO özellikleri deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmiştir. Ayrıca, bileşiklerin TGA ölçümleri ile ısıl kararlılıkları saptanmıştır.

Bilim Kodu : 20114
Anahtar Kelimeler : Sitiril, donör-akseptör, disiyanometilen, fotofiziksel özellikler, doğrusal olmayan optik (NLO), ısıl kararlılık, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)
Sayfa Adedi : 103
Danışman : Doç. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

SYNTHESIS, EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF
VARIOUS PHOTOPHYSICAL AND NLO PROPERTIES OF NEW SERIES OF
STYRYL BASED DYES CONTAINING STRONG DONOR-ACCEPTOR GROUP

(M. Sc. Thesis)

Yasmina BAYRAK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2017

ABSTRACT

In recent years, organic electro optical materials have become the material of interest due to their potential applications in optical data storage, optical sensors, information processing, biological imaging and telecommunication. The vast majority of the work in this area, highly efficient nonlinear optical (NLO) materials are intended to be obtained. Compared with traditional inorganic, the organic materials have many advantages such as larger nonlinear optical coefficients, simpler preparation and high polarization effects with interaction light. Generally, NLO candidate compounds include π -conjugated bridge, strong donor and acceptor group. In this context, synthesis of styryl-based compounds containing donor and acceptor groups to be used in NLO systems was performed. The synthesized compounds include dicyanomethylene group with strong acceptor properties. In this way, a conjugate system was created by combining the benzene ring with the dimethine bridge to be attached to the structure with dicyanomethylene and containing donor / acceptor groups. Structural, spectroscopic and NLO properties of synthesized compounds were investigated by experimental and theoretical methods. In addition, thermal stability of the compounds were determined by TGA measurements.

Science Code : 20114

Key Words : Styryl, donor-acceptor, dicyanomethylene, photophysical property, nonlinear optic (NLO), thermal stability, density functional theory (DFT)

Page Number : 103

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Zeynel SEFEROĞLU

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaların yürütülmesi boyunca benden bilgisini, tecrübesini esirgemeyen, her zaman ve her konuda bana destek olan, bana güvenen, emek veren değerli danışman hocam Doç. Dr. Zeynel SEFEROĞLU'na ve proje yürütücüm Doç. Dr. Nurgül SEFEROĞLU'na saygı ve sevgilerimi sunar, sonsuz teşekkür ederim.

Kimyayı bana sevdiren, bana inanan, her zaman yanımda olan, bilim adına yararlı bir birey olarak yetişmemde katkı sunan kıymetli Kimya Bölümü hocalarıma çok teşekkür eder, saygı ve sevgilerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgisi ve yardımları ile bana destek olan değerli hocalarım Uzm. Burcu AYDIN, Araş. Gör. Ergin YALÇIN'a teşekkür ederim. Laboratuvardaki çalışmalarım da her an desteğini hissettiğim, her konuda bana yardımcı olan, fikir alışverişi yaptığım, aydınlattığım ve bilgilerinden yararlandığım Tuğçe AKSUNGUR, Halil DUYAR ve Vildan KORKMAZ'a anlayışları ve arkadaşlıkları için teşekkür ederim.

Son olarak, sevgilerini ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, sonsuz sabır ve anlayışlarıyla bana her zaman destek olan, verdikleri emeklerle beni bugünlere getiren annem Nurcan BAYRAK, babam Ziya BAYRAK, kardeşim Almina BAYRAK'a çok teşekkür ederim.

Proje için gerekli desteği sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Matematik ve Fizik Araştırma Destek Grubu'na teşekkür ederim (Proje No: 114F296).

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Sistemler	3
2.2. Sitiril Temelli NLO Kromoforları.....	10
2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	14
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM	15
3.1. Materyal ve Cihazlar.....	15
3.1.1. Kimyasallar	15
3.1.2. Cihazlar	15
3.2. Sitiril Temelli Bileşiklerin Eldesinde Kullanılan Genel Sentez Yöntemleri.....	16
3.2.1. Knoevenagel kondenzasyonu.....	16
3.2.2. Heck reaksiyonu.....	17
3.2.3. Wittig reaksiyonu	17
3.3. Yöntem.....	18
3.3.1. Fotosiziksel özelliklerin belirlenmesi	18
3.3.2. NLO özelliklerinin belirlenmesi	19

Sayfa

4. SENTEZ VE KARAKTERİZASYON	21
4.1. 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril (Bileşik 1) Sentezi	21
4.1.1. Bileşik 1'in yapısal karakterizasyon sonuçları	21
4.2. Sitril Temelli Hedef Bileşiklerin (Bileşik 2-13) Sentezi.....	21
4.3. Bileşik 2-13'ün Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	23
5. SENTEZLENEN SİTİRİL BİLEŞİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE AYDINLATILMASI	29
5.1. Bileşik 2'nin Yapısının Aydınlatılması.....	29
5.2. Bileşik 3'ün Yapısının Aydınlatılması.....	30
5.3. Bileşik 4'ün Yapısının Aydınlatılması.....	31
5.4. Bileşik 5'in Yapısının Aydınlatılması.....	32
5.5. Bileşik 6'nın Yapısının Aydınlatılması	33
5.6. Bileşik 7'nin Yapısının Aydınlatılması	34
5.7. Bileşik 8'in Yapısının Aydınlatılması	35
5.8. Bileşik 9'un Yapısının Aydınlatılması	36
5.9. Bileşik 10'un Yapısının Aydınlatılması	37
5.10. Bileşik 11'in Yapısının Aydınlatılması	38
5.11. Bileşik 12'nin Yapısının Aydınlatılması	39
5.12. Bileşik 13'ün Yapısının Aydınlatılması.....	40
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	41
6.1. Geometri Optimizasyonları.....	41
6.2. Fotofiziksel Özellikler	48
6.2.1. Çözücü etkisi.....	49
6.2.2. Sübstitüent etkisi	50
6.3. Moleküler Orbitaller	53

	Sayfa
6.4. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikler	58
6.4.1. NLO özelliklerinin EFISH yöntemi ile belirlenmesi	58
6.4.2. NLO özelliklerinin DFT yöntemi ile belirlenmesi.....	58
6.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)	62
7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	65
KAYNAKLAR.....	67
EKLER.....	71
EK-1. Giriş bileşiğine ait spektrumlar	72
EK-2. Bileşik 2'ye ait spektrumlar	73
EK-3. Bileşik 3'e ait spektrumlar	75
EK-4. Bileşik 4'e ait spektrumlar	77
EK-5. Bileşik 5'e ait spektrumlar	80
EK-6. Bileşik 6'ya ait spektrumlar	83
EK-7. Bileşik 7'ye ait spektrumlar	85
EK-8. Bileşik 8'e ait spektrumlar	87
EK-9. Bileşik 9'a ait spektrumlar	90
EK-10. Bileşik 10'a ait spektrumlar	93
EK-11. Bileşik 11'e ait spektrumlar.....	96
EK-12. Bileşik 12'ye ait spektrumlar	98
EK-13. Bileşik 13'e ait spektrumlar	101
ÖZGEÇMİŞ	103

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Liu ve diğerleri tarafından sentezlenen bileşiklerin ZINDO/SOS metodu tarafından hesaplanan dipole moment (μ), ikinci dereceden polarizebilite β_0 , β_μ ($\omega=1,91 \mu\text{m}$), $\mu\beta_0$ ve $\mu\beta_\mu$ değerleri	13
Çizelge 4.1. Sitiril temelli <i>Bileşik 2-13</i> sentezi için kullanılan aldehitler ve ürünlerin verimi	22
Çizelge 6.1. <i>Bileşik 2-13</i> için gaz fazında taban durum geometrilerinden elde edilen seçilmiş bağ uzunluğu (\AA), bağ açısı ($^\circ$) ve dihedral açı ($^\circ$) değerleri	44
Çizelge 6.2. <i>Bileşik 2-13</i> için absorpsiyon spektrumlarından elde edilen maksimum dalga boyu değerleri.....	51
Çizelge 6.3. Gaz fazında sınır moleküler orbitaller	55
Çizelge 6.4. <i>Bileşik 2-13</i> için gaz fazında ve farklı çözücülerde hesaplanan orbital enerji değerleri	57
Çizelge 6.5. Sentezlenen bazı bileşiklerin $\mu\beta$ değerleri.....	58
Çizelge 6.6. Bileşiklerin B3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile hesaplanan elektrik Dipole momentleri(μ), polarizebilite (α) ve birinci hiperpolarizebilite (β) değerleri ve bileşenleri	60

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Dimetin köprüsü içeren bazı NLO aday bileşikler	1
Şekil 2.1. D- π -A sistemindeki yük dağılımının şematik gösterimi	4
Şekil 2.2. Bazı organik kromoforların β değerleri	6
Şekil 2.3. Qiu ve diğerleri tarafından sentezlenen bileşiklerin yapıları.....	7
Şekil 2.4. Ma ve diğerleri tarafından sentezlenen NLO kromoforları	9
Şekil 2.5. Moylan ve diğerleri tarafından sentezlenen, çeşitli özellikleri araştırılan DCM ve türevi bazı bileşikler.....	11
Şekil 2.6. Gupta ve diğerleri tarafından sentezlenen ve NLO özellikleri araştırılan moleküllerin yapıları.....	12
Şekil 2.7. Liu ve diğerleri tarafından sentezlenen ve NLO özellikleri araştırılan moleküllerin yapıları.....	13
Şekil 2.8. Bazı kromoforlar için 1064 nm’de elde edilen teorik ve deneysel β değerleri	14
Şekil 3.1. Knoevenagel kondenzasyonunun genel tepkimesi	16
Şekil 3.2. Heck reaksiyonu genel tepkimesi	17
Şekil 3.3. Wittig reaksiyonu genel tepkimesi.....	17
Şekil 3.4. Sitiril temelli bileşiklerin sentezi için önerilen mekanizma	18
Şekil 4.1. 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril sentez şeması	21
Şekil 4.2. Sitiril temelli <i>Bileşik 2-13</i> için genel sentez şeması	21
Şekil 4.3. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-fenilalliliden)malononitril (Bileşik 2) yapısı.....	23
Şekil 4.4. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-klorofenil)alliliden)malononitril (Bileşik 3) yapısı	23
Şekil 4.5. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(p-tolil)alliliden)malononitril (Bileşik 4) yapısı...	24
Şekil 4.6. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-metoksifenil)alliliden)malononitril (Bileşik 5) yapısı	24

Şekil	Sayfa
Şekil 4.7. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(dimetilamino)fenil)alliliden)malononitril (Bileşik 6) yapısı.....	25
Şekil 4.8. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(dietilamino)fenil)alliliden)malononitril (Bileşik 7) yapısı.....	25
Şekil 4.9. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(dibütilamino)fenil)alliliden)malononitril (Bileşik 8) yapısı.....	26
Şekil 4.10. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(1H-indol-3-il) alliliden)malononitril (Bileşik 9) yapısı.....	26
Şekil 4.11. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(1-metil-1H-indol-3-il) alliliden)malononitril (Bileşik 10) yapısı.....	27
Şekil 4.12. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(9-etil-9H-karbazol-3-il)alliliden)malononitril (Bileşik 11) yapısı.....	27
Şekil 4.13. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(piridin-3-il)alliliden)malononitril (Bileşik 12) yapısı.....	28
Şekil 4.14. (<i>E</i>)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(antrasen-9-il)alliliden)malononitril (Bileşik 13) yapısı.....	28
Şekil 5.1. Bileşik 2 için numaralandırılmış yapı.....	29
Şekil 5.2. Bileşik 3 için numaralandırılmış yapı.....	30
Şekil 5.3. Bileşik 4 için numaralandırılmış yapı.....	31
Şekil 5.4. Bileşik 5 için numaralandırılmış yapı.....	32
Şekil 5.5. Bileşik 6 için numaralandırılmış yapı.....	33
Şekil 5.6. Bileşik 7 için numaralandırılmış yapı.....	34
Şekil 5.7. Bileşik 8 için numaralandırılmış yapı.....	35
Şekil 5.8. Bileşik 9 için numaralandırılmış yapı.....	36
Şekil 5.9. Bileşik 10 için numaralandırılmış yapı.....	37
Şekil 5.10. Bileşik 11 için numaralandırılmış yapı.....	38
Şekil 5.11. Bileşik 12 için numaralandırılmış yapı.....	39

Şekil	Sayfa
Şekil 5.12. Bileşik 13 için numaralandırılmış yapı.....	40
Şekil 6.1. <i>Bileşik 2-13</i> için gaz fazında elde edilen optimize yapılar	42
Şekil 6.2. <i>Bileşik 2-13</i> 'e ait 1×10^{-5} M derişimdeki farklı çözücü içindeki UV-GB spektrumları	52
Şekil 6.3. <i>Bileşik 2-13</i> için termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri sonucu elde edilen termal bozunma eğrileri.....	63



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

β	Birinci hiperpolarizebilite
μ	Dipol moment
λ_{max}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
$\mu\beta$	Quadratik hiperpolarizebilite
α	Moleküler polarizebilite
nm	Nanometre
b	Birli
d	Dörtlü
i	İkili
ü	Üçlü

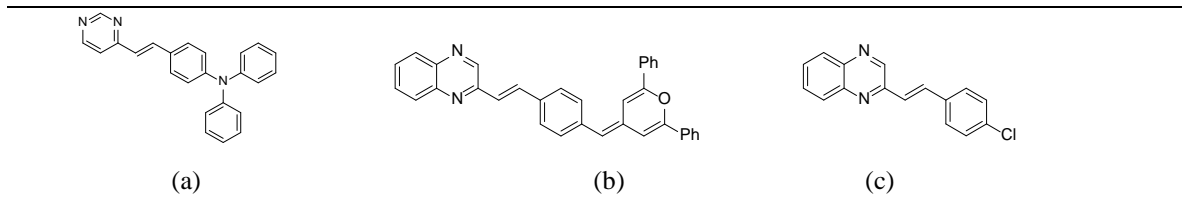
Kısaltmalar

Açıklamalar

CT	Yük transferi(Charge Transfer)
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DSSC	Boya duyarlı güneş hücreleri
HF	Hartree Fock
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
MeOH	Metanol
NLO	Doğrusal olmayan optik
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TD-DFT	Zaman Bağımlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
THF	Tetrahidrofuran
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV-GB	Ultraviyole görünür bölge

1. GİRİŞ

Doğrusal olmayan optik (NLO) materyallerinin sentezi ve uygulamaları, optiksel veri saklama, iletişim, hesaplama, biyolojik görüntüleme, sinyal işleme ve görüntü teknolojileri gibi birçok alanda uygulanma potansiyeline sahip olmaları nedeniyle oldukça hızlı gelişen bir araştırma alanı olmuştur [1-6]. Dolayısıyla, bu alandaki çalışmaların büyük çoğunluğu, yüksek verimli NLO materyallerin elde edilmesine yöneliktir. Son yıllarda özellikle *ikinci derecede* NLO özelliğine sahip moleküllerin önemi artmıştır. İkinci derece NLO özelliğinin, moleküldeki süstitüentlerin ve heterohalkaların donör/akseptör kapasitesi ve π -konjuge köprüsünün uzunluğuna bağlı olduğu çok iyi bilinmektedir. Çalışmalar genellikle π -konjuge köprüsü ile bağlı donör ve akseptör gruplarını içeren (D- π -A) moleküller üzerine odaklanmıştır [7-9]. Yüksek verimli potansiyel NLO materyalleri yapılarında belirgin yük transferi (CT) geçişlerine sahiptirler. Bu alandaki moleküller tasarlanırken D- π -A yapısı arasındaki CT geçişlerini artıracak yönde bir yol izlenir. NLO aday moleküllerdeki donör/akseptör grupları molekülün HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki boşluğu azaltarak molekülün fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin iyileşmesine katkıda bulunmaktadır [10, 11]. Sentezlenen ve potansiyel NLO malzemeler olarak sunulan moleküllerin yapısında bağlayıcı olarak dimetin köprüsü/köprüleri bulunmaktadır [12, 13] (Şekil 1.1). Özellikle dimetin köprüsünü içeren moleküller NLO özelliklerinin yanında donör/akseptör sistemlerinde boyarmadde, organik ışık yayan sistemlerde emisyon malzemesi (OLED), biyolojik moleküllerde floresans uç ve boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSCC) duyarlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Dimetin köprüsünün en önemli özelliği donör/akseptör sistemi içeren bileşiklerde donörden akseptöre doğru olan yük transferinin oldukça verimli bir şekilde iletilebilmesidir.



Şekil 1.1. Dimetin köprüsü içeren bazı NLO aday bileşikler [12, 14]

- (a) 4-[2-(4-*N,N*-Difenilaminofenil)vinil]pirimidin
 (b) (*E*)-4-{2-[4-(2,6-Difenil-piran-4-ilidenmetil)-fenil]-vinil}-2,6-dipiridin 2-il-pirimidin
 (c) 2-[2-(4-klorofenil)-vinil]-kinoksalin

Son on yıl içinde hesaplamalı kimyadaki gelişmelere paralel olarak ilaç ve fonksiyonel malzemelerin tasarımındaki araştırmalar da hız kazanmıştır. Moleküler sistemlerin birçok önemli fiziko-kimyasal özellikleri çeşitli hesaplamalı teknikler ile tahmin edilebilir hale gelmiştir [15]. Son yıllarda, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) teorik modellemede önem kazanmıştır. Değiş-tokuş-ilegişim fonksiyonellerin gelişimi, geleneksel ab initio metodlarla karşılaştırıldığında, çok sayıda moleküler özelliklerin hesaplanmasını mümkün hale getirmiştir [16]. Literatür taraması, DFT hesaplamaları sonucu elde edilen geometri, dipol moment, titreşim frekansları gibi pek çok verinin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, DFT ve zaman bağımlı DFT (TD-DFT) hesaplama teknikleri ile moleküllerin NLO özelliklerinin yeniden elde edilmesi, deneysel verilerinin desteklenmesi ve yeni moleküllerin tasarımları mümkün olmuştur [17, 18].

Literatür doğrultusunda, bu tez çalışmasında, kuvvetli donör/akseptör gruplarını içeren bir seri yeni NLO kromoforun sentezlenmesi, karakterizasyonu, spektroskopik ve NLO özelliklerinin deneysel ve teorik olarak açıklanmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Sistemler

Opto-elektronik ve fotonik aygıtlarda kullanılabilen uygun malzemelerin arayışı, disiplinlerarası (kimya, fizik ve malzeme bilimi) bir çalışma alanı oluşturmaktadır. Bilginin, fotonlar tarafından elektronlara göre daha hızlı, daha verimli ve daha uzun mesafelere taşınabiliyor olması, bir bilgi taşıyıcı olarak ışığı kullanan sistemlere ilginin giderek artmasına sebep olmuştur. Yüksek doğrusal olmayan optik (NLO) özellik gösteren sistemler, yüksek hızda veri işlenmesi, iletişim ve veri saklamaya imkân sağladıklarından dolayı bu tür sistemlere potansiyel aday oluşturmaktadır. NLO etkileri, ikinci ve üçüncü derece etkiler, optiksel frekans dönüştürme, optik anahtarlar ve bellek işlemlerinin oluşumuna öncülük etmektedir [8, 19-22].

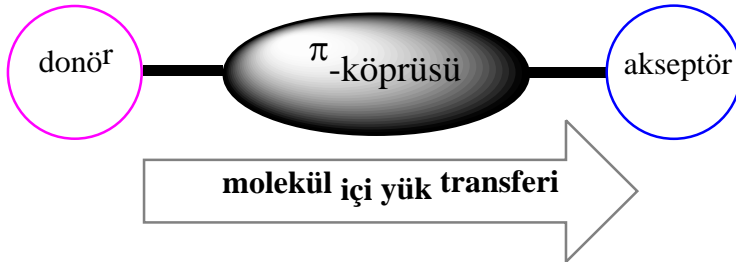
Bir elektromanyetik dalga, dielektrik bir ortama düşürülürse, gelen dalganın elektrik alanı maddenin atomları ya da molekülleri ile etkileşerek yük dağılımını bozar. Böylece madde içinde, elektrik alanı ile indüklenmiş, adına Hertz dipolleri denilen dipoller oluşur. Bir durulma sürecinden sonra maddenin elektronları, uygulanan elektrik alanı ile aynı frekansta titreşmeye başlar. Eğer elektrona etki eden iç atomsal kuvvetlerin toplamı, uygulanan elektrik alanının elektrona uyguladığı kuvvetten daha büyükse ya da rekabet edebilecek büyüklükte ise, dalga denklemi doğrusal bir diferansiyel denklemle yazılır. Sonuçta bir dipol ışıması oluşur ki, bunun da ışıma frekansı uyarıcı dalga ile aynıdır ve tıpkı doğrusal mekanik sistemlerde olduğu gibi yalnız bu frekans gözlemlenir. Güçlü bir ışık kaynağının bir dielektrik ortama düşürülmesi sonucunda, elektrona etkileyen iç atomsal kuvvet dengeleri bozulur. Öyle ki lazerin elektrik alanının elektrona uyguladığı kuvvete iç atomsal kuvvetler cevap veremez. Böylece elektron, iç atomsal kuvvetleri doğuran potansiyel ile elektrik alanının oluşturduğu potansiyelin içinde harekete zorlanır. Bu potansiyel harmonik değildir ve sistem doğrusal olmayan davranış gösterir. Dipoller ışımaya devam eder, ancak bu kez ana modun dışında yüksek harmonikler ve onların süperpozisyonları da gözlenir. Doğrusal olmayan optik özellik, ek olarak gözlenen bu frekansların ortaya çıkmasıdır.

Malzemeye bir dış elektrik alanı (E) uygulandığında ortaya çıkan NLO özelliklerde, eğer molekül veya materyal, simetri merkezine sahip değilse ikinci-derece NLO etkiler, diğer

durumda üçüncü-dereceden katkılardan gelen sıfırdan farklı birinci katkılar söz konusudur. Uygulanan E elektrik alanı sonucu indüklenen polarizasyon (P) arasındaki ilişki,

$$P_i = \mu_i + \varepsilon_0(\alpha_{ij}^{(1)}E_j + \beta_{ijk}^{(2)}E_jE_k + \gamma_{ijkl}^{(3)}E_jE_kE_l + \dots) \quad i, j, k, l=x, y, z \quad (2.1)$$

ifadesi ile verilir. Burada, μ molekülün taban durumda dipol moment, α_{ij} polarizebilite tensörü, β_{ijk} ikinci mertebeden polarizebilite ya da birinci mertebeden hiperpolarizebilite tensörü, γ_{ijkl} ikinci hiperpolarizebilite tensörü olarak adlandırılır. Ayrıca β ve γ , sırasıyla, ikinci ve üçüncü mertebeye doğrusal olmayan optik etkileşimin moleküler kaynağını oluşturur. Özellikle, ikinci derece etkiler, simetri merkezine sahip olmayan sistemlerde görülür. Bu tür sistemlerde, β maksimum ve taban durum ile birinci uyarılmış durum arasındaki dipol moment farkı oldukça büyüktür. Böylece π -konjuge köprüsü ile bağlı donör ve akseptör grupları içeren (D- π -A) organik sistemler önem kazanmıştır [7-9, 19]. Şekil 2.1'de tipik bir organik D- π -A sistemindeki yük transferinin şematik gösterimi verilmektedir. Bu tür sistemler aynı zamanda, donörden akseptöre doğru molekül içi yük transferi özelliğine sahiptirler. Diğer taraftan, simetri merkezi olan sistemlerde gözlenen üçüncü mertebeye etkiler için yapısal durumlar farklıdır. Bu sistemlerde özellikle π -konjugasyonunu genişletmek ve etkili bir konjugasyon uzunluğu sağlamak önemlidir. Her iki durumda da, doğrusal olmayan tepkiyi sınırlayan etkenlerin de azaltılması gerekmektedir.



Şekil 2.1. D- π -A sistemindeki yük dağılımının şematik gösterimi

Yapılan çalışmalarda konjuge moleküler sistemin uzunluğunun organik moleküllerin ikinci dereceden polarizebilitelerinin üzerine büyük ölçüde etkisi olduğu görülmüştür. Donör-akseptör grup ve konjugasyonun uzunluğunun yanında özellikle iki veya daha çok halkalı sistemler için düzlemsellik önemli bir başka etkendir. Düzlemsellik kapsamında π elektron sistemi büyüklüğü ve elektron hareketliliği etkilenmektedir. Büküm etkisi (örn: bifenil halka sistemlerinde) yük transfer katkısını önemli ölçüde azaltabilir. Aynı zamanda NLO malzemelerinin bu özellikler dışında ısıl kararlılığının da olması önemli bir parametredir.

Doğrusal olmayan (NL) özelliklerinden ödün vermeksizin özellikle ısısal kararlılığı sağlamak gerçekten oldukça güçtür. Örneğin NLO adayı moleküllerin sistemlerinde bulunan donör-akseptör gruplarını birbirine bağlayan aromatik / heteroaromatik halkalar ısısal kararlılığı artırırken moleküler hiperpolarizebilite değerini azaltmaktadır. NLO adayı moleküllerin ana iskeletinde konjugasyonun artırılmasıyla daha yüksek NLO özellikler elde edilebilmektedir. Diğer taraftan, konjugasyonun artırılmasıyla maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{\max}) görünür bölgeye kayar fakat bileşiğin fotokararlılığının yanında ısısal kararlılığında da azalma olabilmektedir. Bu tür dezavantajlar potansiyel NLO malzemesi olarak uygulama alanı bulan aday NLO malzemelerinin özellikle üretim sürecinde ciddi dezavantajlar ortaya koymaktadır.

NLO aktivitesi, organik bileşiklerde, inorganik kristallerde ve organometalik komplekslerde [23, 24] bulunabilmektedir. Organik bileşikler sahip oldukları avantajlardan dolayı diğer malzeme sınıflarından bir adım öndedirler. Bu yapılar genellikle π -konjugasyona sahip aromatik düzlemsel halkalara, donör/akseptör gruplara ve heteroatom içeren tek / bitişik halkalı yapılara sahiptirler. Özellikle donör ve akseptör grupların π -konjugasyonu köprü (azo, mono, di, tri metin vb.) veya halka (tiyofen, pirol vb.) ile birbirine bağlı olduğu D- π -A tipi fonksiyonel moleküllerin özellikleri artmakta ve NLO sistemlerinde DSSC ve OLED'lerde kullanım alanları bulunmaktadır [25]. NLO adayı moleküllerdeki donör/akseptör grupları molekülün HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki boşluğu azaltarak molekülün fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin iyileşmesine katkıda bulunmaktadır. Bundan dolayı bu alandaki yeni D- π -A tipi moleküllerin tasarımında ve sentezinde son yıllarda oldukça önemli gelişmeler olmuştur.

Uygulamada kullanılacak olan organik kromoforların yüksek doğrusal olmayan özelliklere sahip olmalarının yanında uygulanabilir ısısal ve kimyasal kararlılık göstermeleri ve aynı zamanda düşük optik kayıp (yüksek geçirgenlik (transparency)) özelliğine sahip olmaları gerekmektedir. Dolayısıyla, organik NLO kromoforlar için, doğrusal olmayan (NL) özellik ile diğer özellikler arasındaki değiş-tokuş (trade off) minimize edilmelidir. Bundan dolayı moleküllerin NL özelliğini kaybetmeden mümkün olduğunca optik geçirgen kromoforlar elde etmek önemlidir. Sonuç olarak, NLO uygulamaları için ideal bir kromoforun sahip olması gereken önemli özelliklerden biri yüksek geçirgenliktir. NLO adayı olarak sunulan bileşiklerin uygulama süresince NL tepkinin sürekli olması için kromoforların tüm sıcaklık değerlerinde ısısal ve kimyasal kararlılıklarını korumaları gerekmektedir. NL

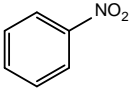
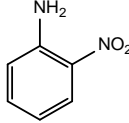
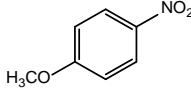
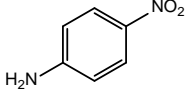
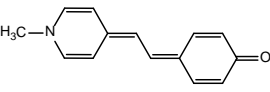
özelliklerinden ödün vermeksizin özellikle ısısal kararlılığı sağlamak gerçekten oldukça güçtür. Bu problem bu alanda çalışan araştırmacılar için çözülmesi gereken bir sorun haline gelmiştir. Dolayısıyla, NLO adayı olabilecek organik bileşiklerin tasarımları yapılırken iki önemli temel özellik göz önünde tutulmaktadır;

- Yüksek doğrusal olmayan aktiflik (Moleküler sistemdeki konjugasyonun artmasıyla artar)
- Yüksek foto ve ısısal kararlılık

Karbon atomlarının elektron yoğunluğunun delokalizasyonu göz önüne alındığında iki tür bağ yapabildiği görülmüştür. Karbon atomu ile diğer elementler arasındaki bağlar σ ve π -bağı olmak üzere iki çeşittir. Moleküler sistemlerin çizgisel olmayan optik özellikleri π -bağındaki elektronların polarizebilitesine bağlıdır. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özelliklerini arttırmanın yolu konjuge π -bağları ile molekülün uzunluğunu arttırmak veya molekülün uçlarına donör ve akseptör grubu bağlamaktır.

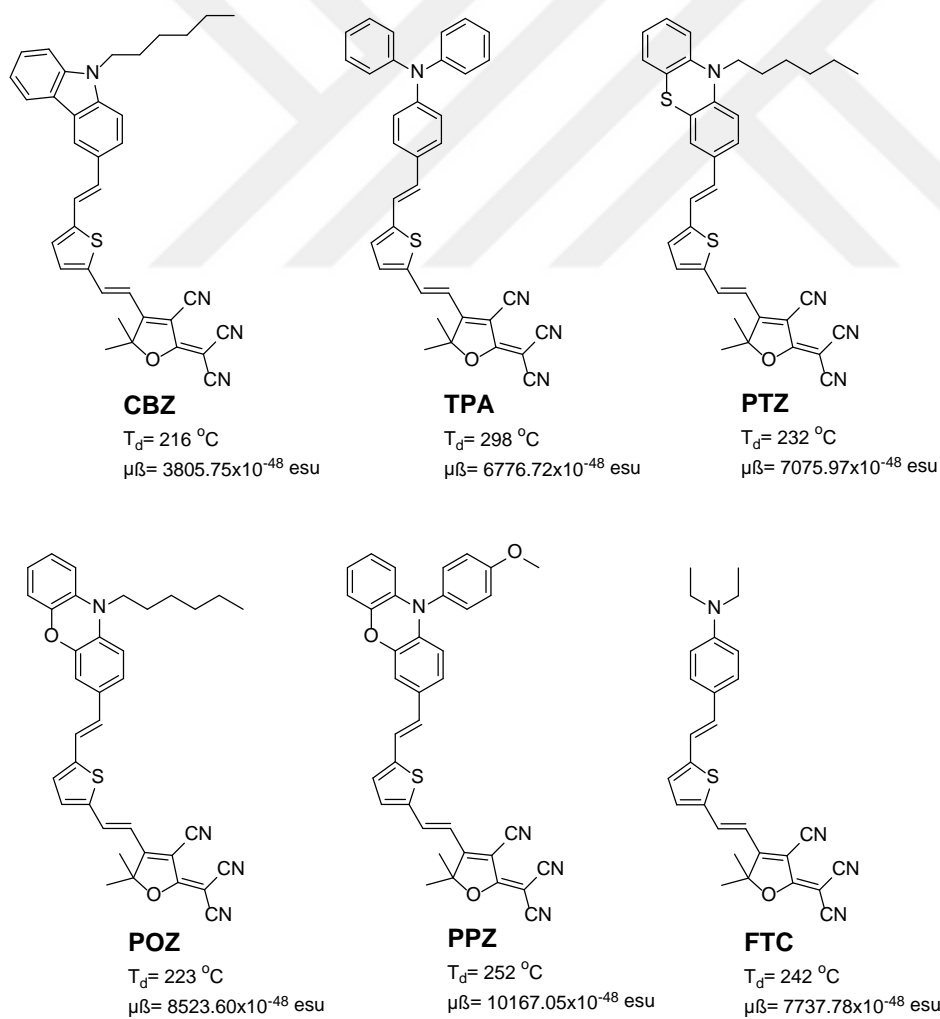
Delokalizasyon nedeni ile π -bağlarının elektron yoğunluğu bir σ -bağının yoğunluğundan daha hareketlidir. Yük dağılımı dipol momentle ölçülür (yükün yeniden dağılımın kolaylığı). Uygulanan bir dış elektrik alan etkisinde yük dağılımının yeniden düzenlenmesi hiperpolarizebilite ile ölçülür.

Alışılmadık elektron dağılımına sahip moleküllerde hiperpolarizebilite (β) önemli hale gelir. Organik moleküllerin hiperpolarizebilite değerlerinin artan konjugasyon, donör-akseptör grubun para (1,4) konumunda olması ve bağlanan donör-akseptör grubun elektron verici/çekici kuvveti ile doğru orantılı olarak arttığı bilinmektedir. Buna göre, Şekil 2.2’de bazı organik kromoforların β değerleri verilmektedir [5].

Kromofor					
$\beta(10^{30}$ esu, 1064 nm)	2.2	10.2	17.3	34.5	1000

Şekil 2.2. Bazı organik kromoforların β değerleri (10^{30} esu, 1064 nm) [5]

Qiu ve diğeri [26] tarafından π -köprüsü ve elektron alıcı gruplar ile farklı aromatik amin ve elektron verici gruplar ihtiva eden ikinci dereceden doğrusal olmayan bir dizi optik kromoforlar sentezlenmiş (Şekil 2.3) ve NLO özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Sentezlenen altı kromoforun UV-GB absorpsiyon, solvatokromik, yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları ve termal kararlılıkları karşılaştırılmış ve donör olarak kullanılan yapıların güçleri kıyaslanmıştır. Sonuçlara göre yeni nesil donörlerin (fenotiyazin (*PTZ*), fenoksazin (*POZ*) and *N*-(4-metoksifenil)fenoksazin) (*PPZ*) geleneksel donörlere (karbazol (*CBZ*), trifenilamin (*TPA*), *N,N*-dietilanilin (*FTC*) vb.) göre daha güçlü elektron verici yeteneğe sahip olduğu görülmüştür. Güçlü elektron veren sübstitüentler sayesinde molekül içi yük transferi artmıştır ve buna bağlı olarak yüksek hiperpolarizebilite değerleri elde edilmiştir. Bu tür bileşikler aynı zamanda ısısal kararlılık da göstermektedir. Altı kromoforun ısısal bozunma sıcaklığı 210 °C'nin üstündedir.

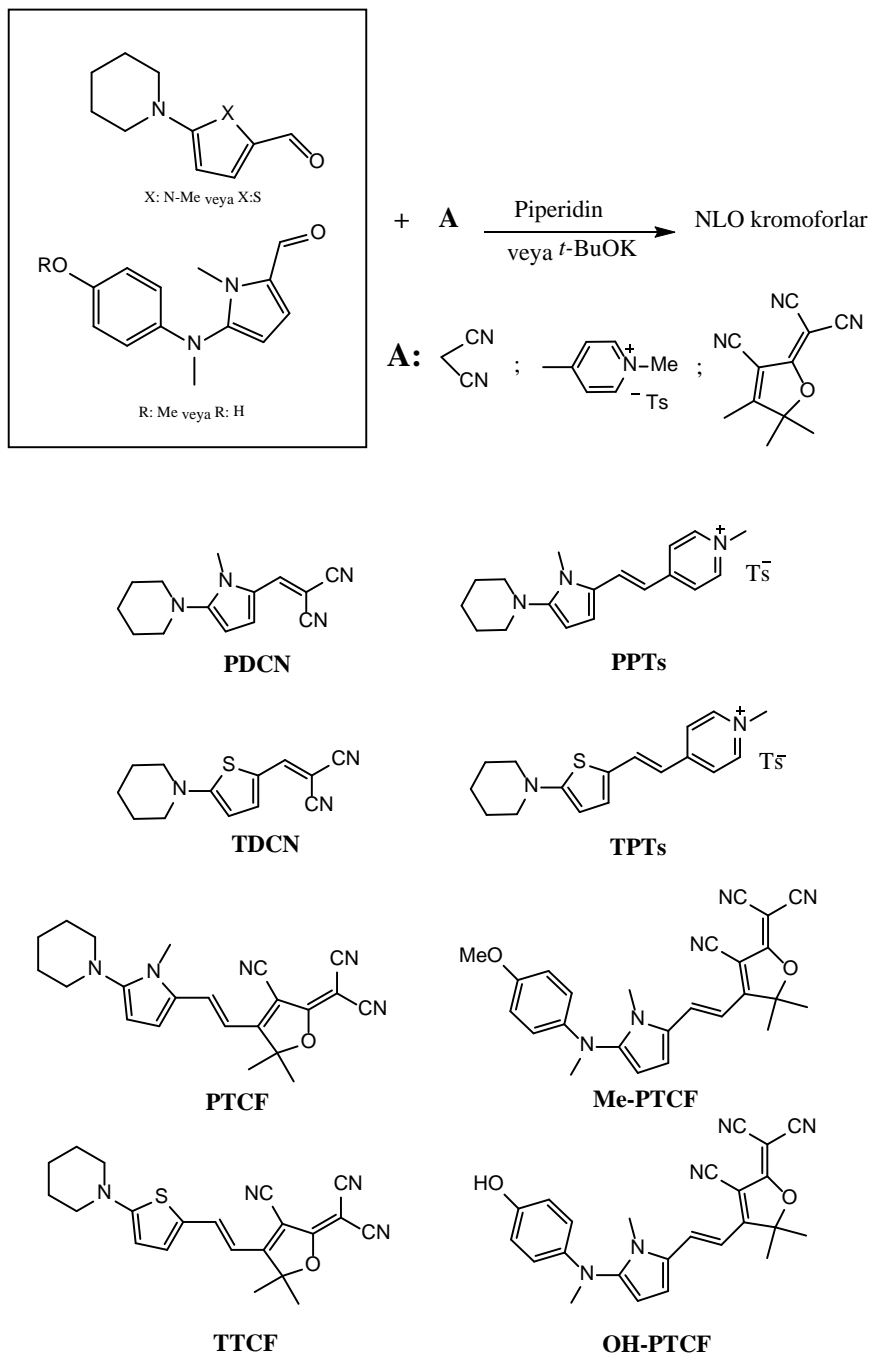


Şekil 2.3. Qiu ve diğeri tarafından sentezlenen bileşiklerin yapıları [26]

PPZ içerdiği kuvvetli donör ve akseptör gruplarından dolayı iyi bir NLO adaydır. Qiu ve diğerleri altı *PPZ* türevi sentezleyerek her bir molekülün NLO özelliklerini ve ısıl bozunma sıcaklıklarını belirlemiştir. Yeni nesil donör grupları içeren kromoforlar beklenenden daha büyük hiperpolarizebilite göstermiştir. Ayrıca, UV-Görünür Bölge (UV-GB) spektrumunu deneysel olarak elde etmişlerdir. Moleküler quadratik hiperpolarizebilite β_{μ} değerlerini DFT metodu ile hesaplamışlardır. *PPZ* için teorik olarak $\beta_{\mu}=10167,05 \times 10^{-48}$ esu değeri elde edilmiştir. UV-GB absorpsiyon spektrumu ölçümlerinde bu kromoforların maksimum absorpsiyonları karşılaştırıldığında, önceki donörlerin yerine yeni nesil donörler bağlandığında kırmızıya kaymanın olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, kromofor konjuge bir sisteme kuvvetli elektron verici grupların bağlanması hiperpolarizebilite β üzerinde pozitif etki yaratmıştır. Bunun sebebi, kuvvetli donör gruplarının molekül içi yük transferini arttırmasıdır.

Ma ve diğerleri [27] tarafından pirol ve tiyofen içeren ikinci dereceden NLO kromoforların yeni bir serisi Knoevenagel kondenzasyonu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.4). Farklı elektron verme yeteneği bulunan malononitril, pikolinyum tuzu ve 2-disyanometiliden-3-siyano-4,5,5-trimetil-2,5-dihidrofuran (TCF), kromoforların sentezinde kullanılmıştır. Pirol yerine tiyofen kullanılarak sentezlenen yapılarla karşılaştırılma yapılmıştır. TTCF bileşiği hariç diğer bileşikler çözücü içerisinde çözünürlükleri iyidir. NMR çalışmalarına göre pirol halkasının tiyofen halkasına göre daha yüksek elektron yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür. Pirol halkasındaki hidrojenlerin kimyasal kaymaları yüksek alanda çıkmıştır. UV-GB spektrumları incelendiğinde malononitril temelli PDCN ve TDCN bileşiklerinin maksimum absorpsiyon dalga boyu (λ_{max}) 450 nm civarında, piridinyum temelli PPTs ve TPTs bileşiklerinin maksimum absorpsiyon dalga boyu (λ_{max}) 510 nm civarında, TTCF ve PTCF bileşiklerinin maksimum dalga boyu (λ_{max}) ise 610 nm civarındadır. Pirol temelli kromoforlarda tiyofen temelli kromoforlara göre yaklaşık 10 nm maviye kayma gözlenmiştir. Yarı aromatik amin içeren NLO kromoforlarının (Me-PTCF ve OH-PTCF) maksimum absorpsiyon dalga boyu 635 nm civarındadır. PTCF'ye göre yaklaşık 25 nm kırmızıya kayma görülmektedir. Halkanın etkinliğini arttıran metoksi ve hidroksil gruplarının varlığında batokromik kayma görülmüştür. Termogravimetrik analiz (TGA) araştırmalar sonucu bileşiklerin iyi ısıl kararlılığa sahip olduğu belirtilmiştir. Bileşiklerin ısıl kararlılığı 203 ile 296 °C aralığındadır. Bileşikler yüksek statik hiperpolarizebilite değerlerine sahiptirler ($57-1490 \times 10^{30}$). Bu değerler Hyper-Rayleigh saçılması ölçümleriyle deneysel belirlenmiştir.

NLO kromoforların moleküler hiperpolarizebiliteleri MOPAC paket programı kullanılarak, yarı ampirik AM1 yöntemi ile 0,65 eV’da hesaplanmıştır. Beklendiği gibi pirol temelli kromoforlarda tiyofen temelli kromoforlara göre daha büyük hiperpolarizebilite değerleri elde edilmiştir. Yüksek hiperpolarizebilite ve iyi ısıl kararlılık özellikleri birleştirildiğinde NLO kromoforların elektro-optik (EO) uygulamalar için potansiyel aday oldukları bildirilmiştir.



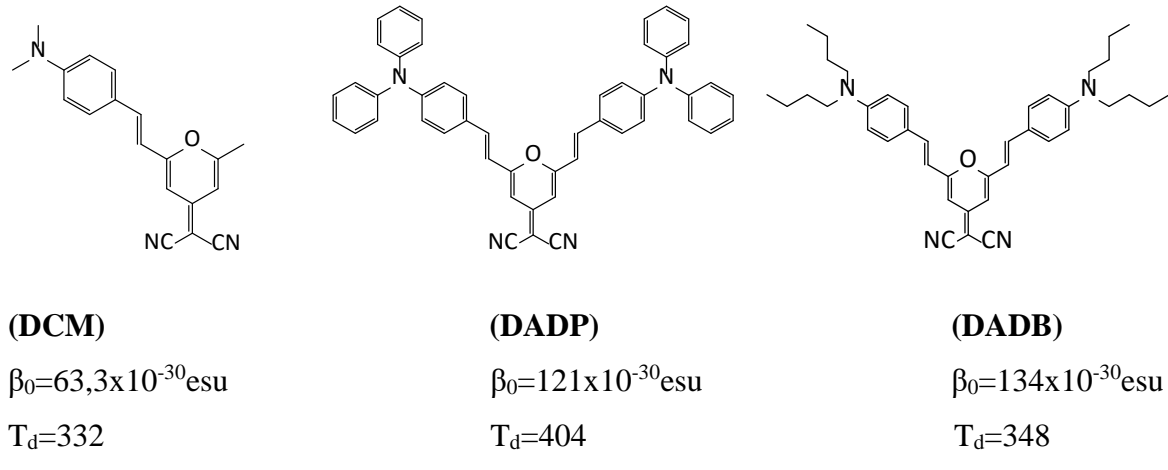
Şekil 2.4. Ma ve diğeri tarafından sentezlenen NLO kromoforları [27]

2.2. Sitiril Temelli NLO Kromoforları

Organik temelli NLO adayı bileşiklerin yapısında bulunan donör-akseptör grupların özellikle dimetin köprüsü ile birleştirilmesi ile NLO etkinlikleri artmaktadır. Bu kapsamda kuvvetli donör-akseptör grupları içeren 4-(disiyanometilen)-2-metil-6-(p-dietilamino-sitiril)-4H-piran (DCM) benzeri sitiril bileşiklerinin önemi artmaktadır.

Sitiril boyarmaddeleri önemli fotofiziksel özelliklerinin yanında absorpsiyon-emisyon spektrum maksimum dalga boyları UV'den yakın IR bölgesine kadar geniş bir aralıktadır. Bu avantajlar bu boyarmadde sınıfının nükleik asit ve protein gibi biyomoleküllerin yapı ve fonksiyonlarını belirlemede en önemli etiketleyici olmasını sağlamıştır. Tıpta biyomoleküllerin teşhisi için kullanılmasının dışında yüksek teknolojide lazer boyası ve OLED sistemlerinde de kullanılır. Sitiril boyarmaddelerinin DNA ile etkileşmesi sonucu genellikle zayıf olan floresans şiddetleri artar. Bundan dolayı DNA-duyarlı floresans uç olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. DNA'ya karşı yüksek ilgileri, yapılarında bulunan kuarternize olmuş azottan (sperminelike groups) dolayısıdır. Aynı zamanda bu gruplar uygulamalarda sitiril boyarmaddelerinin çözünmelerini sağlarlar [28, 29]. Heterosiklik sitiril boyarmaddeleri optik kayıt malzemelerinde duyarlaştırıcı, fotoğraf endüstrisinde, lazer boyalarında, boya duyarlı güneş hücrelerinde ve biyomoleküllerin etiketlenmesinde floresans uç olarak kullanılmalarından dolayı oldukça yüksek değeri olan yapılarıdır. Yapısal türevlendirilmelerle sitiril boyarmaddelerinde istenen düzeyde fotofiziksel özellik, kimyasal kararlılık ve çözünebilirlik sağlanabilmektedir. Bu tür boyarmaddeler NLO sistemlerinde kullanılmak için oldukça uygundur [30, 31].

Moylan ve diğerleri [32] çalışmalarında altı 4-(disiyanometilen)-2-metil-6-(p-dietilamino-sitiril)-4H-piran (DCM) türevi (*N,N*-difenil (DADP) ve *N,N*-dibütil (DADB)) (Şekil 2.5) sentezleyerek her bir molekülün NLO özelliklerini ve ısıl bozunma (decomposition) sıcaklıklarını ölçmüşlerdir. Bu kromoforlar beklenenden daha büyük hiperpolarizebilite göstermiştir. Sentezlenen kromoforların ısıl bozunma sıcaklıkları (T_d) 300 °C'nin üstündedir. Çalışmada, bu bileşiklerin NLO, geçirgenlik ve ısıl kararlılık, deşiş-tokuşun engellenmesinde bu güne kadar elde edilen en iyi ilerleme olduğunu öne sürmüşlerdir.

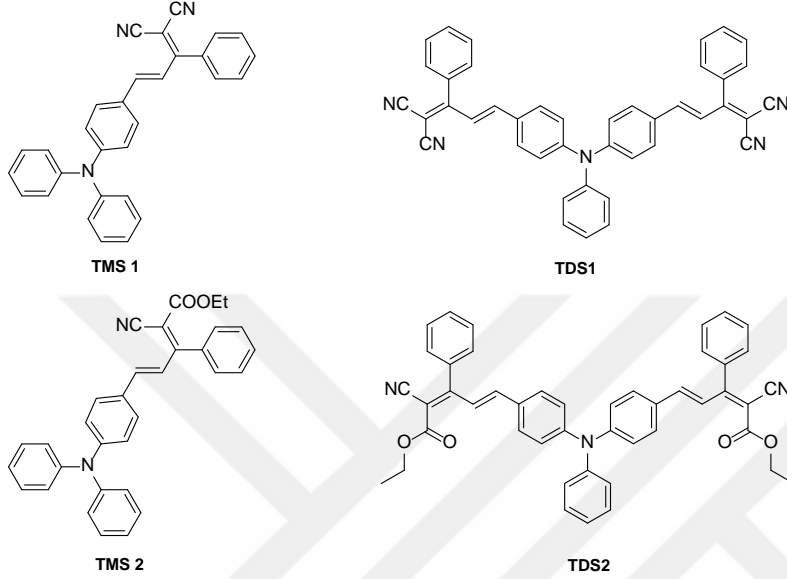


Şekil 2.5. Moylan ve diğerleri tarafından sentezlenen, çeşitli özellikleri araştırılan DCM ve türevi bazı bileşikler [32]

Prasad ve Williams [33], organik moleküllerin diğer sınıflara göre daha verimli NLO ve elektro-optik (EO) etkilere sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada etkili NLO organik malzemelerin moleküler biriminde yüksek delokalize π -elektronlarına sahip halkalar ve bu halkalara bağlı ve halka ile delokalize bir sistem oluşturabilen donör ve akseptör gruplarını içeren sistemlerin NLO etkisinin daha da artacağını belirtmektedir. Bu donör ve akseptör grupları, molekülde karşıt konumlarda bulunurlar ve molekülün sahip olduğu π -elektron bulutu, molekülde donörden akseptöre doğru hareket eder, böylece molekül yüksek bir polarizasyona sahip olur.

Gupta ve diğerleri [34] absorpsiyon ve floresans spektroskopisi, TGA ve yoğunluk fonksiyonel teorisi yöntemlerini kullanarak trifenilamin içeren bir seri sitiril boyarmaddenin özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmada, sentezlenen 4-[4-(1,1-disiyano-2-fenil)büt-1,3-dienil]trifenilamin (TMS1), etil-2-siyano-5-(4-trifenilamino)-3-fenilpenta-2,4-dienoat (TMS2), 4,4-bis[4-(1,1-disiyano-2-fenil)büt-1,3-dienil]trifenilamin (TDS1), 4-[5-(etil-2-siyano-3-fenil) penta-2,4-dienoat] trifenilamin (TDS2) moleküllerinin (Şekil 2.6) geometrik ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak elde edilmiştir. Aynı zamanda, birinci hiperpolarizabilite (β) değerleri hesaplanmıştır. Söz konusu moleküllerin büyük ikinci-derece doğrusal olmayan özellikler gösterdiği bulunmuştur. Bunun sebebinin kuvvetli donör/akseptör konjugasyonu ve uyarılmış düzeyde moleküler içi yük transferlerinden kaynaklandığını vurgulanmıştır.

Ayrıca, TGA sonuçlarına göre, moleküllerin iyi ısıl kararlılık gösterdikleri ve 300 °C'ye kadar kararlı oldukları bulunmuştur. Çalışmada, incelenen moleküllerin farklı NLO uygulamaları, elektronik ve fotonik aygıtlar ve organik ışık yayan diyot uygulamalarında kullanılabilecek aday bileşikler olabileceği bildirilmiştir.



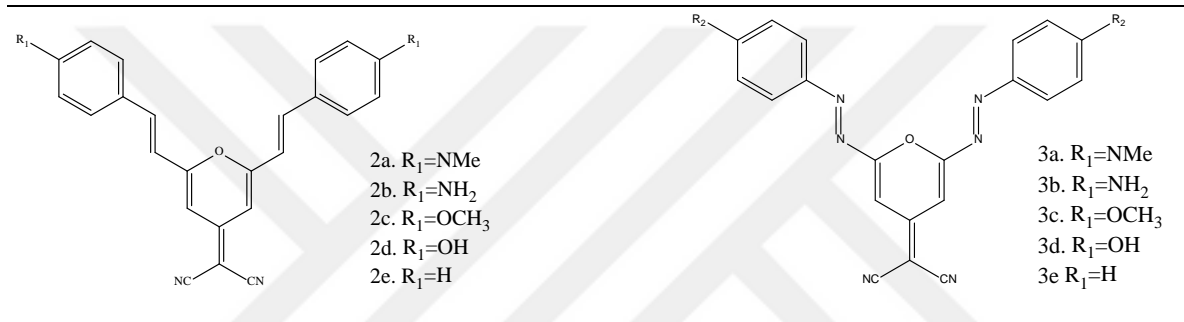
Şekil 2.6. Gupta ve diğerleri tarafından sentezlenen ve NLO özellikleri araştırılan moleküllerin yapıları [34]

Zerner ve diğerleri [35], disiyanometilen temelli boyarmaddelerde konformasyon (*E/Z* izomerleri), süstitüent (donör/akseptör) ve uç grupların (indandion, pirazolon, pirazoldion) moleküler hiperpolarizabilite üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada, AM1 ve ZINDO semiempirik moleküler orbital hesapları yapılmıştır. *Z* izomerlerinin moleküler içi hidrojen bağları ile kararlı hale getirilmemesi durumunda, genellikle *E* konformerlerinin daha büyük β değerlerine sahip olduklarını tespit etmişlerdir.

Liu ve diğerleri [36] bir seri yeni disiyanometilen türevlerini (Şekil 2.7) tasarlayarak ZINDO/SCI metodu ile teorik olarak elde ederek ikinci derece optik duyarlılık β_0 ve β_μ değerlerini ZINDO/SOS metodu ile hesaplamışlardır (Çizelge 2.1). 4-(disiyanometilen)-2,6-bis-(*p*-donör-sitiril)piran türevlerinin 4-(disiyanometilen)-2,6-bis(*p*-donör-fenilazo)piran türevlerinden daha iyi NL özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Konjuge bir sisteme karbon yerine azot atomunun geçmesi hiperpolarizabilite β üzerinde negatif etki yaratmıştır. Bunun sebebi, azo köprüsündeki π -elektronlarının donörden akseptöre doğru hareketinin azot atomlarının elektronegatif etkilerinden dolayı engellenmesi ve dolayısıyla

hiperpolarizebilitenin azalmasıdır. ZINDO/SCI/SOS hesaplamaları ile incelenen moleküllerin iki en düşük elektronik uyarılmış durumlarının moleküler hiperpolarizebiliteye ek bir katkı getirdiği elde edilerek EO modülatör ve frekans çiftlenimi gibi *ikinci-derece* doğrusal olmayan uygulama alanlarında kullanılabilir birer potansiyel aday olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak çalışmada 4-(disiyanometilen)-2,6-bis-(p-donör-sitiril)piran türevlerinin 4-(disiyanometilen-2,6-bis(p-donör-fenilazo)piran türevlerinden daha iyi NL özelliklere sahip olduğu ortaya konulmuştur.




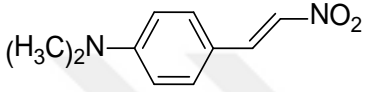
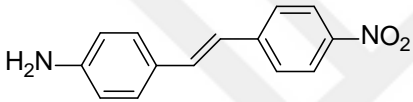
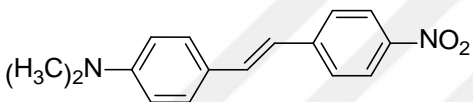
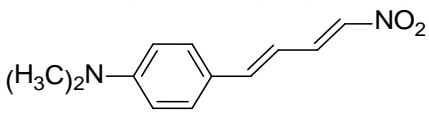
Şekil 2.7. Liu ve diğerleri tarafından sentezlenen ve NLO özellikleri araştırılan moleküllerin yapıları [36]

Çizelge 2.1. Liu ve diğerleri tarafından sentezlenen bileşiklerin ZINDO/SOS metodu tarafından hesaplanan dipol moment(μ), ikinci dereceden polarizebilité β_0 , $\beta_\mu(\omega=1,91 \mu\text{m})$, $\mu\beta_0$ ve $\mu\beta_\mu$ değerleri [36]

Moleküller	$\mu(D)$	$\beta_0(10^{-30} \text{esu})$	$\beta_\mu(10^{-30} \text{esu})$	$\mu\beta_0(10^{-48} \text{esu})$	$\mu\beta_\mu(10^{-48} \text{esu})$
DCM	10,31	83,8	100,4	863	1034
2a	11,80	135,1	161,4	1592	1902
2b	10,93	126,9	151,3	1385	1652
2c	12,75	142,6	169,2	1816	2155
2d	12,48	139,8	165,9	1743	2068
2e	9,67	101,3	119,4	978	1153
3a	9,91	95,1	114,5	941	1133
3b	10,07	88,4	106,0	889	1066
3c	5,30	47,0	55,9	249	296
3d	8,10	71,2	84,7	576	685
3e	8,08	65,3	77,0	527	621

Bağlayıcı olarak dimetin ve azo grubunun dışında kolaylıkla delokalize olabilen 5 üyeli (tiyofen, furan, pirol vb.) heteroaromatik halkalar da seçilmektedir. Bu aromatik halkaların aromatik karakteri benzenden daha düşüktür böylece π -elektronları benzenden daha kolay delokalize olabilmektedir. Bunun sonucunda bu heteroaromatik halkaların bulunduğu NLO

adayı bileşiklerin hiperpolarizebilite (β) değerleri daha yüksektir. Şekil 2.8’de bilinen bazı kromoforlar için elde edilen teorik ve deneysel β değerleri verilmektedir [37]. Buna göre, kuvvetli donör ve akseptör grupları arasındaki konjugasyonun artması ve benzen bağlayıcısı yerine dimetin bağlayıcısının gelmesi ile daha yüksek β değeri (daha yüksek NLO tepki) elde edilmektedir.

Kromofor	$\beta_{\text{teorik}}(10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1})$	$\beta_{\text{deneysel}}(10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1})$
	19	34.5
	217	220
	227	260
	383	450
	715	650

Şekil 2.8. Bazı kromoforlar için 1064 nm’de elde edilen teorik ve deneysel β değerleri [37]

2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

DFT, kuantum mekaniğinin formüle edildiği oldukça güçlü bir teoridir. Bu teori, çok elektronlu dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğunu temel alan bir metod olmasından dolayı, diğer kuantum kimyasal metodlardan farklıdır. DFT metodunda karmaşık dalga fonksiyonu ve birden fazla Schrödinger denklemini çözmek yerine tek elektron denkleminde elektron yoğunluğu $n(r)$ vasıtasıyla daha basit bir denklem çözülmektedir. Düşük maliyet ile doğru sonuçları üretebilme yeteneği nedeniyle elektronik yapı çalışmalarında DFT metodu en çok kullanılan metod haline gelmiştir. Pratikte, teorisinin uygulanması için yaklaşımlara gereksinim vardır ve bazı durumlarda kesin sonuçların elde edilebilmesi için bilinçli bir çalışma yapmak gereklidir [38-40].

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Materyal ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasallar

Bütün sentez, karakterizasyon basamaklarında ve spektrofotometrik ölçümlerde kullanılan kimyasal ve çözücüler Sigma/Aldrich USA şirketinden temin edilmiştir. Kimyasal ürünler, daha ileri bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden ticari saflıkta kullanılmıştır. Çözücüler analitik saflıkta temin edilmiş gerekli görülen durumlarda destile edilerek reaksiyon ve ölçüm ortamlarında kullanılmıştır. Sentez aşamalarında kullanılan bütün sıvı bazlar destile edilerek kullanılmıştır. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ölçümlerinde kullanılan $\text{DMSO-}d_6$ ve CDCl_3 çözücüleri Merck Germany şirketinden temin edilerek kullanılmıştır.

3.1.2. Cihazlar

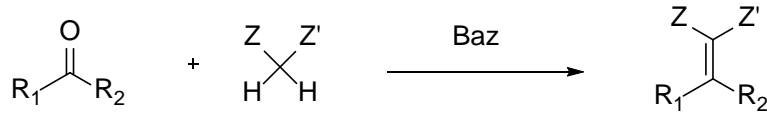
- a) Bileşik 1'in sentezinde Milestone Start marka mikrodalga cihazı kullanılmıştır.
- b) Sentezi gerçekleştirilen bütün bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9200 erime noktası cihazı ile ölçülmüştür.
- c) FT-IR spektrumları Mattson 1000 Spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir.
- d) Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Bruker Ultrashield 300 MHz NMR spektrometresi kullanılarak Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde alınmıştır.
- e) Sentezlenen bileşiklerin bazılarının yüksek çözünürlükte kütle spektrumları Waters 2695 Alliance Micromass ZQ marka LC/MS cihazı kullanılarak Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Kimya laboratuvarında alınmıştır.
- f) Sentezlenen bileşiklerin bazılarının yüksek çözünürlükte kütle spektrumları Waters LCT Premier XE (HRMS) cihazı kullanılarak Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Kimya laboratuvarında alınmıştır.

- g) Sentezlenen bileşiklerin termogravimetrik analiz ölçümleri Shimadzu DTG-60H cihazı kullanılarak 500 °C (10 °C min⁻¹) azot atmosferi altında (15 mL min⁻¹) Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde alınmıştır.
- h) Sentezlenen bileşiklerin UV-GB absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1800 UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır.
- i) Sentezlenen bileşiklerin yapılarının teorik hesaplamalarla aydınlatılması ve fotofiziksel özellikleri ve NLO özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar Gaussian 09 paket programı (Frisch, 2009) kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar, iki adet (Sun 4140 ve Sun 4440) sunucuda gerçekleştirilmiştir. Gerektiğinde Üniversite bünyesinde bulunan Gazi HPCC sisteminden yararlanılmıştır.

3.2. Sitril Temelli Bileşiklerin Eldesinde Kullanılan Genel Sentez Yöntemleri

3.2.1. Knoevenagel kondenzasyonu

Sitril temelli organik NLO kromoforların sentezi için literatürde belirtilen en genel yöntem Knoevenagel reaksiyonudur. Bir aromatik aldehit ve aktive edilmiş metil veya metilenin, katalizör olarak bir trietilamin, piperidin vb. bir amin, KOH, NaOH, NaH veya K^tBuO kullanılarak sitril haline dönüştürülür. (Şekil 3.1).



R₁, R₂= Fenil, Hidrojen

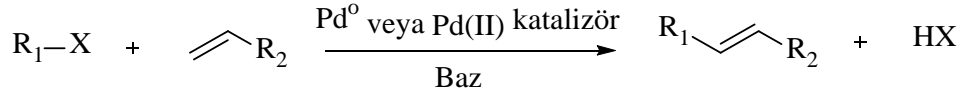
Z ve Z'= Elektron çekici gruplar

Baz=Piperidin, Piridin, Trietilamin (TEA), NaOH vb.

Şekil 3.1. Knoevenagel kondenzasyonunun genel tepkimesi

3.2.2. Heck reaksiyonu

En çok kullanılan çapraz bağlanma reaksiyonlarından biri olan Heck reaksiyonu, bazik koşullar altında bir olefin ile bir aril halojenürün palladyum katalizli arillenmesidir (Şekil 3.2). Son yıllarda bu modern organik kimya tepkimeleri, yeni tip sitiril boyarmaddelerin sentezi için kullanılmıştır.



R₁= Aril veya heteroaril

R₂= Fenil

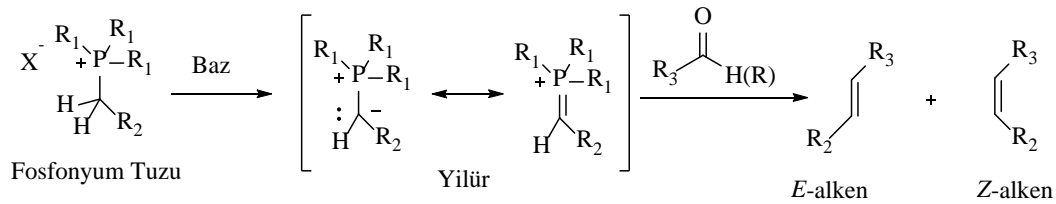
X= Halojenür veya triflat

Baz= TEA, K₂CO₃ vb.

Şekil 3.2. Heck reaksiyonu genel tepkimesi

3.2.3. Wittig reaksiyonu

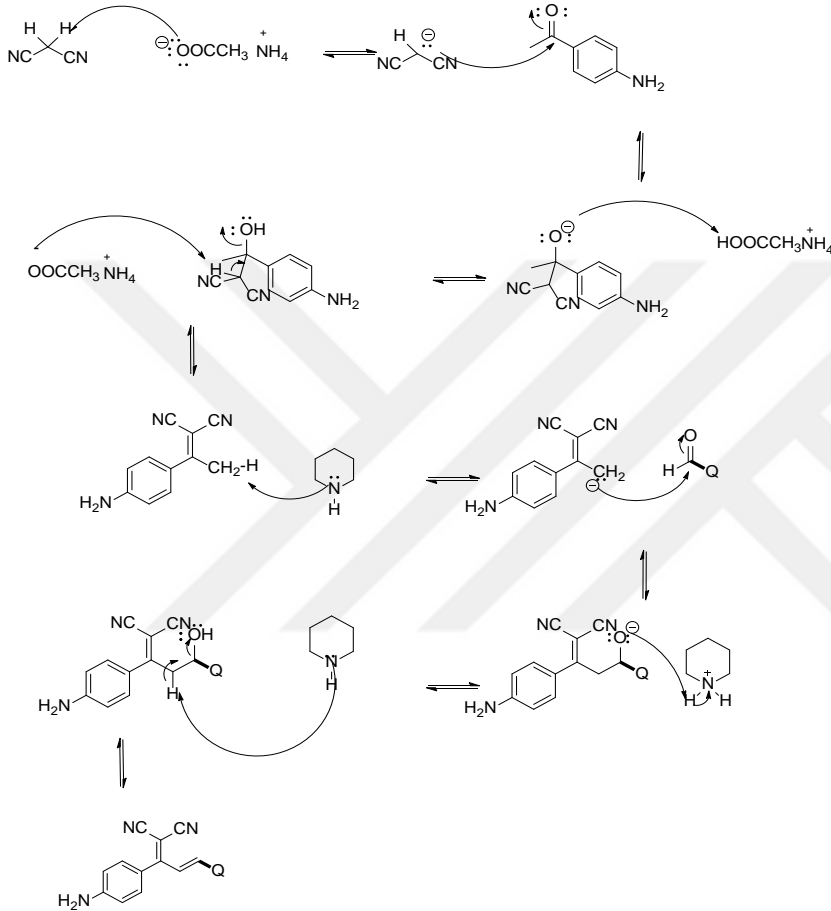
Wittig reaksiyonu, bir aldehit veya ketonun bir fosfonyum tuzundan üretilen yilür ile reaksiyona sokulması suretiyle bir alkenin hazırlanması yöntemidir. Elde edilen alkenin geometrisi yilürün reaktivitesine bağlıdır. R₁ fenil veya R₂ bir elektron çeken grup ise, yilür stabilize olur ve R₁ ve R₂'nin alkil olduğu zamanki kadar reaktif değildir. Stabilize yilürler (*E*)-alkenler verirken, stabilize edilmemiş yilürler (*Z*)-alkenlere yol açar (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Wittig reaksiyonu genel tepkimesi

3.3. Yöntem

Sentezi tasarlanan tamamen özgün sitiril temelli bileşiklerin sentezine yönelik yöntem; Knoevenagel kondenzasyon tepkimesidir (Şekil 3.4). Sentezlenen bileşiklerin DFT ve TD-DFT hesaplamalarında kullanılan yöntem ise B3LYP/6-311G+(d,p)'dir.



Şekil 3.4. Sitiril temelli bileşiklerin sentezi için önerilen mekanizma

3.3.1. Fotofiziksel özelliklerin belirlenmesi

Sentezlenen bileşiklerin geometrik yapılarının elde edilmesi, fotofiziksel özelliklerinin ve NLO özelliklerinin teorik olarak incelenmesinde, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanıldı. Hesaplamalarda, B3LYP fonksiyoneli ile 6-311+G(d,p) temel seti kullanıldı. Geometri optimizasyonları, gaz fazında ve çözücü ortamında Metanol (MeOH), Tetrahidrofuran (THF), Diklorometan (CH₂Cl₂) yapıldı. Çözücü ortamında yapılan hesaplamalarda, polarizable continuum model (PCM) kullanılarak çözücü etkisi ve bileşiklerin kullanılan çözücü ile etkileşimleri göz önüne alındı. Bu yapıların global minimum olduğunu anlamak için titreşim frekansları hesaplandı ve sanal frekanslarının

sıfır olduğu belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin çözücü ortamında elde edilen taban durum geometrileri temel alınarak absorpsiyon spektrumları, çözücü ortamında TD-DFT metodu ve B3LYP fonksiyoneli ile 6-311+G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Uyarılma enerjileri ve osilatör kuvvetleri en düşük 10 singlet geçişi için elde edildi.

3.3.2. NLO özelliklerinin belirlenmesi

Birinci hiperpolarizebilite (β), bir $3 \times 3 \times 3$ matrix ile ifade edilir ve 3 boyutlu matrisin 27 bileşini, Kleinmann simetrisine göre toplam 10 bileşene ($\beta_{xyy} = \beta_{yxy} = \beta_{yyx}$; $\beta_{yyz} = \beta_{yzy} = \beta_{zyy}, \dots$) indirgenir. Gaussian 09 hesaplamaları, β_{xxx} ; β_{xxy} ; β_{xyy} ; β_{yyy} ; β_{xxz} ; β_{xyz} ; β_{yyz} ; β_{xzz} ; β_{yzz} ; β_{zzz} bileşenlerini hesaplamaya imkân verir. Moleküllerin NLO özellikleri incelenirken β_{top} değeri hesaplandı. Bunun için, β bileşenleri $i \neq j$ olmak üzere,

$\beta_i = (\beta_{iii} + 1/3 \sum (\beta_{iij} + \beta_{jji}))$, $i, j, k = x, y, z$ genel ifadesi ile hesaplandı.

Buna göre, β_{top} değeri,

$\beta_{top} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}$ ifadesi ile elde edildi. G09 hesaplama sonuçlarına göre, β bileşenleri,

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx}$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}$$

ifadeleri ile belirlendi. Diğer taraftan, polarizebilite ve dipol moment, sırasıyla,

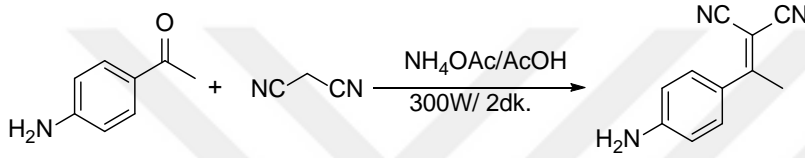
$\alpha = 1/3(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk})$ ve $\mu_{top} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$ ifadeleri ile elde edildi.



4. SENTEZ VE KARAKTERİZASYON

4.1. 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril (Bileşik 1) Sentezi

100 mL'lik balon içine 50 mmol 4-aminoasetofenon, 50 mmol malononitril, 22,9 mL asetik asit ve 100 mmol amonyum asetat konular. Reaksiyon 2 dakika, 300 Watt ve 150 °C koşullarında mikrodalgada tamamlanır. Karışım oda sıcaklığına soğutulur. Süre sonunda reaksiyon ortamına 10 mL etanol eklenir, süzülür, katı kurutulur ve kuruduktan sonra %95 etanol-su karışımından kristallendirilir. (verim: %80; literatür erime noktası: 199-205 °C; renk: sarı). Şekil 4.1'de *Bileşik 1* için sentez şeması verilmektedir.



Şekil 4.1. 2-(1-(4-aminofenil)etiliden)malononitril sentez şeması

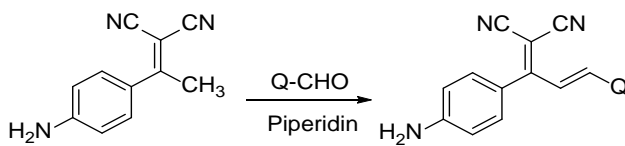
4.1.1. Bileşik 1'in yapısal karakterizasyon sonuçları

Erime noktası: 199-205 °C [41]

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ , ppm): 7,60 (i, $J=8.8$ Hz, 2H), 6,63 (i, 2H), 6,45 (b, 2H), 2,5 (b, 3H) ppm.

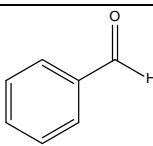
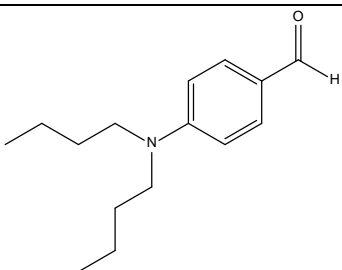
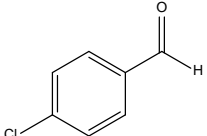
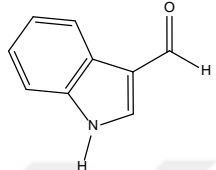
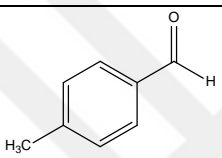
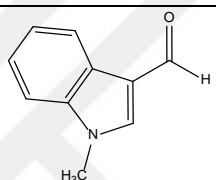
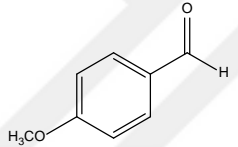
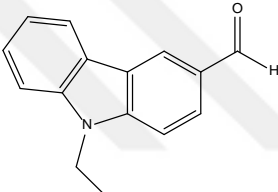
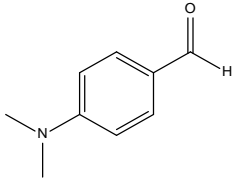
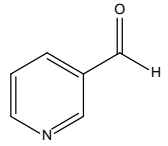
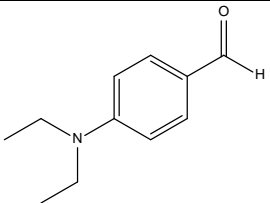
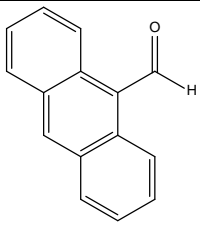
4.2. Sitiril Temelli Hedef Bileşiklerin (Bileşik 2-13) Sentezi

100 mL'lik balon içindeki 1 mmol (0,184 g) (4-aminofenil)metilenpropandinitrilin 20 mL etanoldeki çözeltisine 0,001 mol uygun bir aldehit ve 1-2 damla piperidin ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır (Şekil 4.2). Bu süre sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulur. Çöken madde süzülür. Reaksiyon sonunda çöken madde yok ise su eklenir ve asit ilavesi ile pH 7'ye getirilerek çökme sağlanır, süzülür. Katı madde %50 etanol-su karışımından kristallendirilir.

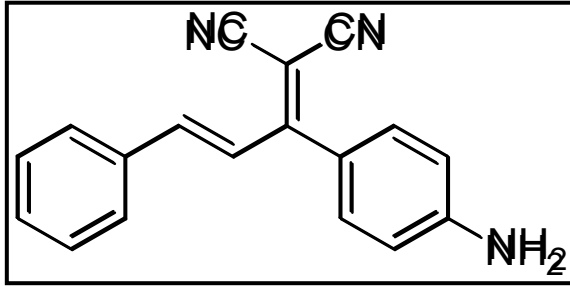


Şekil 4.2. Sitiril temelli *Bileşik 2-13* için genel sentez şeması

Çizelge 4.1. Sitiril temelli *Bileşik 2-13* sentezi için kullanılan aldehitler ve ürünlerin verimi

BİLEŞİK	KULLANILAN ALDEHİT	VERİM	BİLEŞİK	KULLANILAN ALDEHİT	VERİM
2		75%	8		50%
3		82%	9		60%
4		44%	10		63%
5		52%	11		72%
6		77%	12		42%
7		68%	13		80%

4.3. Bileşik 2-13' ün Yapısal Karakterizasyon Sonuçları



Şekil 4.3. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-fenilalliliden)malononitril (Bileşik 2) yapısı

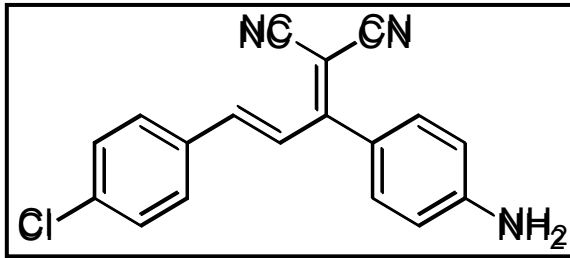
Koyu kahverengi katı; e.n. 250-251 °C; verim: %75

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3481, 3375, 3218, 3034, 2216, 1603 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 7,73-7,70 (ç, 2H), 7,50-7,47 (ç, 3H), 7,45 (i, J_{trans} = 15,4 Hz, 1H), 7,33 (i, J = 8,6, 2H), 7,11 (i, J = 15,7 Hz, 1H), 6,67 (i, J = 8,7 Hz, 2H), 6,22 (b, 2H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, δ , ppm): 171,0; 153,9; 147,9; 135,1; 132,7; 131,5; 129,6; 129,4; 125,4; 119,6; 116,1; 115,2; 113,6; 74,9 ppm

HR-MS (ESI, CH_3CN): $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3$ $[\text{M-H}]^+$ bulunan: 272,1166 hesaplanan: 272,1188.



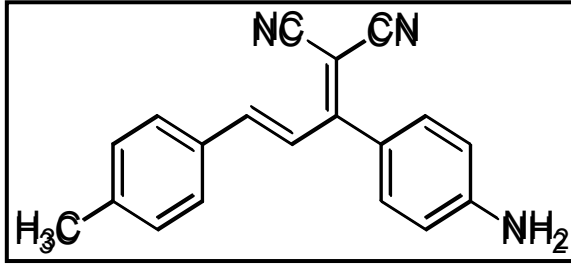
Şekil 4.4. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-klorofenil)alliliden)malononitril (Bileşik 3) yapısı

Koyu turuncu katı; e.n. 208-209 °C; verim: %82

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3473, 3370, 3250, 3037, 2219, 1612 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 7,76 (i, J = 8,6 Hz, 2H), 7,52 (i, J = 8,4 Hz, 2H), 7,45 (i, J_{trans} = 15,7 Hz, 1H), 7,33 (i, J = 8,6, 2H), δ 7,11 (i, J_{trans} = 15,6 Hz, 1H), 6,67 (i, J = 8,6 Hz, 2H), 6,22 (b, 2H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, δ , ppm): 170,7; 154,0; 146,3; 136,0; 134,0; 132,7; 130,7; 129,6; 126,1; 119,5; 116,0; 113,6; 75,1 ppm



Şekil 4.5. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(p-tolil)alliliden)malononitril (Bileşik 4) yapısı

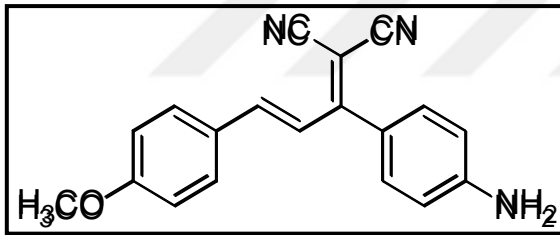
Sarı katı; e.n. 212-214 °C; verim: %44

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3464, 3370, 3211, 2208, 1628 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 7,61 (i, $J = 8,1$ Hz, 2H), 7,40 (i, $J_{trans} = 15,6$ Hz, 1H), 7,31 (i, $J = 8,7$ Hz, 2H), 7,29 (i, $J = 8,1$, 2H), 7,08 (i, $J_{trans} = 15,6$ Hz, 1H), 6,69 (i, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,20 (b, 2H), 2,32 (b, 3H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl $_3$, δ , ppm): 171,2; 153,8; 148,2; 141,9; 132,5; 130,3; 129,2; 124,3; 119,7; 116,1; 115,2; 113,6; 74,6; 21,6 ppm

LC-MS (m/e): C $_{19}$ H $_{15}$ N $_3$ [M-H] $^+$ bulunan: 286,34 hesaplanan: 286,35.



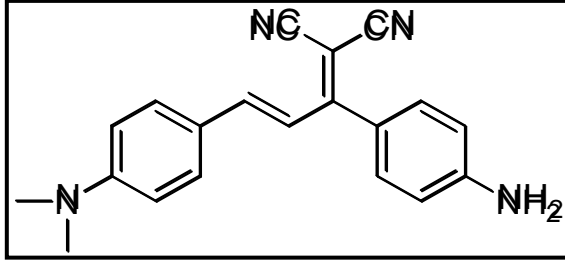
Şekil 4.6. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-metoksifenil)alliliden)malononitril (Bileşik 5) yapısı

Sarı katı; e.n. 170-172 °C; verim: %52

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3458, 3356, 2212, 1585 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 7,68 (i, $J = 8,8$ Hz, 2H), 7,31 (i, $J_{trans} = 15,5$ Hz, 1H), 7,29 (i, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,07 (i, $J_{trans} = 16,1$ Hz, 1H), 7,01 (i, $J = 8,9$ Hz, 2H), 6,68 (i, $J = 8,7$ Hz, 2H), 6,17 (b, 2H), 3,81 (b, 3H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, δ , ppm): 171,5; 162,3; 153,2; 148,3; 131,6; 129,1; 127,8; 122,7; 120,1; 115,3; 114,9; 113,6; 73,9; 55,7 ppm

LC-MS (m/e): C $_{19}$ H $_{15}$ N $_3$ O [M-H] $^+$ bulunan: 302,24 hesaplanan: 302,35



Şekil 4.7. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(dimetilamino)fenil)alliliden)malononitril (Bileşik 6) yapısı

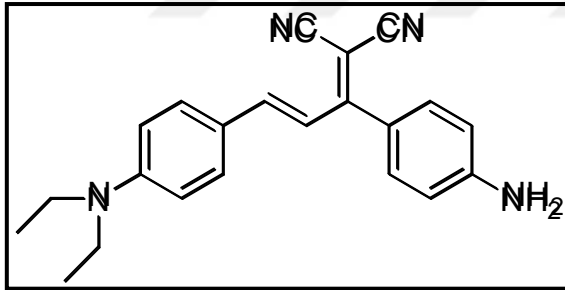
Koyu kırmızı katı; e.n. 215-217 °C; verim: %77

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3444, 3361, 3218, 3030, 2916, 2210, 2195, 1636 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 7,52 (i, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,21 (i, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,17 (i, $J_{trans} = 15,1$ Hz, 1H), 6,98 (i, $J_{trans} = 15,2$ Hz, 1H), 6,75 (i, $J = 8,9$ Hz, 2H), 6,67 (i, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,04 (b, 2H), 3,00 (b, 6H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, δ , ppm): 171,7; 153,1; 149,9; 132,1; 131,5; 122,3; 120,2; 118,8; 116,7; 115,9; 113,6; 112,4; 71,2; 40,11 ppm

HR-MS (ESI, CH_3CN): $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4$ $[\text{M-H}]^+$ bulunan: 315,1607 hesaplanan: 315,1610.



Şekil 4.8. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(diethylamino)fenil)alliliden)malononitril (Bileşik 7) yapısı

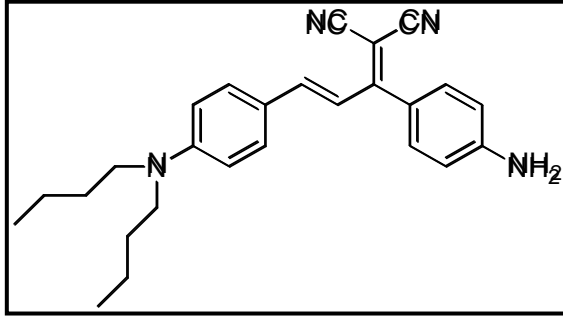
Koyu kırmızı katı; e.n. 186-188 °C; verim: %68

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3481, 3387, 3211, 3083, 2966, 2198, 1610 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 7,50 (i, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,20 (i, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,12 (i, $J = 15,2$ Hz, 1H), 6,94 (i, $J_{trans} = 15,1$ Hz, 1H), 6,71 (i, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,67 (i, $J = 8,2$ Hz, 2H), 6,01 (b, 2H), 3,43 (d, $J = 6,7$ Hz, 4H), 1,12 (ü, $J = 6,87$ Hz, 6H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, δ , ppm): 171,7; 153,0; 150,7; 149,9; 132,1; 131,9; 121,7; 120,2; 118,2; 116,0; 113,6; 112,0; 70,7; 44,5; 12,91 ppm

HR-MS (ESI, CH_3CN): $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4$ $[\text{M-H}]^+$ bulunan: 343,1907 hesaplanan: 343,1923.



Şekil 4.9. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(4-(dibütilamino)fenil)alliliden)malononitril (Bileşik 8) yapısı

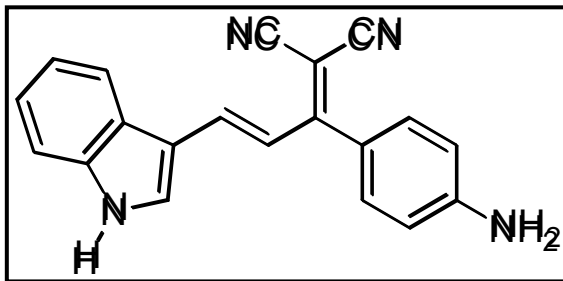
Parlak koyu yeşil katı; e.n. 170-173 °C; verim: %50

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3468, 3362, 3245, 2954, 2926, 2864, 2214, 1605 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 7,49 (i, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,20 (i, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,13 (i, $J_{trans} = 15,1$ Hz, 1H), 6,95 (i, $J_{trans} = 15,1$ Hz, 1H), 6,69 (i, $J = 9,2$ Hz, 2H), 6,68 (i, $J = 8,7$ Hz, 2H), 6,00 (b, 2H), 1,51 (ç, 4H), 1,31 (ç, 4H), 1,05 (ç, 4H), 0,93 (ü, 6H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, δ , ppm): 171,6; 153,1; 151,1; 149,8; 132,1; 131,9; 121,7; 120,2; 118,3; 116,0; 113,6; 112,1; 70,7; 50,4; 29,5; 20,1; 14,3 ppm

LC-MS (m/e): $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4$ [M-H] $^+$ bulunan: 399,49 hesaplanan: 399,55.



Şekil 4.10. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(1H-indol-3-il)alliliden)malononitril (Bileşik 9) yapısı

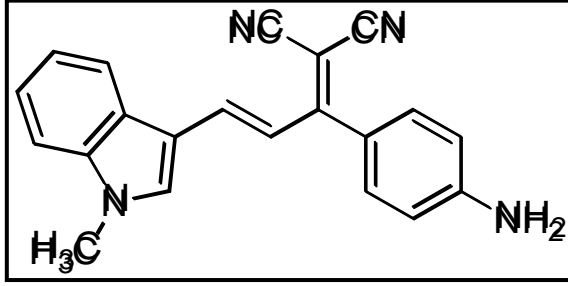
Kırmızı-turuncu katı; e.n. 247-249 °C; verim: %60

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3483, 3381, 3257, 3103, 3047, 2212, 2200, 1587 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 8,10 (b, 1H), 7,9 (ii, 1H), 7,6 (ii, 1H), 7,36 (ç, 7H), 6,71 (i, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,10 (b, 2H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, δ , ppm): 172,8; 153,0; 144,6; 138,4; 136,2; 132,1; 124,9; 123,8; 122,5; 120,3; 119,9; 118,7; 116,7; 116,2; 114,3; 113,6; 113,5; 70,33 ppm

LC-MS (m/e): $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4$ [M-H] $^+$ bulunan: 311,27 hesaplanan: 311,36



Şekil 4.11. (*E*)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(1-metil-1H-indol-3-il)alliliden)malononitril (Bileşik 10) yapısı

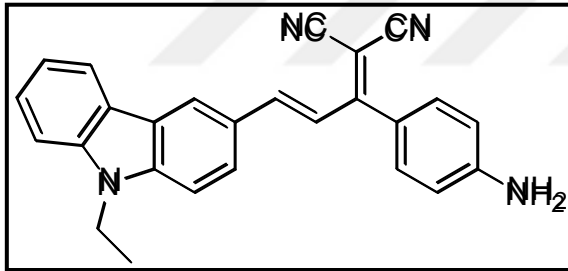
Turuncu katı; e.n. 254-256 °C; verim: %63

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3440, 3353, 3232, 3118, 2211, 1597 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 8,10 (b, 1H), 7,85 (ii, 1H), 7,60 (ii, 1H), 7,36 (ç, 6H), 6,71 (i, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,10 (b, 2H), 3,85 (b, 3H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, δ , ppm): 172,6; 153,0; 143,7; 139,0; 138,8; 132,1; 125,5; 123,9; 122,7; 120,3; 119,9; 118,6; 116,5; 113,2; 111,9; 70,3; 33,7 ppm

LC-MS (m/e): $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ $[\text{M-H}]^+$ bulunan: 325,32 hesaplanan: 325,39.



Şekil 4.12. (*E*)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(9-etil-9H-karbazol-3-il)alliliden)malononitril (Bileşik 11) yapısı

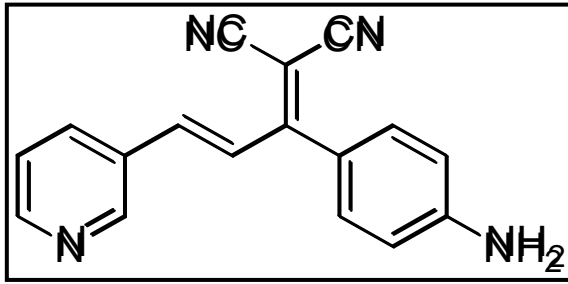
Koyu kırmızımsı katı; e.n. 193-198°C; verim: %72

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3455, 3355, 3219, 3043, 2970, 2887, 2215, 2193, 1577 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 8,54 (b,1H), 8,23 (i, $J = 7,67$ Hz, 1H), 7,85 (i, $J = 8,74$ Hz, 1H), 7,7-7,6 (ç, 2H), 7,50 (ü, 2H), 7,3-7,2 (ç, 4H), 6,72 (i, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,15 (b, 2H), 4,5 (d, $J = 6,83$ Hz, 2H), 1,3 (ü, $J = 6,95$ Hz, 3H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, δ , ppm): 171,8; 154,2; 150,5; 142,2; 140,6; 131,7; 127,0; 126,6; 126,0; 123,5; 123,3; 122,7; 121,6; 120,6; 120,2; 116,4; 115,6; 112,5; 110,4; 110,1; 110,0; 73,1; 37,7; 14,2 ppm

HR-MS (ESI, CH_3CN): $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_4$ $[\text{M-H}]^+$ bulunan: 389,1765 hesaplanan: 389,1766.



Şekil 4.13. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(piridin-3-il)alliliden)malononitril (Bileşik 12) yapısı

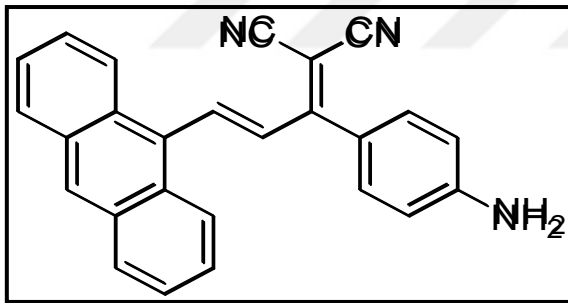
Kırmızımsı kahverengi katı; e.n. 126-130 °C; verim: %42

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3458, 3335, 3220, 3038, 2208, 1637, 1602 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ , ppm): 8,85 (b, 1H), 8,61 (i, 1H), 8,22 (i, $J = 8,05$ Hz 1H), 7,55 (i, $J_{trans} = 15,8$ Hz, 1H), 7,49 (ç, 2H), 7,35 (i, $J = 8,7$ Hz, 2H), 7,25 (i, $J_{trans} = 15,8$ Hz, 1H), 6,70 (i, $J = 8,7$ Hz 1H), 6,29 (b, 2H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, δ , ppm): 170,4; 154,2; 151,7; 150,7; 144,3; 135,8; 132,9; 130,9; 127,2; 124,3; 119,5; 115,5; 113,8; 75,4 ppm

LC-MS (m/e): $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_4$ $[\text{M-H}]^+$ bulunan: 273,18 hesaplanan: 273,31.



Şekil 4.14. (E)-2-(1-(4-aminofenil)-3-(antrasen-9-il)alliliden)malononitril (Bileşik 13) yapısı

Koyu turuncu katı; e.n. 273-274 °C; verim: %80

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3493, 3390, 3199, 3040, 2213, 2193, 1610 cm^{-1}

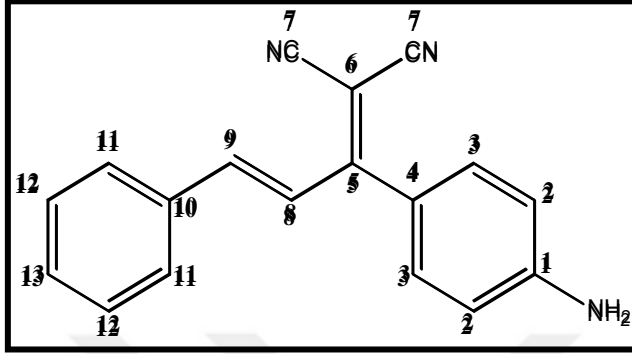
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 8,74 (b,1H), 8,25 (i, $J = 8,1$ Hz, 2H), 8,17 (ii, $J = 8,2$ Hz, $J = 2,0$ Hz, 2H), 8,02 (i, $J_{trans} = 15,9$ Hz, 1H), 7,61 (ç, 6H), 7,30 (i, $J = 15,8$ Hz, 1H), 6,78 (i, $J = 8,7$ Hz, 2H), 6,37 (b, 2H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, δ , ppm): 170,5; 154,3; 144,1; 134,2; 133,0; 131,3; 129,7; 129,6; 129,5; 129,4; 127,6; 126,1; 125,2; 119,6; 115,7; 113,8; 75,2 ppm

HR-MS (ESI, CH_3CN): $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_3$ $[\text{M-H}]^+$ bulunan: 372,1468 hesaplanan: 372,1501.

5. SENTEZLENEN SİTİRİL BİLEŞİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE AYDINLATILMASI

5.1. Bileşik 2'nin Yapısının Aydınlatılması



Şekil 5.1. Bileşik 2 için numaralandırılmış yapı

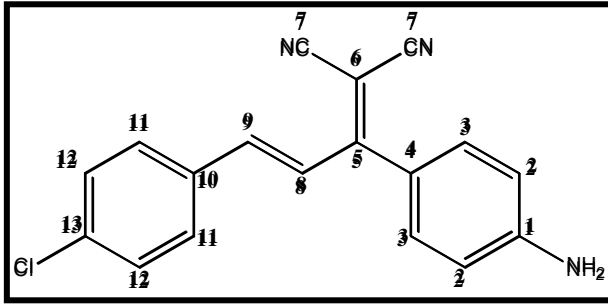
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3472 ve 3372 cm^{-1} 'deki geniş bantlar bileşikteki NH_2 gerilme titreşimlerine, 3218 cm^{-1} 'deki bant dimetin köprüsündeki vinilik C-H gerilme titreşimlerine, 3034 cm^{-1} 'deki bant aromatik yapıdaki C-H gerilme titreşimlerine, 2216 cm^{-1} 'deki band CN gerilme titreşimine, 1603 cm^{-1} 'deki band köprü üzerindeki vinilik C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,73-7,70 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik C_{11} karbonuna bağlı hidrojene; 7,50-7,47 ppm'deki 3 protonluk çoklu pik C_{12} - C_{13} karbonuna bağlı hidrojene; 7,45 ppm'deki 1 protonluk ikili pik C_8 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,4$ Hz, trans); 7,33 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C_3 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,6$ Hz); 7,11 ppm'deki 1 protonluk ikili pik C_9 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,7$ Hz, trans); 6,67 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C_2 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,7$ Hz) ve 6,22 ppm'deki 2 protonluk tekli pik ise C_1 karbonuna bağlı NH_2 grubuna aittir.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): 171,0 (5C), 153,9 (1C), 147,9 (10C), 135,1 (9C), 132,7 (3C), 131,5 (12C), 129,4 (11C), 125,4 (13C), 119,6 (4C), 116,1 (8C), 115,2 (7C), 113,6 (2C), 74,9 (6C) ppm.

Bileşiğin kütle spektrumunda bağlı bolluğu %100 şiddetinde olan moleküler iyon piki (M-H^+). 272,1166 (m/z) gözlenmektedir (Hesaplanan: 272,1188, Bulunan: 272,1166).

5.2. Bileşik 3'ün Yapısının Aydınlatılması



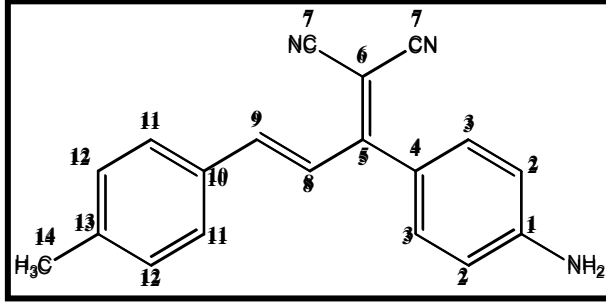
Şekil 5.2. Bileşik 3 için numaralandırılmış yapı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3473 ve 3370 cm^{-1} 'deki geniş bandlar bileşikteki NH₂ gerilme titreşimlerine, 3250 cm^{-1} 'deki bant dimetin köprüsündeki vinilik C-H gerilme titreşimlerine, 3037 cm^{-1} 'deki band aromatik yapıdaki C-H gerilme titreşimlerine, 2219 cm^{-1} 'deki bant CN gerilme titreşimine, 1612 cm^{-1} 'deki bant köprü üzerindeki vinilik C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-*d*₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 7,76 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C₁₂ karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,6$ Hz); 7,52 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C₁₂ karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,4$ Hz); 7,45 ppm'deki 1 protonluk ikili pik C₈ karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,7$ Hz, trans); 7,33 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C₃ karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,6$ Hz); 7,11 ppm'deki 1 protonluk ikili pik C₉ karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,7$ Hz, trans); 6,67 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C₂ karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,6$ Hz) ve 6,22 ppm'deki 2 protonluk tekli pik ise C₁ karbonuna bağlı NH₂ grubuna aittir.

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): 170,7 (5C), 154,0 (1C), 146,3 (13C), 136,0 (10C), 134,0 (9C), 132,7 (3C), 130,7 (11C), 129,6 (12C), 126,1 (4C), 119,5 (8C), 116,0 (7C), 113,6 (2C), 75,1 (6C) ppm.

5.3. Bileşik 4'ün Yapısının Aydınlatılması



Şekil 5.3. Bileşik 4 için numaralandırılmış yapı

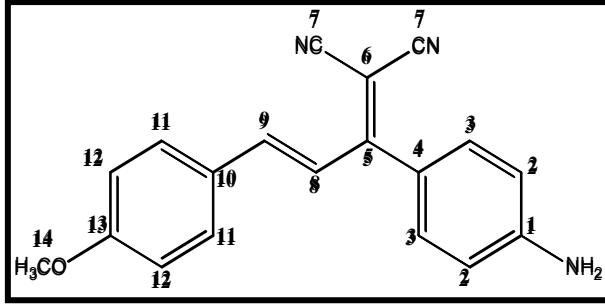
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3464 ve 3370 cm^{-1} 'deki geniş bantlar bileşikteki NH_2 gerilme titreşimlerine, 3211 cm^{-1} 'deki bant dimetin köprüsündeki vinilik C-H gerilme titreşimlerine, 2208 cm^{-1} 'deki band CN gerilme titreşimine, 1628 cm^{-1} 'deki bant köprü üzerindeki vinilik C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO-*d*₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 7,61 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C₁₁ karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,1$ Hz); 7,40 ppm'deki 1 protonluk ikili pik C₈ karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,6$ Hz, trans); 7,31 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C₁₂ karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,7$ Hz) ; 7,29 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C₃ karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,1$ Hz); 7,08 ppm'deki 1 protonluk ikili pik C₉ karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,6$ Hz, trans); 6,69 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C₂ karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,6$ Hz); 6,20 ppm'deki 2 protonluk birli pik C₁ karbonuna bağlı NH_2 grubundaki hidrojene; 2,32 ppm' deki 3 protonluk birli pik ise C₁₄ karbonuna bağlı hidrojene aittir.

¹³C-NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 171,2 (5C), 153,8 (1C), 148,2 (13C), 141,9 (10C), 132,5 (9C), 130,3 (3C), 129,2 (12C), 124,3 (11C), 119,7 (4C), 116,1 (8C), 115,2 (7C), 113,6 (1C), 74,6 (6C), 21,6 (14C) ppm.

Bileşiğin kütle spektrumunda bağıl bolluğu %100 şiddetinde olan moleküler iyon piki (M-H)⁺. 286.34 (m/z) gözlenmektedir. (Hesaplanan: 286,35, Bulunan:286,34).

5.4. Bileşik 5'in Yapısının Aydınlatılması



Şekil 5.4. Bileşik 5 için numaralandırılmış yapı

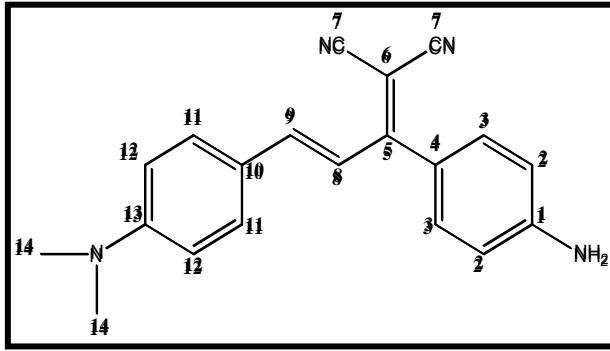
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3458 ve 3361 cm^{-1} 'deki geniş bantlar bileşikteki NH_2 gerilme titreşimlerine, 3218 cm^{-1} 'deki bant dimetin köprüsündeki vinilik C-H gerilme titreşimlerine, 2212 cm^{-1} 'deki bant CN gerilme titreşimine, 1585 cm^{-1} 'deki band köprü üzerindeki vinilik C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,68 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C_{11} karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,8$ Hz); 7,31 ppm'deki 1 protonluk ikili pik C_8 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,5$ Hz, trans); 7,29 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C_{12} karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,6$ Hz) ; 7,07 ppm'deki 1 protonluk ikili pik C_9 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 16,1$ Hz, trans); 7,01 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C_3 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,9$ Hz); 6,68 ppm'deki 2 protonluk pik ikili pik C_2 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,7$ Hz); 6,17 ppm'deki 2 protonluk birli pik C_1 karbonuna bağlı NH_2 grubundaki hidrojene; 3,81 ppm'deki 3 protonluk birli pik ise C_{14} karbonuna bağlı hidrojene aittir.

^{13}C -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz): 171,5 (5C), 162,3 (13C), 153,2 (1C), 148,3 (9C), 131,6 (11C), 129,1 (3C), 127,8 (10C), 122,7 (4C), 120,1 (8C), 115,3 (7C), 114,9 (12C), 113,6 (2C), 73,9 (6C), 55,7 (14C) ppm.

Bileşiğin kütle spektrumunda bağlı bolluğu %100 şiddetinde olan moleküler iyon piki ($\text{M}-\text{H}$)⁺. 286,34 (m/z) gözlenmektedir. (Hesaplanan: 302,35, Bulunan: 302,24).

5.5. Bileşik 6'nın Yapısının Aydınlatılması



Şekil 5.5. Bileşik 6 için numaralandırılmış yapı

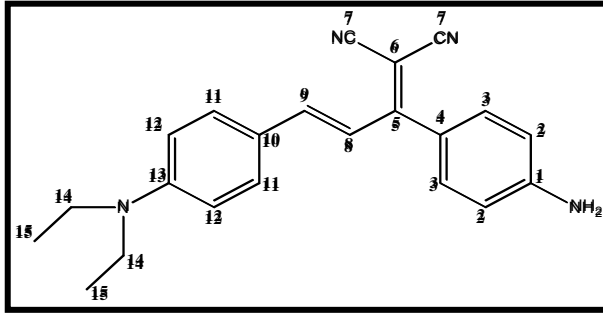
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3444 ve 3356 cm^{-1} 'deki geniş bantlar bileşikteki NH_2 gerilme titreşimlerine, 3218 cm^{-1} 'deki bant dimetin köprüsündeki vinilik C-H gerilme titreşimlerine, 3030 cm^{-1} 'deki bant aromatik yapıdaki C-H gerilme titreşimlerine, 2916 cm^{-1} 'deki bant alifatik yapıdaki C-H gerilme titreşimlerine, $2210\text{-}2195\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant CN gerilme titreşimine, 1636 cm^{-1} 'deki bant köprü üzerindeki vinilik C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin $\text{DMSO-}d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $7,52\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk ikili pik C_{11} karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,9\text{ Hz}$); $7,21\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk ikili pik C_{12} karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,5\text{ Hz}$) $7,17\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk ikili pik C_8 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,1\text{ Hz}$, trans); $6,98\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk ikili pik C_9 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,2\text{ Hz}$, trans); $6,75\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk ikili pik C_3 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,9\text{ Hz}$); $6,67\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk pik ikili pik C_2 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,6\text{ Hz}$); $6,04\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk birli pik C_1 karbonuna bağlı NH_2 grubundaki hidrojene; $3,00\text{ ppm}$ 'deki 6 protonluk birli pik ise C_{14} karbonuna bağlı hidrojene aittir.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 75 MHz): $171,7$ (5C), $153,1$ (13C), $149,9$ (1C), $132,1$ (9C), $131,5$ (3C), $122,3$ (11C), $120,2$ (4C), $118,8$ (8C), $116,7$ (10C), $115,9$ (7C), $113,6$ (2C), $112,4$ (12), $71,2$ (6C), $40,1$ (14C) ppm.

Bileşiğin kütle spektrumunda bağlı bolluğu %100 şiddetinde olan moleküler iyon piki (M-H) $^+$. $315,1607$ (m/z) gözlenmektedir. (Hesaplanan: $315,1610$, Bulunan: $315,1607$).

5.6. Bileşik 7'nin Yapısının Aydınlatılması



Şekil 5.6. Bileşik 7 için numaralandırılmış yapı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3481 ve 3387 cm^{-1} 'deki geniş bandlar bileşikteki NH_2 gerilme titreşimlerine, 3211 cm^{-1} 'deki bant dimetin köprüsündeki vinilik C-H gerilme titreşimlerine, 3083 cm^{-1} 'deki band aromatik yapıdaki C-H gerilme titreşimlerine, 2966 cm^{-1} 'deki bant alifatik yapıdaki C-H gerilme titreşimlerine, 2198 cm^{-1} 'deki band CN gerilme titreşimine, 1610 cm^{-1} 'deki bant köprü üzerindeki vinilik C=C gerilme titreşimlerine aittir.

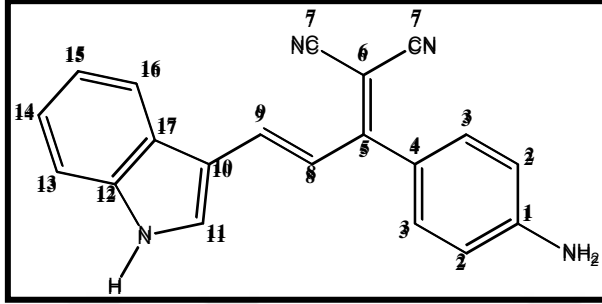
Bileşiğin $\text{DMSO-}d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $7,50\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk ikili pik C_{11} karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,6\text{ Hz}$); $7,20\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk ikili pik C_{12} karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,2\text{ Hz}$) $7,12\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk ikili pik C_8 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,2\text{ Hz}$, trans); $6,94\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk ikili pik C_9 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,1\text{ Hz}$, trans); $6,71\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk ikili pik C_3 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,6\text{ Hz}$); $6,67\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk pik ikili pik C_2 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,2\text{ Hz}$); $6,01\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk birli pik C_1 karbonuna bağlı NH_2 grubundaki hidrojene; $3,43\text{ ppm}$ 'deki 4 protonluk dörtlü pik C_{14} karbonuna bağlı hidrojene ($J = 6,7\text{ Hz}$); $1,12\text{ ppm}$ 'deki 6 protonluk üçlü pik ise C_{15} karbonuna bağlı hidrojene ($J = 6,87\text{ Hz}$) aittir.

$^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 75 MHz): $171,7$ (5C), $153,0$ (1C), $150,7$ (13C), $149,9$ (9C), $132,1$ (3C), $131,9$ (11C), $121,7$ (4C), $120,2$ (8C), $118,2$ (10C), $116,0$ (7C), $113,6$ (2C), $112,0$ (12C), $70,7$ (6C), $44,5$ (14C), $12,9$ (15C) ppm;

Bileşiğin kütle spektrumunda bağlı bolluğu %100 şiddetinde olan moleküler iyon piki (M-H)+. $343,1907$ (m/z) gözlenmektedir (Hesaplanan: $343,1923$, Bulunan: $343,1907$).

Bileşiğin kütle spektrumunda bağıl bolluğu %100 şiddetinde olan moleküler iyon piki (M-H)+. 399,49 (m/z) gözlenmektedir (Hesaplanan: 399,55, Bulunan: 399,49).

5.8. Bileşik 9'un Yapısının Aydınlatılması



Şekil 5.8. Bileşik 9 için numaralandırılmış yapı

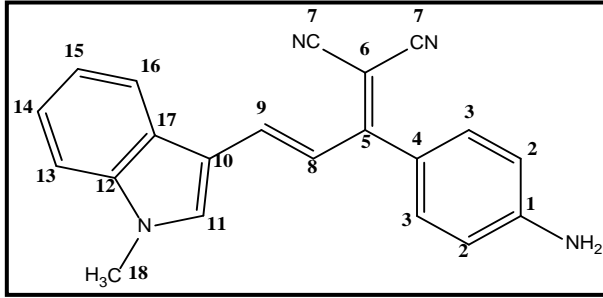
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3483 cm^{-1} 'deki bant indol yapısında bulunan N-H gerilme titreşimine, 3381 ve 3257 cm^{-1} 'deki ikiye yarılmış bant bileşikteki NH_2 gerilme titreşimlerine, 3103 cm^{-1} 'deki bant dimetin köprüsündeki vinilik C-H gerilme titreşimlerine, 3047 cm^{-1} 'deki bant aromatik yapıdaki C-H gerilme titreşimlerine, 2200 ve 2212 cm^{-1} 'deki bandlar CN gerilme titreşimine, 1587 cm^{-1} 'deki bant köprü üzerindeki vinilik C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin $\text{DMSO-}d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $8,10\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk birli pik N-H hidrojenine; $7,90\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk ikilinin ikilisi pik C_{11} karbonuna bağlı hidrojene; $7,60\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk ikilinin ikilisi pik C_{16} karbonuna bağlı hidrojene; $7,36\text{ ppm}$ 'deki 7 protonluk çoklu pik $\text{C}_3\text{-C}_{13}\text{-C}_{14}\text{-C}_{15}\text{-C}_8\text{-C}_9$ karbonuna bağlı hidrojenlere, $6,71\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk ikili pik C_2 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,6\text{ Hz}$); $6,10\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk birli pik C_1 karbonuna bağlı NH_2 hidrojenine aittir.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz): $172,8$ (5C), $153,0$ (1C), $144,6$ (12C), $138,4$ (8C), $136,2$ (9C), $132,1$ (3C), $124,9$ (11C), $123,8$ (17C), $122,5$ (4C), $120,3$ (14C), $119,9$ (15C), $118,7$ (16C), $116,7$ (7C), $116,2$ (7C), $114,3$ (2C), $113,6$ (10C), $113,5$ (13C), $70,3$ (6C) ppm;

Bileşiğin kütle spektrumunda bağıl bolluğu %100 şiddetinde olan moleküler iyon piki (M-H)+. $311,36$ (m/z) gözlenmektedir (Hesaplanan: $311,27$, Bulunan: $311,36$).

5.9. Bileşik 10'un Yapısının Aydınlatılması



Şekil 5.9. Bileşik 10 için numaralandırılmış yapı

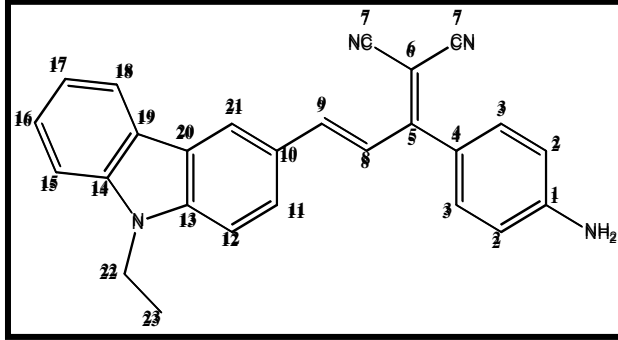
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3381 ve 3257 cm^{-1} 'deki ikiye yarılmış bant bileşikteki NH_2 gerilme titreşimlerine, 3232 cm^{-1} 'deki bant dimetin köprüsündeki vinilik C-H gerilme titreşimlerine, 3118 cm^{-1} 'deki bant aromatik yapıdaki C-H gerilme titreşimlerine, 2211 cm^{-1} 'deki bant CN gerilme titreşimine, 1597 cm^{-1} 'deki bant köprü üzerindeki vinilik C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin $\text{DMSO-}d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8,10 ppm'deki 1 protonluk birli pik C_{11} karbonuna bağlı hidrojene; 7,85 ppm'deki 1 protonluk ikilinin ikilisi pik C_{16} karbonuna bağlı hidrojene; 7,60 ppm'deki 1 protonluk ikilinin ikilisi pik C_{15} karbonuna bağlı hidrojene; 7,36 ppm'deki 6 protonluk pik çokluğu $\text{C}_3\text{-C}_{13}\text{-C}_{14}\text{-C}_8\text{-C}_9$ karbonuna bağlı hidrojenlere; 6,71 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C_2 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,6$ Hz, 2H); 6,10 ppm'deki 2 protonluk birli pik C_1 karbonuna bağlı NH_2 hidrojenine; 3,85 ppm'deki 3 protonluk birli pik C_{18} karbonuna bağlı hidrojenlere aittir.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz): 172,6 (5C), 153,0 (1C), 143,7 (12C), 139,0 (11C), 138,8 (8C), 132,1 (9C), 125,5 (3C), 123,9 (17C), 122,7 (4C), 120,3 (14C), 119,9 (15C), 118,6 (16C), 116,5 (7C), 113,6 (2C), 113,2 (10C), 111,9 (13C), 70,3 (6C), 33,7 (18C) ppm;

Bileşiğin kütle spektrumunda bağlı bolluğu %100 şiddetinde olan moleküler iyon piki (M-H)⁺. 325,32 (m/z) gözlenmektedir (Hesaplanan: 325,39, Bulunan: 325,32).

5.10. Bileşik 11'in yapısının aydınlatılması



Şekil 5.10. Bileşik 11 için numaralandırılmış yapı

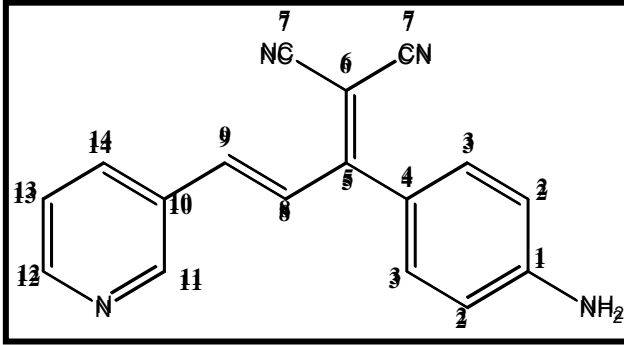
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3455 ve 3355 cm^{-1} 'deki ikiye yarılmış bant bileşikteki NH_2 gerilme titreşimlerine, 3219 cm^{-1} 'deki bant dimetin köprüsündeki vinilik C-H gerilme titreşimlerine, 3043 cm^{-1} 'deki bant aromatik yapıdaki C-H gerilme titreşimlerine, 2970-2887 cm^{-1} 'deki bant alifatik yapıdaki C-H gerilme titreşimlerine, 2215 ve 2193 cm^{-1} 'deki bant CN gerilme titreşimine, 1577 cm^{-1} 'deki bant köprü üzerindeki vinilik C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8,54 ppm'deki 1 protonluk birli pik C_{21} karbonuna bağlı hidrojene; 8,23 ppm'deki 1 protonluk ikili pik C_{18} karbonuna bağlı hidrojene; 7,85 ppm'deki 1 protonluk ikili pik C_{15} karbonuna bağlı hidrojene; 7,7-7,6 ppm'deki 2 protonluk çoklu pik $\text{C}_{12}-\text{C}_{17}$ karbonuna bağlı hidrojenlere, 7,50 ppm'deki 2 protonluk üçlü pik $\text{C}_{11}-\text{C}_{16}$ karbonuna bağlı hidrojenlere; 7,3-7,2 ppm'deki 4 protonluk çoklu pik $\text{C}_8-\text{C}_9-\text{C}_3$ karbonuna bağlı hidrojene; 6,72 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C_2 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8.6 \text{ Hz}$); 6,15 ppm'deki 2 protonluk birli pik C_1 karbonuna bağlı NH_2 hidrojene; 4,5 ppm'deki 2 protonluk dördü pik C_{22} karbonuna bağlı hidrojenlere; 1,3 ppm'deki 3 protonluk üçlü pik C_{23} karbonuna bağlı hidrojenlere ($J = 6,95 \text{ Hz}$) aittir.

$^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 75 MHz): 171,8 (5C), 154,2 (1C), 150,5 (10C), 142,1 (13C), 140,6 (9C), 131,7 (3C), 127,0 (4C), 126,6 (14C), 126,0 (20C), 123,5 (8C), 123,3 (12C), 122,7 (19C), 121,6 (16C), 120,6 (18C), 120,2 (17C), 116,4 (11C), 115,6 (7C), 112,5 (2C), 110,1 (15C), 110,0 (21C), 73,1 (6C), 37,7 (22C), 14,2 (23C) ppm.

Bileşiğin kütle spektrumunda bağlı bolluğu %100 şiddetinde olan moleküler iyon piki (M-H)⁺. 389,1765 (m/z) gözlenmektedir (Hesaplanan: 389,1766, Bulunan: 389,1765).

5.11. Bileşik 12'nin Yapısının Aydınlatılması



Şekil 5.11. Bileşik 12 için numaralandırılmış yapı

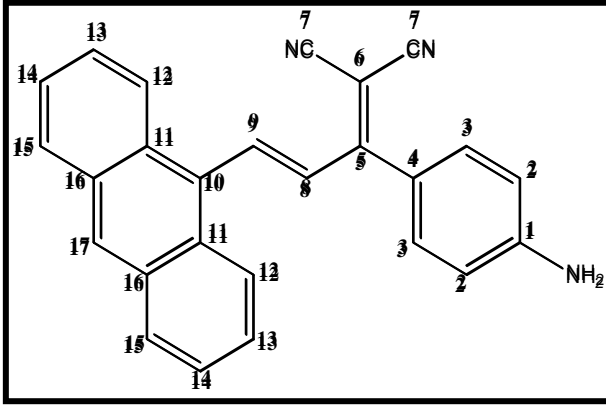
Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3458 ve 3335 cm^{-1} 'deki geniş bantlar bileşikteki NH_2 gerilme titreşimlerine, 3220 cm^{-1} 'deki bant dimetin köprüsündeki vinilik C-H gerilme titreşimlerine, 3038 cm^{-1} 'deki bant aromatik yapıdaki C-H gerilme titreşimlerine, 2208 cm^{-1} 'deki bant CN gerilme titreşimine, 1602 cm^{-1} 'deki bant köprü üzerindeki vinilik C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin $\text{DMSO-}d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $8,85\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk birli pik C_{11} karbonuna bağlı hidrojene; $8,61\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk ikili pik C_{12} karbonuna bağlı hidrojene; $8,22\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk ikili pik C_{14} karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,05\text{ Hz}$, trans); $7,55\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk ikili pik C_8 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,8\text{ Hz}$, trans); $7,49\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk çoklu pik C_{13} karbonuna bağlı hidrojene; $7,35\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk ikili pik C_3 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,7\text{ Hz}$); $7,25\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk ikili pik C_9 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,8\text{ Hz}$, trans); $6,70\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk ikili pik C_2 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,7\text{ Hz}$) ve $6,29\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk tekli pik ise C_1 karbonuna bağlı NH_2 grubuna aittir.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz): $170,4$ (5C), $154,2$ (12C), $151,7$ (11C), $150,7$ (1C), $144,3$ (14C), $135,8$ (8C), $132,9$ (9C), $130,9$ (3C), $127,2$ (10C), $124,3$ (4C), $119,5$ (13C), $115,5$ (7C), $113,8$ (2C), $75,4$ (6C) ppm.

Bileşiğin kütle spektrumunda bağlı bolluğu %100 şiddetinde olan moleküler iyon piki (M-H)+. $273,18$ (m/z) gözlenmektedir (Hesaplanan: $273,31$, Bulunan: $273,18$).

5.12. Bileşik 13'ün Yapısının Aydınlatılması



Şekil 5.12. Bileşik 13 için numaralandırılmış yapı

Bileşiğin KBr içinde alınan FT-IR spektrumunda 3493 ve 3390 cm^{-1} 'deki geniş bantlar bileşikteki NH_2 gerilme titreşimlerine, 3199 cm^{-1} 'deki bant dimetin köprüsündeki vinilik C-H gerilme titreşimlerine, 3040 cm^{-1} 'deki bant aromatik yapıdaki C-H gerilme titreşimlerine, 2213-2193 cm^{-1} 'deki bandlar CN gerilme titreşimine, 1610 cm^{-1} 'deki bant köprü üzerindeki vinilik C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8,74 ppm'deki 1 protonluk birli pik C_{17} karbonuna bağlı hidrojene; 8,25 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C_{12} karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,1$ Hz); 8,17 ppm'deki 2 protonluk ikilinin ikilisi pik C_{15} karbonuna bağlı hidrojene (ii, $J = 8,2$ Hz, $J = 2,0$ Hz); 8,02 ppm'deki 1 protonluk ikili pik C_8 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,9$ Hz, trans); 7,61 ppm'deki 6 protonluk çoklu pik $\text{C}_{13}-\text{C}_{14}-\text{C}_3$ karbonuna bağlı hidrojene ; 7,30 ppm'deki 1 protonluk ikili pik C_9 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 15,8$ Hz, trans); 6,78 ppm'deki 2 protonluk ikili pik C_2 karbonuna bağlı hidrojene ($J = 8,7$ Hz); 6,37 ppm'deki 2 protonluk birli pik ise C_1 karbonuna bağlı NH_2 grubuna aittir.

^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz): 170,5 (5C), 154,3 (1C), 144,1 (10C), 134,2 (16C), 133,0 (9C), 131,3 (3C), 129,7 (15C), 129,6 (4C), 129,5 (8C), 129,4 (12C), 127,6 (11C), 126,1 (13C), 125,2 (14C), 119,6 (17C), 115,7 (7C), 113,8 (2C), 75,2 (6C) ppm;

Bileşiğin kütle spektrumunda bağlı bolluğu %100 şiddetinde olan moleküler iyon piki (M^+H)+. 372,1468 (m/z) gözlenmektedir (Hesaplanan: 372,1501, Bulunan: 372,146).

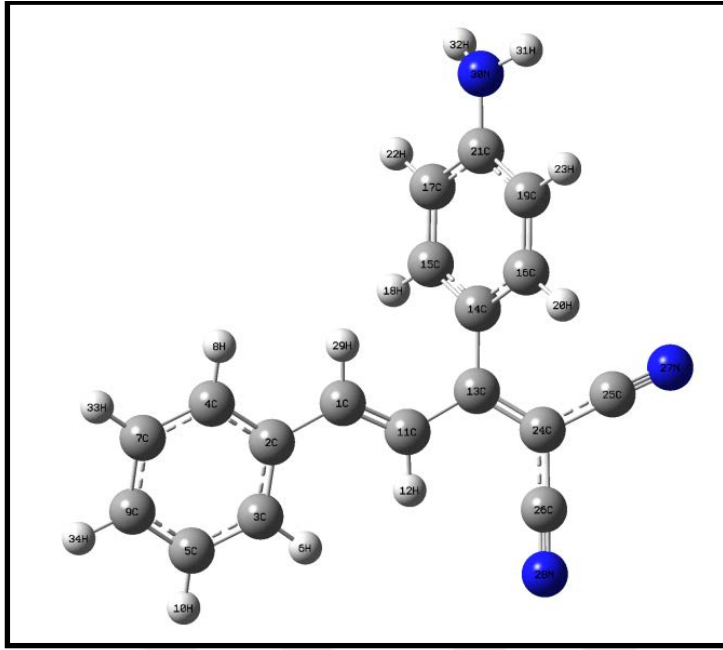
6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kuvvetli donör/akseptör gruplarını içeren bir seri yeni sitiril temelli boyarmaddenin sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşikler UV-GB, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR ve Kütle Spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edildi. Yoğunluk Fonksiyonel Teori yöntemi ile bileşiklerin yapısal, moleküler, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri (NLO) teorik olarak belirlendi. Deneysel olarak belirlenen parametreler teorik olarak elde edilen verilerle karşılaştırıldı.

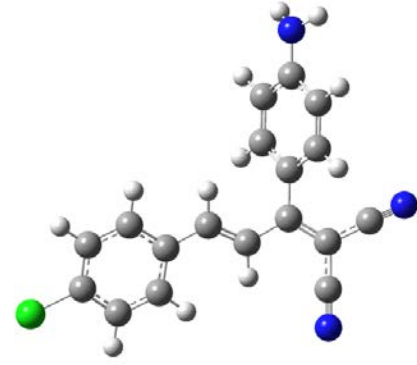
Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin üç farklı çözücü için (MeOH, THF, CH_2Cl_2) UV-GB spektrumları elde edildi ve maksimum absorpsiyon dalga boyları belirlendi. Spektrum üzerinde çözücü ve süstitüent etkisi deneysel ve teorik olarak incelendi. Bileşiklerin ikinci dereceden NLO özellikleri deneysel ve teorik olarak incelendi. Teorik çalışmalar için ilk olarak, moleküllerin temel hal geometrilerini elde etmek amacıyla moleküllerin optimizasyonları DFT hesaplamaları ile yapıldı. Hesaplamalarda, Becke'nin üç parametrelili enerji fonksiyoneli (B3LYP) ile farklı setler (6-31G, 6-31G (d, p), 6-311G + (d, p), 6-311G (2d, 2p), 6-31+G(d, p), 6-311++G(2d, 2p) vb.) kullanılarak polarizasyon (p) ve difüzyon (d) etkileri değerlendirilerek en uygun set 6-311+G(d, p) olarak tespit edildi. Uygun setin tespit edilmesi ile her bir molekülün taban durum konfigürasyonu gaz fazı ve çözücü ortamında optimizasyonları elde edildi. Her optimizasyondan sonra bulunan geometrinin minimum enerjili yapı olup olmadığını kontrol etmek için analitik frekans hesaplamaları yapıldı. İlgili optimize yapı kullanılarak moleküllerin NLO özellikleri belirlendi. TD-DFT hesaplamaları ile UV-GB absorpsiyon spektrumları teorik olarak elde edildi. Absorpsiyon spektrumları ve NLO özellikleri üzerinde farklı çözücü ve süstitüent etkileri incelenerek absorpsiyon dalga boyu, en yüksek dolu ve en düşük boş moleküler orbitaller (HOMO-LUMO) ile dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin değişimleri tespit edildi.

6.1. Geometri Optimizasyonları

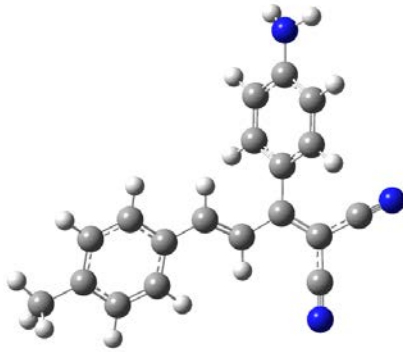
Sentezlenen bileşiklerin gaz fazında elde edilen optimize yapıları Şekil 6.1'de verilmektedir. Şekilde, *Bileşik 2* için verilen numaralandırmaya göre, *Bileşik 2-13* için gaz fazında elde edilen geometrik parametre değerleri (bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açısı) Çizelge 6.1'de listelenmiştir.



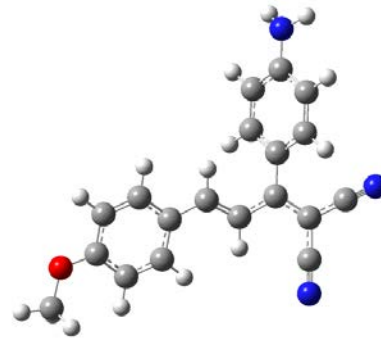
BİLEŞİK 2



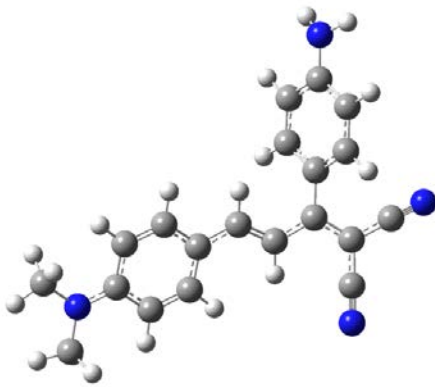
BİLEŞİK 3



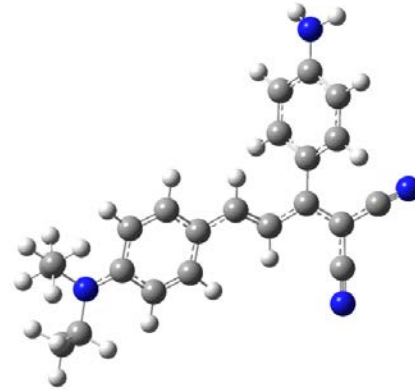
BİLEŞİK 4



BİLEŞİK 5

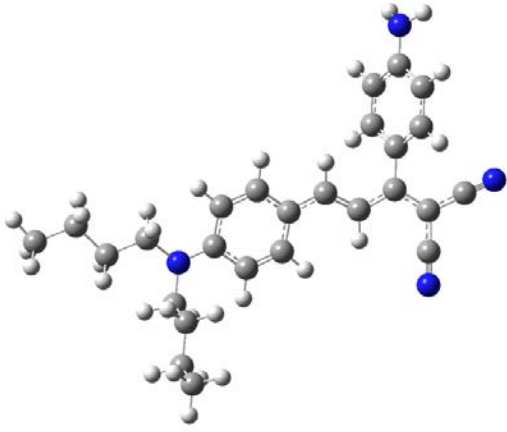


BİLEŞİK 6

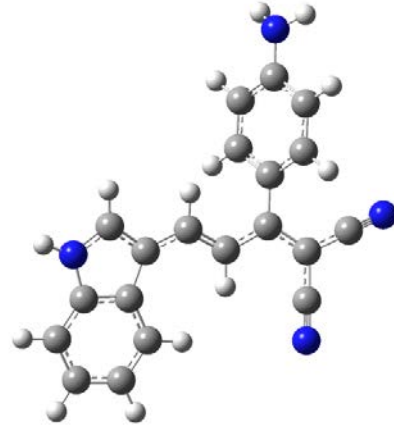


BİLEŞİK 7

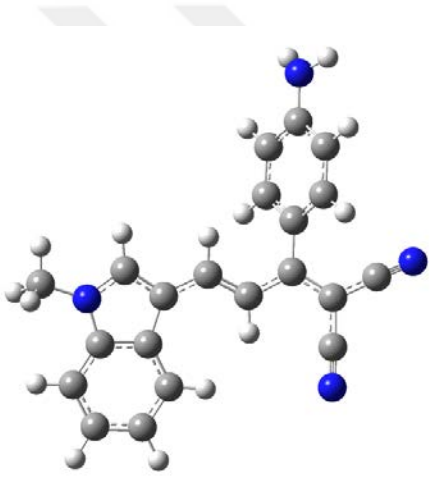
Şekil 6.1. *Bileşik 2-13* için gaz fazında elde edilen optimize yapılar



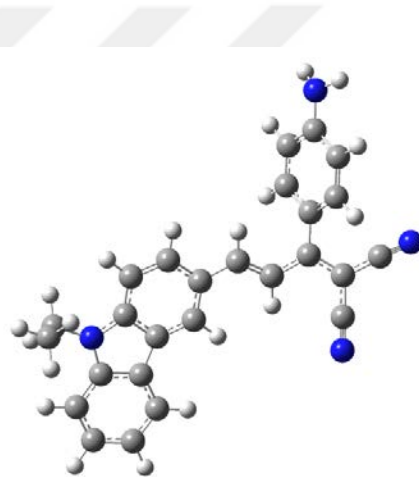
BİLEŞİK 8



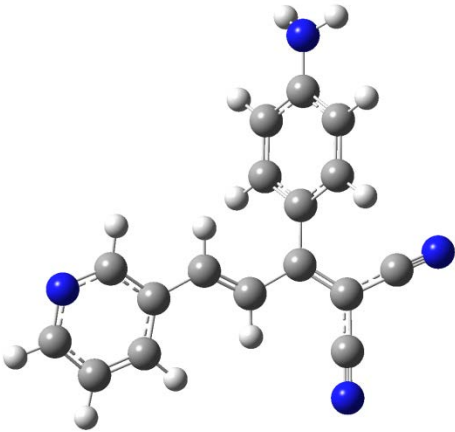
BİLEŞİK 9



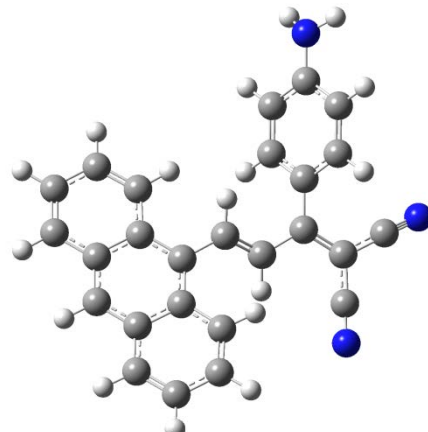
BİLEŞİK 10



BİLEŞİK 11



BİLEŞİK 12



BİLEŞİK 13

Şekil 6.1. (devam) *Bileşik 2-13* için gaz fazında elde edilen optimize yapılar

Çizelge 6.1. *Bileşik 2-13* için gaz fazında taban durum geometrilerinden elde edilen seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı(°) ve dihedral açısı(°) değerleri

<i>BİLEŞİK 2</i>					
BAĞ UZUNLUĞU		BAĞ AÇISI		DİHEDRAL AÇI	
C1-C2	1,459	C1-C11-C13	126,8	C2-C1-C11-C13	-178,9
C1-C11	1,353	C11-C13-C24	119,1	C1-C11-C13-C24	165,9
C11-C13	1,449	C14-C13-C24	120,4	C11-C13-C14-C16	128,2
C13-C14	1,478	C13-C24-C25	123,2	C16-C14-C13-C24	-51,9
C13-C24	1,384	C24-C25-N27	177,8		
C21-N30	1,386	C24-C26-N28	179,6		
C24-C25	1,426	C19-C21-N30	120,8		
C24-C26	1,428	C25-C24-C26	115,2		
C25-N27	1,157				
C26-N28	1,157				
<i>BİLEŞİK 3</i>					
BAĞ UZUNLUĞU		BAĞ AÇISI		DİHEDRAL AÇI	
C1-C2	1,458	C1-C11-C13	126,8	C2-C1-C11-C13	-178,9
C1-C11	1,353	C11-C13-C24	119,1	C1-C11-C13-C24	166,0
C11-C13	1,449	C14-C13-C24	120,4	C11-C13-C14-C16	127,9
C13-C14	1,478	C13-C24-C25	123,2	C16-C14-C13-C24	-52,0
C13-C24	1,384	C24-C25-N27	177,9		
C21-N30	1,385	C24-C26-N28	179,5		
C24-C25	1,426	C19-C21-N30	120,8		
C24-C26	1,428	C25-C24-C26	115,3		
C25-N27	1,157				
C26-N28	1,157				
<i>BİLEŞİK 4</i>					
BAĞ UZUNLUĞU		BAĞ AÇISI		DİHEDRAL AÇI	
C1-C2	1,456	C1-C11-C13	126,9	C2-C1-C11-C13	-178,8
C1-C11	1,354	C11-C13-C24	119,2	C1-C11-C13-C24	166,4
C11-C13	1,448	C14-C13-C24	120,2	C11-C13-C14-C16	127,6
C13-C14	1,478	C13-C24-C25	123,2	C16-C14-C13-C24	-52,4
C13-C24	1,385	C24-C25-N27	177,9		
C21-N30	1,386	C24-C26-N28	179,6		
C24-C25	1,426	C19-C21-N30	120,8		
C24-C26	1,427	C25-C24-C26	115,2		
C25-N27	1,157				
C26-N28	1,157				
<i>BİLEŞİK 5</i>					
BAĞ UZUNLUĞU		BAĞ AÇISI		DİHEDRAL AÇI	
C1-C2	1,453	C1-C11-C13	127,1	C2-C1-C11-C13	-178,8
C1-C11	1,356	C11-C13-C24	119,3	C1-C11-C13-C24	166,9
C11-C13	1,445	C14-C13-C24	120,1	C11-C13-C14-C16	127,1
C13-C14	1,479	C13-C24-C25	123,2	C16-C14-C13-C24	-52,9
C13-C24	1,386	C24-C25-N27	177,9		
C21-N30	1,387	C24-C26-N28	179,5		
C24-C25	1,425	C19-C21-N30	120,8		
C24-C26	1,427	C25-C24-C26	115,3		
C25-N27	1,157				
C26-N28	1,157				

Çizelge 6.1. (devam) *Bileşik 2-13* için gaz fazında taban durum geometrilerinden elde edilen seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı($^{\circ}$) ve dihedral açısı($^{\circ}$) değerleri

<i>BİLEŞİK 6</i>					
BAĞ UZUNLUĞU		BAĞ AÇISI		DİHEDRAL AÇI	
C1-C2	1,446	C1-C11-C13	127,2	C2-C1-C11-C13	-179,2
C1-C11	1,360	C11-C13-C24	119,7	C1-C11-C13-C24	167,9
C11-C13	1,440	C14-C13-C24	119,8	C11-C13-C14-C16	125,9
C13-C14	1,482	C13-C24-C25	123,1	C16-C14-C13-C24	-54,1
C13-C24	1,388	C24-C25-N27	177,9		
C21-N30	1,389	C24-C26-N28	179,4		
C24-C25	1,425	C19-C21-N30	120,8		
C24-C26	1,426	C25-C24-C26	115,4		
C25-N27	1,158				
C26-N28	1,158				
<i>BİLEŞİK 7</i>					
BAĞ UZUNLUĞU		BAĞ AÇISI		DİHEDRAL AÇI	
C1-C2	1,444	C1-C11-C13	127,2	C2-C1-C11-C13	-179,1
C1-C11	1,361	C11-C13-C24	119,7	C1-C11-C13-C24	168,3
C11-C13	1,439	C14-C13-C24	119,7	C11-C13-C14-C16	125,3
C13-C14	1,482	C13-C24-C25	123,1	C16-C14-C13-C24	-54,7
C13-C24	1,388	C24-C25-N27	177,9		
C21-N30	1,389	C24-C26-N28	179,4		
C24-C25	1,425	C19-C21-N30	120,8		
C24-C26	1,426	C25-C24-C26	115,4		
C25-N27	1,158				
C26-N28	1,158				
<i>BİLEŞİK 8</i>					
BAĞ UZUNLUĞU		BAĞ AÇISI		DİHEDRAL AÇI	
C1-C2	1,445	C1-C11-C13	127,1	C2-C1-C11-C13	-179,3
C1-C11	1,361	C11-C13-C24	119,6	C1-C11-C13-C24	167,9
C11-C13	1,440	C14-C13-C24	119,8	C11-C13-C14-C16	126,8
C13-C14	1,481	C13-C24-C25	123,2	C16-C14-C13-C24	-53,4
C13-C24	1,389	C24-C25-N27	177,9		
C21-N30	1,389	C24-C26-N28	179,5		
C24-C25	1,425	C19-C21-N30	120,8		
C24-C26	1,426	C25-C24-C26	115,4		
C25-N27	1,157				
C26-N28	1,157				
<i>BİLEŞİK 9</i>					
BAĞ UZUNLUĞU		BAĞ AÇISI		DİHEDRAL AÇI	
C1-C2	1,434	C1-C11-C13	127,6	C2-C1-C11-C13	-179,1
C1-C11	1,359	C11-C13-C24	120,5	C1-C11-C13-C24	168,4
C11-C13	1,442	C14-C13-C24	119,8	C11-C13-C14-C16	125,5
C13-C14	1,482	C13-C24-C25	123,1	C16-C14-C13-C24	-54,5
C13-C24	1,387	C24-C25-N27	178,0		
C21-N30	1,388	C24-C26-N28	179,2		
C24-C25	1,425	C19-C21-N30	120,8		
C24-C26	1,426	C25-C24-C26	115,5		
C25-N27	1,157				
C26-N28	1,157				

Çizelge 6.1. (devam) *Bileşik 2-13* için gaz fazında taban durum geometrilerinden elde edilen seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı($^{\circ}$) ve dihedral açısı($^{\circ}$) değerleri

<i>BİLEŞİK 10</i>					
BAĞ UZUNLUĞU		BAĞ AÇISI		DİHEDRAL AÇI	
C1-C2	1,432	C1-C11-C13	127,6	C2-C1-C11-C13	-179,1
C1-C11	1,361	C11-C13-C24	119,6	C1-C11-C13-C24	168,5
C11-C13	1,440	C14-C13-C24	119,8	C11-C13-C14-C16	125,6
C13-C14	1,482	C13-C24-C25	123,2	C16-C14-C13-C24	-54,5
C13-C24	1,388	C24-C25-N27	178,0		
C21-N30	1,389	C24-C26-N28	179,2		
C24-C25	1,425	C19-C21-N30	120,8		
C24-C26	1,426	C25-C24-C26	115,5		
C25-N27	1,157				
C26-N28	1,158				
<i>BİLEŞİK 11</i>					
BAĞ UZUNLUĞU		BAĞ AÇISI		DİHEDRAL AÇI	
C1-C2	1,454	C1-C11-C13	127,2	C2-C1-C11-C13	-179,1
C1-C11	1,357	C11-C13-C24	119,4	C1-C11-C13-C24	167,6
C11-C13	1,443	C14-C13-C24	119,9	C11-C13-C14-C16	127,0
C13-C14	1,480	C13-C24-C25	123,2	C16-C14-C13-C24	-53,0
C13-C24	1,387	C24-C25-N27	177,8		
C21-N30	1,388	C24-C26-N28	179,5		
C24-C25	1,425	C19-C21-N30	120,8		
C24-C26	1,427	C25-C24-C26	115,3		
C25-N27	1,157				
C26-N28	1,157				
<i>BİLEŞİK 12</i>					
BAĞ UZUNLUĞU		BAĞ AÇISI		DİHEDRAL AÇI	
C1-C2	1,457	C1-C11-C13	126,4	C2-C1-C11-C13	-178,8
C1-C11	1,352	C11-C13-C24	118,9	C1-C11-C13-C24	165,3
C11-C13	1,452	C14-C13-C24	120,6	C11-C13-C14-C16	129,0
C13-C14	1,476	C13-C24-C25	123,2	C16-C14-C13-C24	-51,0
C13-C24	1,384	C24-C25-N27	177,8		
C21-N30	1,384	C24-C26-N28	179,5		
C24-C25	1,426	C19-C21-N30	120,8		
C24-C26	1,427	C25-C24-C26	115,2		
C25-N27	1,157				
C26-N28	1,157				
<i>BİLEŞİK 13</i>					
BAĞ UZUNLUĞU		BAĞ AÇISI		DİHEDRAL AÇI	
C1-C2	1,464	C1-C11-C13	126,9	C2-C1-C11-C13	-179,9
C1-C11	1,354	C11-C13-C24	119,2	C1-C11-C13-C24	163,9
C11-C13	1,451	C14-C13-C24	120,5	C11-C13-C14-C16	128,3
C13-C14	1,478	C13-C24-C25	123,2	C16-C14-C13-C24	-52,1
C13-C24	1,385	C24-C25-N27	177,8		
C21-N30	1,385	C24-C26-N28	179,5		
C24-C25	1,426	C19-C21-N30	120,8		
C24-C26	1,428	C25-C24-C26	115,0		
C25-N27	1,157				
C26-N28	1,157				

Her bir molekülün optimize yapısı üzerinden dimetin köprüsü ile donör özelliğe sahip halkalı yapının birbirine bağlandığı bağı (C1-C2) uzunlukları incelendiğinde, benzer yapılardaki *Bileşik 2 ve 3*'te C1-C2 bağ uzunluğu değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Klor atomunun bağ uzunluğunu etkileyecek herhangi bir etkisi bulunmamaktadır. *Bileşik 4 ve 5*'te benzen halkasına elektron veren *metil* ve *metoksi* gruplarının bağlanması sonucunda, *Bileşik 2* ile karşılaştırıldığında, C1-C2 bağının daha kısa olduğu görülmektedir. *-metoksi* grubunun bağlı olduğu *Bileşik 5*'te bağ uzunluğu, *metoksi* grubundaki oldukça elektronegatif olan O atomunun indüktif etkisi sayesinde bağ elektronlarını kendine çekmesi ile bağı daha da kısaltmaktadır. *Bileşik 6, 7 ve 8, Bileşik 2* ile karşılaştırıldığında C1-C2 bağının halkaya bağlanan alkil grupları sonucu kısaldığı görülmektedir. *Bileşik 6, 7 ve 8*'de bağ uzunluğu değerleri 10^{-3} angstrom fark ile birbirine yakın çıkmıştır. Alkil gruplarının elektron sağlayıcı etkisi ile bağ kuvvetlenmekte ve kısalmaktadır. *Bileşik 9 ve 10* için en küçük bağ uzunluğu değerleri elde edilmiştir. İndol ve *N*-metilindol heterosiklik halkaların donör olarak kullanıldığı bu bileşiklerde N atomunun üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar halkayla delokalize olmakta aynı zamanda bağ elektronlarına katkıda bulunarak bağı güçlendirmektedir. Bağın gücünün artması ile bağ kısalmaktadır. *Bileşik 9, 10, 11 ve 12*'de heterosiklik halkaların yapıda bulunması sonucu, *Bileşik 2*'ye göre daha kısa bir C1-C2 bağı oluşmaktadır. *Bileşik 2* ile karşılaştırıldığında, en yüksek bağ uzunluğu değeri *Bileşik 13*'e aittir. Bu bileşikte donör olarak antrasen kullanılmıştır. Oldukça hacimli olan antrasen yapısındaki bitişik halkaların sterik etkisi bağı uzatmaktadır.

Disiyanometilen ile donör grup arasındaki konjugasyonu sağlayan dimetin köprüsünün (π -köprüsü) bağ uzunlukları (C1-C11) incelendiğinde, bu bağı, *Bileşik 4-13*'de, *Bileşik 2*'ye göre daha uzun olduğu görülmektedir. Bileşiklerde, elektron verici ve alıcı grup arasında molekül içi yük transferi (ICT) gerçekleşmektedir. Elektronlar dimetin köprüsü üzerinden aktarılmaktadır ve üzerinde elektron yoğunluğunu uzun süre barındırmayan ve aktarımı sağlayan bu köprüde bağ elektronları aktarıldığı için bağ kuvveti azalmaktadır ve bu da bağı uzamasını sağlar.

Disiyanometilen ile dimetin köprüsü arasındaki bağ uzunlukları (C11-C13) incelendiğinde iyi elektron verici grupların bağlı olduğu *Bileşik 6, 7, 8, 9, 10*'da elektronların bağlayıcı sayesinde elektron alıcı grup olan disiyanometilen grubuna iletilmesiyle bağ üzerindeki elektron yoğunluğu artmakta, bağ kuvvetlenmekte ve kısalmaktadır.

Elektron verici grup disiyanometilen ve p-aminofenil halkası arasındaki bağ uzunlukları (C13-C14) incelendiğinde hemen hemen tüm bileşikler için birbirine yakın değerler hesaplanmıştır. Bu değerler *Bileşik 6, 7, 8, 9 ve 10* için az bir farkla daha yüksektir.

Bileşiklerin taban durum geometrilerinde aromatik/heteroaromatik halka, π -köprüsü ve disiyanometilen akseptör grup düzlemsel bir düzenlenime sahiptir. Disiyanometilen akseptör ve aromatik/heteroaromatik gruplar arasındaki burulma (twisting) açısı (C3-C2-C24-N28), *Bileşik 2* için -16.2° , *Bileşik 3 ve 13* için sırasıyla; -15.8° , -15.5° , -15.1° , -13.8° , -13.3° , -13.4° , -11.6° , -11.9° , -12.3° , -16.3° , 16.9° 'dir. Tüm moleküller için, p-aminofenil halkası, molekülün geri kalanı ile aynı düzlemde değildir. Disiyanometilen akseptör ile p-aminofenil halkası arasındaki açı, tüm moleküller için 50° 'dir.

6.2. Fotofiziksel Özellikler

Bir molekül tarafından mor ötesi ışımının soğurulması, elektronik uyardıya yol açar ve bir elektron düşük enerjili bir elektronik düzeyden daha yüksek enerjili bir düzeye geçer. En olası uyarma, yani temel düzeyden uyarılmış düzeye geçiş, basitçe en yüksek enerjili dolu bir molekül yörüngesinden en düşük enerjili boş bir molekül yörüngesine geçiş karşılık gelir. Fakat her bir elektronik düzeye titreşme düzeyleri ve her bir titreşme düzeyine dönme düzeyleri karşılık geldiğinden, elektronik uyarma titreşme ve dönme uyarmasına da yol açar ve sonuçta ince bir mor ötesi soğurma çizgisi (piki) yerine, geniş bir mor ötesi soğurma bandı elde edilir. Mor ötesi spektrumu moleküldeki pek çok elektronik geçiş karşılık gelen ve çoğu kez biri diğerinin bir bölümüyle veya tümüyle altında kalmış soğurma bandlarından oluşur. Bu durum, organik bileşiklerin özellikle polar çözeltilerinde, sıvılarda ve katılarda gözlenir, apolar çözeltilerde ve buhar fazında daha ince bir spektrum yapısı elde edilir.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin incelenebilmesi için UV-GB absorpsiyon spektrumu, bileşiklerin çözüldükleri çözücüler temel alınarak elde edilmiştir. UV-GB absorpsiyon spektrumunun eldesi için bileşiklerin 1×10^{-3} M' lik stok çözeltileri hazırlanıp, bu stok çözelti üzerinden kuartz hücre içerisinde seyreltme yapılarak 1×10^{-5} M'lik derişimlerde çalışılmıştır. Bileşiklerin çözüldükleri her bir çözücü için UV-GB absorpsiyon spektrumlarının maksimum dalga boyları elde edilmiştir. Farklı dielektrik sabitine (ϵ) sahip çözücülerde, örneğin MeOH ($\epsilon=32,70$), THF ($\epsilon=7,58$) ve CH_2Cl_2 ($\epsilon=8,93$), elde edilen deneysel ve teorik absorpsiyon dalgaboyu değerleri *Bileşik 2-13* için

Çizelge 6.2’de verilmektedir. Hesaplamalarda, bileşiklerin absorpsiyon spektrumları, her bir çözücünde elde edilen optimize yapılar temel alınarak TD-DFT (B3LYP) metodu ve 6-311+G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilmiştir. Teorik hesaplamalarda maksimum dalga boyu olarak osilatör kuvveti en yüksek olan değerler alınmıştır. Deneysel absorpsiyon spektrumları Şekil 6.2’de verilmektedir. Elde edilen absorpsiyon dalgaboyu değerleri Çizelge 6.2’de görülmektedir. Bileşiklerin tüm çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, *Bileşik 3, 5, 9, 10, 12 ve 13*’ün tüm çözücülerde tek bir absorpsiyon bandı gösterdiği görülürken, *Bileşik 2, 4, 6, 7, 8 ve 11*’in absorpsiyon spektrumlarında temel absorpsiyon bandı ile birlikte omuzlanmaların meydana geldiği görülmektedir. Gözlenen omuzlanmaların bileşiklerin farklı tautomerik yapılarını veya geometrik izomerlerini (*E* ve *Z*) gösterdiği düşünülmektedir.

6.2.1. Çözücü etkisi

Her bir bileşik için, maksimum absorpsiyon dalgaboyu değerleri çözücü ortamı ve dielektrik sabitinin artması sonucunda küçük hipsokromik kaymalar göstermektedir. *Bileşik 2*’nin, metanol ve diklorometan içindeki maksimum absorpsiyon dalga boyları karşılaştırıldığında, diklorometandaki maksimum absorpsiyon dalga boyu metanoldekine göre 3 nm’lik bir hipsokromik kayma göstermektedir. Benzer davranış *Bileşik 3-13* için elde edilmiştir: *Bileşik 3* için 5 nm, *Bileşik 4* için 7 nm, *Bileşik 5* için 4 nm, *Bileşik 6* için 10 nm, *Bileşik 7* için 4 nm, *Bileşik 8* için 5 nm, *Bileşik 9* için 14 nm, *Bileşik 10* için 2 nm, *Bileşik 11* için 5 nm, *Bileşik 12* için 25 nm, *Bileşik 13* için 16 nm hipsokromik kayma gözlenmiştir.

Buna göre, deneysel olarak, bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerinde *Bileşik 12* hariç kayda değer bir çözücü etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, teorik hesaplama sonuçları ile uyum içindedir. *Bileşik 12* için, çözücü etkisinin olduğu görülmektedir. Metanole göre daha az polar bir çözücü olan diklorometan içinde bileşiğin absorpsiyon maksimum dalgaboyunda 25 nm’lik hipsokromik kayma görülmektedir. Bu değişim çözücü-çözünen etkileşimlerinden olabilir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, deneysel verilerden elde edilen söz konusu hipsokromik kaymalar gözlenememiştir. Teorik hesaplamalarda, molekül optimizasyonları yapılırken gaz fazında veya çözücü ortamında izole moleküller alınır. Çalışılan moleküllerin, deneysel olarak kristal yapıları elde edilememiştir. Buna bağlı olarak moleküllerin konformasyon analizleri yapılarak en düşük

enerjideki konformerler belirlenerek bu yapılar üzerinden optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Bu optimize yapılar üzerinden absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir. Tüm bu analizler sonucunda, bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarında deneysel ve teorik hesaplamalar arasındaki farklar kabul edilebilir değerlerde elde edilmiştir. Örneğin, MeOH içinde en küçük fark *Bileşik 2* için 26 nm, en büyük fark *Bileşik 13* için 116 nm'dir. Genel olarak, bu farklar kabul edilebilir değerlerdedir.

6.2.2. Sübstituent etkisi

Bileşik 2 için absorpsiyon maksimum dalgaboyları, MeOH, THF ve CH₂Cl₂ çözücülerinde sırasıyla, 354, 355 ve 357 nm olarak bulunmuştur (Çizelge 6.2). Fenil halkası yerine zayıf elektron veren metil ve metoksi sübstitüentlerin takıldığı *Bileşik 4 ve 5* için absorpsiyon maksimum dalgaboylarında batokromik kaymalar gözlenmiştir. Absorpsiyon maksimumlarında gözlenen bu kaymaların, *Bileşik 5* için daha fazla olduğu görülmektedir. *Bileşik 2* ile karşılaştırıldığında, *Bileşik 4* için, MeOH'da 11 nm, THF'de 12 nm, CH₂Cl₂'de 15 nm; *Bileşik 5* için, MeOH'da 38 nm, THF'de 37 nm, CH₂Cl₂'de 39 nm'dir. Cl bağlandığında ise (*Bileşik 3*), *Bileşik 4 ve 5*'e göre daha fazla batokromik kaymanın olduğu görülmektedir.

Bileşik 6, 7 ve 8'de, fenil halkasının para konumuna kuvvetli elektron veren alkil amino sübstitüentleri bulunmaktadır. Takılan sübstitüentlerin elektron verme özellikleri karşılaştırıldığında *N,N*-dibütil amino grubunun daha kuvvetli elektron verme özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. Bu doğrultuda, bu üç bileşiğin absorpsiyon maksimumları *Bileşik 2* ile karşılaştırıldığında, yüksek değerlerde batokromik kaymalar gözlenmiştir: *Bileşik 6* için, MeOH'da 124 nm, THF'de 113 nm, CH₂Cl₂'de 131 nm; *Bileşik 7* için, MeOH'da 143 nm, THF'de 130 nm, CH₂Cl₂'de 144 nm; *Bileşik 8* için, MeOH'da 147 nm, THF'de 135 nm, CH₂Cl₂'de 149 nm. *Bileşik 6, 7 ve 8* için absorpsiyon maksimumları kendi aralarında karşılaştırıldığı ise, en büyük batokromik kayma, elektron verme özelliği fazla olan *N,N*-dibütil amino sübstitüentinin bağlı olduğu *Bileşik 8*'de gözlenmektedir.

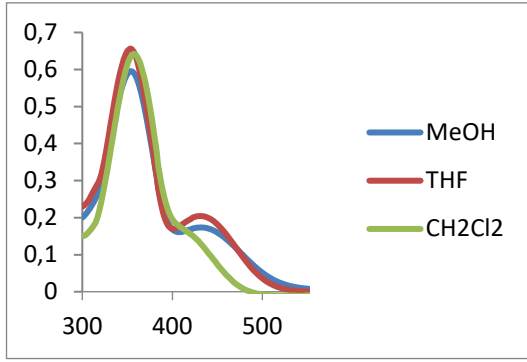
Bileşik 9, 10, 11 ve 12'de, fenil halkası yerine heterosiklik halkalar konjuge sisteme dahil edilmiştir. Heterosiklik halkaların fenil halkası yerine geçmesi sonucu, *Bileşik 2* ile karşılaştırıldığında, *Bileşik 9, 10, 11 ve 12* için absorpsiyon maksimumlarında görülen batokromik kaymalar; *Bileşik 9* için, MeOH'da 87 nm, THF'de 75 nm, CH₂Cl₂'de 70 nm;

Bileşik 10 için, MeOH'da 93 nm, THF'de 83 nm, CH₂Cl₂'de 88 nm; *Bileşik 11* için, MeOH'da 83 nm, THF'de 88 nm, CH₂Cl₂'de 85 nm; *Bileşik 12* için, MeOH'da 89 nm, THF'de 85 nm, CH₂Cl₂'de 61 nm'dir.

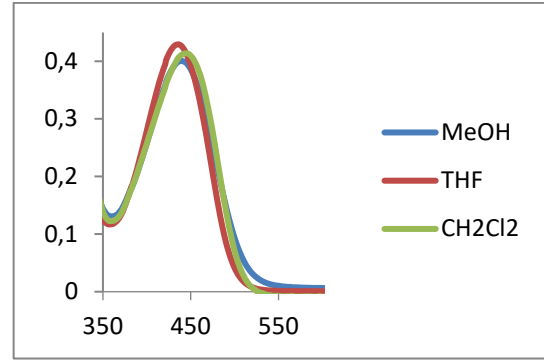
Bileşik 13'de konjuge sisteme bağlı olan aromatik yapıdaki π sistemi *Bileşik 2*'ye göre daha fazladır.

Çizelge 6.2. *Bileşik 2-13* için absorpsiyon spektrumlarından elde edilen maksimum dalgaboyu değerleri. $\lambda_{max}^{den.}$: deneysel değerler, $\lambda_{max}^{hes.}$: hesaplanan değerler ve f: osilatör kuvveti

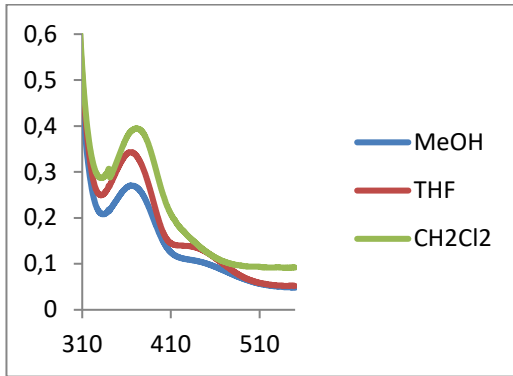
Çözücü		BİLEŞİK 2	BİLEŞİK 3	BİLEŞİK 4	BİLEŞİK 5
MeOH	$\lambda_{max}^{den.}$ (nm)	354	440	365	392
	$\lambda_{max}^{hes.}$ (nm) (f)	380 (0,939) H-1→L (96,6%) H→L (2,8%)	388 (1,037) H-1→L (96,4%) H→L (2,8%)	393 (1,019) H-1→L (94,9%) H→L (4,4%)	416 (1,002) H-1→L (85,6%) H→L (14,0%)
THF	$\lambda_{max}^{den.}$ (nm)	355	436	367	392
	$\lambda_{max}^{hes.}$ (nm) (f)	381 (0,968) H-1→L (95,8%) H→L (3,4%)	388 (1,067) H-1→L (95,9%) H→L (3,3%)	393(1,047) H-1→L (93,8%) H→L (5,5%)	416(1,0295) H-1→L (76,6%) H→L (22,9%)
CH ₂ Cl ₂	$\lambda_{max}^{den.}$ (nm)	357	445	372	396
	$\lambda_{max}^{hes.}$ (nm) (f)	382 (0,971) H-1→L (95,9%) H→L (3,2%)	389 (1,069) H-1→L (96,1%) H→L (3,1%)	394 (1,050) H-1→L (94,1%) H→L (5,2%)	413 (1,0275) H-1→L (82,1%) H→L (17,5%)
		BİLEŞİK 6	BİLEŞİK 7	BİLEŞİK 8	BİLEŞİK 9
MeOH	$\lambda_{max}^{den.}$ (nm)	478	497	501	441
	$\lambda_{max}^{hes.}$ (nm) (f)	484 (1,085) H-1→L (15,9%) H→L (84,2%)	488 (1,191) H-1→L (11,8%) H→L (88,2%)	489 (1,2084) H-1→L (11,9%) H→L (88,1%)	421 (0,7394) H-1→L (9,0%) H→L (89,4%)
THF	$\lambda_{max}^{den.}$ (nm)	468	485	490	430
	$\lambda_{max}^{hes.}$ (nm) (f)	481 (1,119) H-1→L (13,9%) H→L (86,1%)	485 (1,217) H-1→L (10,3%) H→L (89,7%)	486,39 (1,2308) H-1→L(10,3%) H→L(89,6%)	420 (0,7630) H-1→L(4,1%) H→L(94,3%)
CH ₂ Cl ₂	$\lambda_{max}^{den.}$ (nm)	488	501	506	427
	$\lambda_{max}^{hes.}$ (nm) (f)	484 (1,128) H-1→L (13,4%) H→L (86,5%)	487 (1,226) H-1→L (9,9%) H→L (90,0%)	488 (1,2389) H-1→L (10,5%) H→L (89,0%)	422 (0,7613) H-1→L (5,3%) H→L (93,2%)
Çözücü		BİLEŞİK 10	BİLEŞİK 11	BİLEŞİK 12	BİLEŞİK 13
MeOH	$\lambda_{max}^{den.}$ (nm)	447	437	443	436
	$\lambda_{max}^{hes.}$ (nm) (f)	425 (0,6975) H-1→L (26,6%) H→L (71,9%)	485 (0,806) H-1→L (24,6%) H→L(74,7%)	376 (0,6696) H-1→L(98,6%)	552 (0,419) H-1→L (3,9%) H→L (95,4%)
THF	$\lambda_{max}^{den.}$ (nm)	438	443	440	433
	$\lambda_{max}^{hes.}$ (nm) (f)	425 (0,6879) H-1→L (24,3%) H→L (74,4%)	481 (0,8402) H-1→L (23,4%) H→L (75,9%)	374 (0,7082) H-1→L (98,2%)	551(0,428) H-1→L (3,5%) H→L (95,8%)
CH ₂ Cl ₂	$\lambda_{max}^{den.}$ (nm)	445	442	418	390 420
	$\lambda_{max}^{hes.}$ (nm) (f)	427 (0,6842) H-1→L (26,2%) H→L (72,5%)	483 (0,847) H-1→L (22,9%) H→L (76,5%)	375 (0,7113) H-1→L (98,3%)	552 (0,431) H-1→L (3,5%) H→L (95,8%) 325 (0,268) H-5→L (38,5%) H-4→L (16,4%) H-3→L(39,0%)



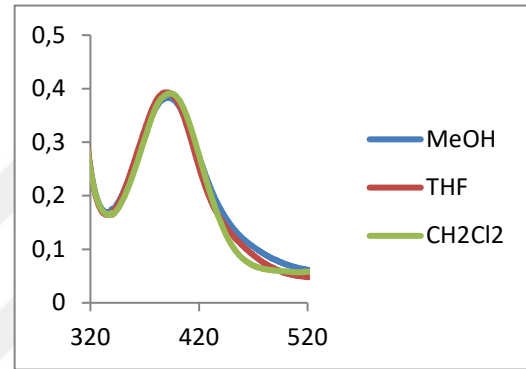
Bileşik 2



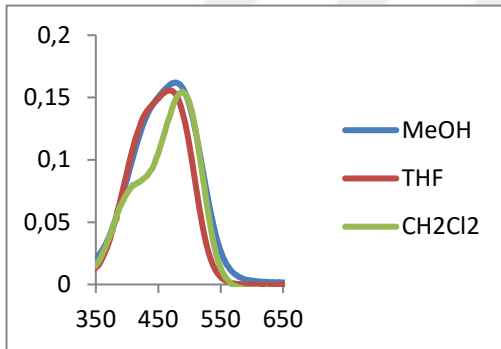
Bileşik 3



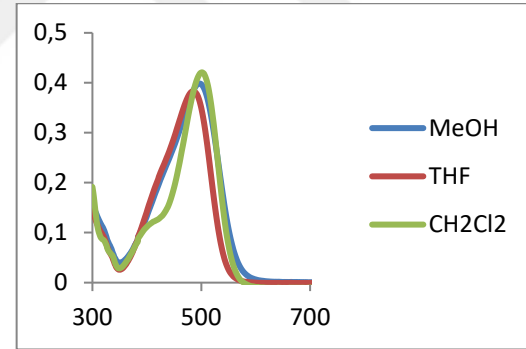
Bileşik 4



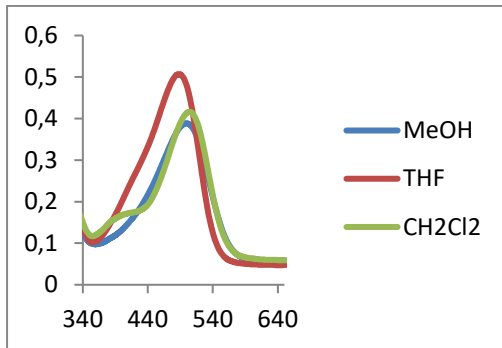
Bileşik 5



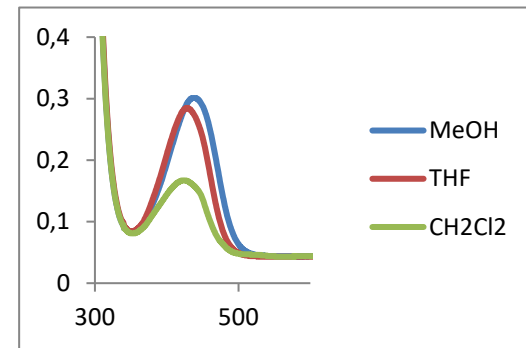
Bileşik 6



Bileşik 7

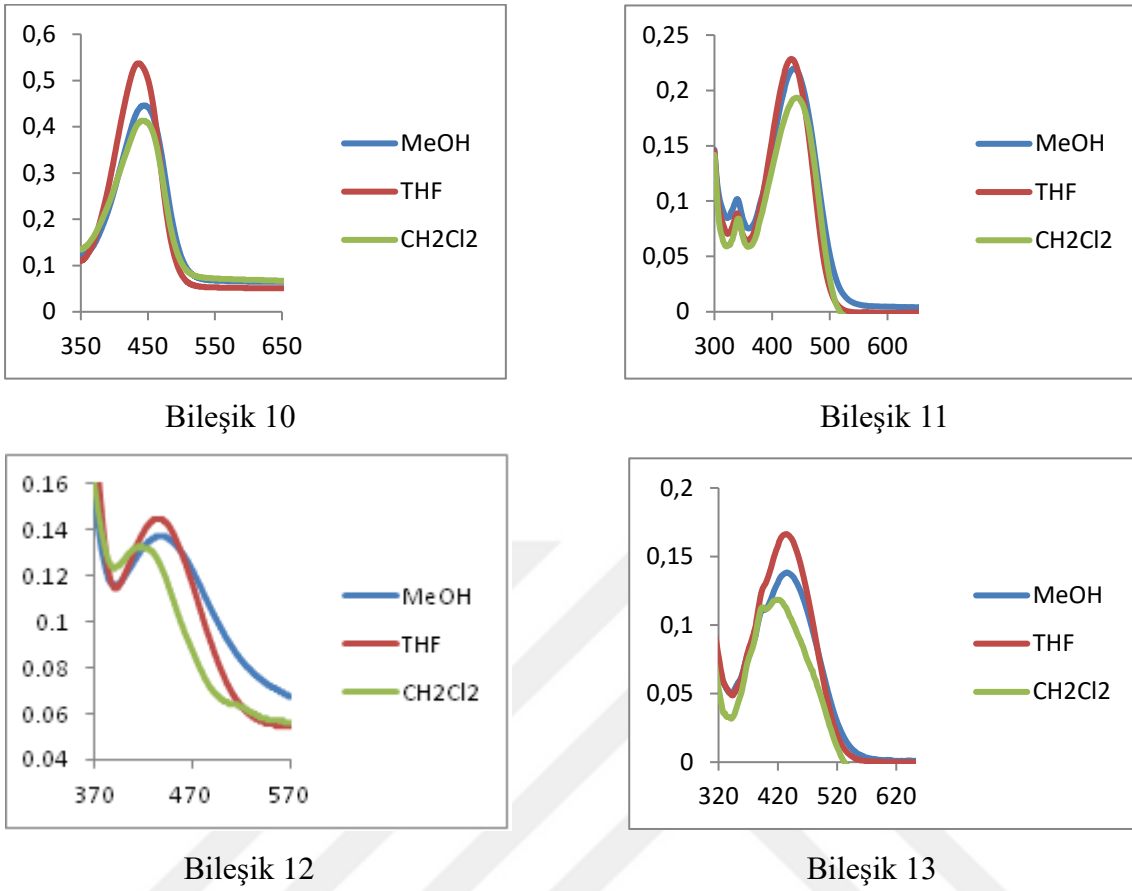


Bileşik 8



Bileşik 9

Şekil 6.2. Bileşik 2-13'e ait 1×10^{-5} M derişimdeki farklı çözücü içindeki UV-GB spektrumları MeOH (mavi), THF (kırmızı), CH₂Cl₂ (yeşil)



Şekil 6.2. (devam) *Bileşik 2-13*'e ait 1×10^{-5} M derişimdeki farklı çözücü içindeki UV-GB spektrumları. MeOH (mavi), THF (kırmızı), CH₂Cl₂ (yeşil).

6.3. Moleküler Orbitaler

Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaler karışarak moleküle ait orbitaleri oluşturur. Bu orbitaler moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olarak düşünülebilir. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitalerdir. HOMO bir elektron verici orbital gibi davranabilmektedir çünkü elektronları taşıyan en dıştaki (en yüksek enerjili) orbitaldir. LUMO ise bir elektron alıcı orbital olarak rol alabilmektedir çünkü elektronları alabileceği boşluklara sahip en içteki (en düşük enerjili) orbitaldir. HOMO enerjisi doğrudan iyonlaşma potansiyeliyle ve LUMO enerjisi ise doğrudan elektron ilgisiyle ilişkilidir. HOMO-LUMO bant aralığı, yani HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark, önemli bir kararlılık indeksidir.

TD-DFT hesaplamaları, sentezlenen moleküllerin en yüksek osilatör kuvetine sahip olan absorpsiyon maksimumlarının, en yüksek dolu orbitalden (H: HOMO) en düşük boş orbitale (L: LUMO) olan geçişler ve H-1→L elektronik geçişlerine karşılık geldiğini göstermektedir (Çizelge 6.4). Çizelge 6.3'te, çalışılan moleküller için, gaz fazında B3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile hesaplanan HOMO-1, HOMO ve LUMO orbitalleri görülmektedir.

HOMO ve LUMO enerji değerleri, *Bileşik 2* ile karşılaştırıldığında, zayıf elektron veren süstitüent içeren *Bileşik 4 ve 5* için artmaktadır. Benzer şekilde, kuvvetli elektron veren süstitüent içeren *Bileşik 6, 7 ve 8* için, HOMO ve LUMO enerji değerlerdeki artışın daha fazla olduğu görülmektedir. Heterosiklik halkalar içeren *Bileşik 9, 10, 11* için HOMO ve LUMO enerji değerlerde bir artış gözlenirken *Bileşik 12* için azalma görülmektedir. *Bileşik 2*'ye göre yüksek konjugasyonun sağlandığı *Bileşik 13* için de HOMO enerji değerinde artış, LUMO değerinde azalma olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, *Bileşik 2* ile karşılaştırıldığında, *Bileşik 4, 5, 9 ve 10* için HOMO ve LUMO enerji farkı ($\Delta E_{H \rightarrow L}$) artarken sentezlenen diğer bileşikler için azalmaktadır. $\Delta E_{H \rightarrow L}$ enerji farkı üzerinde çözücü etkisi incelendiğinde, çözücü polaritesi arttıkça, bileşiklerin $\Delta E_{H \rightarrow L}$ değerlerinde küçük değişimler gözlenmiştir. HOMO-LUMO boşluğunun azaldığı yapılarda molekülün yüksek kararlılık gösterdiği söylenebilir ve bu π -elektron yoğunluğundaki artış ile ilgilidir. Elektron verici özelliğe sahip olduğu bilinen alkil gruplarını içeren bileşiklerde de HOMO-LUMO enerji farkında azalma meydana gelmiştir. Aynı zamanda molekülün zincir uzunluğu arttıkça en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkının (ΔE) azaldığı görülmektedir.

Çizelge 6.3. Gaz fazında sınır moleküler orbitaller

	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
2				
3				
4				
5				
6				
7				

Çizelge 6.3. (devam) Gaz fazında sınır moleküler orbitaller

	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
8				
9				
10				
11				
12				
13				

Çizelge 6.4. *Bileşik 2-13* için gaz fazında ve farklı çözücülerde hesaplanan orbital enerji değerleri (değerler eV birimindedir)

Bileşik 2	Gaz Fazı	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂	Bileşik 3	Gaz Fazı	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂
H-1	-6,655	-6,598	-6,602	-6,601	H-1	-6,706	-6,595	-6,607	-6,605
H	-6,274	-6,113	-6,135	-6,130	H	-6,346	-6,120	-6,151	-6,145
L	-3,035	-3,069	-3,060	-3,062	L	-3,160	-3,120	-3,123	-3,122
$\Delta E_{H \rightarrow L}$	3,239	3,044	3,075	3,068	$\Delta E_{H \rightarrow L}$	3,186	3,000	3,028	3,023
$\Delta E_{H-1 \rightarrow L}$	3,620	3,530	3,541	3,539	$\Delta E_{H-1 \rightarrow L}$	3,546	3,475	3,484	3,483
Bileşik 4	Gaz Fazı	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂	Bileşik 5	Gaz Fazı	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂
H-1	-6,502	-6,440	-6,443	-6,442	H-1	-6,302	-6,186	-6,193	-6,214
H	-6,221	-6,102	-6,118	-6,115	H	-6,127	-6,089	-6,096	-6,121
L	-2,953	-3,022	-3,007	-3,010	L	-2,867	-2,969	-2,949	-2,943
$\Delta E_{H \rightarrow L}$	3,268	3,080	3,111	3,105	$\Delta E_{H \rightarrow L}$	3,260	3,120	3,147	3,178
$\Delta E_{H-1 \rightarrow L}$	3,549	3,418	3,436	3,432	$\Delta E_{H-1 \rightarrow L}$	3,435	3,217	3,244	3,271
Bileşik 6	Gaz Fazı	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂	Bileşik 7	Gaz Fazı	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂
H-1	-6,082	-6,051	-6,047	-6,046	H-1	-6,037	-6,045	-6,037	-6,039
H	-5,637	-5,574	-5,578	-5,577	H	-5,570	-5,529	-5,529	-5,529
L	-2,638	-2,821	-2,785	-2,791	L	-2,605	-2,802	-2,763	-2,791
$\Delta E_{H \rightarrow L}$	3,000	2,754	2,793	2,785	$\Delta E_{H \rightarrow L}$	2,965	2,727	2,765	2,737
$\Delta E_{H-1 \rightarrow L}$	3,444	3,230	3,262	3,254	$\Delta E_{H-1 \rightarrow L}$	3,433	3,243	3,274	3,247
Bileşik 8	Gaz Fazı	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂	Bileşik 9	Gaz Fazı	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂
H-1	-6,058	-6,050	-6,043	-6,044	H-1	-6,199	-6,069	-6,084	-6,081
H	-5,570	-5,546	-5,546	-5,545	H	-5,958	-5,952	-5,949	-5,949
L	-2,607	-2,817	-2,778	-2,786	L	-2,663	-2,782	-2,757	-2,762
$\Delta E_{H \rightarrow L}$	2,963	2,729	2,768	2,759	$\Delta E_{H \rightarrow L}$	3,295	3,170	3,192	3,187
$\Delta E_{H-1 \rightarrow L}$	3,451	3,233	3,265	3,258	$\Delta E_{H-1 \rightarrow L}$	3,536	3,287	3,327	3,319
Bileşik 10	Gaz Fazı	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂	Bileşik 11	Gaz Fazı	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂
H-1	-6,153	-6,059	-6,066	-6,065	H-1	-6,156	-6,079	-6,084	-6,083
H	-5,841	-5,862	-5,854	-5,856	H	-5,844	-5,829	-5,825	-5,825
L	-2,600	-2,751	-2,721	-2,727	L	-2,758	-2,925	-2,892	-2,899
$\Delta E_{H \rightarrow L}$	3,241	3,111	3,133	3,129	$\Delta E_{H \rightarrow L}$	3,087	2,905	2,933	2,927
$\Delta E_{H-1 \rightarrow L}$	3,553	3,308	3,345	3,338	$\Delta E_{H-1 \rightarrow L}$	3,398	3,154	3,192	3,184
Bileşik 12	Gaz Fazı	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂	Bileşik 13	Gaz Fazı	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂
H-1	-6,893	-6,796	-6,810	-6,807	H-1	-6,294	-6,114	-6,139	-6,134
H	-6,368	-6,129	-6,161	-6,154	H	-5,795	-5,750	-5,749	-5,749
L	-3,221	-3,165	-3,173	-3,172	L	-3,062	-3,124	-3,109	-3,112
$\Delta E_{H \rightarrow L}$	3,147	2,964	2,988	2,982	$\Delta E_{H \rightarrow L}$	2,733	2,626	2,640	2,637
$\Delta E_{H-1 \rightarrow L}$	3,672	3,631	3,637	3,635	$\Delta E_{H-1 \rightarrow L}$	3,232	2,991	3,029	3,022

6.4. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikler

6.4.1. NLO özelliklerinin EFISH yöntemi ile belirlenmesi

Bileşik 2, 3, 6, 7, 11 ve 13'ün NLO özellikleri, deneysel olarak, Dr. Alberto Barsella (Département d'Optique Ultra-Rapide et Nanophotonique, France) ve Dr. Sylvain Achelle (Institut des Sciences Chimiques de Rennes, France) tarafından EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic Generation) tekniği ile incelenmiştir.

Sentezlenen bazı bileşiklerin, doğrusal olmayan optik özellikleri kloroform içerisinde, 1907 nm dalga boyu temel alınarak, EFISH tekniği ile ölçülmüş ve ölçüm sonuçları değerlendirilmiştir. NLO sistemlerinde ve taban durum dipol momentinde, $\mu\beta$ 'nın değeri ve işareti geçişin yönüne bağlıdır. β ve μ paralel veya antiparalel olduğunda negatif veya pozitif $\mu\beta$ değerleri elde edilmektedir. Çalışılan bileşikler için tespit edilen $\mu\beta$ değerleri Çizelge 6.5'te verilmektedir. Buna göre, elde edilen $\mu\beta$ değerlerinin pozitif olması, uyarılmış durumun taban durumuna göre daha fazla polarize olduğunu göstermektedir ($\mu_e > \mu_g$). Ayrıca belirtilen taban durum ve uyarılmış durumda polarizasyonun yönü aynıdır. Gözlenen $\mu\beta$ değerleri literatürde verilen Dispers Red 1 bileşiğine göre daha yüksektir. *Bileşik 2, 3 ve 13* için nispeten düşük $\mu\beta$ değerleri elde edilmiştir. Ancak karbazol halkası içeren *Bileşik 11* hatta daha çok *Bileşik 6 ve 7* için NLO yanıtında önemli bir artış gözlenmiştir. *Bileşik 6 ve 7* daha önce belirtilen kromoforlarla [12, 42-45] karşılaştırıldığında benzer ya da daha yüksek $\mu\beta$ değerlerine sahiptirler.

Çizelge 6.5. Sentezlenen bazı bileşiklerin $\mu\beta$ değerleri

Molekül	2	3	6	7	11	13
$\mu\beta$ (10^{-48} esu) ^a	120	110	930	1040	560	170
$\mu\beta$ / MW ^b	0,44	0,36	2,96	3,04	1,44	0,46

^aKloroform içinde 1907 nm' de $\mu\beta$ değerleri. Ölçümler için 10^{-3} - 10^{-2} M aralığındaki konsantrasyonlar kullanılmıştır.

^bMolekül ağırlığı üzerine β değerleri.

6.4.2. NLO özelliklerinin DFT yöntemi ile belirlenmesi

Son on yıl içinde hesaplamalı kimyadaki gelişmelere paralel olarak ilaç ve fonksiyonel malzemelerin tasarımındaki araştırmalar da hız kazanmıştır. Moleküler sistemlerin birçok önemli fiziko-kimyasal özellikleri çeşitli hesaplamalı teknikler ile tahmin edilebilir hale gelmiştir [15]. Son yıllarda, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) teorik modellemede önem

kazanmıştır. Değiş-tokuş-ilişim fonksiyonellerin gelişimi, geleneksel ab initio metodlarla karşılaştırıldığında, çok sayıda moleküler özelliklerin hesaplanmasını mümkün hale getirmiştir [16]. Literatür taraması, DFT hesaplamaları sonucu elde edilen geometri, dipol moment, titreşim frekansları gibi pek çok verinin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğunu göstermektedir [46-48]. Böylece, hesaplama teknikleri ile deneysel verilerinin desteklenmesi ve yeni moleküllerin tasarımları mümkün olmuştur [17, 18]. Bununla birlikte, DFT ve zaman bağımlı DFT (TD-DFT) hesaplama teknikleri ile Hartree Fock (HF) metoduna göre moleküllerin NLO özelliklerinin belirlenmesinde daha doğru sonuçlar elde edilmektedir [38, 39].

Bu kapsamda, sentezlenen bileşiklerin (*Bileşik 2-13*) ikinci derece doğrusal olmayan optik özellikleri DFT/B3LYP/6-311+g(d,p) metodu kullanılarak gaz fazında hesaplanmıştır. *Bileşik 2-13* için (Çizelge 6.6). Çizelge 6.6 'da hesaplanan birinci hiperpolarizabilite (β) ve bileşenleri verilmektedir. Çizelgede aynı zamanda, elektrik dipol momentleri (μ_I , I=x, y, z) ve toplam dipol moment (μ) ve moleküler polarizebilite (α) değerleri verilmektedir. Bilindiği üzere, moleküllerin yüksek NLO özelliğine sahip olmaları, dipol moment, moleküler polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin yüksek olması ile karakterize edilir. *Bileşik 2* için α değeri $2,40 \times 10^{-30}$ esu, μ değeri 8,87 D ve β değeri $26,1 \times 10^{-30}$ esu olarak bulunmuştur. *Bileşik 3-13* için α değerleri sırasıyla, 41,1; 44,4; 44,1; 45,9; 52,1; 56,8; 64,9; 46,6; 49,5; 62,6; 40,4; $57,9 \times 10^{-24}$ esu; μ değerleri sırasıyla, 8,31; 8,50; 8,06; 11,99; 12,28; 11,68; 10,65; 11,39; 11,48; 9,81; 8,99 D; β değerleri sırasıyla, 39,5; 35,3; 56,2; 106,4; 120,9; 138,0; 39,7; 46,2; 107,5; 32,0; $55,7 \times 10^{-30}$ esu olarak bulunmuştur.

β bileşenleri incelendiğinde, *Bileşik 12* için β_{xy} bileşeni daha baskınken diğer tüm moleküllerde, β_{xxx} bileşenlerinin daha baskın olduğu görülmektedir. Belirli bir baskın bileşenin olması, bu yönde önemli bir yük transferinin olduğu anlamına gelmektedir.

Çizelge 6.6. Bileşiklerin B3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile hesaplanan elektrik dipol momentleri (μ), polarizebilite (α) ve birinci hiperpolarizebilite (β) değerleri ve bileşenleri (bileşenler a.u birimindedir)

<i>Bileşik</i>	2	3	4	5	6	7
α_{xx}	380,25	437,85	426,49	459,62	555,40	606,66
α_{xy}	19,07	18,95	21,04	20,82	36,28	35,38
α_{yy}	311,33	315,02	317,73	318,08	334,46	354,24
α_{xz}	-7,97	-8,48	-7,88	-8,15	-7,86	-10,55
α_{yz}	2,26	2,32	2,10	1,51	0,99	-5,42
α_{zz}	140,33	145,22	149,09	151,62	164,46	189,04
$\alpha(\text{esu})$	$41,1 \times 10^{-24}$	$44,4 \times 10^{-24}$	$44,1 \times 10^{-24}$	$45,9 \times 10^{-24}$	$52,1 \times 10^{-24}$	$56,8 \times 10^{-24}$
μ_x	-0,70	-0,27	-3,25	-4,22	-3,14	-3,36
μ_y	-3,42	-3,26	-7,82	-6,78	-3,52	-3,45
μ_z	0,15	0,14	0,73	1,04	0,17	0,39
μ (D)	8,87	8,31	8,50	8,06	11,99	12,28
β_{xxx}	1998,27	4718,32	4047,09	6812,35	13261,45	15219,64
β_{xxy}	1981,07	1931,32	2030,47	2618,79	3181,03	3130,43
β_{xyy}	-1453,53	-1703,50	-1544,17	-1490,11	-1592,10	-1779,29
β_{yyy}	1095,51	1575,68	1272,95	1169,92	1049,44	1039,40
β_{xxz}	25,59	40,83	49,01	77,24	72,03	-129,27
β_{xyz}	32,26	7,97	8,24	2,31	-20,27	66,40
β_{yyz}	0,49	-1,83	-7,48	-27,67	-33,39	-112,41
β_{xzz}	-18,83	27,99	11,99	14,25	-55,52	-62,53
β_{yzz}	-98,55	-88,23	-83,03	-63,61	-100,00	-83,49
β_{zzz}	0,30	-2,21	3,45	22,49	-3,00	19,61
$\beta(\text{esu})$	$26,1 \times 10^{-30}$	$39,5 \times 10^{-30}$	$35,3 \times 10^{-30}$	$56,2 \times 10^{-30}$	$106,4 \times 10^{-30}$	$120,9 \times 10^{-30}$
<i>Bileşik</i>	8	9	10	11	12	13
α_{xx}	680,35	445,706	475,29	653,07	391,91	500,27
α_{xy}	-34,04	16,6001	21,97	4,90	3,97	-2,95
α_{yy}	404,88	342,850	363,43	419,03	277,37	483,89
α_{xz}	-13,72	-6,913	-8,18	-15,13	-6,91	3,54
α_{yz}	-18,43	2,291	0,74	-6,03	-3,56	-11,28
α_{zz}	227,94	154,057	163,70	195,53	140,716	189,64
$\alpha(\text{esu})$	$64,9 \times 10^{-24}$	$46,6 \times 10^{-24}$	$49,5 \times 10^{-24}$	$62,6 \times 10^{-24}$	$40,4 \times 10^{-24}$	$57,9 \times 10^{-24}$
μ_x	8,69	-2,56	-4,34	-2,01	-1,23	1,05
μ_y	-7,67	-10,33	-10,51	-4,03	-3,65	2,84
μ_z	1,44	0,40	0,62	0,37	0,29	1,83
μ (D)	11,68	10,65	11,39	11,48	9,81	8,99
β_{xxx}	-17375,1	3748,09	5440,79	13196,29	172,37	-6653,94
β_{xxy}	2819,84	3164,68	2956,97	4007,72	2866,66	-2259,96
β_{xyy}	1759,89	-667,52	-1111,90	-1611,15	1418,44	1040,72
β_{yyy}	1177,92	311,95	353,07	722,10	538,34	-740,44
β_{xxz}	-99,64	56,15	-25,43	-347,59	68,506	-1241,72
β_{xyz}	-414,77	63,54	48,31	83,70	44,24	598,78
β_{yyz}	-225,97	-49,28	-71,13	-87,55	15,65	-609,16
β_{xzz}	101,44	-7,63	-59,22	-57,92	-1,20	445,90
β_{yzz}	-39,58	-59,53	-82,33	-66,98	-60,30	-315,63
β_{zzz}	46,99	19,39	17,07	40,05	11,78	-103,98
$\beta(\text{esu})$	$138,0 \times 10^{-30}$	$39,7 \times 10^{-30}$	$46,2 \times 10^{-30}$	$107,5 \times 10^{-30}$	$32,0 \times 10^{-30}$	$55,7 \times 10^{-30}$

Sübstitüentlerin etkisi

Bileşik 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 elektron veren sübstitüentlerin bulunduğu moleküllerdir. *Bileşik 3, 4 ve 5* zayıf elektron veren sübstitüentler içerirken, *Bileşik 6, 7 ve 8* kuvvetli elektron veren sübstitüentler içerirler. Buna paralel olarak, elektron verme özelliği arttıkça, molekülün daha yüksek NLO özelliği gösterdiği görülmektedir. *Bileşik 2* ile karşılaştırıldığında, *Bileşik 3, 4 ve 5* için β değeri 1.5-2 kat artarken, *Bileşik 6, 7 ve 8* için β değerinin 4-5 kat daha büyük olduğu görülmektedir.

Benzer şekilde α moleküler polarizebilite ve μ dipol moment değerleri de fenil yerine kullanılan sübstitüentlerin elektron verme özelliği arttıkça artmakta, *Bileşik 6, 7 ve 8* için, *Bileşik 3, 4, 5* ile karşılaştırıldığında daha yüksek α ve μ değerleri elde edilmektedir.

Heterosiklik halkaların etkisi

Fenil halkası yerine, farklı elektron verme özelliğine sahip sübstitüentlerin olduğu ve sentezlenen moleküllerin NLO özellikleri yukarıda açıklanmıştır. Burada ise, fenil halkası yerine farklı heterosiklik halkaların bulunması durumunda moleküllerin NLO özelliğinin değişimi verilmektedir.

Bileşik 9 ve 10, indol ve *N*-metil indol halkalarını içermektedir. *Bileşik 2* ile karşılaştırıldığında, fenil halkası yerine indol ve *N*-metil indol halkalarının geçmesi, moleküllerin β değerlerinde bir artışa neden olmaktadır. *N*-metil indol halkasını içeren *Bileşik 10*'da görülen artış daha fazladır. Benzer davranış, α moleküler polarizebilite ve μ dipol moment değerlerinin değişiminde de görülmektedir. Fenil halkası yerine karbazol halkası içeren *Bileşik 11* için, karbazol halkası *N,N*-dialkil sübstitüentlerinin gösterdiği etkiyi göstermiş ve oldukça yüksek bir β değeri ($107,5 \times 10^{-30}$ esu) elde edilmiştir. Beklenildiği üzere, α ve μ değerlerinde de benzer artış görülmüştür. Fenil halkası yerine piridil halkasının olduğu *Bileşik 12* için β değeri $32,0 \times 10^{-30}$ olarak hesaplanmıştır. Çizelge 6.6'da da görülebileceği gibi, *Bileşik 2* ile karşılaştırıldığında, *Bileşik 12* için NLO özelliklerinde anlamlı bir artış olmadığı gözlenmiştir.

Daha öncede vurgulandığı üzere, ikinci derece NLO özelliğinin, moleküldeki sübstitüentlerin ve heterohalkaların donör/akseptör kapasitesi ve π -konjuge köprüsünün uzunluğuna bağlı olduğu çok iyi bilinmektedir. Bu kapsamda, *Bileşik 13*'de fenil halkası yerine antrasenil halkası alınarak konjugasyon uzunluğunda bir artış sağlanmıştır. Yapılan

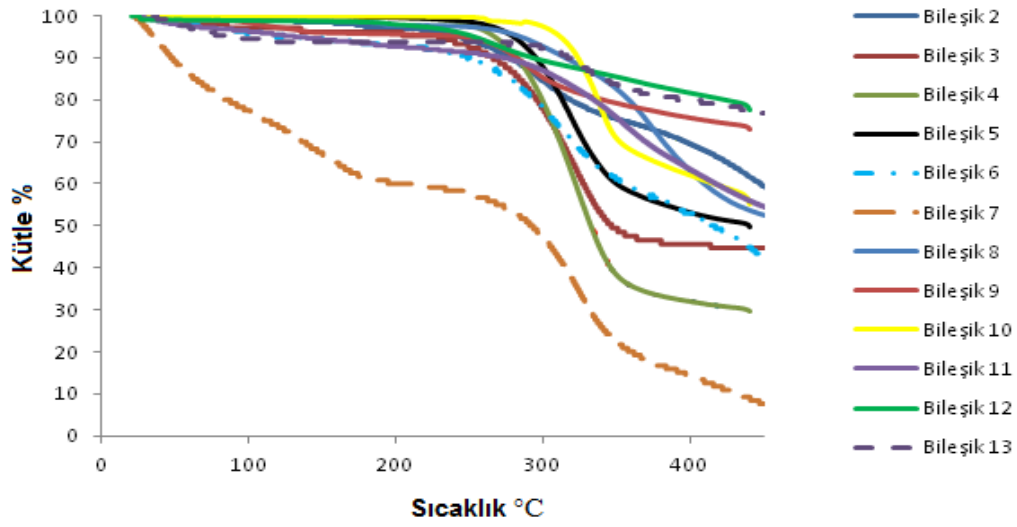
hesaplamalardan, *Bileşik 13* için β değeri $55,7 \times 10^{-30}$ esu olarak elde edilmiştir. *Bileşik 2* ile karşılaştırıldığında, konjugasyon uzunluğunun artması sonucu β değerinde anlamlı bir artış olduğu görülmektedir.

Üre, moleküler sistemlerin NLO özelliklerinin incelendiği çalışmalarda, elde edilen verilen karşılaştırıldığı bir referans bileşiktir. Böylece, bu tarz incelemelerde ürenin NLO değerleri, bir eşik değeri olarak kullanılır. Bu doğrultuda, sentezlenen moleküllerin, teorik hesaplamalar ile elde edilen β hiperpolarizebilite değerleri üre ile karşılaştırılmıştır. Üre için hesaplamalarda kullandığımız B3LYP/6-311+g(d,p) metodu ile elde edilen β değeri $0,61 \times 10^{-30}$ esu'dur. Bu sonuçlara göre, incelenen moleküllerin β değerleri, üre ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 60 ile 230 kat daha fazladır. Elde edilen sonuçlar, incelenen moleküllerin NLO özellik gösteren aday bileşikler olduğunu göstermektedir.

6.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetri, genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılır. Bu yöntemde programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Genel olarak, deney numunesinin kütlesinin değişmesine neden olan reaksiyonlar; bozunma veya yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşmasıdır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG eğrisidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin ısıl kararlılığının göstergesidir [49].

Sentezlenen bileşiklerin termogravimetrik analiz ölçümleri $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) ve oksijenle teması sonucunda oluşacak olan tam yanmayı engellemek için azot atmosferi altında (15 mL min^{-1}) alınmıştır. Bileşiklerin TGA eğrileri Şekil 6.3'de verilmektedir. *Bileşik 2-13* için sırasıyla, ısıl bozunma sıcaklıkları; 250, 265, 262, 274, 250, 273, 283, 268, 302, 292, 267, 305 $^\circ\text{C}$ 'dir. Bileşiklerin bozunma oranları %90 ile %20 aralığında değişmektedir. Buna göre, sentezlenen bileşikler 250 $^\circ\text{C}$ -305 $^\circ\text{C}$ aralığında iyi ısıl kararlılık göstermiştir. Sentezlenen bileşikler, elektro-optik (EO) cihazlarında kullanılma potansiyeline sahiptir.



Şekil 6.3. *Bileşik 2-13* için termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri sonucu elde edilen termal bozunma eğrileri



7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Sonuç olarak tez kapsamında bir seri yeni donör-akseptör gruplarına sahip organik kromoforların sentezi başarıyla gerçekleştirilmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Tez kapsamında elde edilen diğer sonuçlar;

1. Tüm kromoforların $^1\text{H-NMR}$ 'da açıkça gösterildiği gibi vinil (dimetin) eşleşme sabitlerinin değeri 15-16 Hertz'dir. Bu da bileşiklerin *E*-izomeri şeklinde kararlı olduğunu göstermektedir.
2. Tüm kromoforların fotofiziksel özellikleri farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde incelenmiş, artan molekül içi yük transferi ve süstitüentlerin elektron verme özelliği arttıkça maksimum absorpsiyon dalga boylarında batokromik kaymalar elde edilmiştir.
3. Elde edilen spektroskopik veriler doğrultusunda, kuvvetli elektron verme özelliğine sahip alkilamino grupları kendi aralarında kıyaslandığında elektron verme yeteneklerinin; *N,N*-dimetil<*N,N*-dietil<*N,N*-dibütil şeklinde arttığı görülmektedir.
4. İncelenen fotofiziksel ve NLO özellikler sonucu *N,N*-dibütilamino süstitüenti içeren *Bileşik 8*'in maksimum absorpsiyon dalga boyu en batokromik bölgede gözlenmiştir ve bileşiğin en yüksek hiperpolarizebilite değerine sahip olduğu görülmüştür.
5. Tüm kromoforlar 250 °C'nin üzerinde ısıl kararlılık göstermiştir. Kromoforların T_d değerleri; 250 ile 305 °C arasındadır.



KAYNAKLAR

1. Marder, S. R. (2006). Organic nonlinear optical materials: where we have been and where we are going. *Chemical Communications*, 2, 131–134.
2. Long, N. J. (2010). Organometallic compounds for nonlinear optics—The search for En-lightenment. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34, 21–38.
3. Kuzyk, M. G. (2009). Using fundamental principles to understand and optimize nonlinear-optical materials. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 7444–7465.
4. Heck, J., Dabek, S., Meyer-Friedrichsen, T., Wong, H. (1999). Mono and dinuclear sesquifulvalene complexes, organometallic materials with large nonlinear optical properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 190, 1217–1254.
5. Marder, S. R., Beratan, D. N., Cheng, L.T. (1991). Approaches for Optimizing the First Electronic Hyperpolarizability of Conjugated Organic Molecules. *Science*, 252, 103-106.
6. Zhang, C., Song, Y. L., Wang, X. (2007). Correlations between molecular structures and third-order non-linear optical functions of heteroatom-metallic clusters: a comparative study. *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 111–141.
7. Green, K. A., Cifuentes, M. P., Samoc, M., Humphrey, M.G. (2011). Metal alkynyl complexes as switchable NLO systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 2530-2541.
8. Asselberghs, I., Clays K., Persoons A., Ward M. D., McCleverty J. (2004). Switching of molecular second-order polarisability in solution. *Journal of Materials Chemistry*, 14, 2831-2839.
9. Ma, N.N., Liu, C.G., Qiu, Y.Q., Sun, S.L., Su, Z.M. (2012). Theoretical investigation on redox-switchable second-order nonlinear optical responses of push-pull Cp*CoEt2C2B4H3-expanded (metallo) porphyrins. *Journal of Computational Chemistry*, 33, 211–219.
10. Li, Y. W., Guo, Q., Li, Z. F., Pei, J. N., Tian, W. J. (2010). Solution processable D-A small molecules for bulk-heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, 3, 1427-1436.
11. Walker, B., Kim, C., Nguyen, T. Q. (2011). Small molecule solution-processed bulk heterojunction solar cells. *Chemistry of Materials*, 23, 470-482.
12. Achelle, S., Barsella, A.; Baudequin, C., Caro, B., Robin-le Guen F. J. (2012). Synthesis and Photophysical Investigation of a Series of Push-pull Arylvinylidiazine Chromophores. *The Journal of Organic Chemistry*, 77, 4087–4096.
13. Guo, Z., Zhu, W., Tian, Z. (2012). Dicyanomethylene-4H-pyran chromophores for OLED emitters, logic gates and optical chemosensors. *Chemical Communications*, 48, 6073-6084.

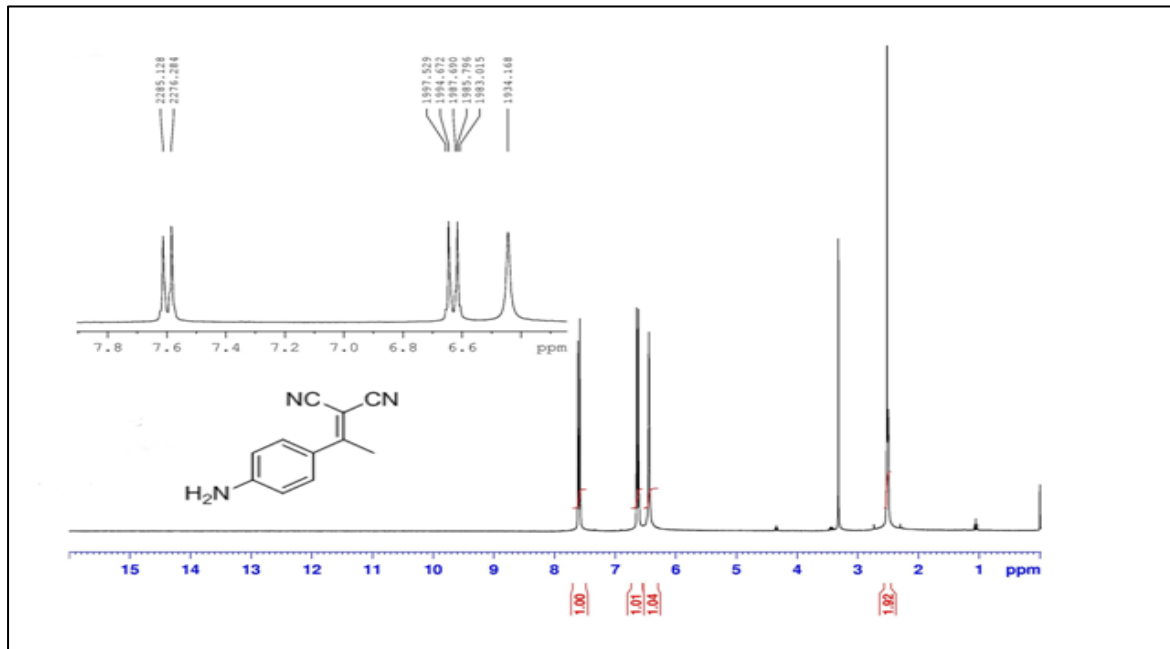
14. Achelle, S., Kahlal, S., Saillard, J. Y, Cabon, N., Caro, B., Robin-le Guen, F. (2014). Dipolar and V-shaped structures incorporating methylenepyran and diazine fragments. *Tetrahedron*, 70 , 2804-2815.
15. Zhang, Y., Guo, Z.J., You, X., Z. (2001). Hydrolysis Theory for Cisplatin and Its Analogues Based on Density Functional Studies. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 9378–9387.
16. Proft, F.D., Geerlings, P. (2001). Conceptual and Computational DFT in the Study of Aromaticity. *Chemical Review*, 101, 1451–1464.
17. Pastore, M., Mosconi, E., De Angelis, F., Grätzel, M. (2010). A computational investigation of organic dyes for dye-sensitized solar cells: benchmark, strategies, and open issues. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 7205-7212.
18. Jedrzejewska, B., Krawczyk, P., Pietrzak, M., Gordel, M., Matczyszyn, K., Samoc, M., Cysewski, P. (2013). Styryl dye possessing donor-p-acceptor structure - Synthesis, spectroscopic and computational studies. *Dyes and Pigments*, 99, 673-685.
19. Zyss, J., Chemla, D. S. (1987). *Non Linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Eds., Vol 1 (Academic Press, Orlando), 726.
20. Clays, K., Persoons, A., De Maeyer, L. (1994). *Advances in Chemical Physics*, Ed: Evans M., Kielich, S. New York: Wiley, Vol. 85, 455.
21. Clays, K., Persoons, A. (1991). Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Physical Review Letters*, 66, 2980-2983.
22. Heesink, G.J. T., Ruitter, A.G.T., Van Hulst, N. F., Bolger, B. (1993). Determination of hyperpolarizability tensor components by depolarized hyper Rayleigh scattering. *Physical Review Letters*, 71, 999-1002.
23. Coe, B. J. (1999). Molecular materials possessing switchable quadratic nonlinear optical properties. *Chemistry - A European Journal*, 5, 2464–2471.
24. Verbiest, T., Houbrechts, S., Kauranen, M., Clays, K., Persoons, A. (1997). Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design. *Journal of Materials Chemistry*, 7, 2175–2189.
25. Ashraf, M., Teshome, A., Kay, A. J., Gainsford, G. J., Bhuiyan, M. D. H., Asselberghs, I., Clays, K. (2013). NLO chromophores containing dihydrobenzothiazolylidene and dihydroquinolinylidene donors with an azo linker: synthesis and optical properties. *Dye and Pigments*, 98, 82-92.
26. Qiu, L., Shen, Y., Hao, J., Zhai, J., Zu, F., Zhang, T., Zhao, Y., Clays, K., Persoons, A. (2004). Study on novel second-order NLO azo-based chromophores containing strong electron-withdrawing groups and different conjugated bridges. *Journal of Materials Science*, 39, 2335-2340.

27. Ma, X., Liang, R., Yang, F., Zhao, Z., Zhang, A., Song, N., Zhou, O., Zhang, J. (2008). Synthesis and properties of novel second-order NLO chromophores containing pyrrole as an auxiliary electron donor. *Journal of Materials Chemistry*, 18 (15), 1756–1764.
28. Deligeorgiev, T., Vasilev A., Kaloyanova S., Vaquero J.J. (2010). Styryl dyes-synthesis and applications during the last 15 years. *Coloration Technology*, 126, 55–80.
29. Satam, V., Rajule, R., Bendre S., Bineesh, P., Kanetkar, V. (2009). Synthesis and application of novel styryl dyes derived from 1,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxyquinoxaline. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 46, 221-225.
30. Wu, Y. L., Jarowski, P. D., Schweizer, W. B., Diederich, F. (2010). Mechanistic Investigation of the Dipolar [2+2] Cycloaddition–Cycloreversion Reaction between 4-(N,N-Dimethylamino)phenylacetylene and Arylated 1,1-Dicyanovinyl Derivatives To Form Intramolecular Charge-Transfer Chromophores. *Chemistry A European Journal*, 16, 202-211.
31. Mishra, A., Fischer, M. K. R., Bauerle, P. (2009). Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 2474 – 2499.
32. Moylan, C. R., Ermer, S., Lovejoy, S. M., McComb, I.-H., Leung, D.S., Wortmann, R., Krdmer, P., Tweig, R.J. (1996). Dicyanomethylene)pyran Derivatives with C_{2v} Symmetry: An Unusual Class of Nonlinear Optical Chromophores. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 12950-12955.
33. Prasad, P. J., Williams, D. J. (1991). *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York: Wiley-Interscience, 80, 91.
34. Gupta, V. D., Tathe, A. B., Padalkar, V. S., Umape, P. G., Sekar, N. (2013). Red emitting solid state fluorescent triphenylamine dyes: Synthesis, photo-physical property and DFT study. *Dyes and Pigments*, 97, 429-439.
35. Zerner, M. C., Fabian, W. M. F., Dworzak, R., Kieslinger, D. W., Kroner, G., Junek, H., Lippitsch, M. E. (2000). Nonlinear Optical Properties of Dicyanomethylene-Derived Heteroaromatic Dyes: Semiempirical Molecular Orbital Calculations and Experimental Investigations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 79, 253–266.
36. Liu, Y., Zhang, D., Hu, H., Liu, C. (2001). Theoretical investigation on second-order nonlinear optical properties of (dicyanomethylene)-pyran derivatives. *Journal of Molecular Structure* 570, 43-51.
37. Kanis, D. R., Ratner, M. A., Marks, T. J. (1994). Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. *Quantum chemical aspects*, Chemical Reviews, 94, 195-242.
38. Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, 864–871.

39. Kohn, W. (1999). Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71, 1253–1266.
40. Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, 1133–1138.
41. Yalçın, E., Achelle, S., Bayrak, Y., Seferoğlu, N., Barsella, A., Seferoğlu, Z. (2015). Styryl based NLO chromophores: synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculations. *Tetrahedron Letters*, 56, 2586-2589,
42. Achelle, S., Malval, J. P., Aloïse, S., Barsella, A., Spangenberg, A., Mager, L., Akdas-Kilig, H., Fillaut, J.L., Caro, B., Robin-le Guen, F. (2013). Synthesis, photophysics and nonlinear optical properties of stilbenoid pyrimidine-based dyes bearing methylenepyran donor groups. *ChemPhysChem*, 14, 2725–2736.
43. Achelle, S., Kahlal, S., Barsella, A., Saillard, J. Y., Che, X., Vallet, J. (2015). Improvement of the quadratic non-linear optical properties of pyrimidine chromophores by N-methylation and tungsten pentacarbonyl complexation. *Dyes and Pigments*. 113, 562–570.
44. Klikar, M., Bureš, F., Pytela, O., Mikysek, T., Padeřlková, Z., Barsella, A., Dorkenoo, K., Achelle, S. (2013). N,N-Dibutylbarbituric Acid as an Acceptor Moiety in Push-Pull Chromophores. *New J. Chem*, 37, 4230–4240.
45. Gauthier, S., Vologdin, N., Achelle, S., Barsella, A., Caro, B., & Robin-le Guen, F. (2013). Methylenepyran based dipolar and quadrupolar dyes: synthesis, electrochemical and photochemical properties. *Tetrahedron*, 69(39), 8392–8399,
46. Tanak, H., Köysal, Y., Işık, Ş., Yaman, H., Ahsen, V. (2011). Experimental and Computational Approaches to the Molecular Structure of 3-(2-Mercaptopyridine)phthalonitrile. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32, 673–680.
47. Tanak, H. (2012). Density Functional Computational Studies on 2-[(2,4-dimethylphenyl)iminomethyl]-3,5-dimethoxyphenol. *International Journal of Quantum Chemistry*. 112, 2392–2402.
48. Andzelm, J., Wimmer, E. (1992). Density functional Gaussian-type-orbital approach to molecular geometries, vibrations, and reaction energies. *The Journal of Chemical Physics*, 96, 1280–1303.
49. Skoog, D. A., West, D. M. (1980). *Principles of Instrumental Analysis (2nd Ed.)*, Saunders College/Holt, Rinehart & Winston, Philadelphia, 104-115.

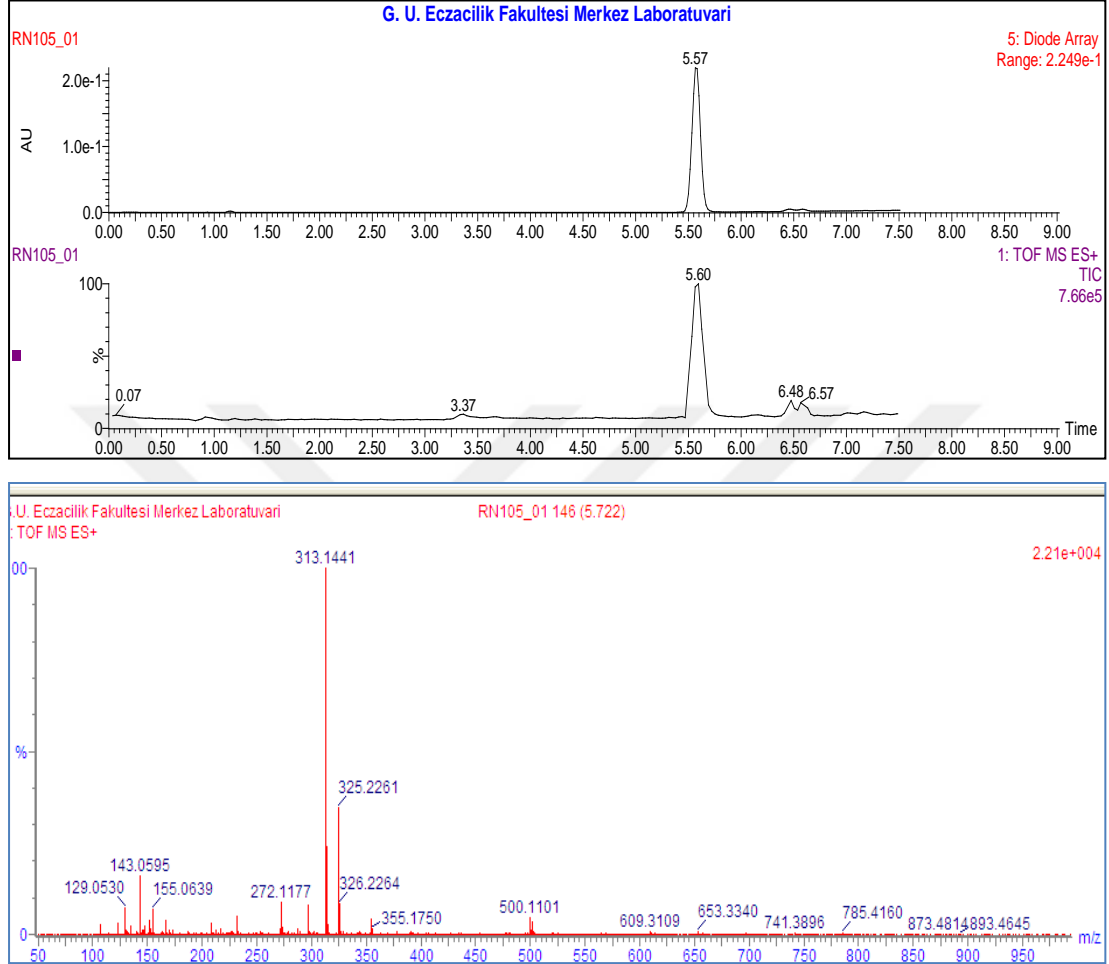


EKLER

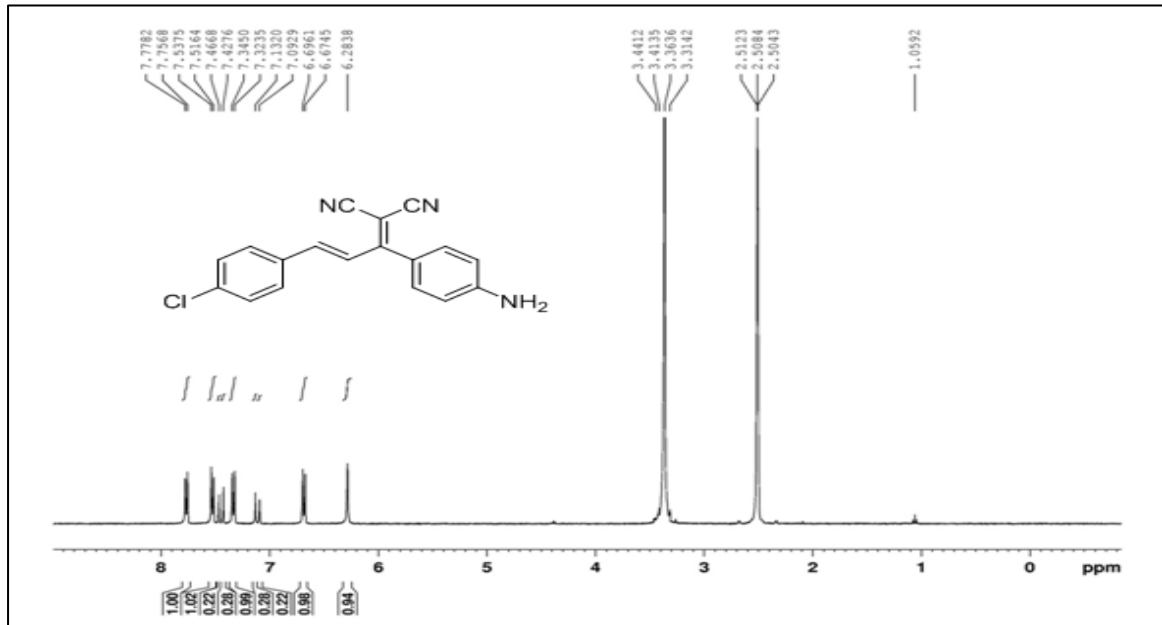
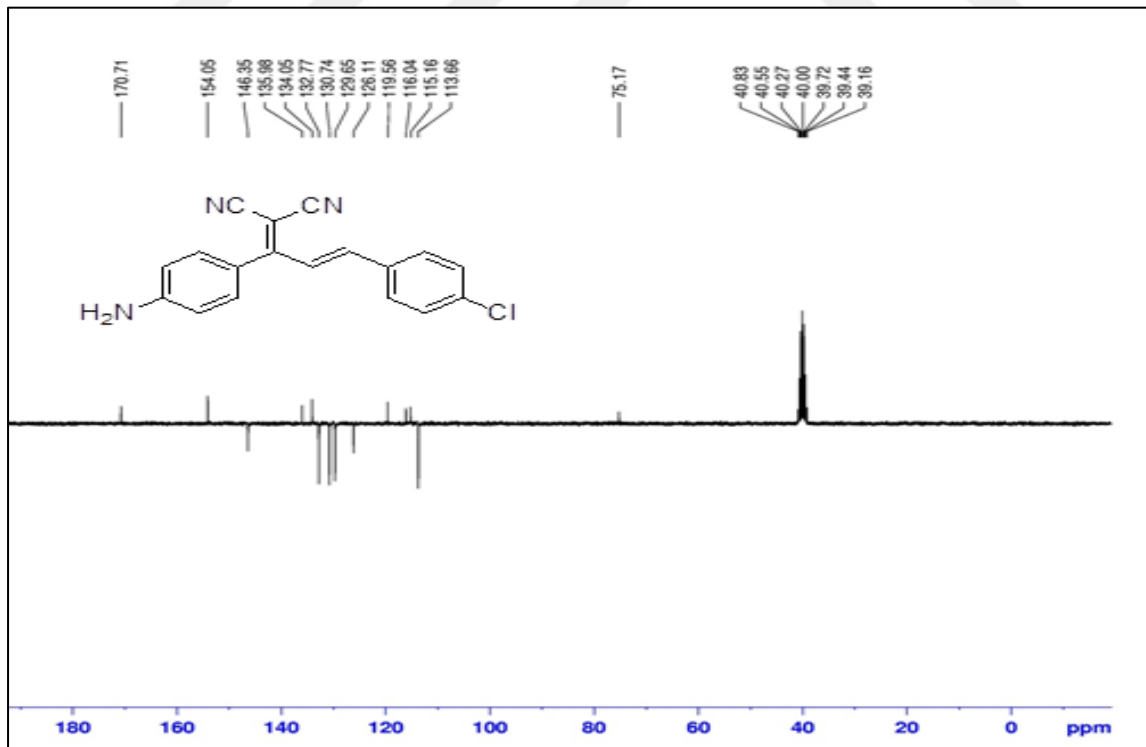
EK-1. Giriş Bileşiği (*Bileşik 1*)'ne ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-2. (devam) *Bileşik 2*'ye ait spektrumlar

HR-MS spektrumu

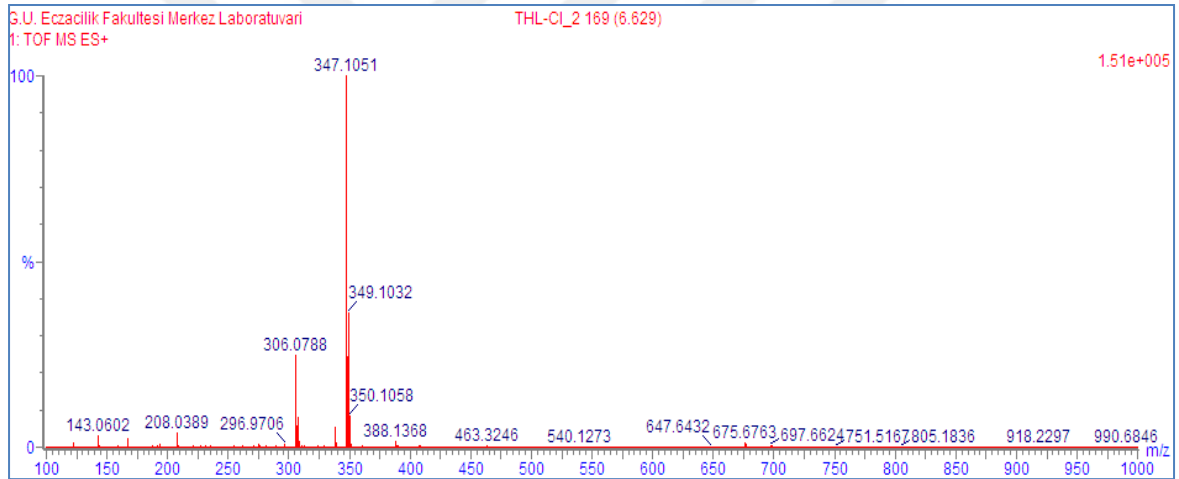
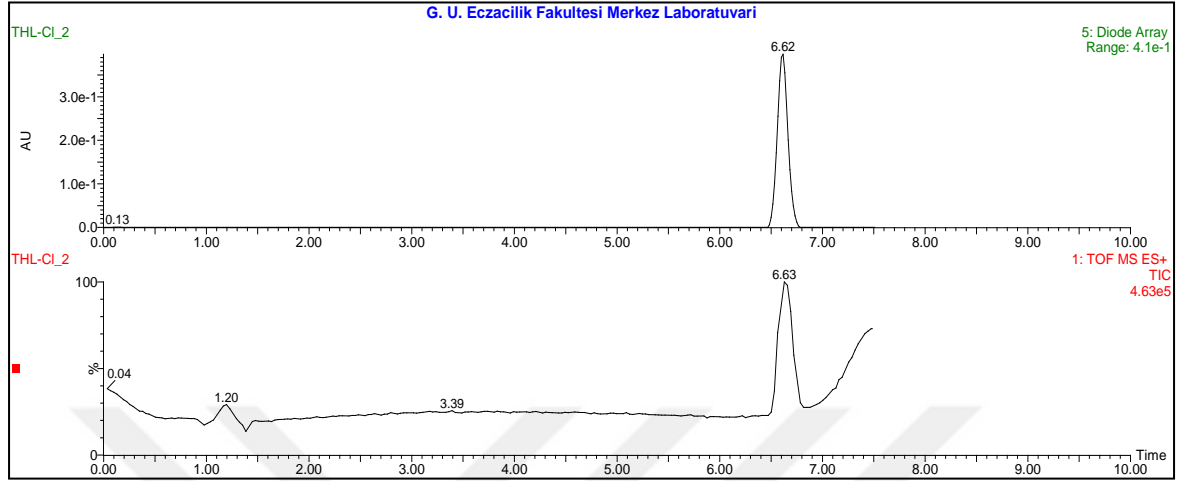


EK-3. Bileşik 3'e ait spektrumlar

 $^1\text{H-NMR}$ spektrumu $^{13}\text{C-APT}$ spektrumu

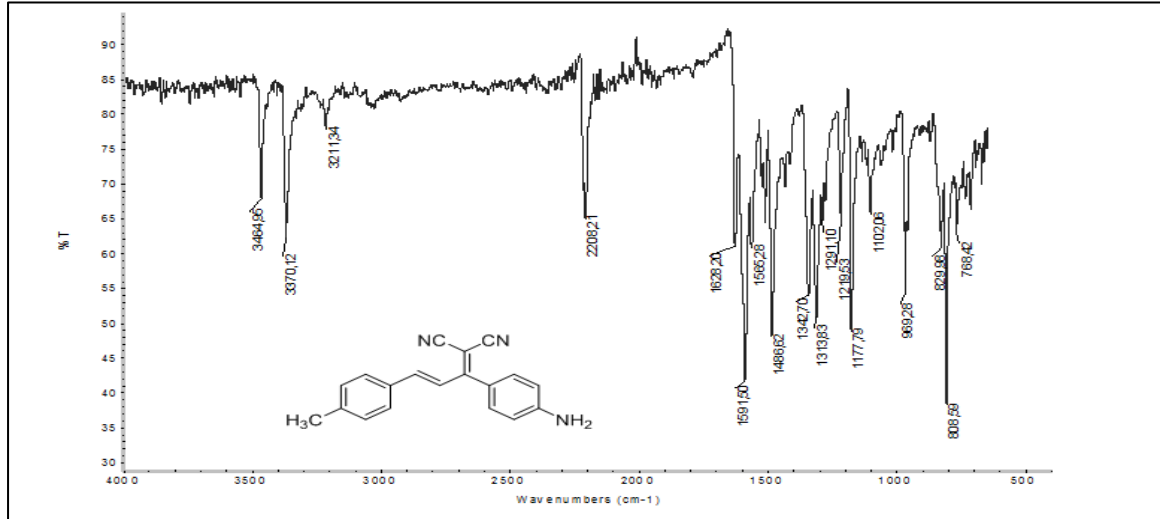
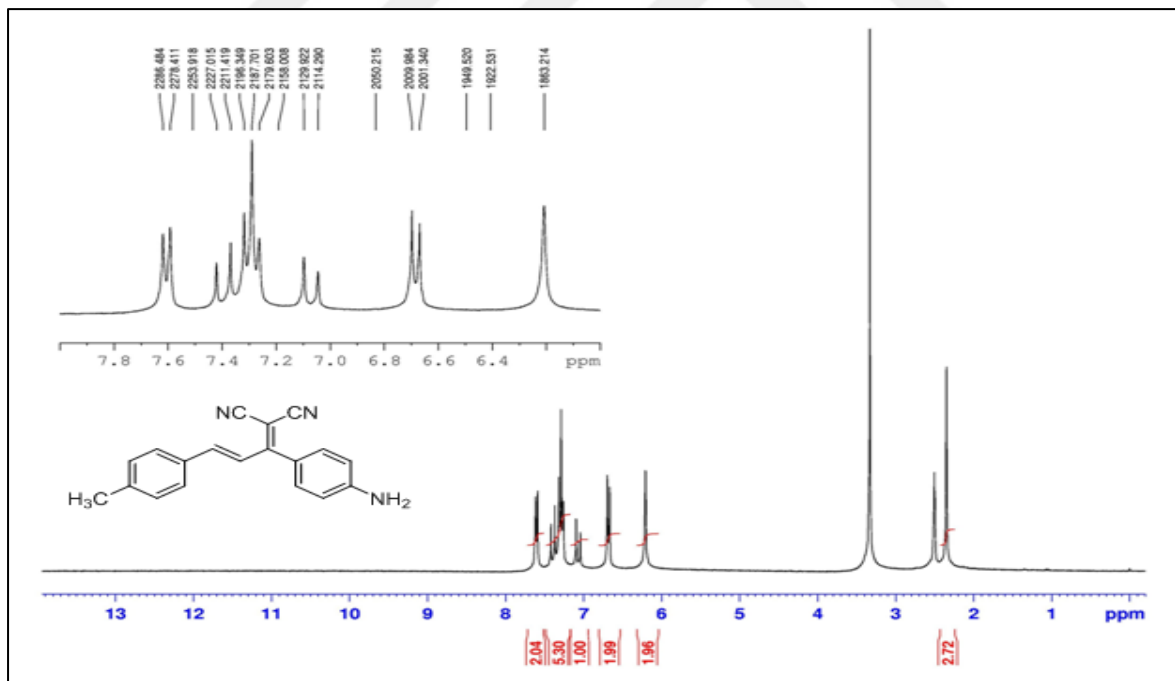
EK-3. (devam) *Bileşik 3*'e ait spektrumlar

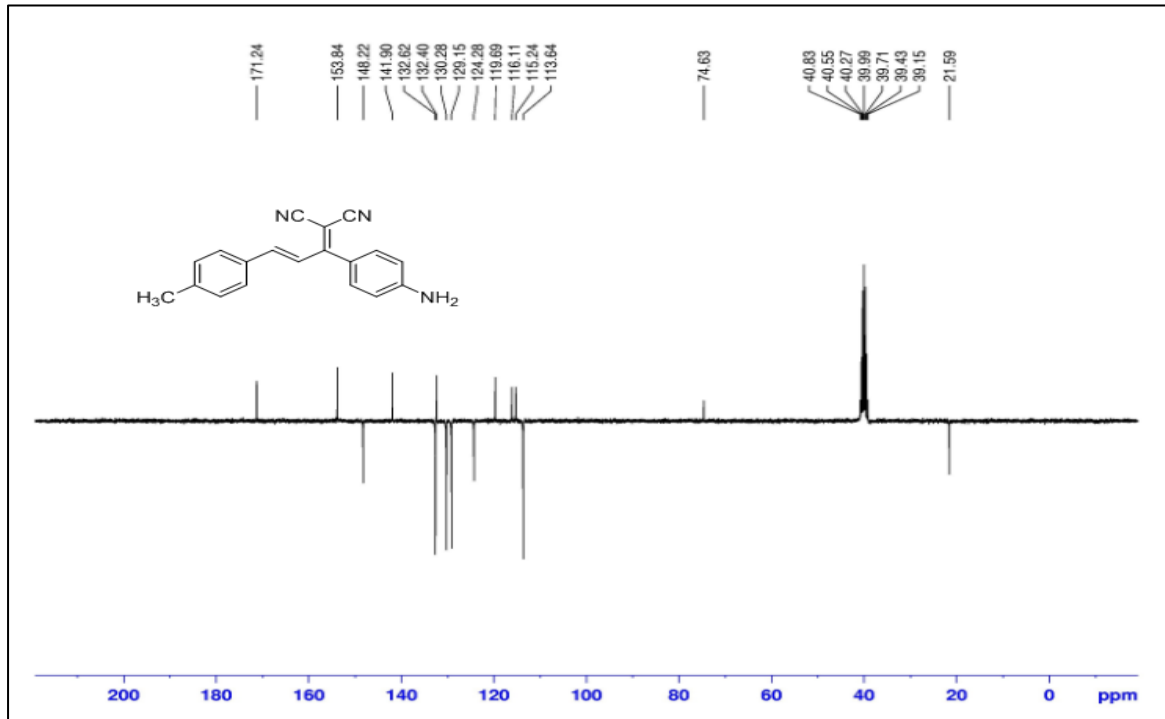
HR-MS spektrumu



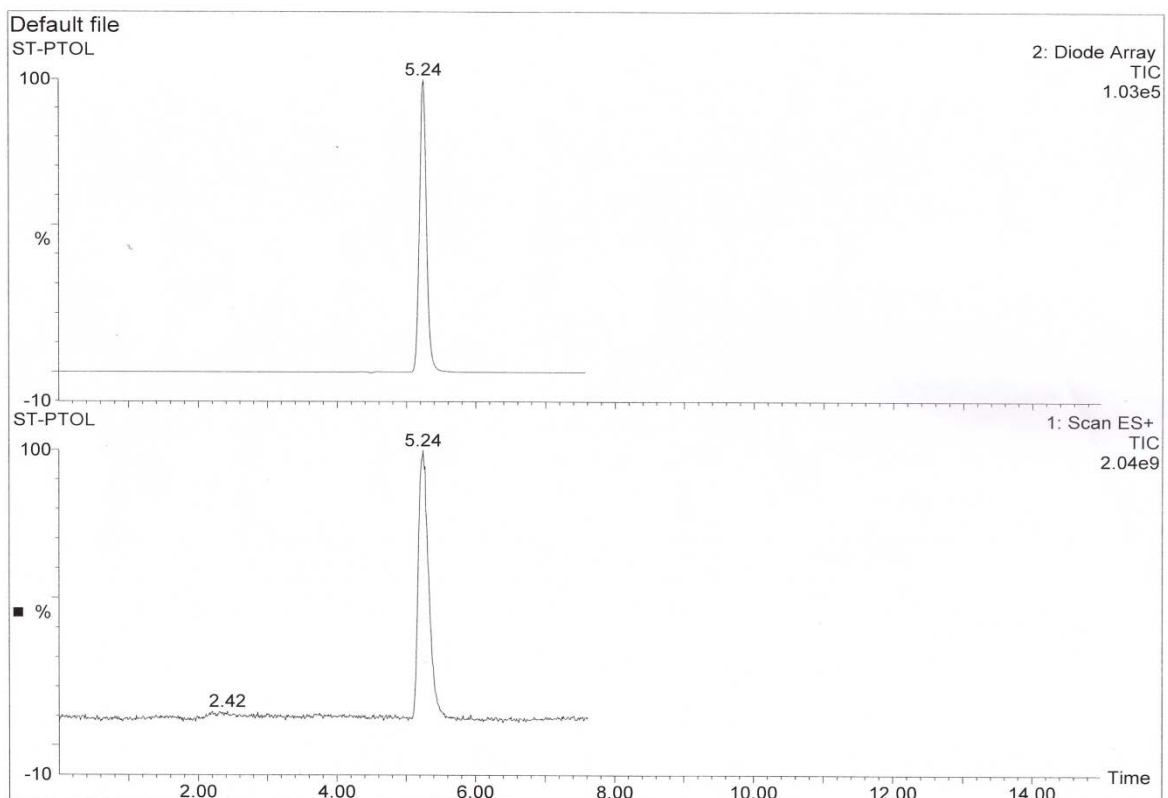
EK-4. Bileşik 4'e ait spektrumlar

FT-IR spektrumu

¹H-NMR spektrumu

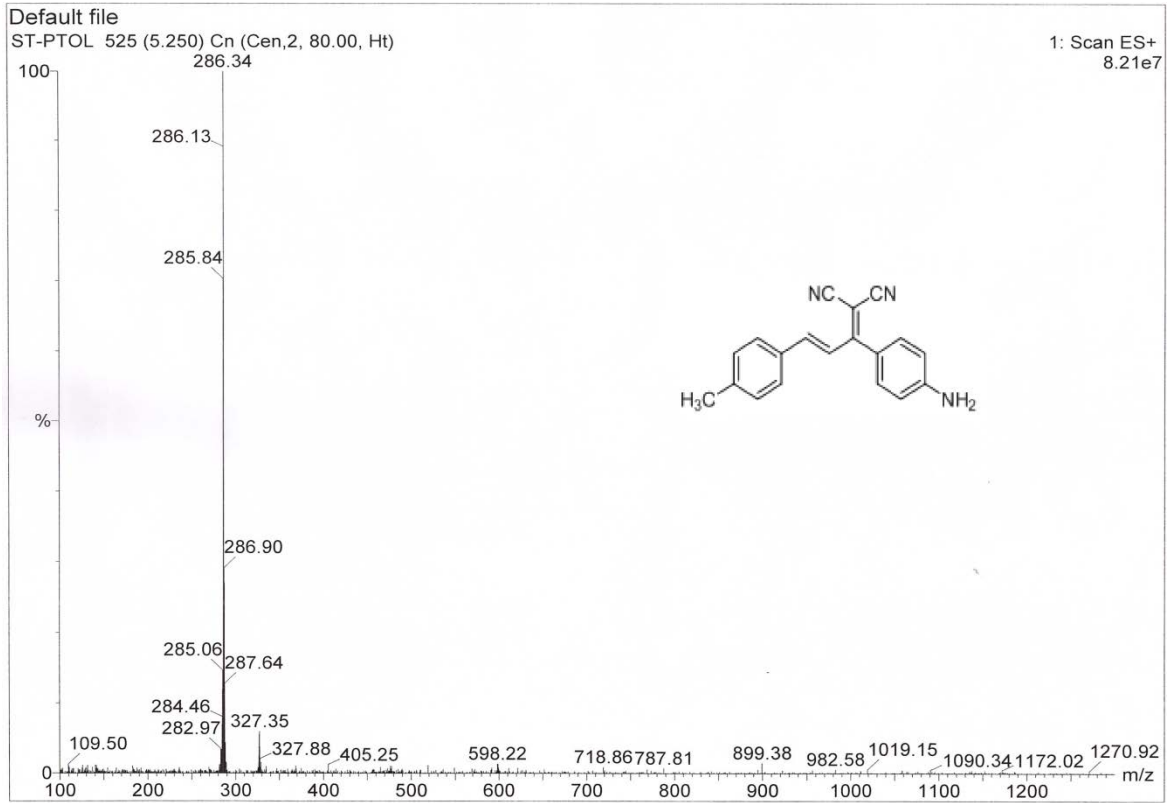
EK-4. (devam) *Bileşik 4'* e ait spektrumlar ^{13}C -APT spektrumu

LC-MS spektrumu



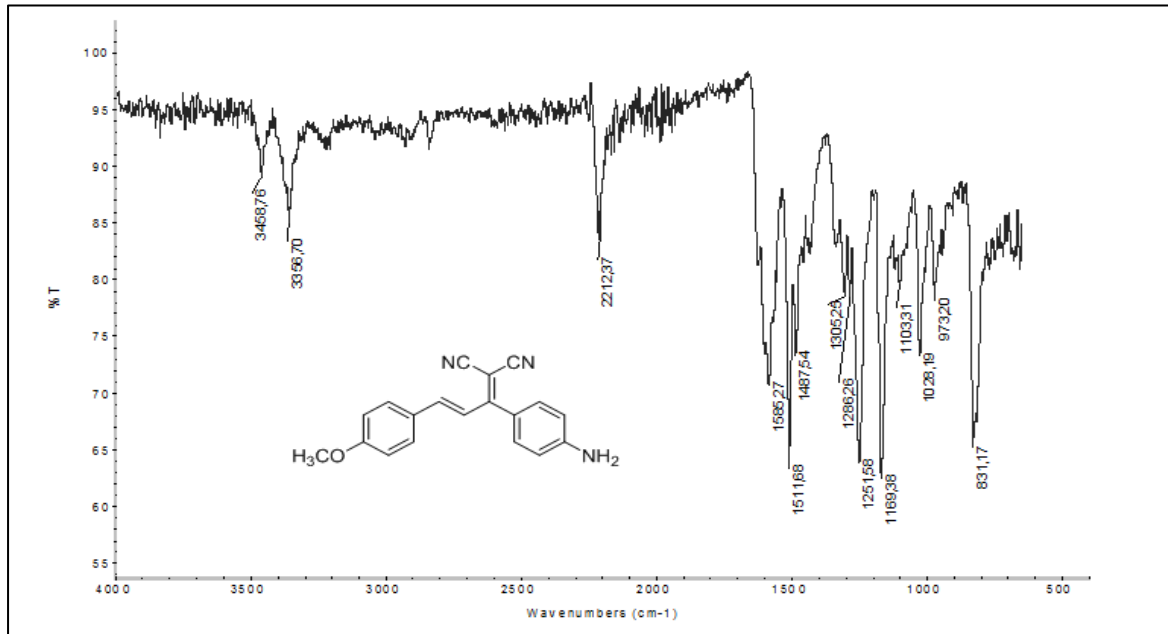
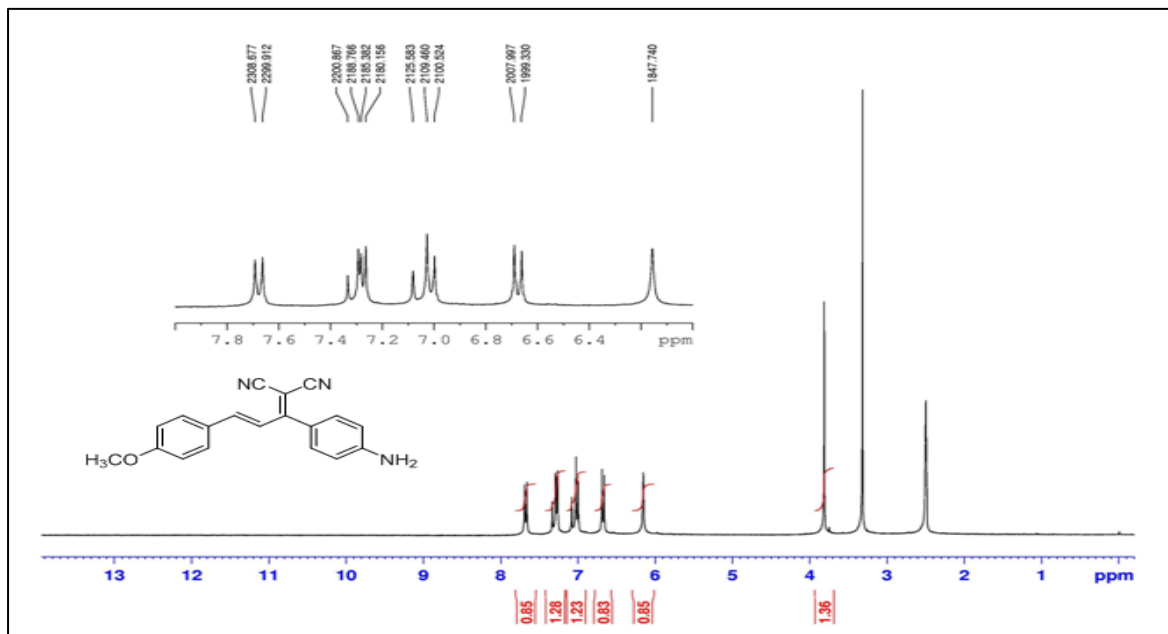
EK-4. (devam) *Bileşik 4'* e ait spektrumlar

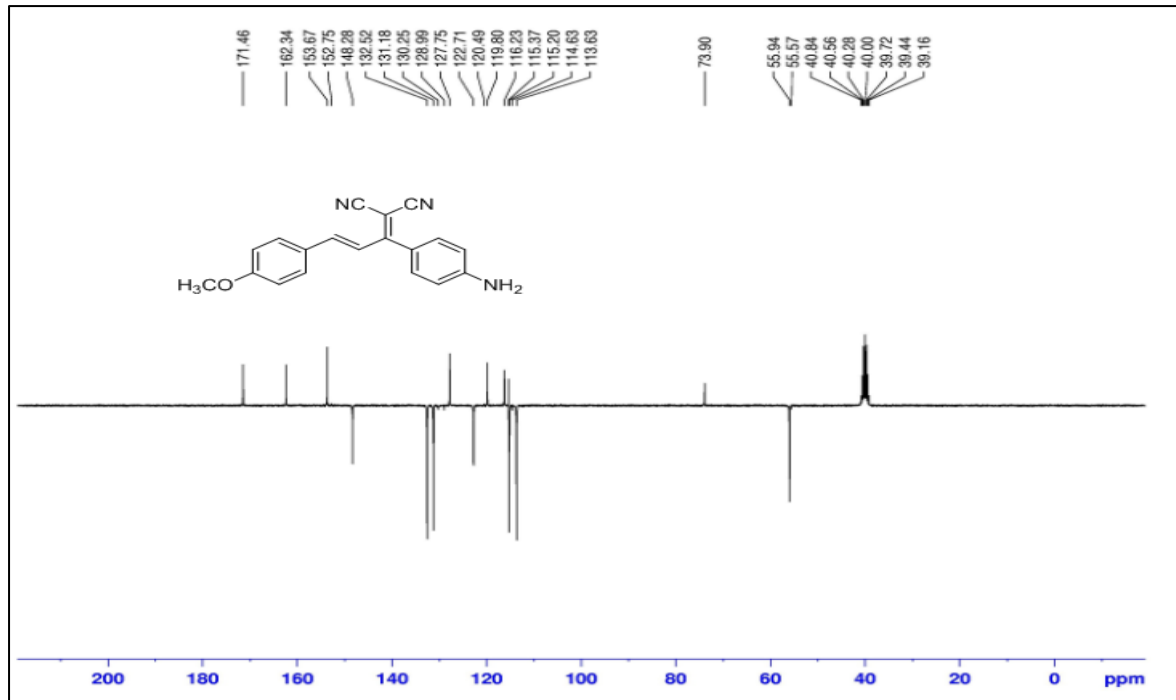
LC-MS spektrumu (devam)



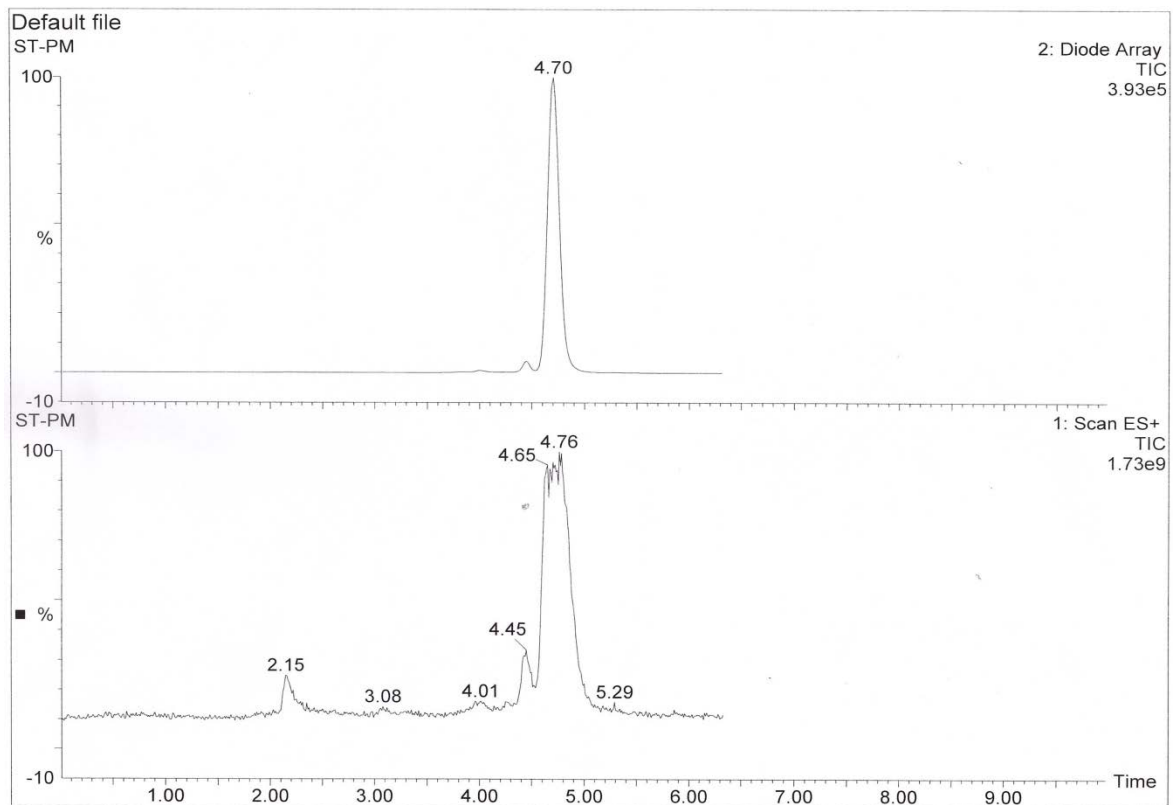
EK-5. Bileşik 5'e ait spektrumlar

FT-IR spektrumu

¹H-NMR spektrumu

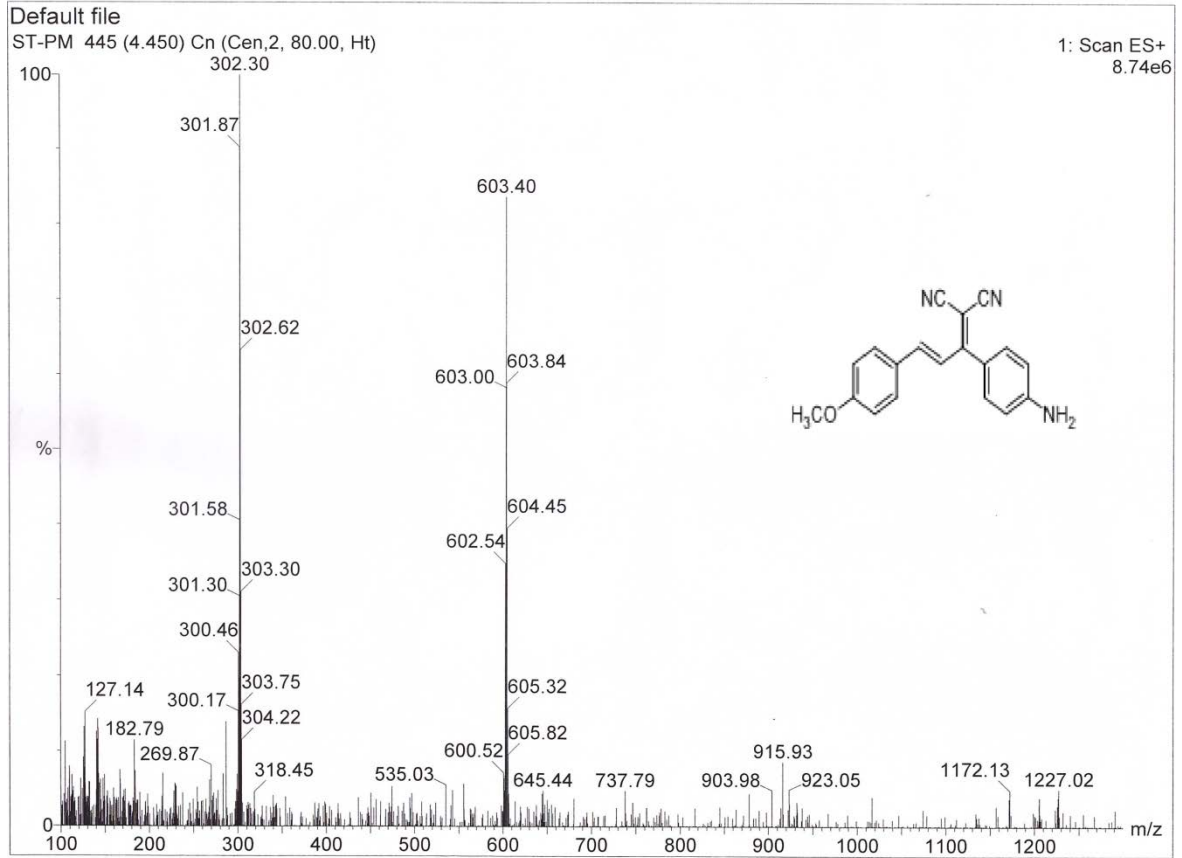
EK-5. (devam) *Bileşik 5'e* ait spektrumlar¹³C-APT spektrumu

LC-MS spektrumu

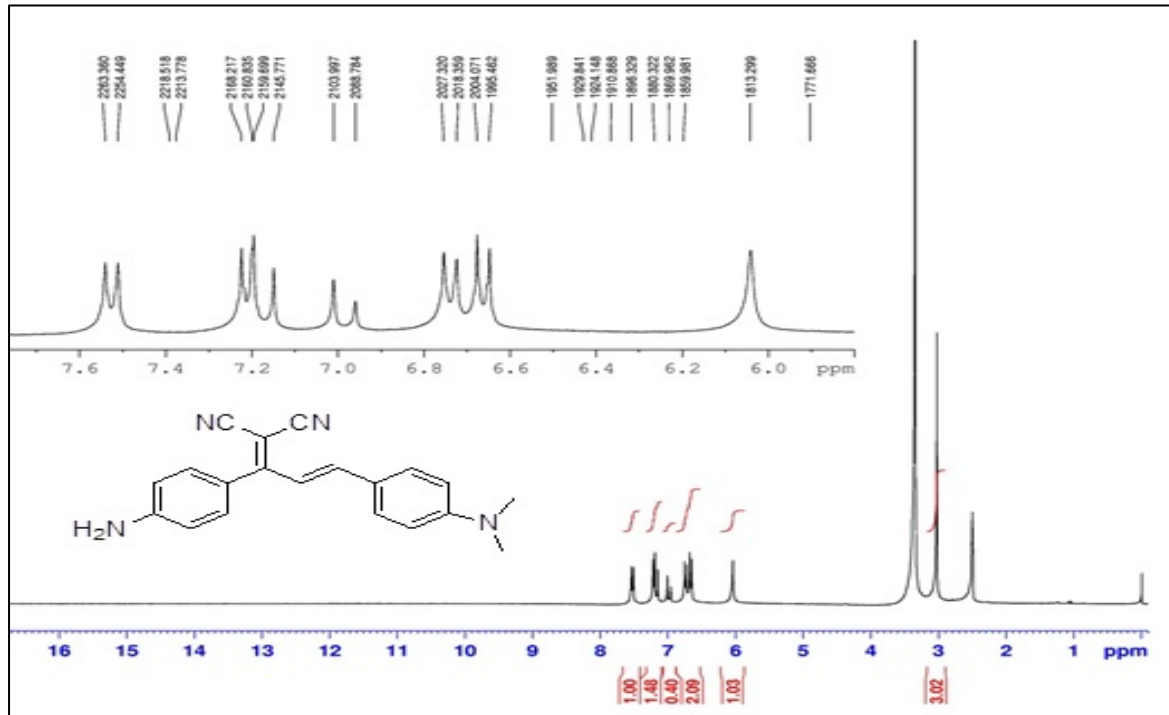
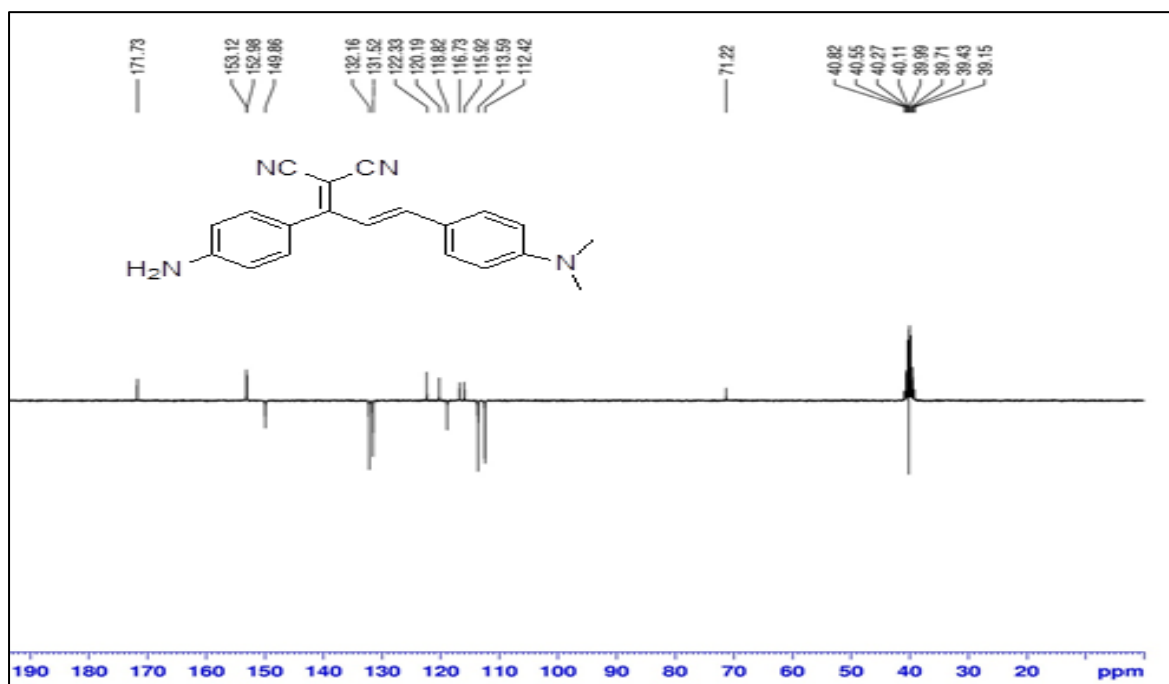


EK-5. (devam) *Bileşik 5*'e ait spektrumlar

LC-MS spektrumu (devam)

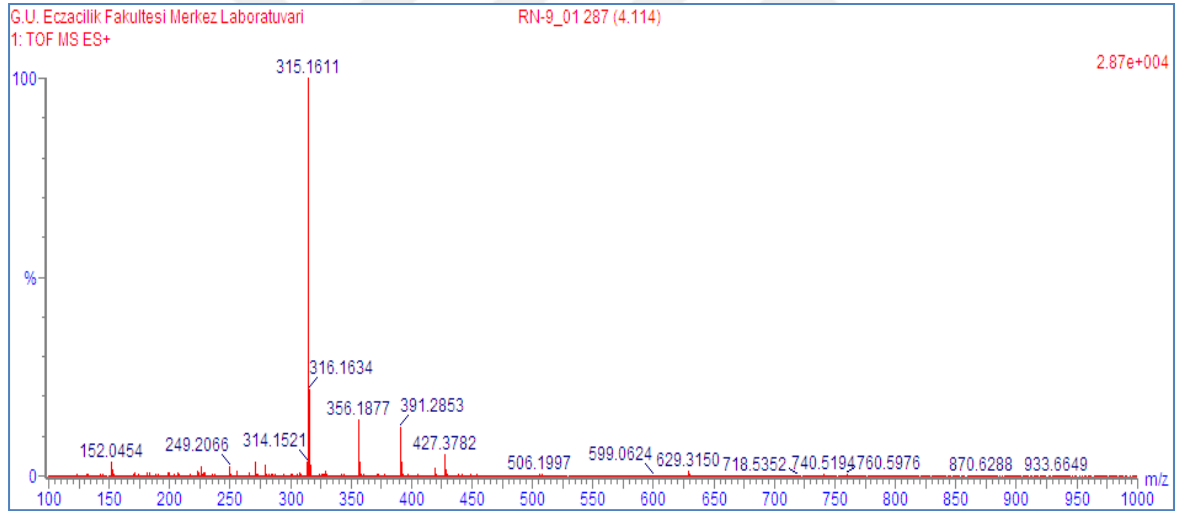
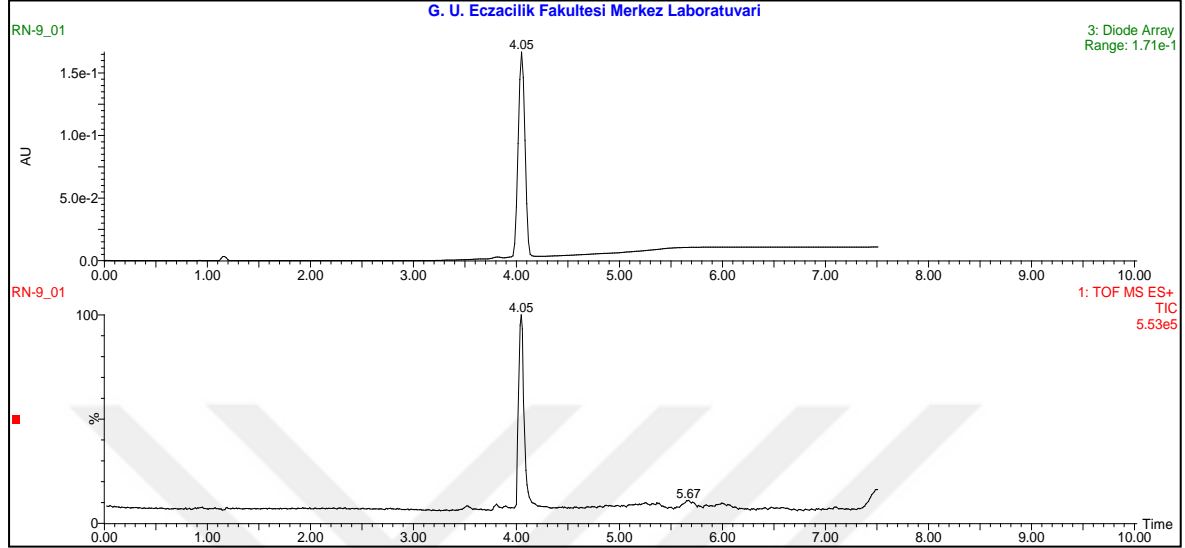


EK-6. Bileşik 6'ya ait spektrumlar

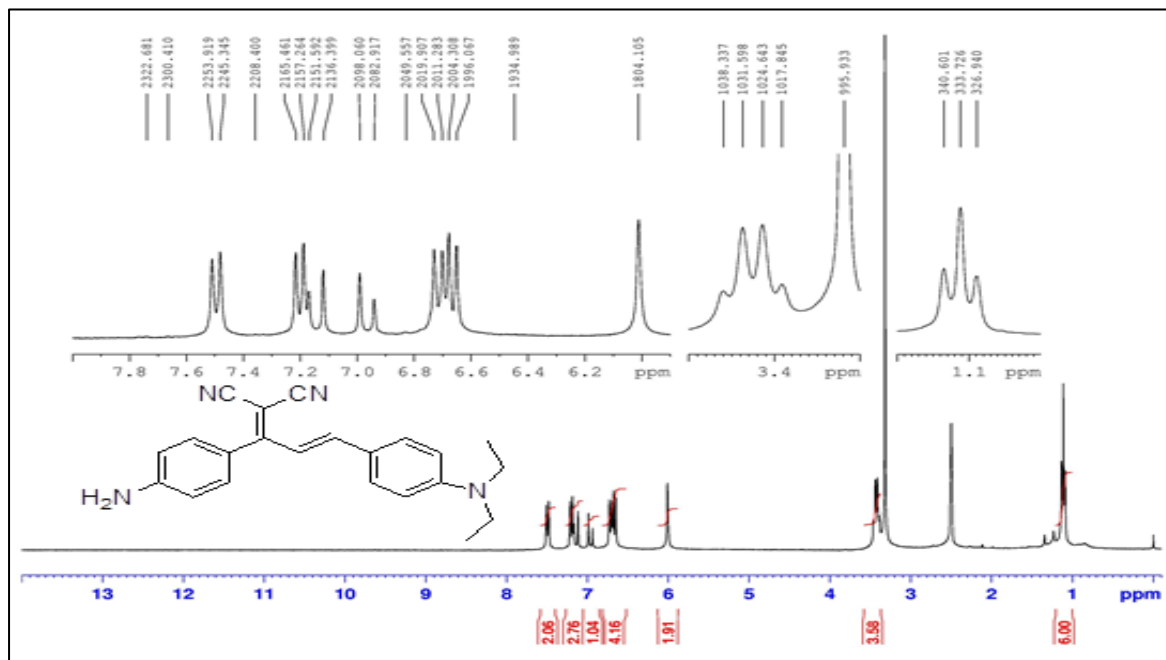
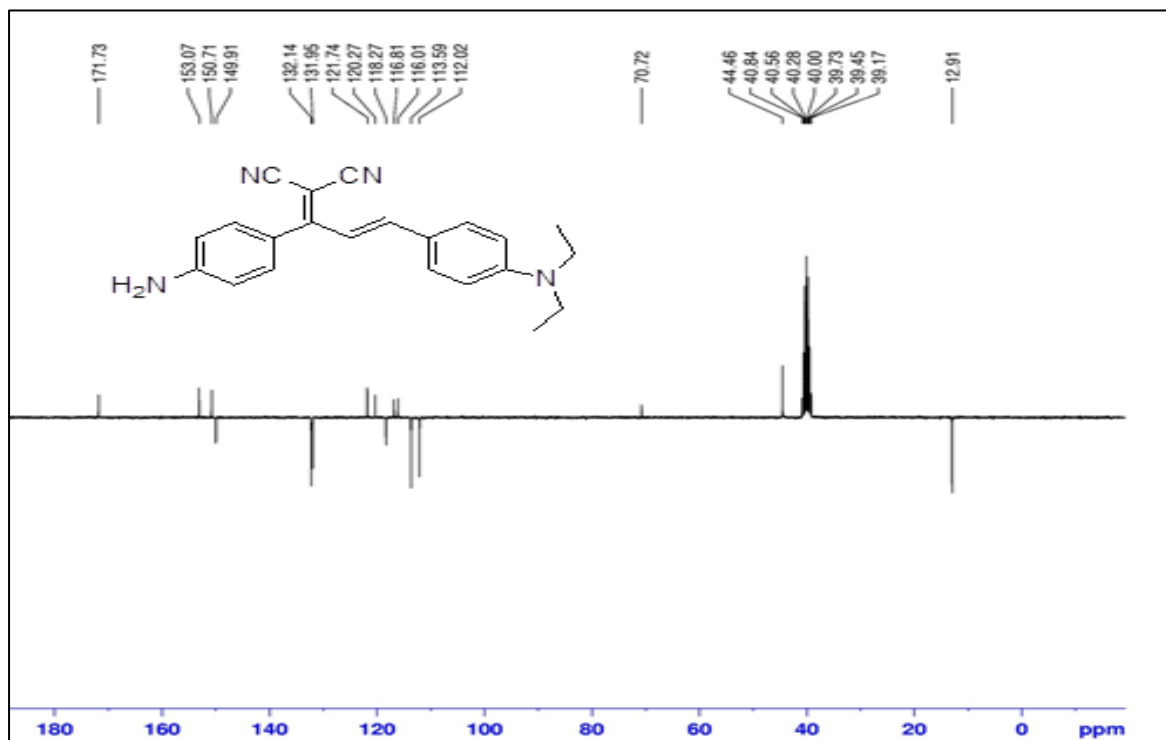
 $^1\text{H-NMR}$ spektrumu $^{13}\text{C-APT}$ spektrumu

EK-6. (devam) *Bileşik 6*'ya ait spektrumlar

HR-MS spektrumu

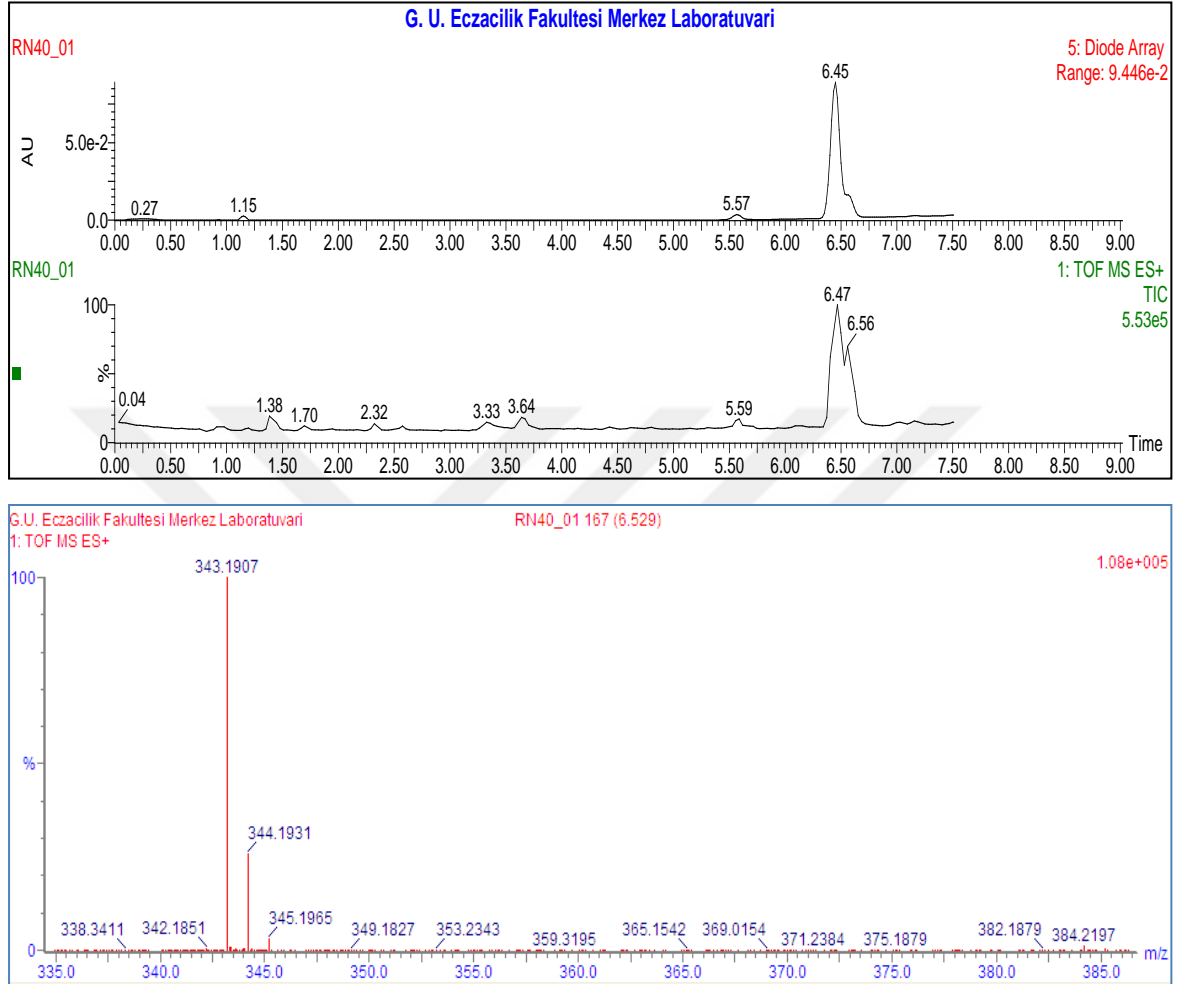


EK-7. Bileşik 7' ye ait spektrumlar

 $^1\text{H-NMR}$ spektrumu $^{13}\text{C-APT}$ spektrumu

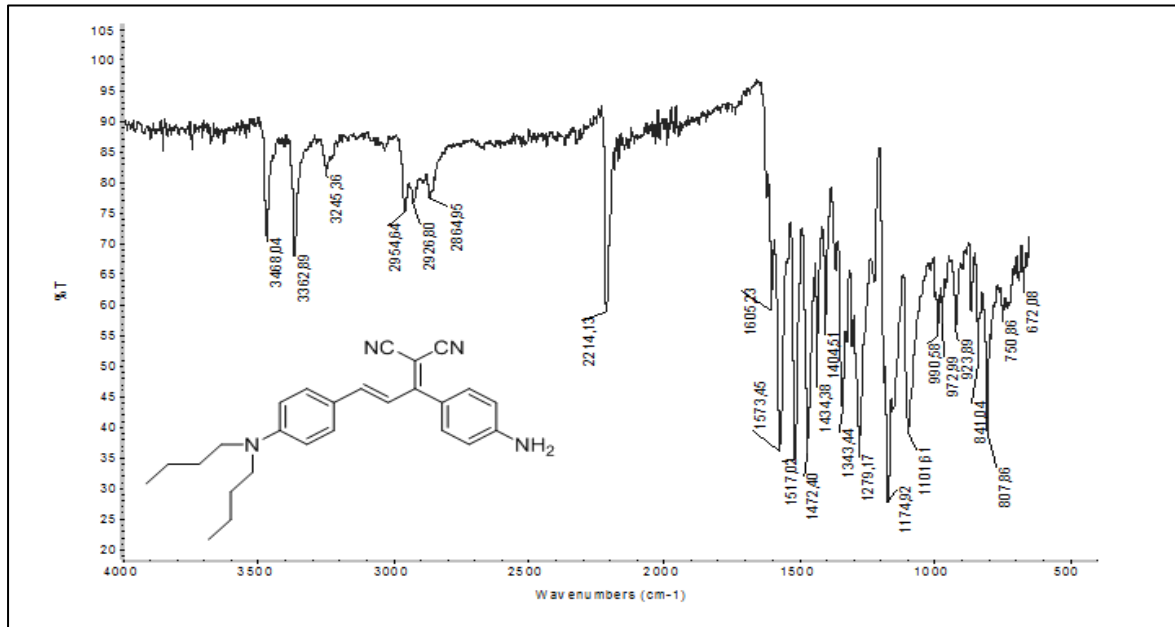
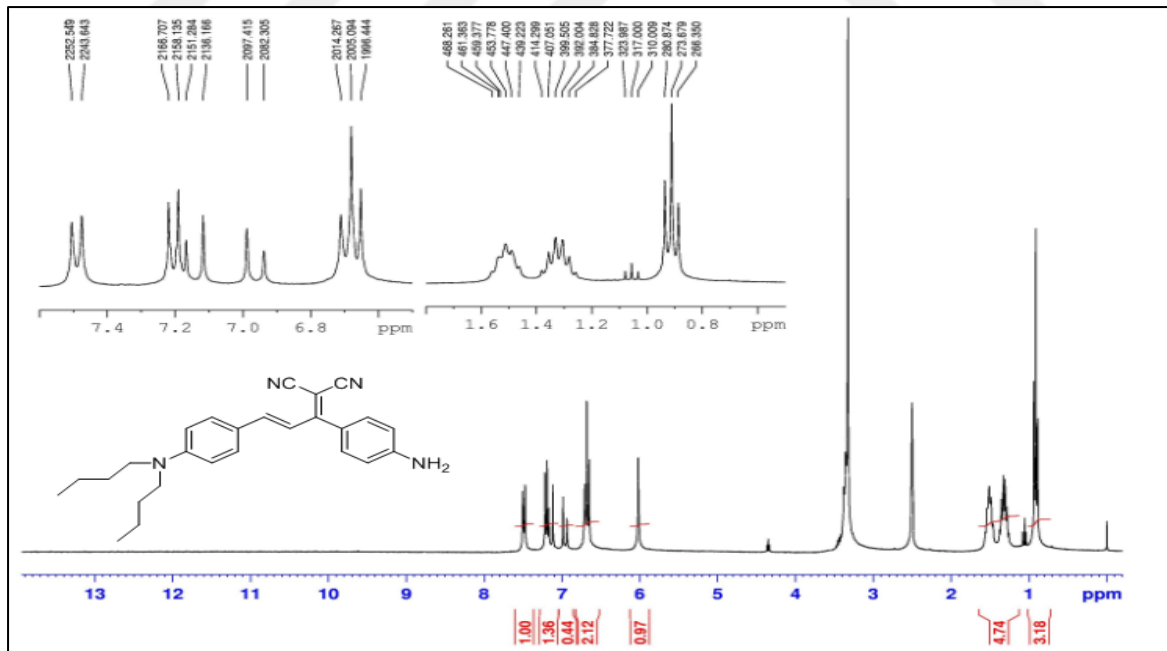
EK-7. (devam) *Bileşik 7'* ye ait spektrumlar

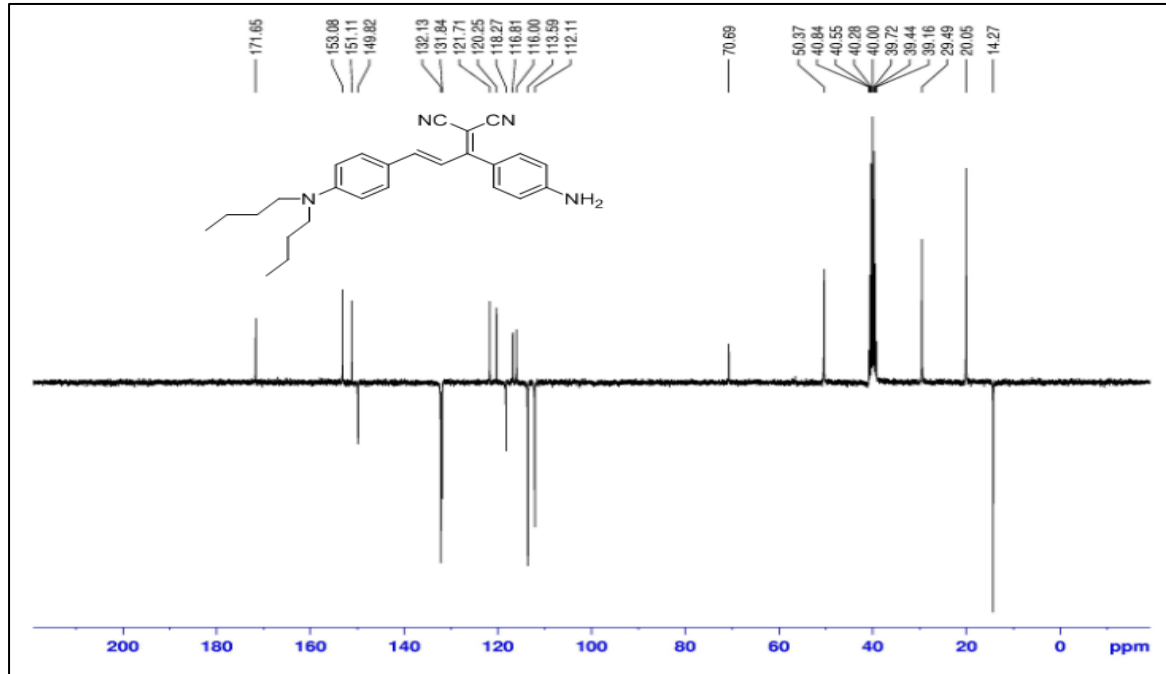
HR-MS spektrumu



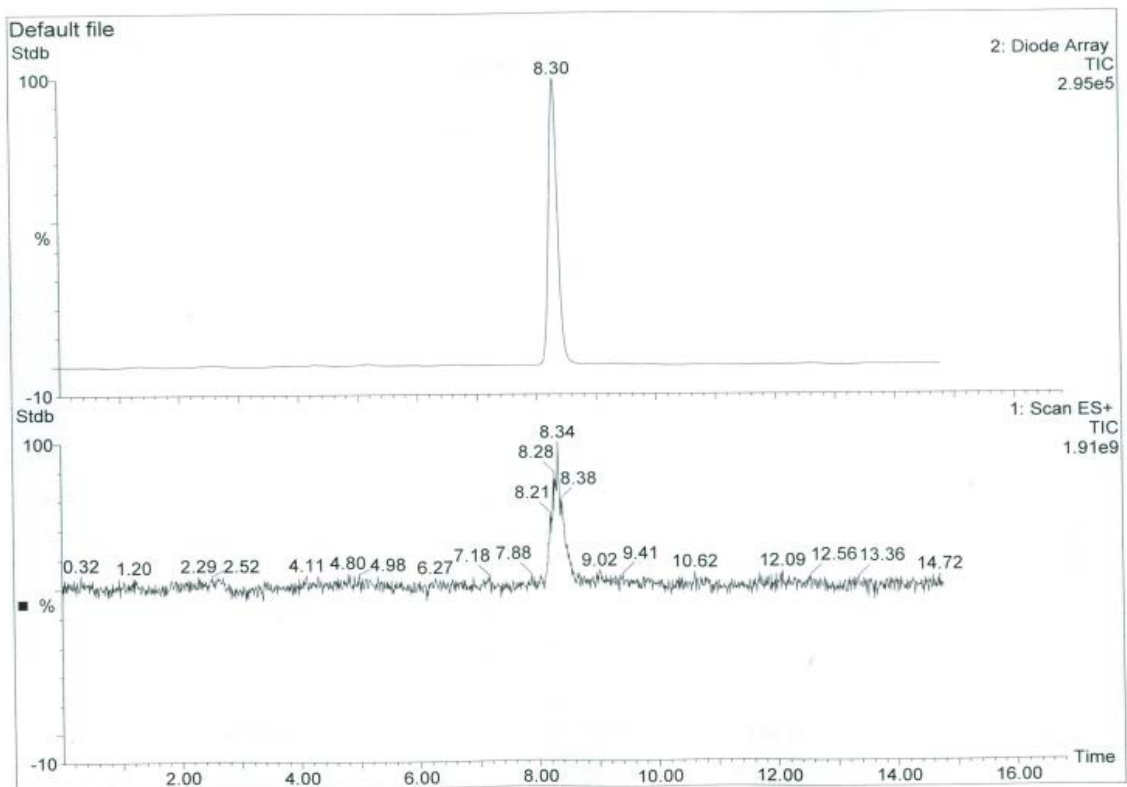
EK-8. Bileşik 8'e ait spektrumlar

FT-IR spektrumu

¹H-NMR spektrumu

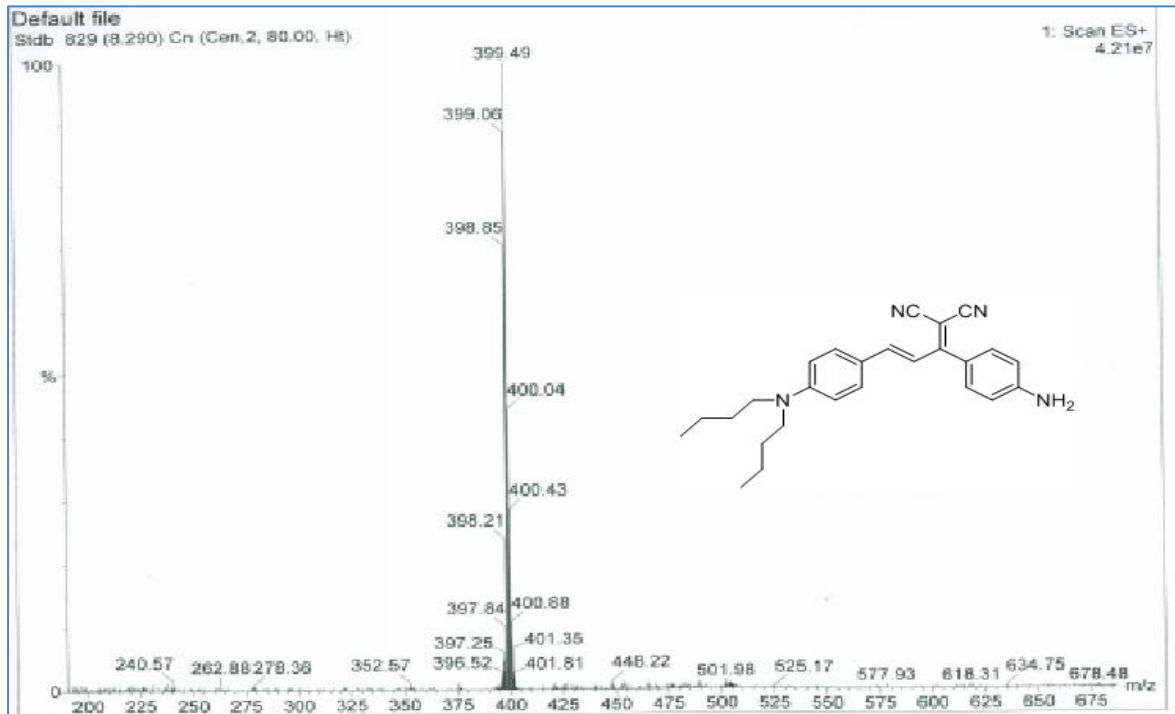
EK-8. (devam) *Bileşik 8'*e ait spektrumlar¹³C-APT spektrumu

LC-MS spektrumu



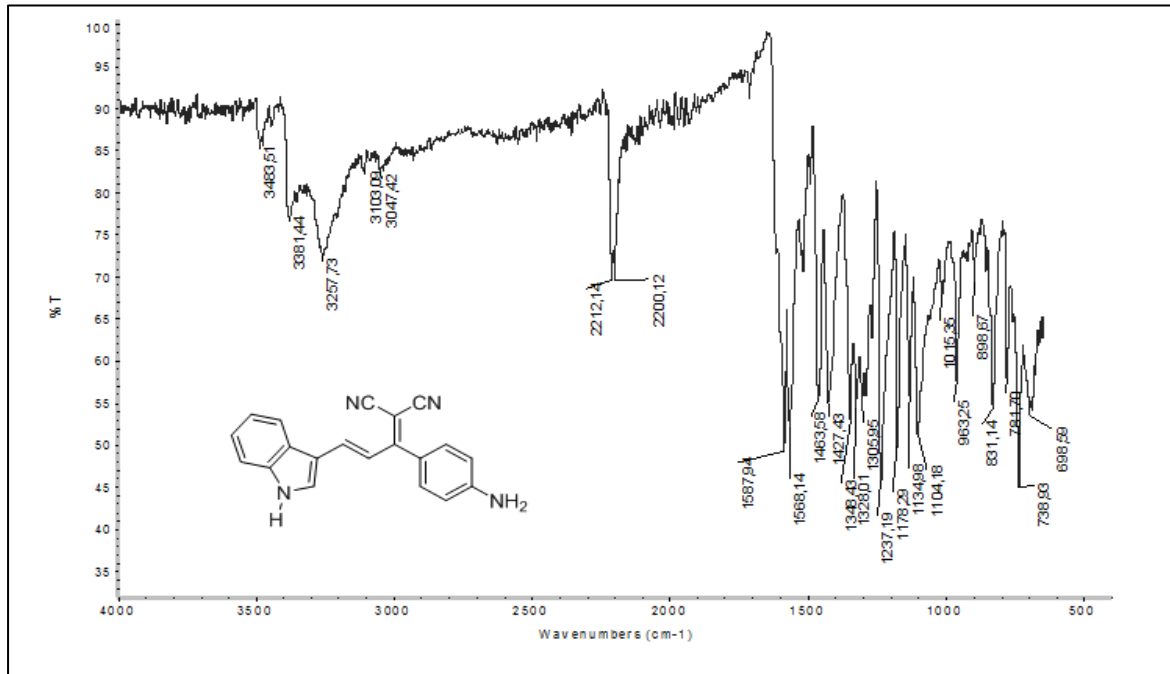
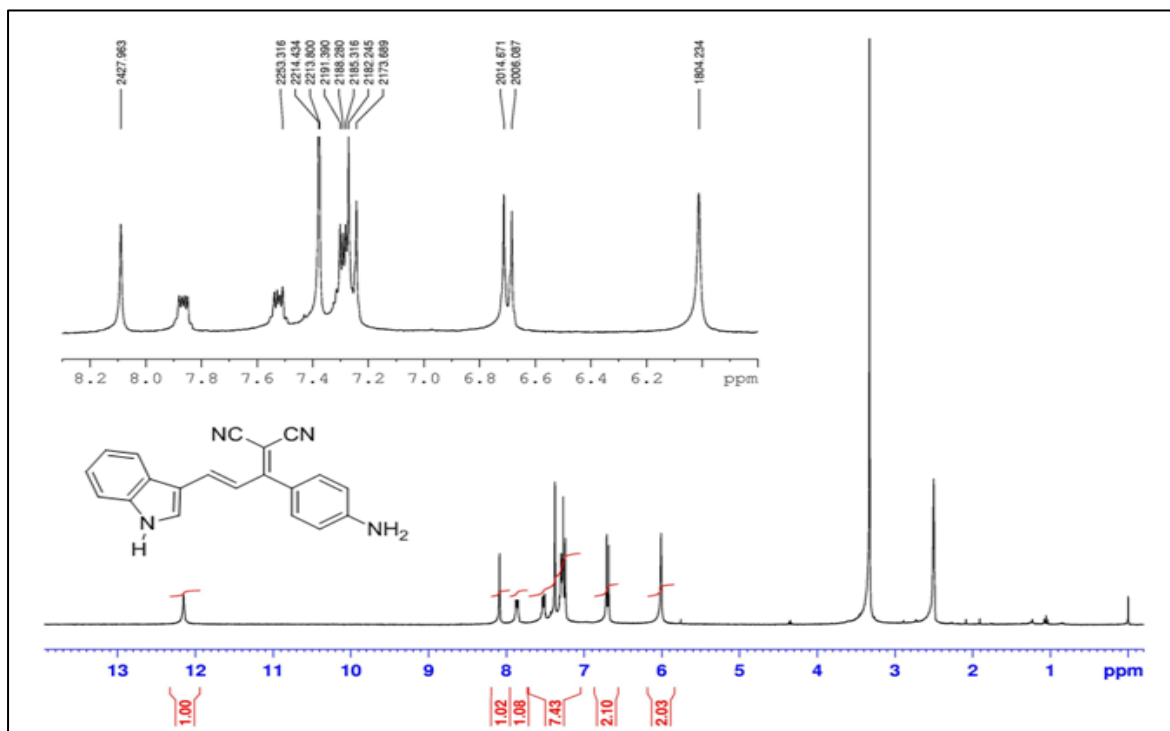
EK-8. (devam) *Bileşik 8*'e ait spektrumlar

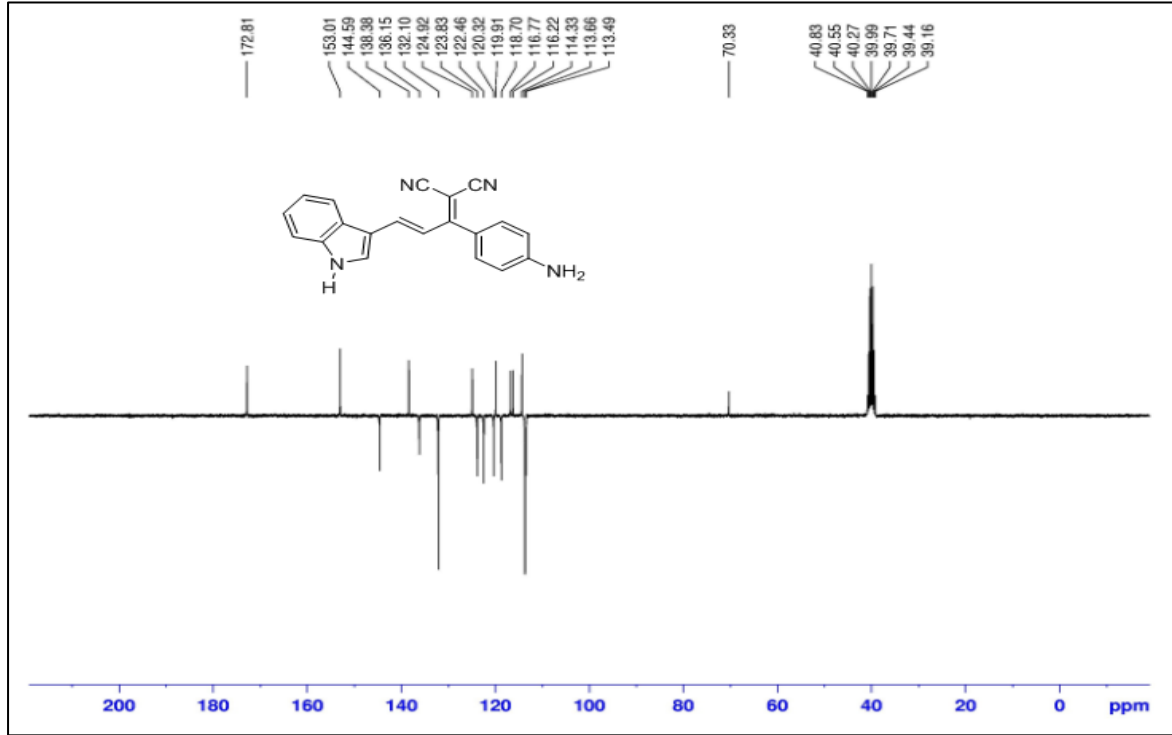
LC-MS spektrumu (devam)



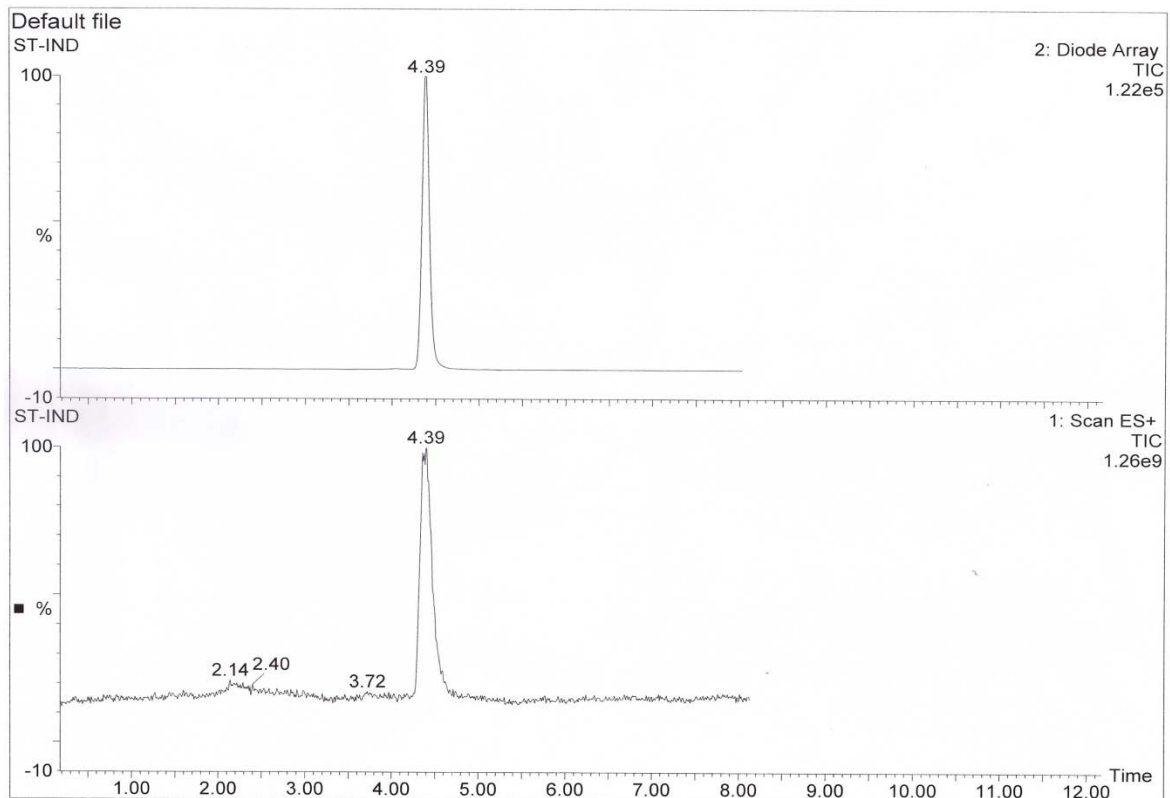
EK-9. Bileşik 9'a ait spektrumlar

FT-IR spektrumu

¹H-NMR spektrumu

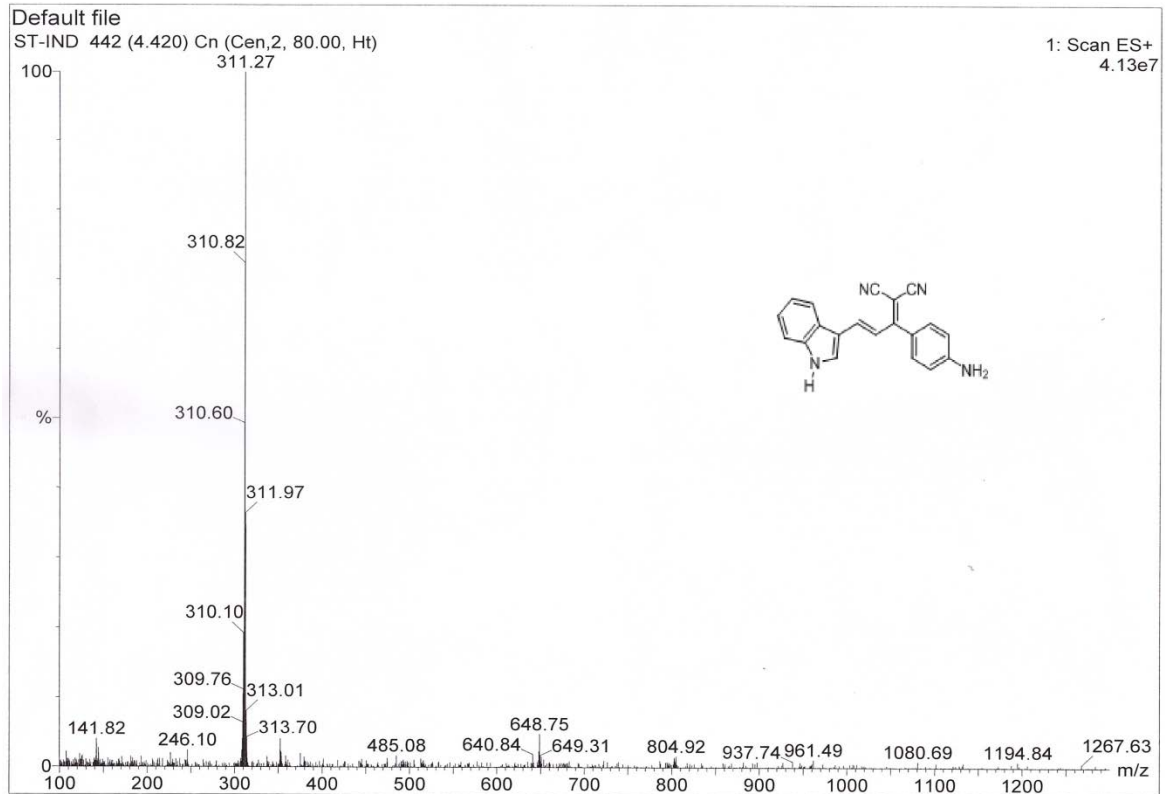
EK-9. (devam) *Bileşik 9'*a ait spektrumlar ^{13}C -APT spektrumu

LC-MS spektrumu



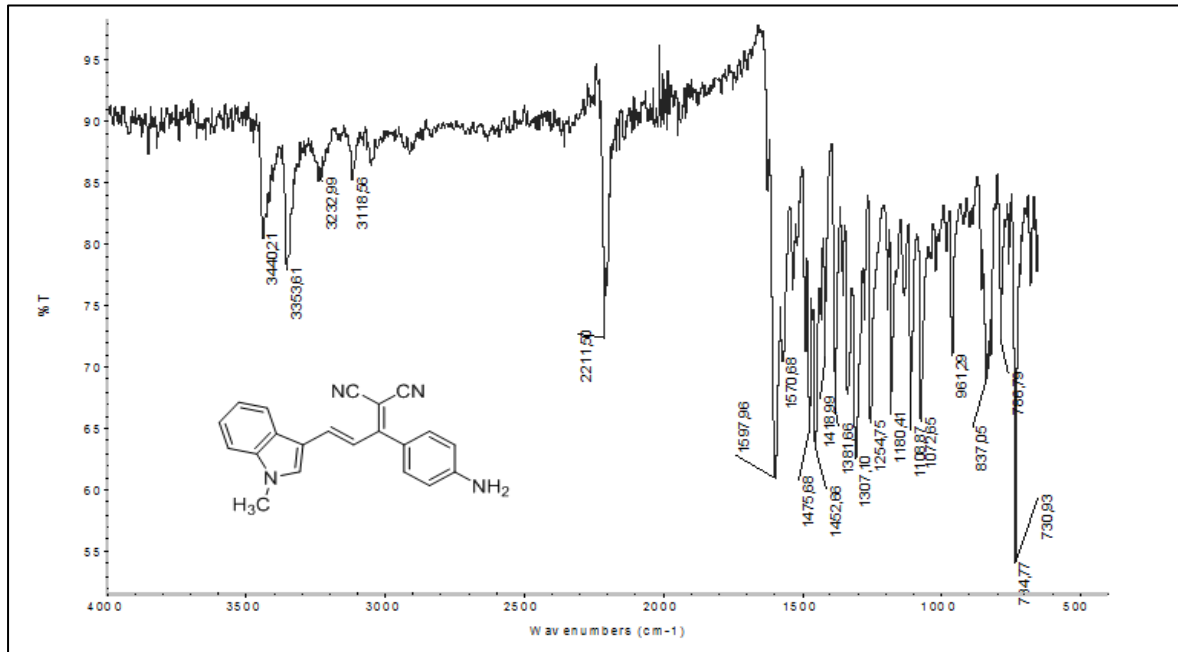
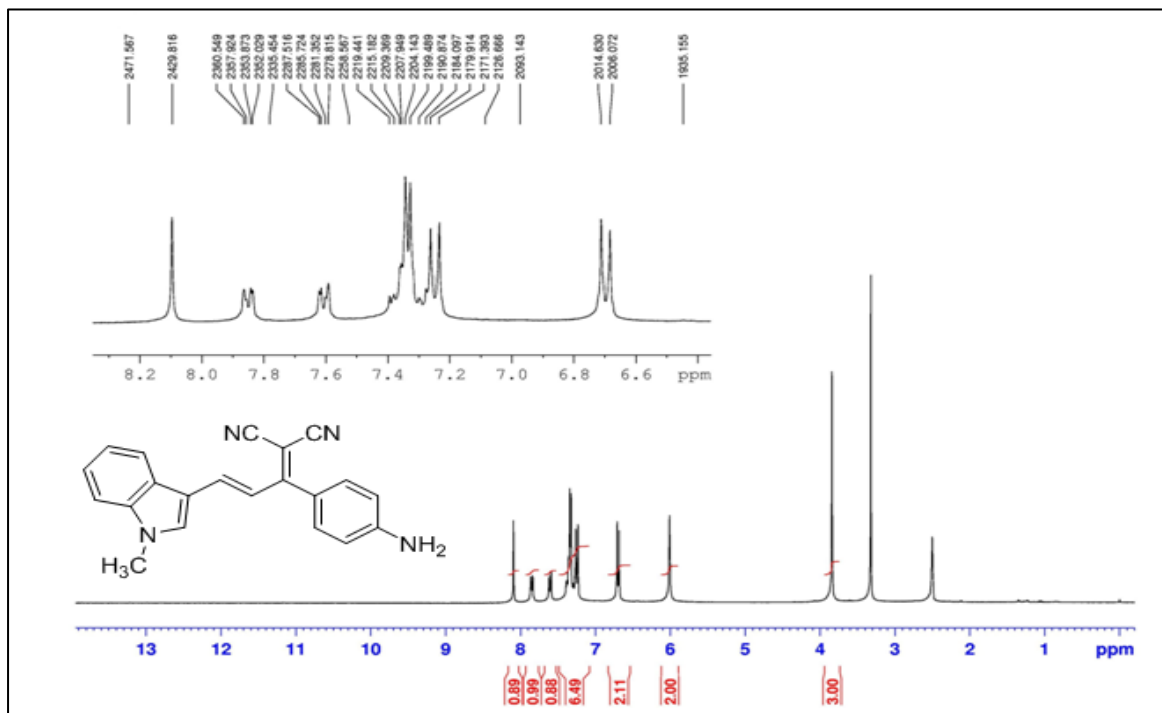
EK-9. (devam) *Bileşik 9'*a ait spektrumlar

LC-MS spektrumu (devam)



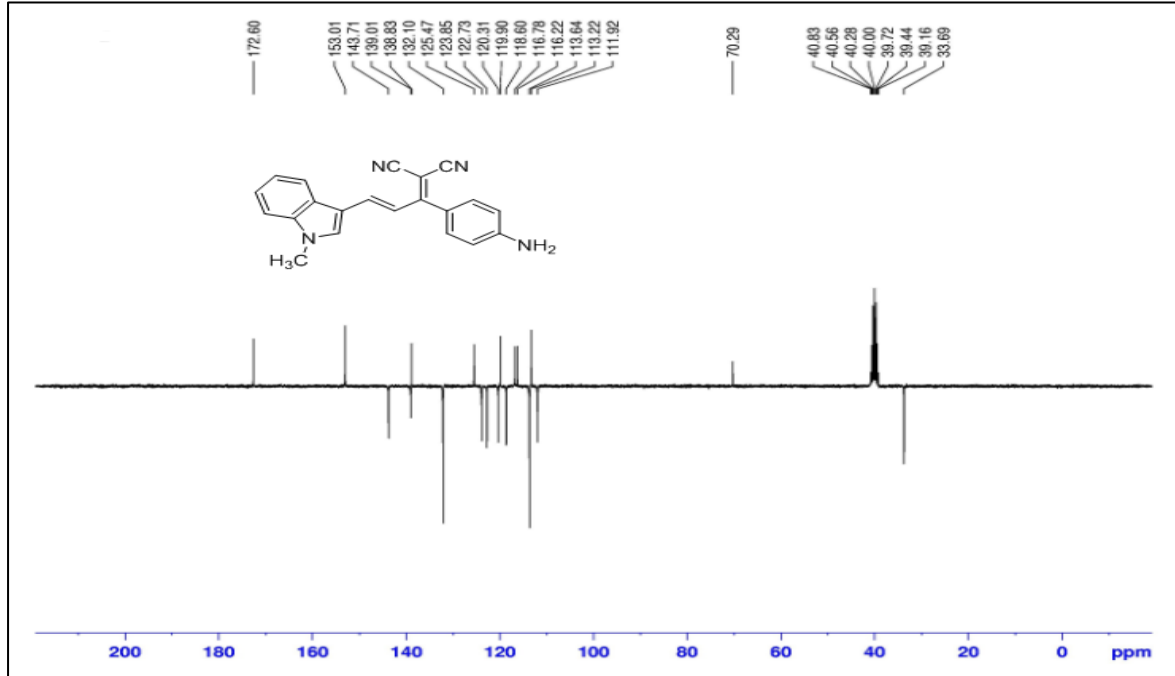
EK-10. Bileşik 10'a ait spektrumlar

FT-IR spektrumu

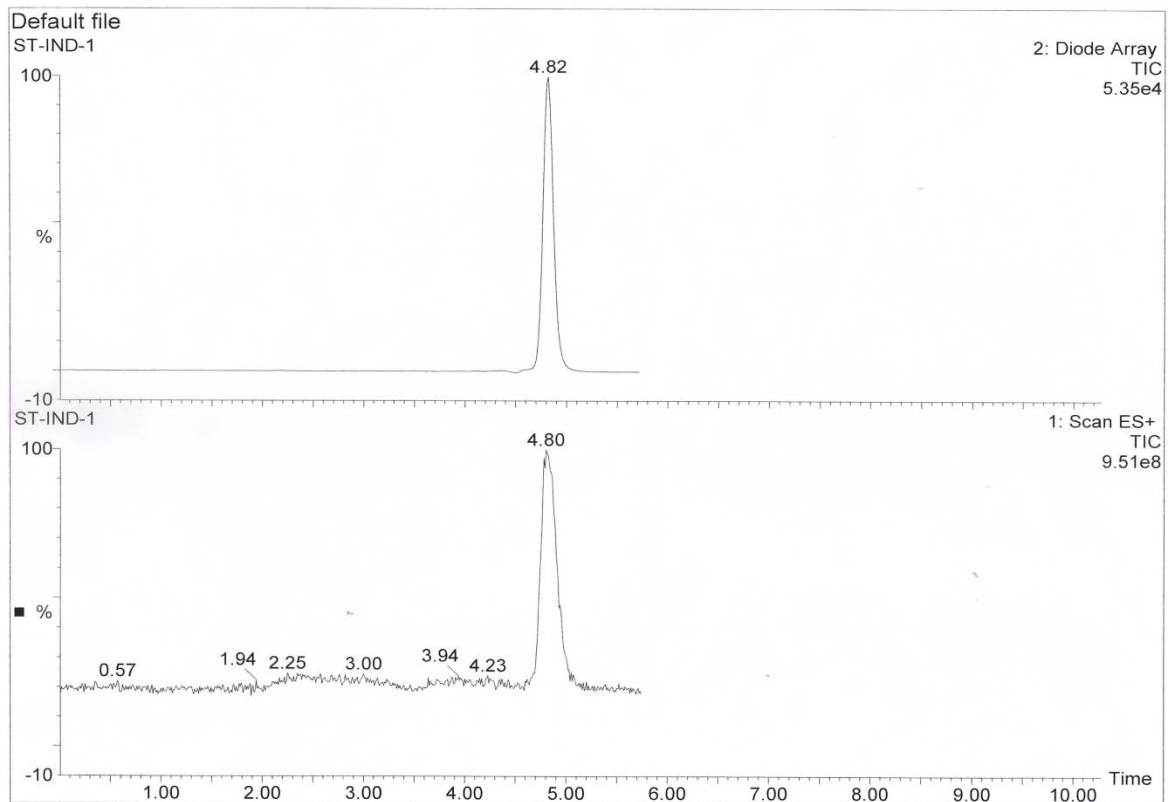
¹H-NMR spektrumu

EK-10. (devam) *Bileşik 10'*a ait spektrumlar

^{13}C -APT spektrumu

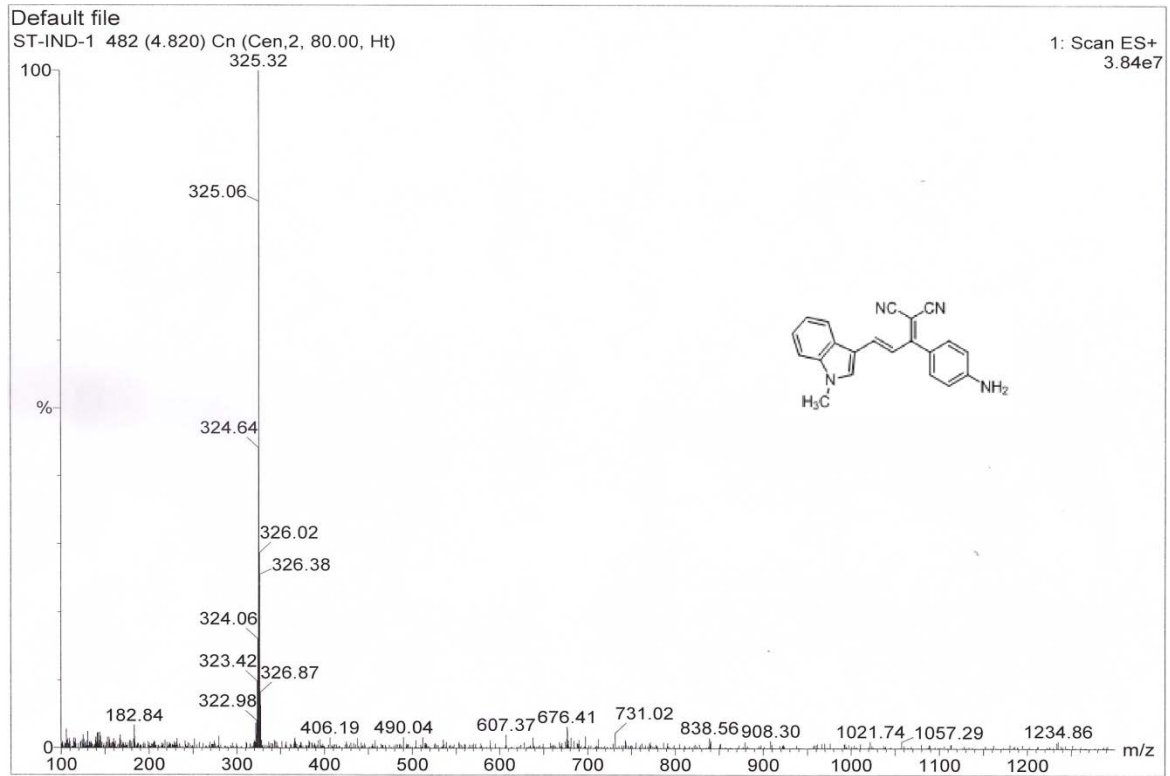


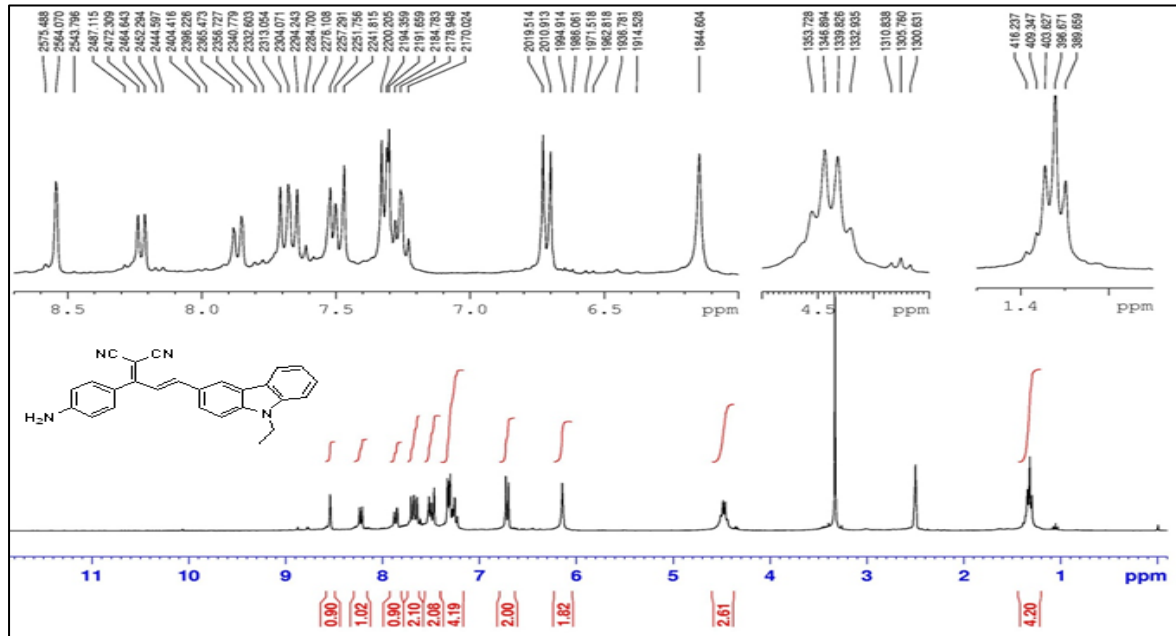
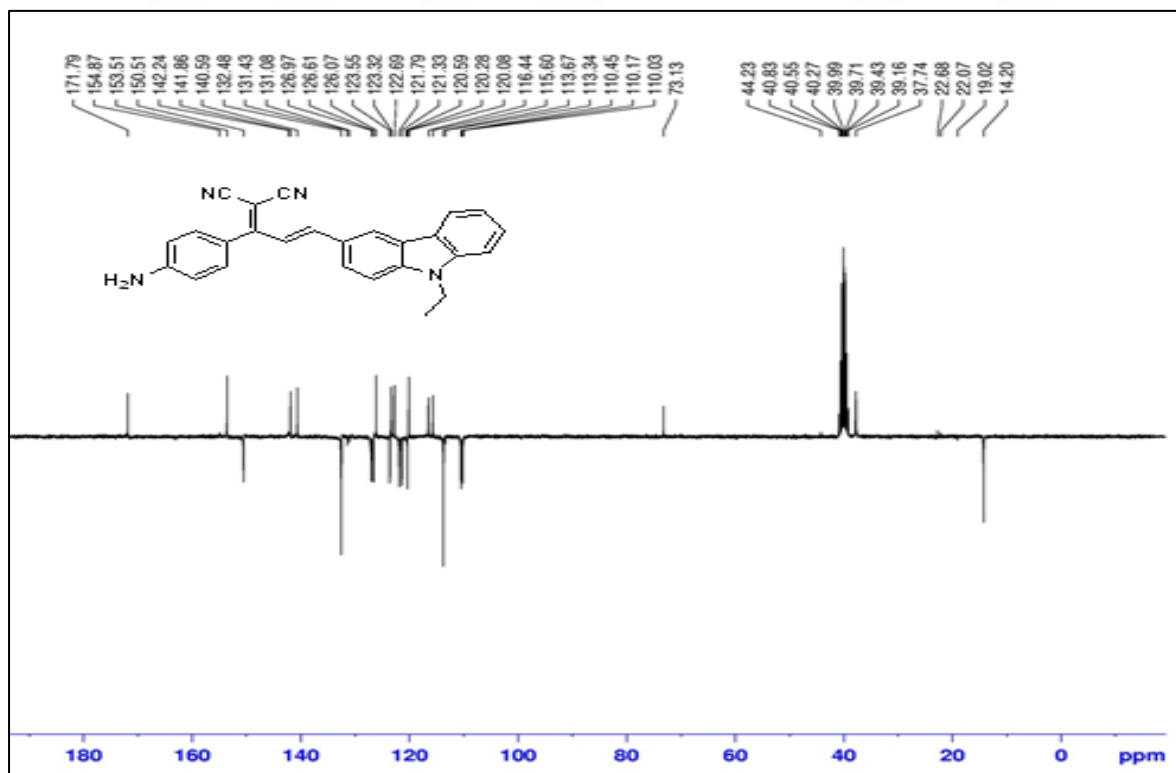
LC-MS spektrumu



EK-10. (devam) *Bileşik 10'* a ait spektrumlar

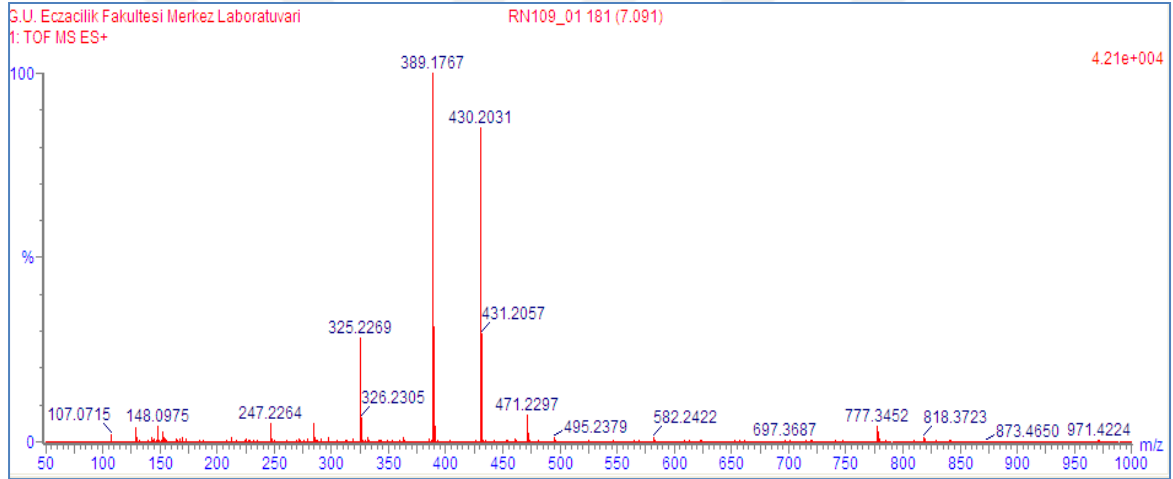
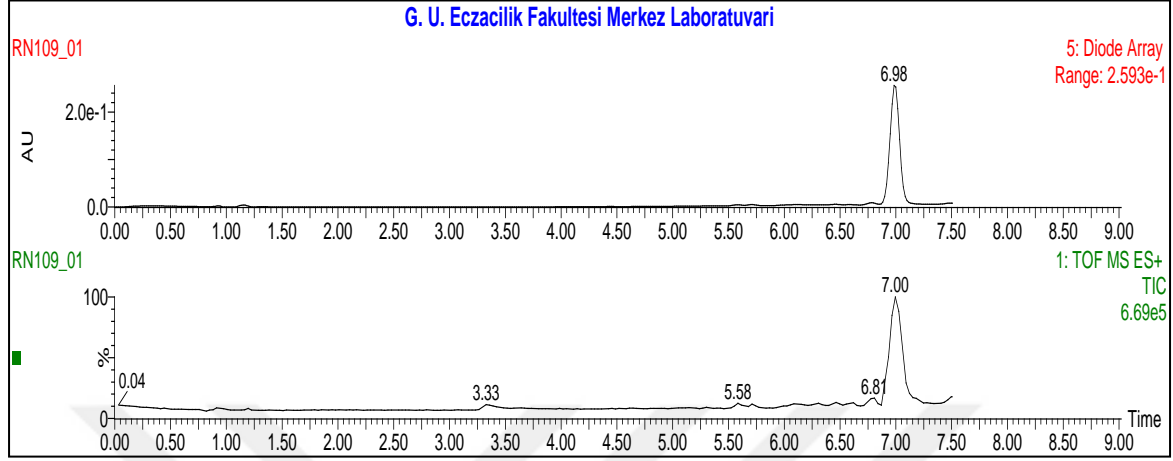
LC-MS spektrumu (devam)



EK-11. *Bileşik 11'e* ait spektrumlar $^1\text{H-NMR}$ spektrumu $^{13}\text{C-APT}$ spektrumu

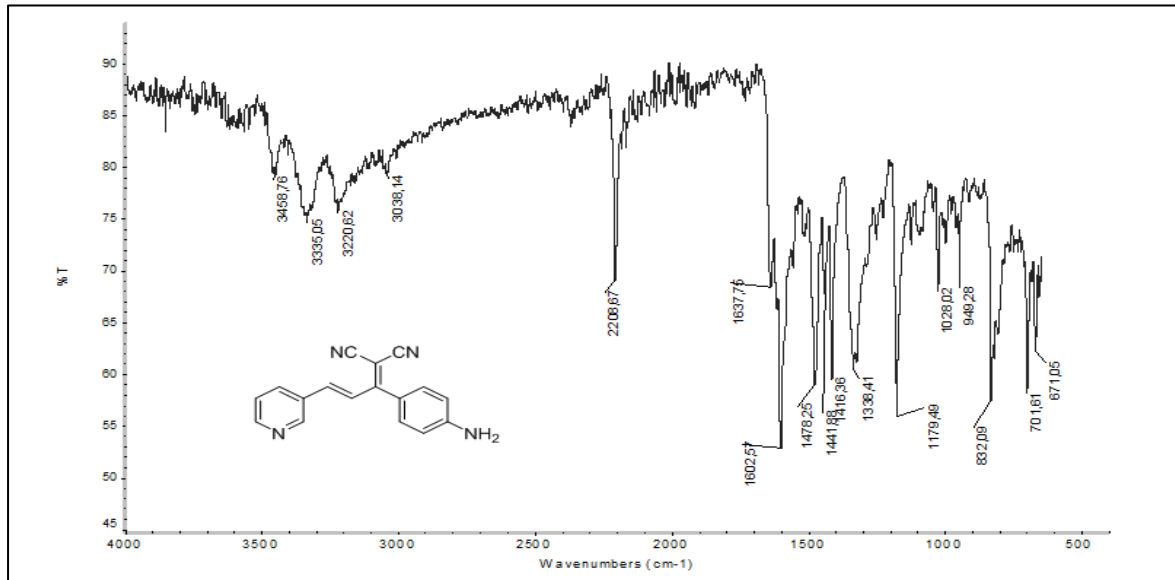
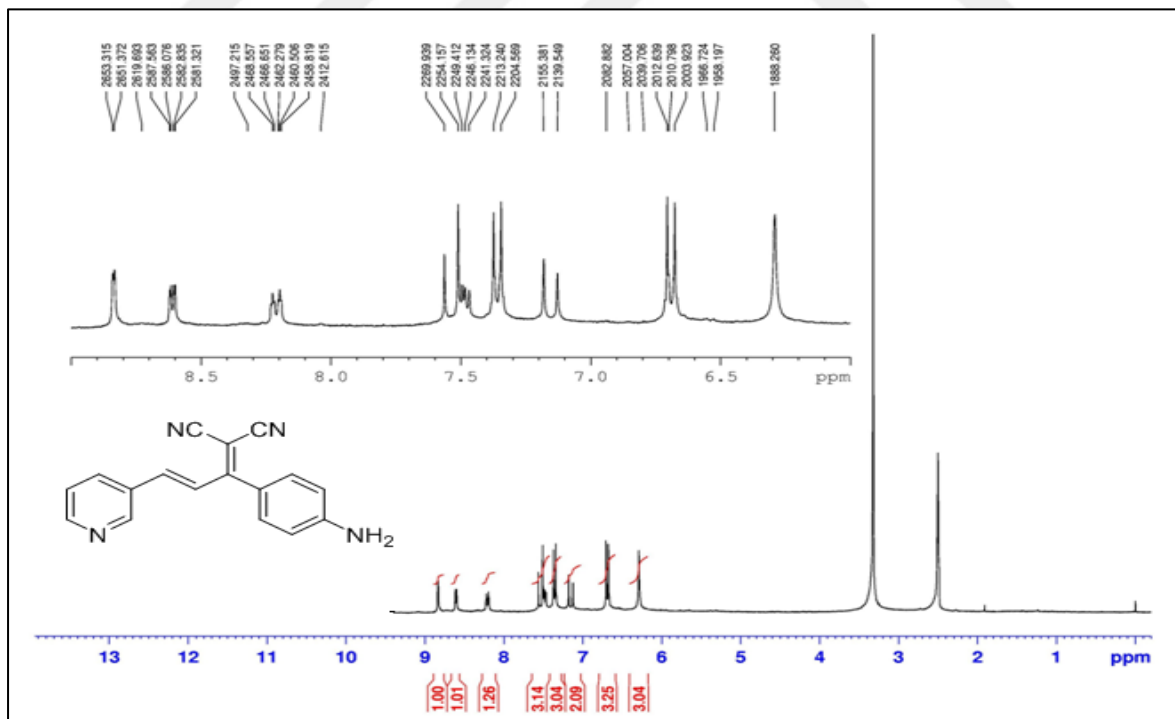
EK-11. (devam) *Bileşik 11*'e ait spektrumlar

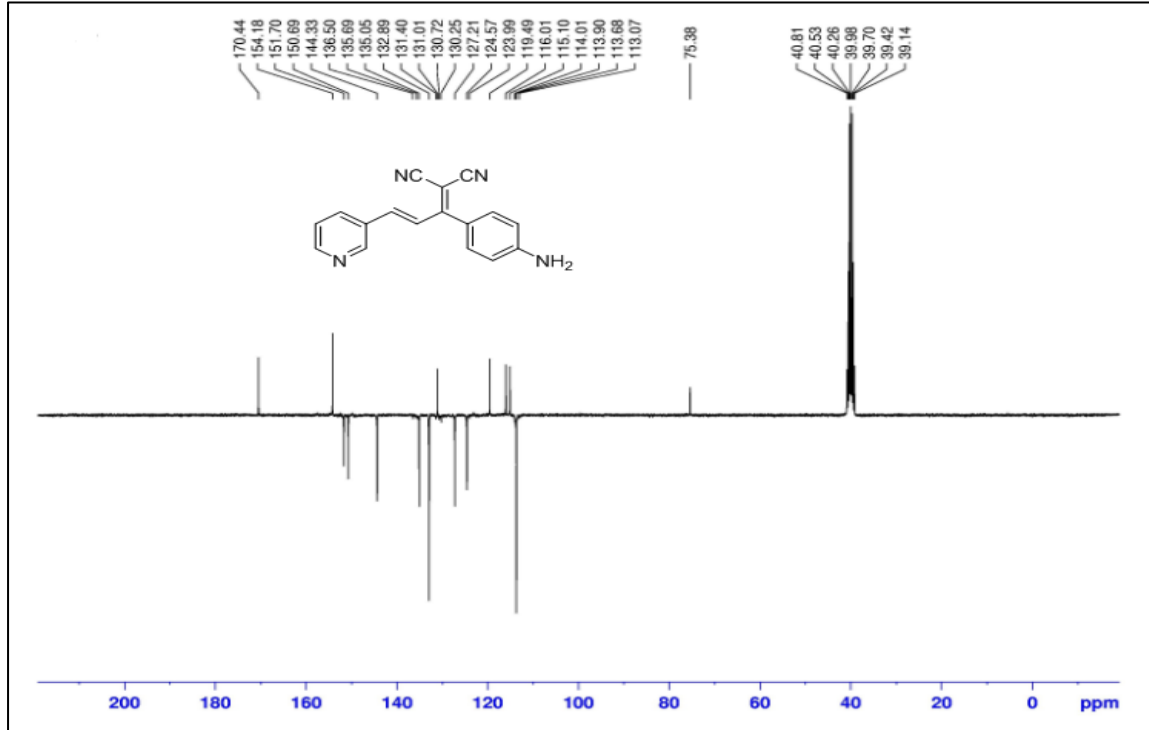
HR-MS spektrumu



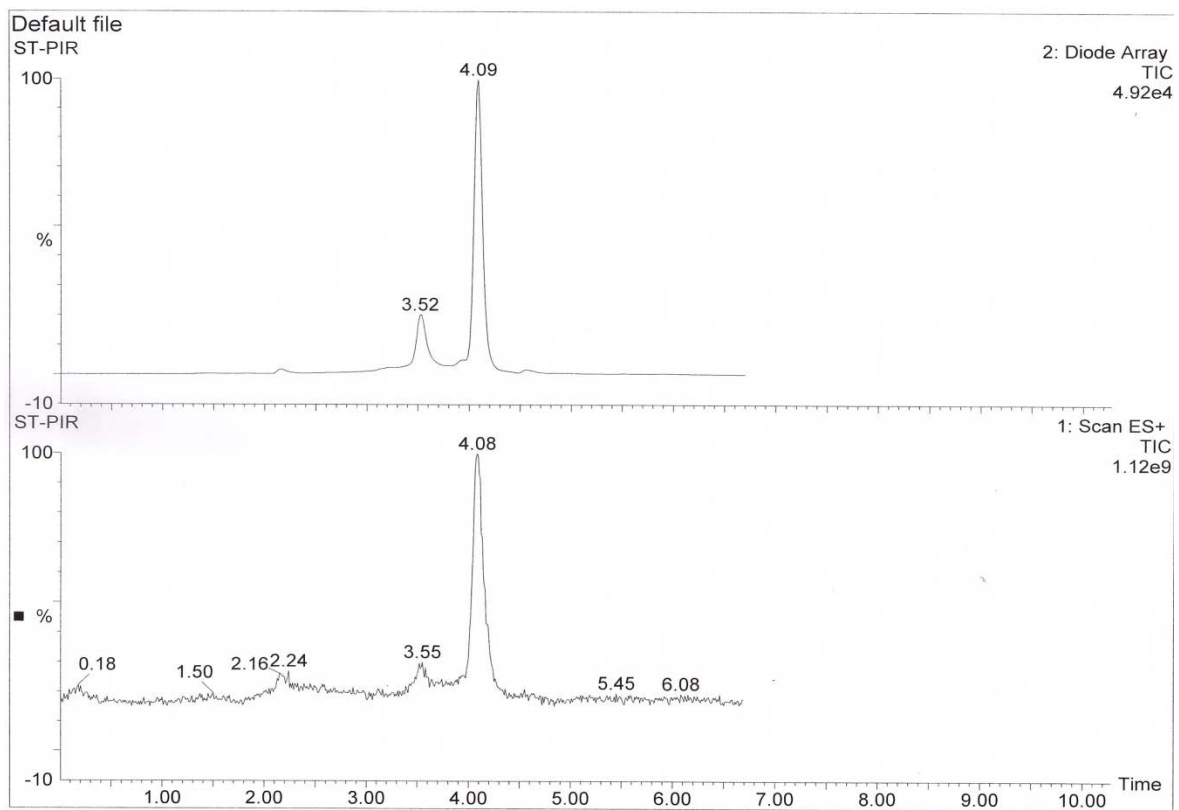
EK-12. Bileşik 12'ye ait spektrumlar

FT-IR spektrumu

¹H-NMR spektrumu

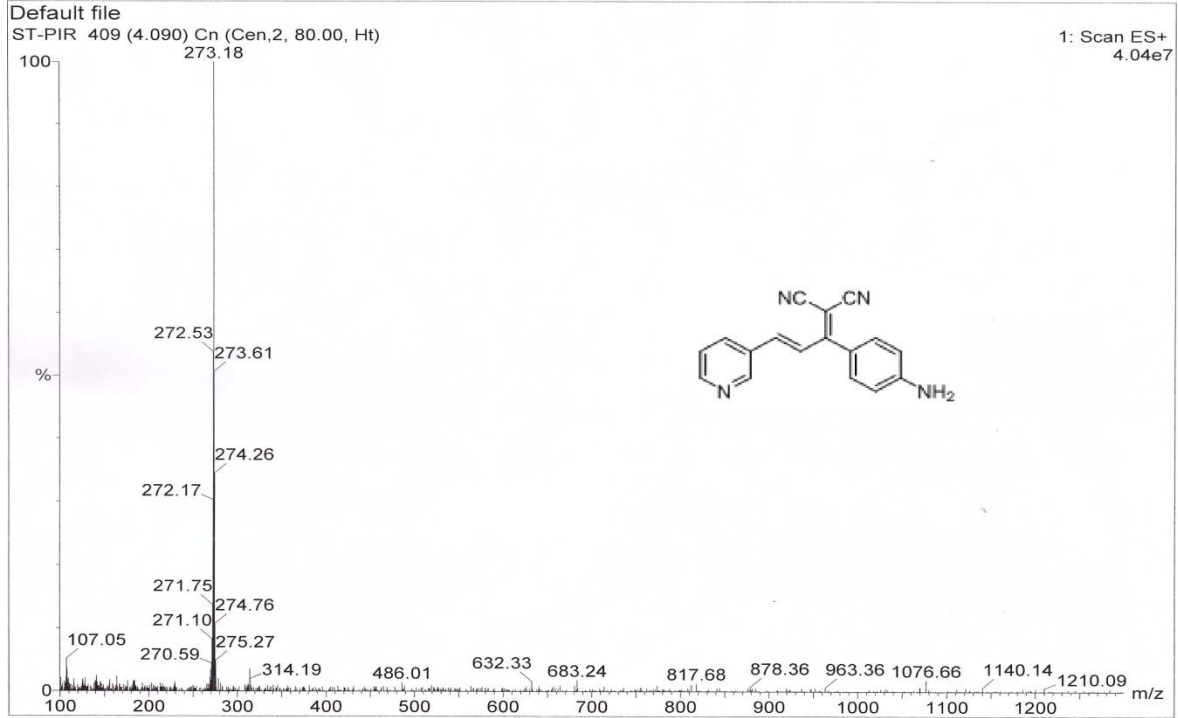
EK-12. (devam) *Bileşik 12*'ye ait spektrumlar ^{13}C -APT spektrumu

LC-MS spektrumu

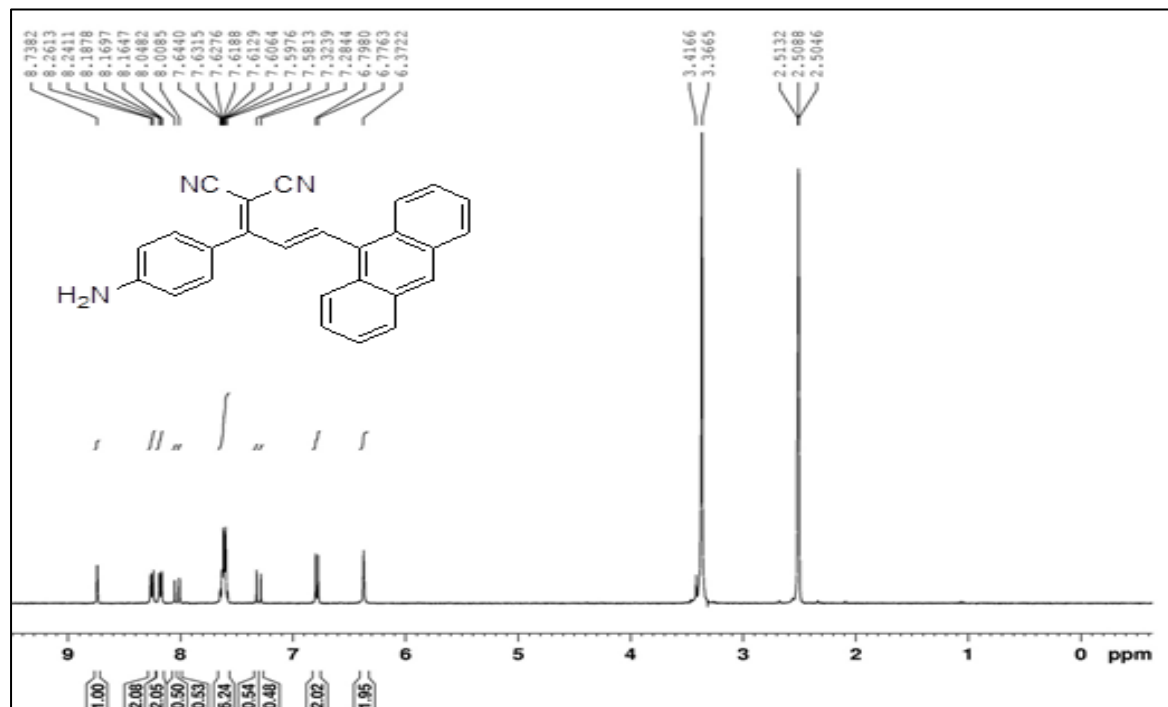
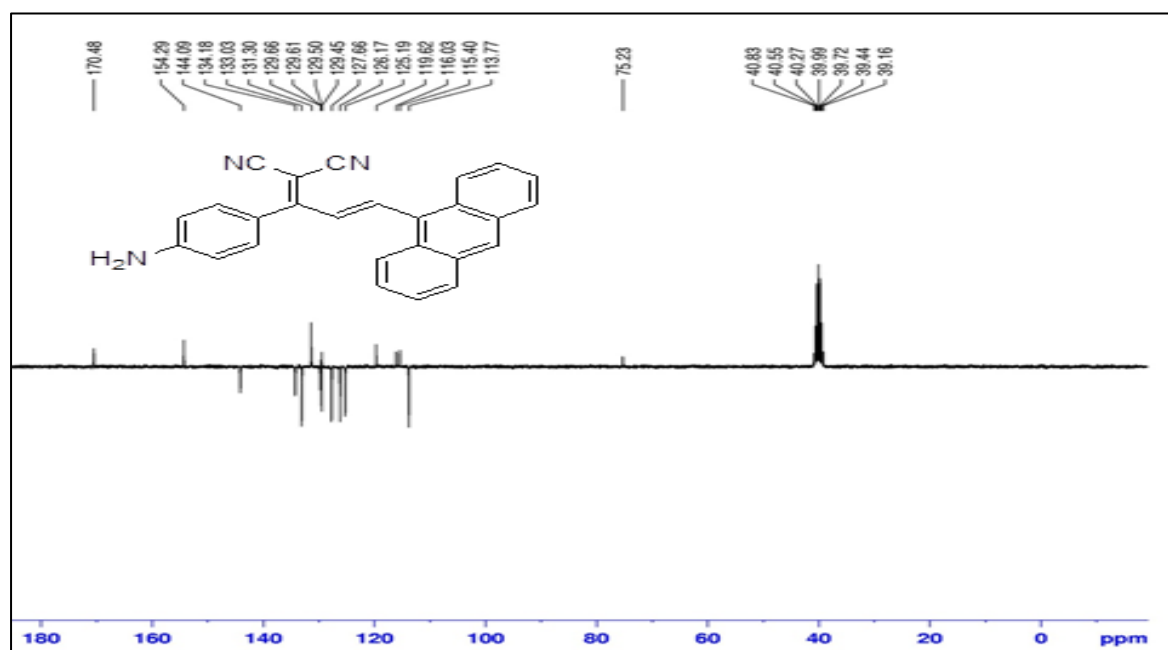


EK-12. (devam) *Bileşik 12*'ye ait spektrumlar

LC-MS spektrumu

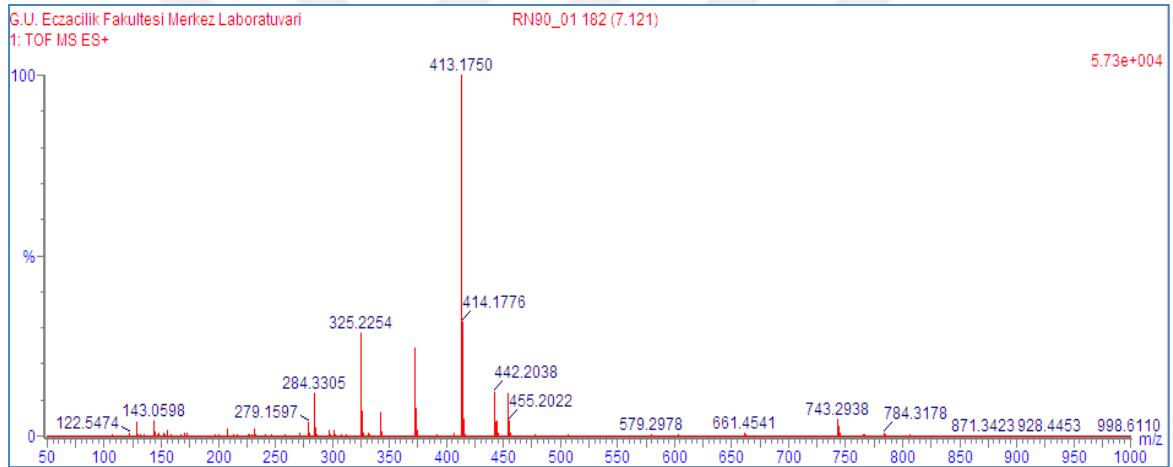
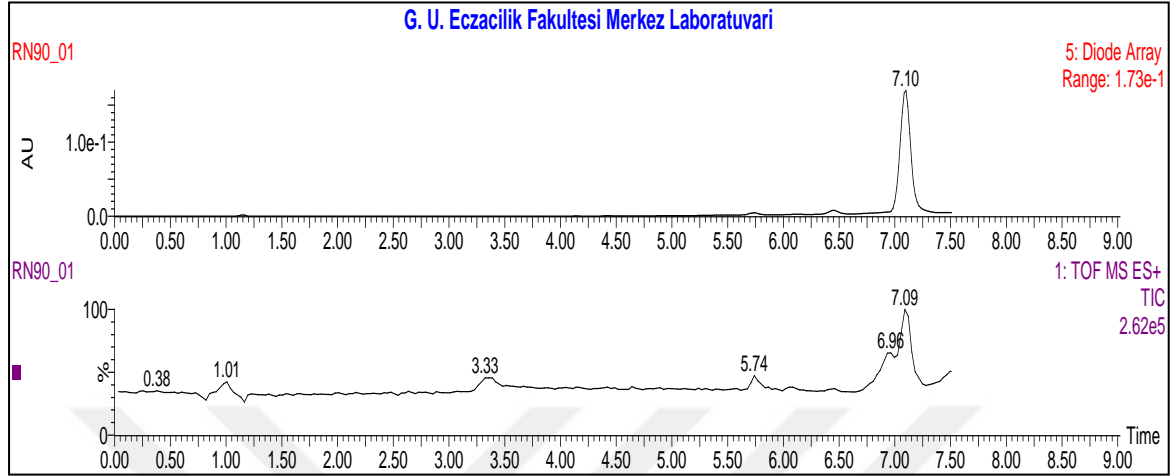


EK-13. Bileşik 13'e ait spektrumlar

 $^1\text{H-NMR}$ spektrumu $^{13}\text{C-APT}$ spektrumu

EK-13. (devam) *Bileşik 13*'e ait spektrumlar

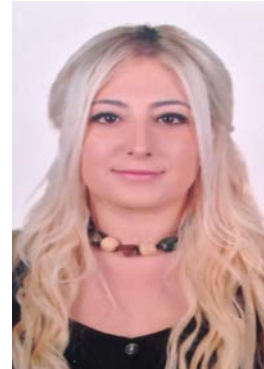
HR-MS spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BAYRAK, Yasmina
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 10.08.1991, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (535) 730 94 50
 e-mail : yasminabayrak@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya	2013
Lise	Kalaba Lisesi	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016-Halen	Aral Havacılık	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

YALÇIN, E., Achelle, S., Bayrak, Y., Seferoğlu, N., Barsella, A., Seferoğlu, Z. (2015). Styryl based NLO chromophores: synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculations, *Tetrahedron Letters*, 56, 2586-2589.

Hobiler

Dans, müzik, sinema



GAZİ GELECEKTİR..