GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BAZI AROMATİK HETEROHALKA İÇEREN ASİMETRİK POLİMETİN BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet Emin ÇELİK

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2015

Mehmet Emin ÇELİK tarafından hazırlanan "BAZI AROMATİK HETEROHALKA İÇEREN ASİMETRİK POLİMETİN BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nermin ERTAN

Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan : Prof. Dr. Atilla ÖKTEMER

Kimya, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN

Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Sebla DİNÇER

Kimya, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Ali DİŞLİ

Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 05/06/2015

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

.....

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmasında 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.

Mehmet Emin ÇELİK

05.06.2015

BAZI AROMATİK HETEROHALKA İÇEREN ASİMETRİK POLİMETİN BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Mehmet Emin ÇELİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2015

ÖZET

Bu çalışmada, 1,2-dimetil-4-klorokinolinyum iyodür, 4-kloro-2-metilkinolin ve 1,3-dimetilbarbitürik asit'ten donör grup içeren çeşitli aromatik aldehitlerle üç seri siyanin ve merosiyanin boyarmaddeleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle ve kütle spektroskopisiyle karakterize edildi. I. ve II. seri bileşiklerin absorpiyon ve emisyon spektrumları üç çözücü içinde, III. seri bileşiklerin absorpiyon ve emisyon spektrumları dört çözücü içinde incelendi. Üç seride de N,N-dialkilamino grubunun bağlanması absorpsiyon maksimumlarının kırmızıya kaymasına neden oldu. Aynı seriler içinde donör gruplara bağlı olarak farklı solvatokromik özellikler gözlendi. Bütün bileşikler çözücülerin içerisinde güçlü floresans özellik gösterdi. Ayrıca spektrofotometrik olarak bileşiklerin pKa değerleri belirlendi.

Bilim Kodu : 201.1.112
Anahtar Kelimeler : Stiril boyarmadde, polimetin boyarmadde, çözücü etkisi, sübstitüent etkisi, merosiyanin
Sayfa Adedi : 213
Danışman : Prof. Dr. Nermin ERTAN

SYNTHESIS OF SOME AROMATIC HETEROCYCLIC MOIETY CONTAINING ASYMMETRIC POLYMETHINE DYES AND INVESTIGATION OF THEIR SPECTROSCOPIC PROPERTIES

(Ph.D. Thesis)

Mehmet Emin ÇELİK

ABSTRACT

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
June 2015

In this study, three series of cyanine and merocyanine dyes were synthesisized from 1,2-dimethyl-4-chloroquinolinium iodide, 4-chloro-2-methylquinoline and 1,3-dimethylbarbituric acid with the aromatic aldehydes containing various donor groups. The compounds have been characterized by spectrophotometric methods and mass spectroscopy. The absorption and fluoresence spectra of I. and II.series compounds in three different solvents and that of III.series compounds in four different solvents were investigated. In all three series, N,N-dialkylamino group caused the absorption maxima to shift red. In the same series, different solvatochromic properties were observed depending on the donor groups. All compounds exhibited strongly fluoresence properties in all solvents. Additionaly, the pKa values of the compounds were determined spectrophotometrically.

Science Code : 201.1.112
Key Words : styryl dyes, polymethine dyes, substituent effect, solvent effect, merocyanine
Page Number : 213
Supervisor : Prof. Dr. Nermin ERTAN

TEŞEKKÜR

Akademik yaşantım boyunca tüm çalışmalarımı destekleyen ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım Prof.Dr. Nermin ERTAN'a, çalışmalarımda önerileriyle bana yol gösteren hocalarım Prof.Dr. Atilla ÖKTEMER ve Prof.Dr. Ali DİŞLİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman desteğini gördüğüm değerli eşim Tuğba ÇELİK'e ve yine manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen anneme ve babama tüm içtenliğimle teşekkürü borç bilirim.

Çalışmam süresince fikirlerinden çokça yararlandığım arkadaşlarım Aytül SAYLAM'a, Banu BABÜR'e, yine her zaman yardımlarını esirgemeyen iş arkadaşlarım Burcu AYDINER'e ve Munise BAŞ'a teşekkür ederim.

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri "Bazı Aromatik Heterohalka İçeren Asimetrik Polimetin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı 05-2011/65 kodlu proje tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET……..…… iv

ABSTRACT……... v

TEŞEKKÜR……... vi

İÇİNDEKİLER……..... viii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ……...…….……..... xi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ…….……...…….……..... xiii

RESİMLERİN LİSTESİ…….…… xvi

1.GİRİŞ….……...…….…….. 1

2. GENEL BİLGİLER…...…….…….... 3

2.1. Metin Boyarmaddeleri……...…….…….. 3

2.2. Siyanin Boyarmaddeleri……...…….……... 6

2.2.1. Mono metin siyanin boyarmaddeleri..... 6

2.2.2. Dimetin siyanin boyarmaddeleri..... 9

2.3. Merosiyanin Boyarmaddeler..... 18

2.4. Kinolin Esaslı Boyarmaddeler..... 19

2.5. Barbitürik Asit Esaslı Boyarmaddeler..... 22

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM..... 27

3.1. Araç ve Gereçler..... 27

3.1.1.Kullanılan kimyasal maddeler..... 27

3.1.2. Kullanılan cihazlar..... 27

3.2. Yöntem..... 28

4. DENEL KISIM..... 31

4.1. 4-kloro-2-metil kinolin bileşiğinin sentezi..... 31

Sayfa

4.2. 4-kloro-1,2-metil kinolinyum iyodür bileşiğinin sentezi..... 31

4.3. 4-kloro-2-[2-[4- (dimetilamino) fenil] etenil] – 1 – metil – kinolinyum iyodür bileşiğinin sentezi (I-a)..... 31

4.4. 4-kloro-2-[2-[4-(metoksi)fenil]etenil]-1-metil-kinolinyumiyodür bileşiğinin sentezi (I-b)..... 32

4.5. 4-kloro-2-[2-[1H-pirolil]etenil]-1-metil- kinolinyum iyodür bileşiğinin sentezi (I-c)..... 32

4.6. 4-kloro-1-metil-2-[2-[4-(piperidinil)fenil]etenil]-kinolinyumiyodür bileşiğinin sentezi (I-d)..... 33

4.7. 2-(antrasen-9-il)vinil)-4-klorokinolin bileşiğinin sentezi (II-a)..... 33

4.8. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-kinolin bileşiğinin sentezi (II-b)..... 34

4.9. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]-kinolin bileşiğinin sentezi (II-c)..... 34

4.10. 2-(4-(benziloksi)stiril)-4-klorokinolin bileşiğinin sentezi (II-d)..... 35

4.11. 4-kloro-2-[2-[(tiyofenil)]etenil]-kinolin bileşiğinin sentezi (II-e)..... 35

4.12. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]- kinolin bileşiğinin sentezi (II-f)..... 36

4.13. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino(fenil)]etenil]-kinolin bileşiğinin sentezi (II-g)..... 36

4.14. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion (III-a)..... 37

4.15. 1,3-dimetil-5-[[4-(benziloksi)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion (III-b)..... 37

4.16. 1,3-dimetil-5-[[4-(N-metil-N-hidroksietilamino)fenil]metilen]-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion (III-c)..... 38

4.17. 1,3-dimetil-5-[[N-etilkarbazol]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion (III-d)..... 38

4.18. 1,3-dimetil-5-[[4-(2-piridino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-Pirimidintrion (IIIe)..... 39

Sayfa

4.19. 1,3-dimetil-5-[[4-(1-piperidinil)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion (III-f)..…….. 39

4.20. 1,3-dimetil-5-[[4-(morfolino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion (III-g)……..…….... 40

5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA……..…… 41

5.1. Sentezlenen Boyarmaddelerin Yapılarının Aydınlatılması…….. 41

5.1.1. 4-kloro-2-metil kinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması……... 41

5.1.2. 4-kloro-1,2-metil kinolinyumiyodür bileşiğinin yapısının aydınlatılması……... 44

5.1.3. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-1-metil-kinolinyum iyodür bileşiğinin yapısının aydınlatılması(I-a)……... 46

5.1.4. 4-kloro-2-[2-[4-(metoksi)fenil]etenil]-1-metil-kinolinyum iyodür bileşiğinin yapısının aydınlatılması (I-b)…… 50

5.1.5. 4-kloro-2-[2-[1H-pirolil]etenil]-1-metil- kinolinyum iyodür bileşiğinin yapısının aydınlatılması (I-c)..... 55

5.1.6. 4-kloro-1-metil-2-[2-[4-(piperidinil)fenil]etenil]-kinolinyum iyodür bileşiğinin yapısının aydınlatılması (I-d)..... 59

5.1.7. 2-(antrasen-9-il) vinil-4-klorokinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-a)..... 63

5.1.8. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-kinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-b)..... 69

5.1.9. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]-kinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-c)..... 74

5.1.10. 2-(4-(benziloksi)stiril)-4-klorokinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-d)..…..80

5.1.11. 4-kloro-2-[2-[(tiyofenil)]etenil]-kinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-e)..... 84

5.1.12. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]- kinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-f)..... 89

5.1.13. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino(fenil)]etenil]-kinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-g)..... 94

Sayfa

5.1.14. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin yapısının aydınlatılması (III-a)..... 99

5.1.15. 1,3-dimetil-5-[[4-(benziloksi)fenil]metilen]-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin yapısının aydınlatılması(III-b)..... 103

5.1.16. 1,3-dimetil-5-[[4-(N-metil-N-hidroksietilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin yapısının aydınlatılması (III-c)..... 107

5.1.17. 1,3-dimetil-5-[[N-etilkarbazol]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin yapısının aydınlatılması (III-d)..... 111

5.1.18. 1,3-dimetil-5-[[4-(2-piridino)fenil]metilen]-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion (III-e)..... 116

5.1.19. 1,3-dimetil-5-[[4-(1-piperidinil)fenil]metilen]-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion (III-f)..... 120

5.1.20. 1,3-dimetil-5-[[4-(morfolino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion (III-g)..... 124

5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları Üzerine Donör Grup ve Çözücü Etkisi..... 128

5.3. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemle pKa Tayinleri..... 139

6. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KOLORİMETRİK PROBLARDA POTANSİYEL OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ….143

6.1. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6 (1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-a) bileşiğinin sisteinle etkileşimi…….. 145

6.2. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-a) bileşiğinin alanin ile etkileşimi…….. 147

6.3. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-a) bileşiğinin glisin ile etkileşimi……... 148

6.4. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-a) bileşiğinin triptofan ile etkileşimi……..……..... 149

6.5. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-a) bileşiğinin glutamik asit ile etkileşimi……..…….. 150

KAYNAKLAR..... 153

Sayfa

EKLER……..….161

EK-1 I-a bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları…....……...….162

EK-2. I-b bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ..…….164

EK-3. I-c bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ….……...….165

EK-4. I-d bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ….……..….167

EK-5. II-a bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ….……..……....169

EK-6. II-b bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ……..….171

EK-7. II-c bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ……..….173

EK-8. II-d bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ……..….175

EK-9. II-e bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları …….……..….177

EK-10. II-f bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ..……....179

EK-11. II-g bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ..……181

EK-12. III-a bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları .....……..…….....183

EK-13. III-b bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları …….……..….186

EK-14. III-c bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ……..……...…189

EK-15. III-d bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ……..……...….192

EK-16. III-e bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ….……...….195

EK-17. III-f bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları …….……..…...197

EK-18. III-g bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları ……..…..200

EK-19. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-kinolin bileşiğinin
pKa tayini (I-b) …….……203

EK-20. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]-kinolin bileşiğinin (I-c)
pKa Tayini…….……...….204

EK-21. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]- kinolin bileşiğinin (I-f)
pKa tayini…….……...…...205

Sayfa

EK-22. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino(fenil)]etenil]-kinolin Bileşiğinin (I-g) pKa tayini ……206

EK-23. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-a) pKa tayini…….....207

EK -24. 1,3-dimetil-5-[[4-(N-metil-N-hidroksietilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-c) Bileşiğinin pKa tayini …….208

EK-25. 1,3-dimetil-5-[[4-(2-piridino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiğinin (III-e) pKa tayini……..209

EK-26.1,3-dimetil-5-[[4-(1-piperidinil)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-Pirimidintrion bileşiğinin (III-f) pKa Tayini…….210

EK – 27. 1,3-dimetil-5-[[4-(morfolino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-Pirimidintrion bileşiğinin (III-g) pKa Tayini……211

ÖZGEÇMİŞ……212

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Siyanin, hemisiyanin ve streptosiyanin tipi boyarmaddeler.....4

Çizelge 5.1. I-a – I-d bileşiklerinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumu değerleri (nm)..... ..129

Çizelge 5.2. II-a – II-g bileşiklerinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumu değerleri (nm).....133

Çizelge 5.3. III-a – III-g bileşiklerinin metanol, asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumu değerleri (nm).....136

Çizelge 5.4. Bileşiklere ait pKa değerleri.....141

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. (a) Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerden bir örnek, (b) 10 µM lık DNA çözeltisi ilavesi.....16

Şekil 5.1. 4-kloro-2-metil kinolin bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....45

Şekil 5.2. 4-kloro-2-metil kinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....43

Şekil 5.3 4-kloro-1,2-dimetilkinolinyum iyodür bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....45

Şekil 5.4. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait FTIR spektrumu.....47

Şekil 5.5. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....48

Şekil 5.6. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....49

Şekil 5.7. 4-kloro-2-[2-[4-(metoksi)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait FTIR spektrumu.....52

Şekil 5.8. 4-kloro-2-[2-[4-(metoksi)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....53

Şekil 5.9. 4-kloro-2-[2-[4-(metoksi)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....54

Şekil 5.10. 4-kloro-2-[2-piroletenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait FTIR spektrumu 56

Şekil 5.11. 4-kloro-2-[2-piroletenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....57

Şekil 5.12. 4-kloro-2-[2-piroletenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....58

Şekil 5.13. 4-kloro-2-[2-[4-(piperidinil)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait FTIR spektrumu 60

Şekil 5.14. 4-kloro-2-[2-[4-(piperidinil)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO).....61

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.15. 4-kloro-2-[2-[4-(piperidinil)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....62

Şekil 5.16. 2-(antrasen-9-il)vinil)-4-klorokinolin bileşiğine ait FTIR spektrumu 65

Şekil 5.17. 2-(antrasen-9-il)vinil)-4-klorokinolin bileşiğinin ait ^{1}H NMR spektrumu.....66

Şekil 5.18. 2-(antrasen-9-il)vinil)-4-klorokinolin bileşiğinin ait APT spektrumu.....67

Şekil 5.19. 2-(antrasen-9-il)vinil)-4-klorokinolin bileşiğinin ait TOF MS spektrumu.....68

Şekil 5.20. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait FTIR spektrumu.....70

Şekil 5.21. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu 71

Şekil 5.22. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait APT spektrumu 72

Şekil 5.23. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu 73

Şekil 5.24. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait FTIR spektrumu.....76

Şekil 5.25. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....77

Şekil 5.26. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait APT spektrumu.....78

Şekil 5.27. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....79

Şekil 5.28. 2-(4-(benziloksi)stiril)-4-klorokinolin bileşiğinin ait FTIR spektrumu.....81

Şekil 5.29. 2-(4-(benziloksi)stiril)-4-klorokinolin bileşiğinin ait ^{1}H NMR spektrumu.....82

Şekil 5.30. 2-(4-(benziloksi)stiril)-4-klorokinolin bileşiğinin ait TOF MS spektrumu.....83

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.31. 4-kloro-2-[2-[tiyofen]etenil]kinolin bileşiğine ait FTIR spektrumu..... 85

Şekil 5.32. 4-kloro-2-[2-[(tiyofenil)]etenil]kinolin bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....86

Şekil 5.33. 4-kloro-2-[2-[(tiyofenil)]etenil]kinolin bileşiğine ait APT spektrumu.....87

Şekil 5.34. 4-kloro-2-[2-[tiyofen]etenil]kinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....88

Şekil 5.35. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]kinolin bileşiğine ait FTIR spektrumu.....90

Şekil 5.36. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]kinolin bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....91

Şekil 5.37. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]kinolin bileşiğine ait APT spektrumu.....92

Şekil 5.38. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]kinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....93

Şekil 5.39. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino(fenil)]etenil]kinolin bileşiğine ait FTIR spektrumu.....95

Şekil 5.40. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino(fenil)]etenil]kinolin bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....96

Şekil 5.41. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino(fenil)]etenil]-kinolin bileşiğine ait APT Spektrumu.....97

Şekil 5.42. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino(fenil)]etenil]-kinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....98

Şekil 5.43. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait FTIR spektrumu.....100

Şekil 5.44. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait 1H NMR spektrumu.....101

Şekil 5.45. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....102

Şekil 5.46. 1,3-dimetil-5-[[4-(benziloksi)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait FTIR spektrumu.....104

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.47. 1,3-dimetil-5-[[4-(benziloksi)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....105

Şekil 5.48. 1,3-dimetil-5-[[4-(benziloksi)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....106

Şekil 5.49. 1,3-dimetil-5-[[4-(N-metil-N-hidroksietilamino)fenil]metilen]-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait FTIR spektrumu.....108

Şekil 5.50. 1,3-dimetil-5-[[4-(N-metil-N-hidroksietilamino)fenil]metilen]-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....109

Şekil 5.51. 1,3-dimetil-5-[[4-(N-metil-N-hidroksietilamino)fenil]metilen]-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....110

Şekil 5.52. 1,3-dimetil-5-[[N-etilkarbazol]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait FTIR spektrumu.....112

Şekil 5.53. 1,3-dimetil-5-[[N-etilkarbazol]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu.....113

Şekil 5.54. 1,3-dimetil-5-[[N-etilkarbazol]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait APT spektrumu.....114

Şekil 5.55. 1,3-dimetil-5-[[N-etilkarbazol]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait TOF MS spektrumu.....115

Şekil 5.56. 1,3-dimetil-5-[[4-(2-piridino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait FTIR spektrumu.....117

Şekil 5.57. 1,3-dimetil-5-[[4-(2-piridino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait ^{1}H NMR spektrumu.....118

Şekil 5.58. 1,3-dimetil-5-[[4-(2-piridino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait TOF MS spektrumu.....119

Şekil 5.59. 1,3-dimetil-5-[[4-(1-piperidinil)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait FTIR spektrumu.....121

Şekil 5.60. 1,3-dimetil-5-[[4-(1-piperidinil)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait ^{1}H NMR spektrumu.....122

Şekil 5.61. 1,3-dimetil-5-[[4-(1-piperidinil)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait TOF MS spektrumu.....123

Şekil 5.62. 1,3-dimetil-5-[[4-(morfolino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait FTIR spektrumu.....125

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.63. 1,3-dimetil-5-[[4-(morfolino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait ^{1}H NMR spektrumu.....126

Şekil 5.64. 1,3-dimetil-5-[[4-(morfolino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait TOF MS spektrumu.....127

Şekil 5.65. I-a bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumlarının dalga boyları……..…….132

Şekil 5.66. I-b bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumlarının dalga boyları……..132

Şekil 5.67. II-b bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumlarının dalgaboyları……134

Şekil 5.68. III-a bileşiğinin metanol, asetonitril, DMF ve DMSO içindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumlarının dalgaboyları……137

Şekil 5.69. III-f bileşiğinin metanol, asetonitril, DMF ve DMSO içindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumlarının dalgaboyları…….……138

Şekil 6.1. 7-nitro-2,3-dihidro-1H-siklopenta[b]kromen-1-on bileşiğinin tiyol grubu içeren aminoasitlerle etkileşmesi ve absorbsiyon spektrumunun değişimi……..144

Şekil 6.2. Trisiyanovinilkaliks[4]pirol bileşiğinin sistein ve homosistein ile reaksiyonuna önerilen mekanizma……145

Şekil 6.3. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6 (1H,3H,5H)- pirimidintrion bileşiğinin Tris HCl tamponu içerisindeki çözeltisi üzerine sistein ilave edilmesi sonucu absorbsiyon spektrumunun değişimi.....146

Şekil 6.4. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiği üzerine alanin eklenmesi sonucu absorbsiyon spektrumunun değişimi.....147

Şekil 6.5. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6 (1H,3H,5H)- pirimidintrion bileşiği üzerine glisin eklenmesi sonucu elde edilen absorbsiyon spektrumunun değişimi...……...148

Şekil 6.6. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6 (1H,3H,5H)- pirimidintrion bileşiği üzerine triptofan eklenmesi sonucu elde edilen absorbsiyon spektrumunun değişimi ……..……..149

Şekil 6.7. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiği üzerine glutamik asit eklenmesi sonucu absorbsiyon spektrumunun değişimi ……150

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.8. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiğinin sisteinle reaksiyonuna ait önerilen mekanizma……152

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 6.1. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiğinin Tris-HCl tamponu içerisinde (a)sistein ilave edilmeden önce, (b) 400 µL sistein ilave edildikten sonra……....146

Resim 6.2. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiğinin (a)sistein eklenmesi sonucunda, (b)alanin eklenmesi sonucunda, (c)triptofan eklenmesi sonucunda, (d)valin eklenmesi sonucunda, (e)glisin eklenmesi sonucunda ve (f)glutamik asit eklenmesi sonucunda (f) Tris-HCl tamponu içerisindeki renkleri.....151

1. GİRİŞ

Son yıllarda bilgi teknolojisi ve nanoteknolojideki gelişmeler polimetin ve merosiyanin boyarmaddeleri kimyasına ilgiyi artırmıştır. Bu bileşikler veri depolama ve iletişim teknolojisinde kullanım potansiyeli olan bileşiklerdir. Bu alandaki ilk gelişmeler başlıca fotoğrafçılık ve tıp alanındaki uygulamaları içerirken son araştırmalar orta ve büyük moleküllerarası agregatların oluşturulması, optik ve floresans sensörler, güneş enerjisi uygulamalarına yoğunlaşmıştır. Bu uygulamaların çoğu, yüksek molar absorptivite katsayısına sahip uzun dalga boyunda absorplama yapabilen ve yüksek floresans kuantum verimine sahip boyarmadde moleküllerini gerektirir. Bu boyarmadde yapısına sahip olan bileşik sınıflarından biri de polimetin boyarmaddeleridir. Floresans özelliklerinden dolayı biyolojik uygulamalarda geniş olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin en büyük avantajı yüksek duyarlılıkları ve kolay monitörize edilebilmeleridir. Floresansın belirlenmesi canlı hücrelerde ve organizmalarda da yapılabilmektedir. Bu şekilde canlı hücrelerde spesifik canlı hücrelerinin dağılımı ve aktivitesi belirlenebilmektedir. Bu teknikler protein gibi özel bir hücre bileşenine kovalent bağlanabilen bir floresans prob özelliği taşımaktadır. Siyanin boyarmaddelerinin kromoforu delokalize pozitif yüke sahiptir ve çözücüden az etkilenirler. Merosiyaninler ise polimetin zinciriyle bağlı donör ve akseptör gruplar içerirler ve çözücü polarlığından daha çok etkilenirler.

Bu çalışmada, çeşitli amaçlar için kullanılabilecek bazı yeni siyanin ve merosiyanin boyarmaddelerinin sentezleri, özellikle floresans prob olarak kullanılabilecek bileşiklerin sentezi amaçlandı. Bu amaçla bileşiklerde elektron akseptör olarak davranabilecek gruplar içermesi için, 4-kloro-1,2-dimetilkinolinyum iyodür, 4-kloro-2-metil kinolin ve 1,3-dimetilbarbitürik asit seçildi ve çeşitli donör grup taşıyan aldehitlerle tepkimesi sonucunda üç seri bileşik sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatıldıktan sonra farklı polaritedeki çözücüler içinde absorbsiyon ve emisyon spektrumları alınarak incelendi.

Bileşiklerin absorbsiyon ve emisyon maksimumlarının donör grup ile değişimi ve solvatokromizm araştırıldı. 1,2-dimetil-4-klorokinolinyum tuzundan elde edilen I. seri bileşiklerin, 2-metil-4-klorokinolinden elde edilen II. seri bileşiklerin ve 1,3-

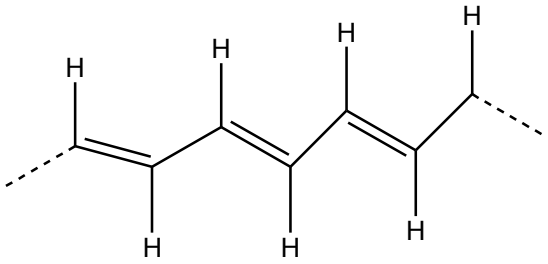
dimetilbarbitürik asitten elde edilen III. seri bileşiklerin absorbsiyon spektrumları karşılaştırıldı. Ayrıca II. seri ve III. seri bileşiklerin pKa değerleri spektrofotometrik yöntemle belirlendi.

Merosiyanin türü III-a bileşiğinin tiyol grubu içeren aminoasitlerin belirlenmesine yönelik olarak uygulama çalışmaları yapıldı.

2. GENEL BİLGİLER

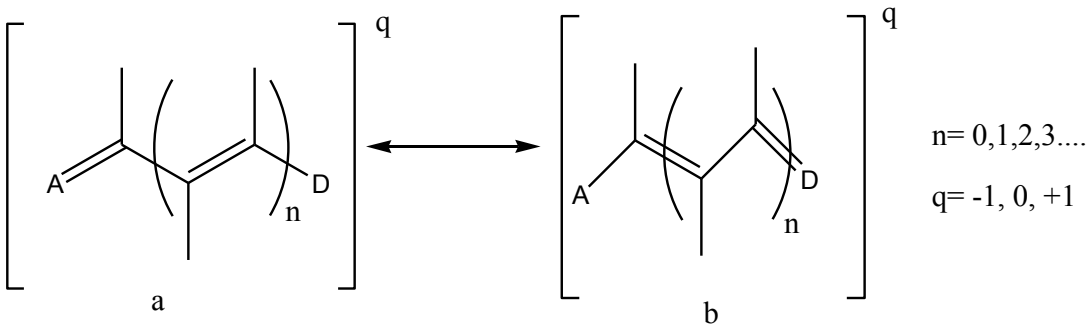
2.1. Metin Boyarmaddeleri

Metin boyarmaddeleri ve polien boyarmaddeleri, bir seri s-trans konfigrasyonda konjuge çift bağ ile birbirine bağlı olan metin zincirinden oluşmuş olan yapılardır.



Polien ve polimetin boyarmaddeleri arasındaki fark, metin zincirlerinin uç gruplarında bulunan yapılardır. Polien boyarmaddelerinde metin zincirinin uç gruplarında alifatik ve/veya alifatik halkalı gruplar bulunur. Burada kromofor sistemi metin zinciridir. Karotenoidler, polien boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluştururlar. Örneğin 22 metin grubundan oluşan β-karoten bu gruba ait bir bileşiktir. β-karoten 450 nm ve 478 nm dalga boylarında absorbsiyon maksimumuna sahiptir ve sırasıyla ε değerleri de 135000 M^{-1} cm^{-1}, 120000 M^{-1} cm^{-1} dir.

Polimetin boyarmaddelerinin bir ucunda donör grup, diğer uçta ise akseptör bir grup bulunur ve yüksek derecede delokalizasyon söz konusu olup rezonans için genel yapılar (a) ve (b) olarak aşağıda verildiği gibidir.

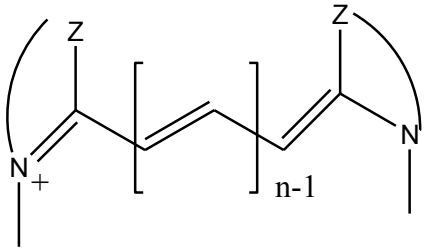
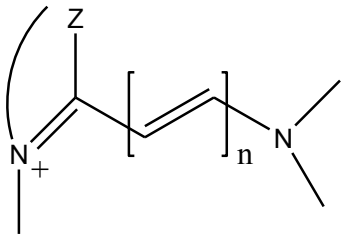
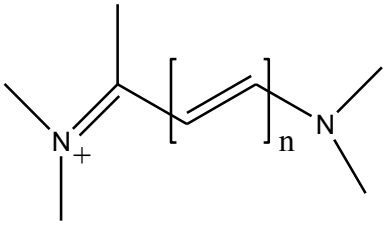


Polimetin boyarmaddelerini adlandırılması yapılırken metin grupların sayısına bağlı olarak yapılır, n= 0,1,2 sayısına göre monometin, trimetin, pentametin olarak adlandırılırlar, daha

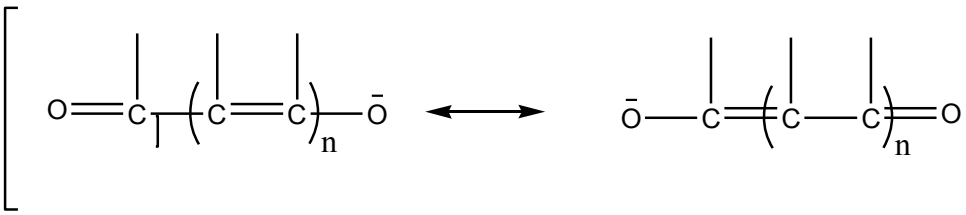
uzun zincirli polimetin boyarmaddeleri de bulunmaktadır. Polimetin A ve D grupları içerisinde yer alan atomlar elektron çeken veya elektron verebilen gruplar olabilir. Burada oluşan yüke (q) göre boyarmaddeler katyonik, anyonik veya nötral boyarmaddeler olarak da sınıflandırılır.

Katyonik boyar maddelerde genellikle uç gruplar azot atomu içererir ve bu türden bileşiklerin önemli bir kısmını siyanin, hemisiyanin ve streptosiyanin tipi boyarmaddeler oluşturmaktadır.

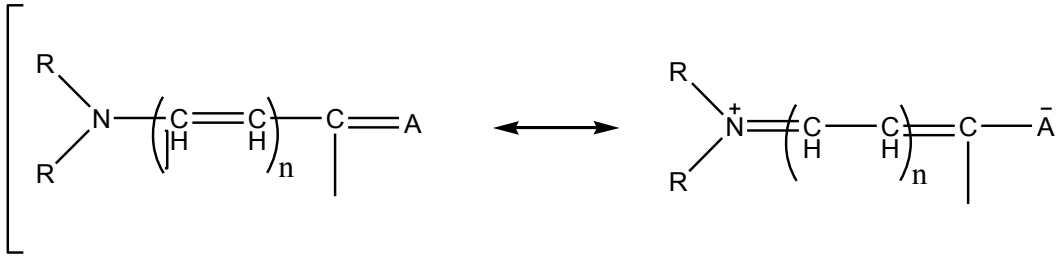
Çizelge 2.1. Siyanin, hemisiyanin ve streptosiyanin tipi boyarmaddeler

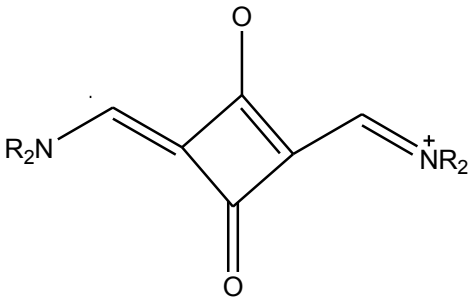
Bileşik türü	Genel Formülü
Siyanin boyar maddeleri	
Hemisiyanin boyar maddeleri	
Streptrosiyanin boyar maddeleri	

Anyonik metin boyarmaddeler için genel formül aşağıda verildiği gibidir ve genellikle oksonol bileşikleri olarak da bilinir. Burada verilen örnekte olduğu gibi karboksilat iyonu içeren boyarmaddelerdir.

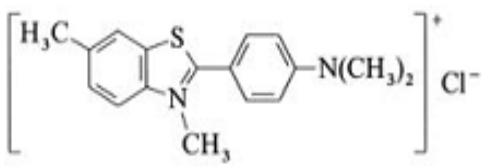


Katyonik ve anyonik metin boyarmaddelerinin metin zincirlerinin uç kısımında yüklü olan heteroatomlar bulunmaktadır. Nötral boyar maddelerde de donör ve akseptör gruplar yer almaktadır. Burada donör grup pozitif yüke sahip, akseptör ise negatif yüke sahip olup net yükleri sıfır olan nötral bileşikler olduğu gibi yüksüz yapılar da olabilmektedir. Bu nötral bileşikler özellikle ticari olarak oldukça öneme sahiptirler. Genellikle donör grup olarak amino grubu içeren bileşikler yaygın olsa da donör grup olarak oksijen veya kükürt gibi donör grupları da içerebilir. Akseptör olarak da karbonil, tiyokarbonil, nitril gibi gruplar bulunabilmektedir. Skuarin esaslı iç tuz yapısında bulunan boyar maddeler de bu sınıfa dahildir. İç tuz yapısında bulunan skuarin esaslı boyar maddeler için genel formül aşağıda verildiği gibidir.





Bunların yanısıra metin grubunu bulundurmayan (sıfır metin boyarmaddesi) hemisiyanin tipi bileşikler vardır ki bu bileşikler aposiyanin bileşikleri olarak bilinirler. Bu tür bileşikler fenil grubu ve yüklü bir azot atomu içeren bileşikler olup Tiyoflavin T adlı bileşik buna örnek olarak verilebilir.



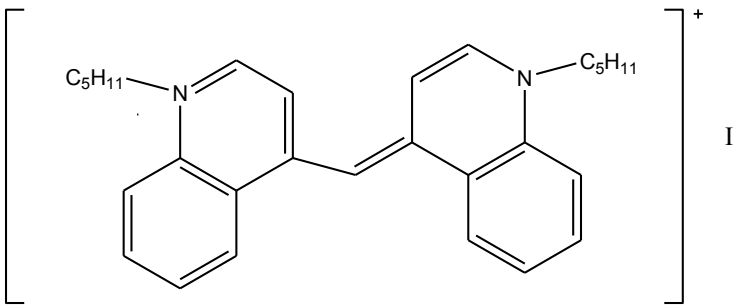
2.2. Siyanin Boyarmaddeleri

Siyanin boyarmaddeleri metin zincirinin her iki ucunda da hetero halkalı grubun bulunduğu bileşiklerdir. Siyanin boyarmaddeleri, uç gruplarında tiyazol, pirol, pirolin, indol, 1,3,3-trimetil indol, tetrazol, pirimidin, piridin, kinolin ve azot atomu içeren makro yapılı heterohalka içeren simetrik ve asimetrik yapıda olabilir. Hetero halkalı sistemlerde azot atomuna göre genellikle α konumunda metin zinciri bağlıdır, bununla birlikte β ve γ türevleri de bilinmektedir.

Monometin, trimetin ve pentametin siyanin boyar maddeleri en çok bilinen türevleridir.

2.2.1. Mono metin siyanin boyarmaddeleri

Siyanin tipi boyarmaddelerin ilk türüdür, ilk zamanlar mavi boya adı ile bilinmekteydiler. İlk defa siyanin boyar madde sentezi 1856 yılında Williams tarafından 4-metilkinolin ile pentil iyodürün amonyak beraberinde muamele edilmesi sonucu elde edilmiştir.



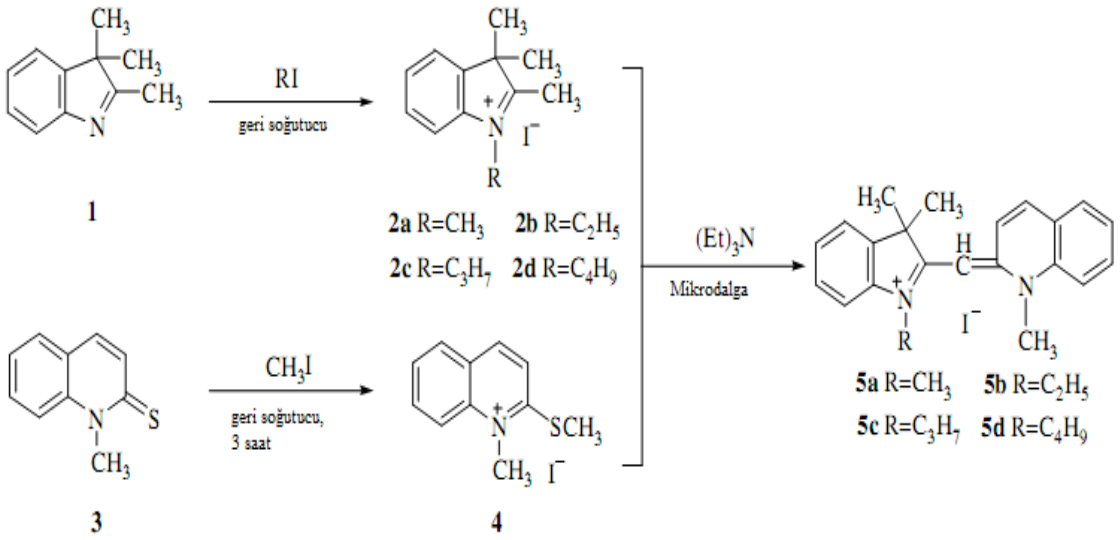
I

Mono metin boyar maddeler genellikle sarı – yeşil renkli olup pamuk, selülöz asetat ve poliakrilonitrili boyamada kullanılır ve iyi derecede ışık haslığına sahiptirler.

Monometin bileşikleri ile ilgili yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilmektedir;

Le Fu ve diğerleri (2009), indol kuarterner tuzu ile 2-metiltiyokuarterner tuzunu trietilamin beraberinde çözücüsüz ortamda mikrodalga ışıma altında muamele ederek dört asimetrik monometin indosiyanin boyarmadde sentezi gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bu bileşiklerin verimi üzerine mikrodalga ışımanın etkisini incelemişlerdir. Boyarmaddelerin absorbsiyonlarını teorik ve deneysel olarak incelemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin farklı

çözücüler içerisindeki absorbsiyon maksimumlarını hem deneysel hem de teorik olarak hesaplamışlardır.



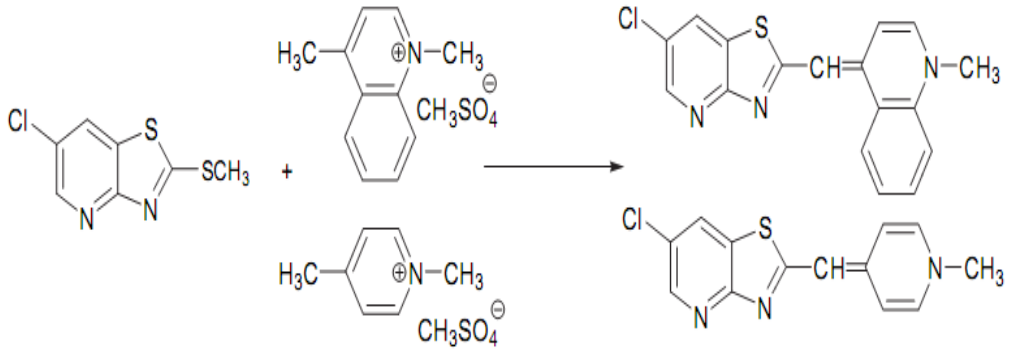
Deligeorgiev, Zaneva, Kim, Sabnis (1998) tarafından 4-klorokinolinyum tuzu ile aktif metil grubu içeren bileşikleri baz beraberinde etkileştirmesi sonucunda bir seri monometin siyanin boyarmaddesi sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin absorbsiyon dalga boyları 505 – 525 nm arasında olup molar absorbsiyon katsayıları 50000 ve 80000 l/mol.cm olarak bulunmuştur. Bu bileşiklerin sulu çözeltide floresans özellik göstermediğini fakat ds-DNA varlığında floresans özellik gösterdiğini belirtmişlerdir. I. Timtcheva, Maximova, Deligeorgiev,. Zaneva, I. Ivanov (2000), bu bileşiklerin sulu çözelti içerisinde floresans özellik göstermemiş olmasına karşın nükleik asitlere bağlanması durumunda floresans özellik gösterdikleri ve boyarmaddelerin floresans maksimumlarının 530–650 nm arasında olduğunu belirtmişlerdir. Floresans maksimumunun gerek dalga boyu gerekse şiddetinin hem boyarmaddenin moleküler yapısına hem de nükleik asitin ve tuzların derişimine bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Boya–dsDNA kompleksinin floresans şiddeti üzerine NaCl'ün etkisini incelemişlerdir.

Deligeorgiev ve diğerleri (2007), benzotiyazol[3,2-α]pirimidinyum, 4-metil-(5H)-pirido-[1,2-α]-pirimidinyum, 1-siyano-4-metil-(3H)-benzotiyazolo-[3,2-α]piridinyum, 4-metil-8-metoksi-(8H)-benzotiyazolo[3,2-α] pirimidinyum esaslı monometin siyanin boyarmaddelerini sentezlemişlerdir. Çalıştıkları boyarmaddelerin en uzun dalga boyunun 450-500 nm aralığında olduğunu ifade etmişlerdir. Boyarmaddelerin çoğunun 100000

l/mol.cm'in üzerinde molar absorbsiyon katsayısına sahip olduğunu, boyarmaddelerin kendilerinin düşük floresans özellik gösterdiğini fakat DNA ile bağlanma sonrası floresans özelliğinin arttığını ileri sürmüşlerdir.

Deligeorgiev ve diğerleri (2007), Tiyazol Oranj kromofor sistemine sahip olan tri ve tetra katyonik monomerik monometin siyanin boyarmaddelerini sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşiklerin verimlerinin oldukça yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Boyarmaddelerin dalga boylarının 501-514 nm arasında olduğunu, molar absorbsiyon katsayılarınında 62000 – 93000 l/mol.cm aralığında olduğunu ifade etmişlerdir. Boyarmaddelerin kendilerinin floresans özelliğe sahip olmadığı fakat dsDNA ile bağlanması sonucunda floresans özellik gösterdiğini buna bağlı olarakta floresans problarında kullanılabileceğini önermişlerdir.

Deligeorgiev, Kaloyanova, Vasilev (2011), reaksiyon ortamında baz kullanmadan bir seri nötral monometin siyanin boyarmaddeleri sentezlemişlerdir. Burada metiltiyo bağlı heteroaromatik bileşikler ile kuarterner azot atomu içeren bileşiklerden sentez gerçekleştirilmiştir.



Deligeorgiev ve diğerleri (2000), tiyazol oranj kromofor sistemine sahip homodimerik asimetrik monometin siyanin boyarmaddeleri sentezlemişlerdir. [1-(ω-bromoalkil)-4-[(3-metil-2-(3H)-benzotiyazolilden)metil] kinolinyum iyodür] ile kinolin arasında mono metin ve aralarındaki uzun metilen zinciri ile birbirine bağlı olan kuarterner amonyum azotu içeren homodimerik bileşikler sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu homodimerik boyarmaddelerin 505-506 nm arasında absorbsiyon maksimumuna ve molar absorbsiyon katsayılarının 130000-180000 l/mol.cm arasında olduğu belirtilmiştir. Ds-DNA varlığında floresans maksimumu 530 – 534 nm ve floresans kuantum verimi 0,48-0,96 aralığında olduğu ifade edilmiştir. ss-DNA varlığında ise floresans maksimumu 560 – 650 nm ve floresans kuantum verimi 0,3 – 0,8 aralığında olduğu bulunmuştur. Timtcheva ve diğerleri

(2000), bu sentezlenen bileşiklerin biyopolimer varlığında floresans özelliklerini ve floresans kuantum verimlerini incelemişlerdir.

Gadjev, Deligeorgiev, Kim (1999), aktif metilen grubu içeren kuartener benzotiyazolyum, kinolinyum ve akridinyum tuzları ile 1-(3-bromopropil)-4-klorokinolinyum ve 1-(3-bromo-2-hidroksipropil)-4-klorokinolinyum tuzlarını trietilamin gibi bir bazik reaktif beraberinde etkileştirerek sekiz asimetrik ve simetrik monometin siyanin boyarmaddesi sentezlemişlerdir. Sentezlenen boyarmaddelerin molar absorbsiyon katsayıları 70000–100000 l/mol.cm olarak bulunmuştur. Akridinyum boyarmaddelerinin ise 30000 l/mol.cm'de düşük molar absorbsiyon katsayısına sahip olduğu belirtilmiştir. Bu boyarmaddeler sulu çözelti içerisinde nükleik asit beraberinde floresans özellik göstermiştir.

2.2.2. Dimetin siyanin boyarmaddeleri

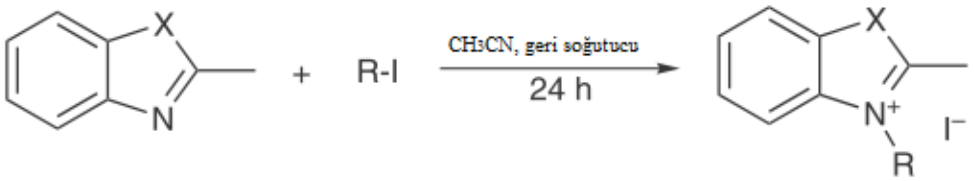
Renklendiriciler kültürel tarihin gelişiminde önemli bir rol oynar. 19. Yüzyılda endüstriyel olarak ilerleme kaydedilmesi esnasında sentetik boyarmadde üretimi de önemli bir yer teşkil etmiştir. Son zamanlarda organik boyarmaddeler özellikle "fonksiyonel boyarmaddeler" adıyla çok geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. Burada boyarmaddeler estetik görünümden çok ışık yayma, fotoelektrik, fotokimyasal aktivite, biyo – etiketleme ve fotosensör gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ön plana çıkmışlardır. Dimetin siyanin boyarmaddeler literatürde çoğu kez stiril boyarmaddeler olarak da tanımlanır. C_6H_5-CH=CH yapısı organik kimyada stiril grubu olarak bilinmektedir. Stiril boyarmaddeleri de isimlendirmesini buradan almıştır. Stiril boyar maddeler siyanin tipi boyarmaddeler grubuna dahildir ve siyanin boyarmaddelerde olduğu gibi iki azot atomu içeren grup birbirine konjuge çift bağ ile bağlı olup klasik siyanin boyarmaddelerde olduğu gibi ikinci azot atomunun hetero halkalı bileşiğin içerisinde yer alması gerekmemektedir. (Gordon, 1983; Ficken,1971).

Stiril boyarmaddeleri 1920 yılından beri bilinmekte olan siyanin boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler ilk kez König tarafından sentezlendiğinden beri önemli ölçüde ilerleme kaydetmiştir. Özellikle fotoğrafçılık endüstrisinde çokça kullanılmaktadır. Son zamanlarda stiril boyarmaddeleri iyi boyama özellikleri sebebiyle poliakrilik elyafların boyanmasında da kullanılmaktadır. Stiril boyarmaddeler klasik siyanin boyarmaddelere göre ışığa karşı

daha kararlı olup gerek floresans özellikleri gerekse fotokararlılığından dolayı literatürde oldukça önemli bir yere sahip olmaya başlamıştır. Özellikle yüksek teknolojik uygulamalarda (örneğin NLO, OLED vb sistemlerde) kullanımları yaygınlaşmıştır (Panigrahi,2012).

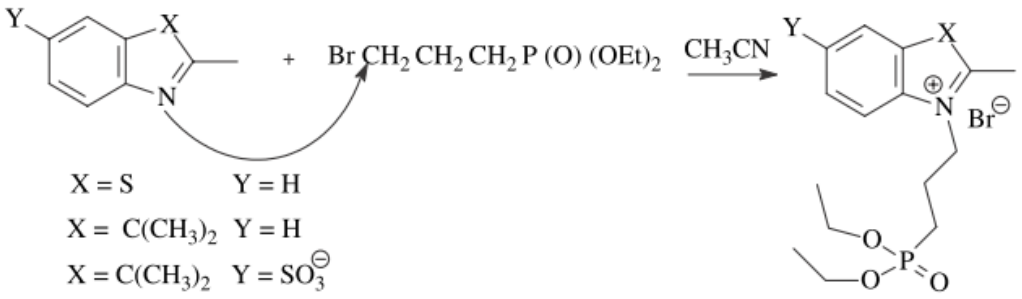
Stiril boyarmaddeler kadar stiril tipi boyarmadde üretiminde kullanılacak olan ara ürünlere aitte çokça çalışma yapılmaktadır.

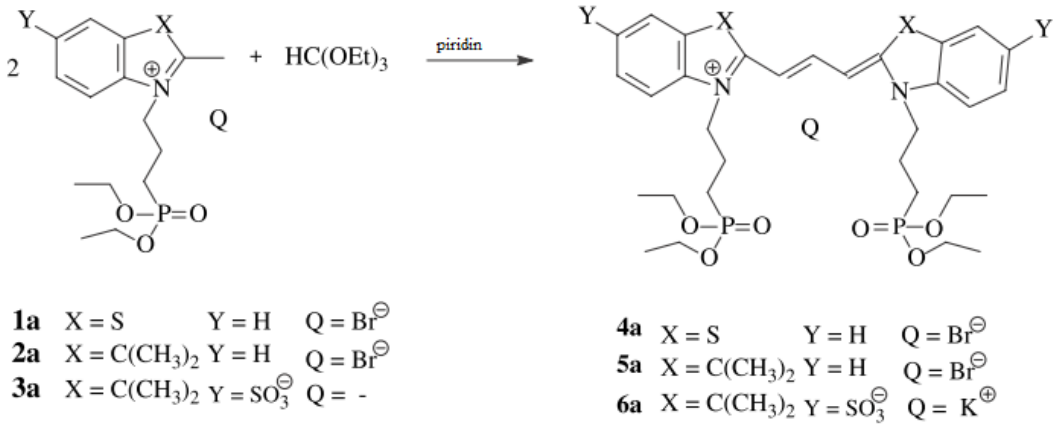
Pardel, benztiyazol ve indol türevi bileşikleri etiliyodür, hekzil iyodür ve desil iyodür ile kuarternizasyon işlemi yapmışlardır (Pardel,2008).



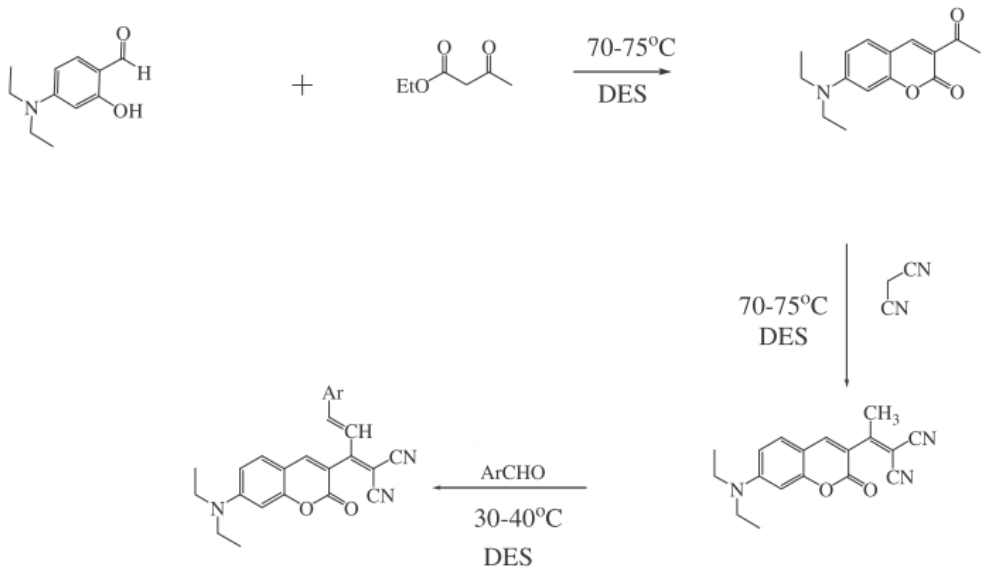
X = S, Se, O, $C(CH_3)_2$, CH=CH; R = C_2H_5, C_6H_{13}, $C_{10}H_{21}$

Mazieres ve diğerleri (2007), benzotiyazol ve kinolin bileşiklerini bromopropiyonik fosfat ile etkileştirerek kuarterner amonyum bileşikleri elde etmişlerdir. Bu 2 konumu aktif metil grubu içeren tuzlardan da N-1,5-fosfosubstitue pentametin siyanin boyarmaddelerini elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu bileşiklerin floresans özelliklerini incelemişlerdir.





Sunanda ve diğerleri (2013), iyonik sıvı (DES) içerisinde çevre dostu bir yöntemle 2-(1-(7-(dietilamino)-2-okso-2H-kromen-3-il)etiliden)malononitril yapısında kumarin stiril boyarmaddelerini sentezlemişledir. Burada DES hem çözücü hem de katalizör olarak kullanılmıştır. Elde edilen boyarmadde parlak floresans yapmaktadır ve termal kararlılığı oldukça yüksektir.



Halim ve diğerleri (2009), tipik stiril piridinyum siyanin bileşiği olan 1-metil-4-(p-N,N-dimetil-amino stiril) piridinyum iyodür bileşiği için temel ve uyarılmış haldeki elektronik yapıları ve solvatokromizm etkisini incelemişlerdir.

Matsui ve diğerleri (2010), mono, di, tri ve ve tetra(etilenglikol) yapısı içeren 6-butil-2,3-disiyano-7-metil-6H-1,4-diazepine stiril boyarmaddelerini sentezlemişler ve floresans özelliklerini incelemişlerdir. Mono(etilenglikol) türevi oda sıcaklığında katı, di-, tri- ve tetra(etilenglikol) yapıları yağ halindedir. 649 nm floresans maksimumunda

monoetilenglikol türevi zayıf agregasyon göstermesine karşılık di,tri ve teraetilenglikol türevleri agregasyon göstermemiştir.

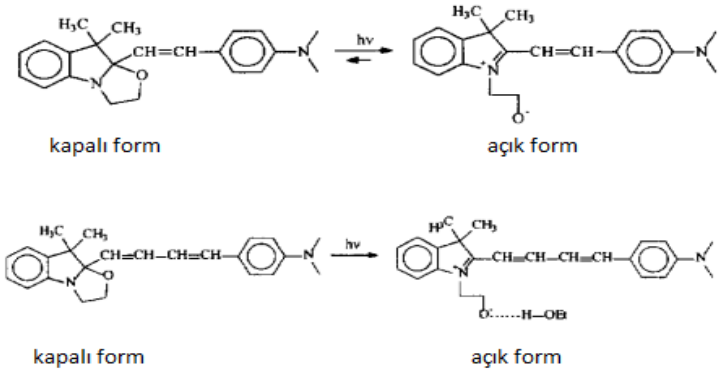
Matsui ve diğerleri (2013), 1-alkil-2-[4-(dietilamino)stiril]piridinyum tuzlarının katı halde, alkil ve karşı anyona bağlı olarak etkilerini incelemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerle ilgili çalışmaları sonucunda 1-butil-2-[4-(dietilamino)stiril]piridinyum bis(perflorobutilsülfonil)imid bileşiğinin katı halde 652 nm de en yüksek kuantum verimine sahip olduğunu (0,16) görmüşlerdir. Bu bileşiğe ait x-ray çalışmalarını yaparak dimerik haldeki yapıyı önermişlerdir.

Horiguchi ve diğerleri (2002), 2,3-disiyano-5,7-dimetil-6H-1,4-diazepin ile bir seri arilaldehiti kondenze ederek bis(stiril)disiyanodiazepin floresans boyarmaddelerini sentezlemişlerdir. Bileşiğe ait MOPAC PM3 metoduna göre hesaplamalar yapmışlardır. Sentezlenen stirildiazepin boyarmaddesinin absorbsiyon ve floresans spektrumu üzerine substituent ve halka büyüklüğünün etkisini incelemişlerdir. Bileşiklerin 100 nm üzerinde Stokes kayması gösterdiğini belirtmişlerdir.

El-Aal ve diğerleri (2005), 5-kloro-4-formil-1-fenil pirazol ile fenilpirazolon, [4-(2-propenil)-1,6-en-2-siklohekzanon] ve siklohekzanonun reaksiyonundan pirazolyum perklorat tuzu türevlerini elde etmişlerdir. 2(4)-metilsubstitue heterosiklik kuarterner tuzlarından da 4-[2(4)]-monometin siyanin boyarmaddelerini elde etmişlerdir. 2(4)-metilsubstitue kuarterner tuzlarından 4[2(4)]-β substitue dimetinsiyanin boyarmaddelerini elde etmişler ve bileşiklerin yapısına bağlı özelliklerini incelemişlerdir.

Jaung, Matsuoka, Fukunishi (1997), 2,3-butadion bileşiğini diaminomalonitril ile ve 1,4-dibromo-2,3-dion bileşiğinide diaminomalonitril ile kondenze ederek sırasıyla 2,3-dimetil-5,6-disiyanopirazin ve 2,3-Bis(bromometil)-5,6-disiyanopirazin yapılarını elde etmişlerdir. 2,3-Bis(bromometil)-5,6-disiyanopirazin bileşiği Wittig reaksiyonuna tabi tutulduktan sonra oluşan ürün arilaldehit ile kondenze edilerek floresans özellik gösteren stiril boyarmaddeleri elde etmişlerdir. Bu stiril boyarmaddelerinin π konjuge sistemlerinin, moleküllerarası yük transfer kromofor sistemlerine sahip olduklarını ifade etmişler ve bu bileşiklerin çözücü içerisinde floresans özellik gösterdiğini, hatta katı fazda dahi floresans özellik gösterdiğini belirtmişlerdir. PPP-MO metoduyla yapıya ait çeşitli teorik hesaplamalar yapmışlardır.

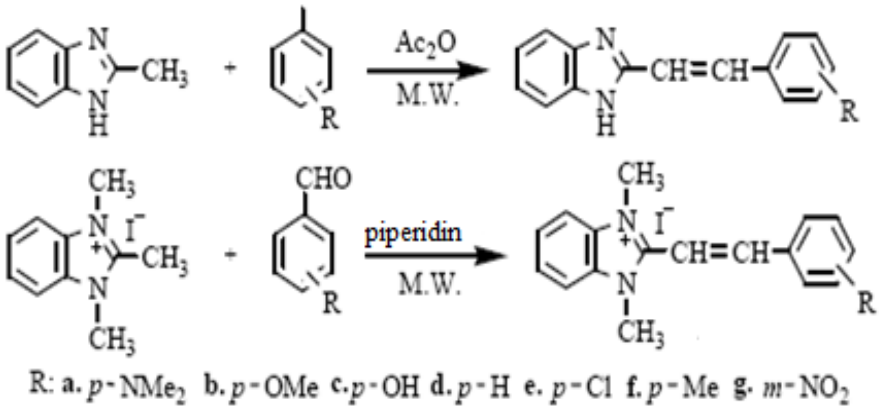
Sertova ve diğerleri (1998), 3,3-dimetil-2-(4-dimetilaminostiril)indolino[1,2-b]oksazolin ve 3,3-dimetil-2-[4(4-dimetilaminofenil)1,3-butadienil]indolino[1,2-b] oksazolin stiril siyanin boyarmaddelerinin farklı çözücüler içerisindeki fotokimyasal ve spektral davranışlarını incelemişlerdir. Deneysel sonuçlara göre bileşiklerin çözücü içerisinde açık ve kapalı olmak üzere iki formda bulunduklarını belirtmişlerdir. Dengede önemli ölçüde kapalı form yapısında bulunduğunu ifade etmişlerdir. Bu bileşiklere ait absorbsiyon ve floresans özelliklerini incelemişlerdir. Kapalı ve açık formun kuantum verilerini bulmuşlardır.



Sekar ve diğerleri (2014), 4-kloro-2-(morfolin-4-il)-1,3-tiyazol-5-karbaldehit ile aktif metilen bileşiklerinin Knoevenagel kondenzasyonu sonucunda elektron sağlayıcı tiyazol birimi içeren floresans özellik gösteren stiril boyarmaddeler sentezlemişlerdir. Sentezlenen stiril bileşiğinin yapısını spektral yöntemlerle aydınlatmışlar ve absorbsiyon ve emisyon spektrumları üzerine çözücü polarlığının etkisini incelemişlerdir. DFT ve TD-DFT metotlarıyla push – pull boyarmaddelerinin yapısal, moleküler, elektronik ve fotofiziksel parametrelerini belirlemişlerdir. Bakhshiev ve Kawski-Chamma –Viallet korelasyonunu kullanarak sentezlenen stiril boyarmaddelerinin temel ve uyarılmış haldeki dipol momentlerini hesaplamışlardır.

Kim, Cui, Park, Han ve Park (2003), dihetaril kısmı içeren beş tane stiril boyarmadde sentezi gerçekleştirmiş olup organik elektroluminesans araçlarda materyal olarak kullanmışlardır. Materyalin yapısında indium-kalayoksit/poly(3,4-etilendioksitiyofen)/ N,N- difenil- N,N- di(m-tolil)benzidin stiril boyarmadde /Alüminyum yer almaktadır. Sentezlenen 2,2'-(1,4-fenilendivinilen)-bis-3,3-dimetilindol yapısı için 3745 nW/cm^2 maksimum luminesans ve 11 V da kırmızı ışık açığa çıktığını ifade etmişlerdir.

Wang, Zhang, Jia ve Zhang (2003), 2-metilbenzimidazol ile 2-metilbenzimidazolyum iyodür tuzlarını bir seri aldehitle mikro dalga yardımıyla kondenze ederek stiril boyar maddeler sentezlemişlerdir.



Wang ve diğerleri (2004), 1,2,3-trimetilbenzimidazolyum iyodür ve 1,4-piridinyum iyodür tuzlarını aromatik aldehitlerle çözücüsüz ortamda mikrodalga yardımıyla kondenze ederek, 1,3-dimetil-2-substitue-stiril benzimidazolyum iyodür ve 1-metil-4-substitue-steril piridinyum iyodür hemisiyanin boyar maddelerini elde etmişlerdir. Bu boyar maddelerinin yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış olup farklı çözücüler içerisindeki absorbsiyon maksimumlarının dalga boyları incelenmiştir.

Qin ve diğerleri (2009), trans-4-[p-(N,N-di(2-hidroksietil))amino-stiril]-N-sitilpiridinyum tetrafenilborat (DHEASPT-C8) hemisiyanin boyar maddesini sentezlemiş ve bu boyar maddenin NLO özelliklerini Z-Scan tekniği kullanarak DMF içerisinde incelemişlerdir. Ayrıca bu bileşiğin optik özelikleri trans-4-[p-(N,N-hidroksietil)amino-steril]-N-ctylpiridinyum bromür bileşiği ile karşılaştırılmıştır.

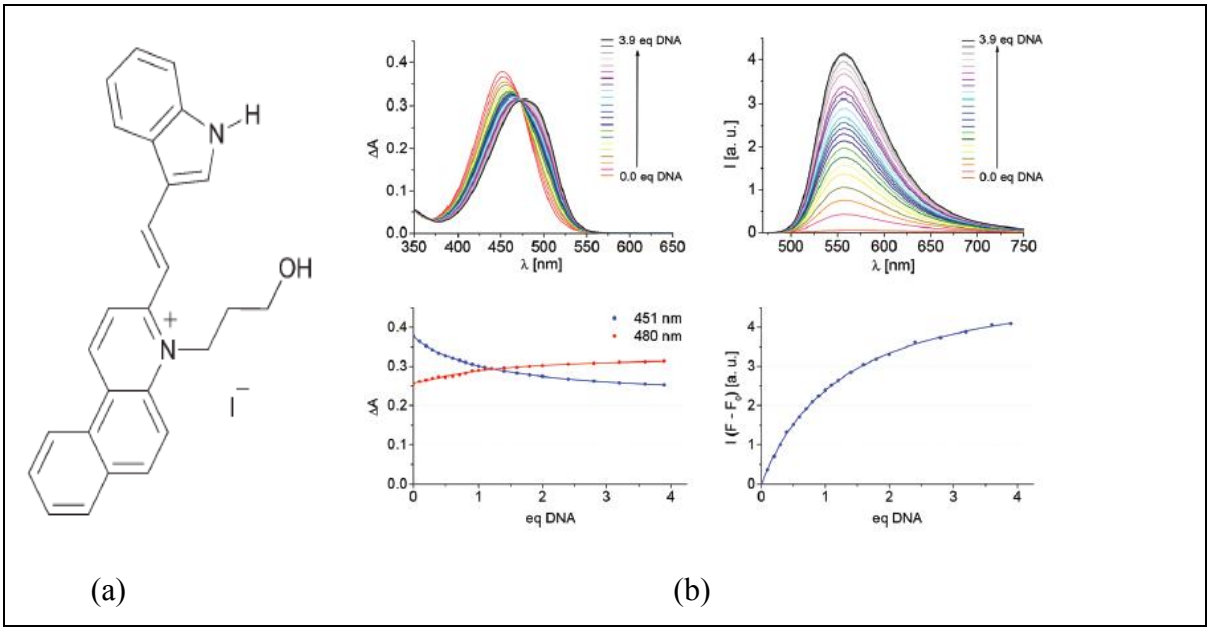
Cao ve diğerleri (2008), trans,trans-4-{4-[4-(N,N-difenilamino)steril]steril}-N-metilpiridinyum iyodür (1), trans,trans-4-{4-[4-(N-karbazolil)steril]steril}-N-etilpiridinium iyodür (2) ve trans,trans-4-{4-[2-(benzotiyazol-2-yl)etenil]steril}-N-metilpiridinyum iyodür (3) olmak üzere üç yeni hemisiyanin boyar maddeleri sentezlemişlerdir. Bu boyar maddelerin X-Ray analizleri alınarak (1) boyar maddesinin

monoklinik kristal yapısına sahip olduğu ifade edilmiştir. Bu boyar maddelerin farklı çözücüler içerisindeki foto fiziksel özelliklerini incelemişlerdir.

Jcedrzejewska ve diğerleri (2003), 3-etil-2-metilbenzoksazol tuzu, 1-(4-iyodobenzil)-2-metilpiridinyum tuzu ve 1,2-dimetil-6-iyodopiridinyum tuzlarının p-(N,N-dialkilamino)-benzaldehit bileşiği ile kondenzasyon tepkimesini gerçekleştirmişlerdir. Bu tepkimeler sonucunda hemisiyanin boyar maddesi olan 3-etil-2-[4-(N,N-dialkilamino)-steril]-benzoksazolyum tuzu ve 2-[4-(N,N-dialkilamino)-stiril]-1-(4-iyodobenzil)piridinyum tuzu ve 2-[4-(N,N-dialkilamino)-stiril]-1-metil-6-iyodopiridinyum tuzlarını sentezlemişlerdir. Bu hemisiyanin boyar maddelerinin farklı organik çözücüler içerisindeki spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir.

Das, Banerjee ve Bagchi (2007), [4-[4-(dimetilamino)stiril]-1-dokosilpiridinyum bromür] hemisiyanin boyar maddelerini sentezlemişler ve saf çözücü ya da iki çözücü karışımındaki (su + etanol veya su + asetonitril) absorbsiyon ve emisyon spektrumlarına bağlı olarak Stokes kaymalarını incelemişlerdir. Sulu çözeltilerde bu bileşiklerin monomer ve dimer hallerde olmak üzere iki farklı yapıda denge halinde bulunduğunu belirtmişlerdir. Bu dengeye ait termodinamik parametreleri (ΔG ve ΔH gibi) belirlemişlerdir.

Bohlander ve diğerleri (2013), kinolin ile indol bileşiğini kondenze ederek stiril tipi boyarmadde sentezlemişlerdir (siyanin – indol- kinolin CyIQ tipi). Bu bileşik nükleik asitler varlığında çok iyi floresans etki göstermekle kalmamış, floresein bileşiğine göre çok daha iyi fotokararlılık gösterdiğini ifade etmişlerdir.

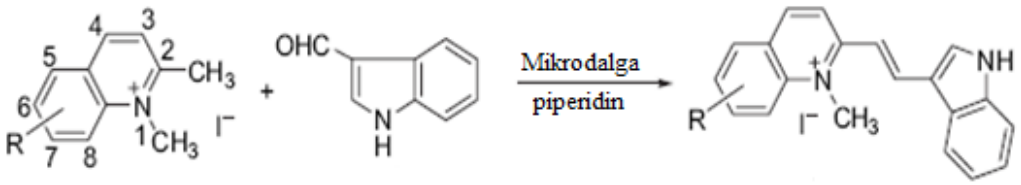


(a) (b)

Şekil 2.1. (a) Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerden bir örnek, (b) 10 µM lık DNA çözeltisi ilavesi (Bohlander, 2013)

Su ve diğerleri (2011), trimetilpiridinyum iyodür ile bir seri heteroaromatik aldehitin kondenzasyonu sonucu dimetin siyanin boyar maddeleri elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu boyar maddelerin farklı polarlıkta çözücüler içinde absorbsiyon ve floresans özelliklerini incelemişlerdir. DNA'nın bulunduğu ortamda bu floresans boyar maddelerinin parlak floresans renk verdikleri, fakat aynı boyar maddelerinin Tris – HCl tampon çözeltisi içerisinde zayıf floresans özellik gösterdiği ifade edilmiştir.

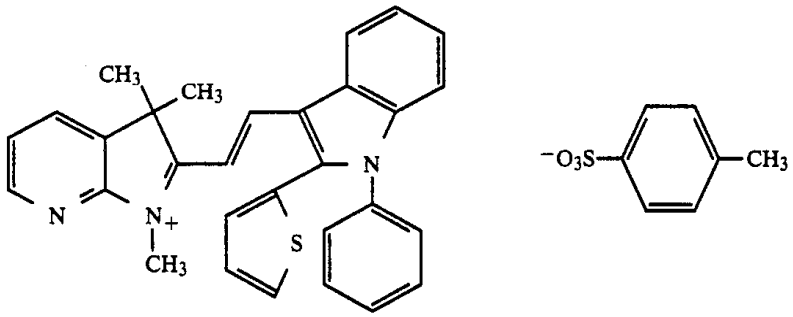
Zhang ve diğerleri (2008), 1H-indol-3-karbaldehit ile 1,2-dimetilkinolinyum iyodür türevlerini mikrodalga ışıma altında çözücüsüz ortamda kondenzasyona tabi tutarak bir seri dimetin siyanin boyarmaddesi sentezlemişlerdir. Elde ettikleri siyanin boyarmaddelerinin floresans özellik taşıdığı görülmüştür. Bu boyarmaddelerin absorbsiyon spektrumları 453-470 nm dalgaboyları arasında olmakla birlikte floresans maksimumlarının 536.4–556.2 nm dalga boyları arasında olduğu ve Stokes kayması değerinin 82 -88 nm kadar olduğu belirtilmiştir.



R: a, H; b, 6-CH_3; c, 6-Cl; d, 6-Br; e, 7-CH_3; f, 7-Cl; g, 7-Br

Zhang ve diğerleri (2007), 1H-indol-3-karbaldehit ile 1,2-dimetil benzotiyazolyum iyodür, 1,2-dimetil kinolinyum iyodür, 1,2-dimetil-β-naftotiyazolyum iyodür, 1,2,3-trimetil benzimidazolyum iyodür, 1-metil-2-pikolinyum iyodür ve 1-metil-4-pikolinyum iyodür bileşiklerini mikro dalga yardımıyla kondenze etmiş, elde edilen dimetin siyanin boyar maddelerinin farklı çözücüler içerisinde absorbsiyon maksimumlarını karşılaştırmışlardır. TD-DFT yöntemiyle teorik hesaplamalar yapılarak deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır.

Weaver, 2-[2-(1-fenil – 2 - { 2 - tiyofenil} - 1H – indol – 3 -il)etenil]-1,3,3-trimetil-3H-pirolo[2,3-b]piridinyum bis(4-metilbenzen sülfonat) dimetin siyanin boyar maddesini sentezlemiş ve böylece doğrudan pozitif filmlerde kullanılabilen siyanin boyar maddesi elde etmiştir (Weaver, 1991).



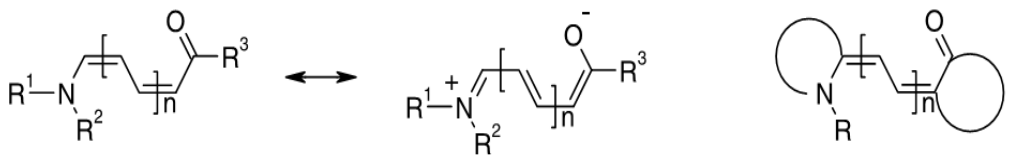
Koraiem, Girgis, Khalil ve Abu El-Hamd (1991), 1,6-dihidropirazolo[3,4-c]pirazol ve 6H-pirazolo[4,3-d]-izoksazol içeren simetrik ve asimetrik katyonik dimetin siyanin boyar maddelerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır.

Koraiem ve diğerleri (1991), 2-metilpiridinyum iyodür ve 2-metil kinolinyum iyodür ile 4-benzilideno-oksazol-imidazol-5-on-2-karboksaldehit bileşiğini kondenze etmişler ve asimetrik dimetin siyanin boyar maddeleri sentezlemişlerdir. Sentezledikleri boyar maddelerden bazılarının UV ve görünür bölge spektrumlarını çözücü ve çözücü

karışımlarında incelemişlerdir. Çözücülere ve molekül yapılarına bağlı olarak absorbsiyon maksimumlarındaki kaymalar incelenmiştir.

2.3. Merosiyanin Boyarmaddeler

Merosiyanin boyarmaddeleri asimetrik polimetin boyarmaddeler olup yapısında donör grubu olarak azot ve akseptör grubu olarak oksijen atomu içeren bileşiklerdir. Donör-akseptör gruplar karbosiklik veya heterosiklik yapıda olup konjuge metin zinciri üzerinden yük transferi gerçekleşmektedir. Merosiyanin boyarmaddeleri nötral ya da iç tuz halinde bulunabilirler (Zollinger, 2003:45).



I II

Son zamanlarda, özellikle bilgisayar bilimleri ve nanoteknolojik çalışmalarda merosiyanin içeren bileşikler çokça kullanılmaktadır. Ayrıca merosiyanin bileşikleri, optik sensörlerde, fotoğrafçılıkta (özellikle gümüş iyodür sistemli), optik disklerde, nonliner optik sistemlerde (NLO), güneş enerjisi ve hidrojen enerjisi sistemlerinde ve lazer teknolojilerinde de kullanılmaktadır.

Liu, Wang, Ying Wang, Le Fu ve Zhang (2011), 2-metiltiyokuarterner tuzu ve 1H-indol-3-karboksaldehit tuzları rodanin ile mikrodalga ışıma altında etkileştirilerek bir seri merosiyanin boyarmaddesinin sentezi gerçekleştirmişlerdir. Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Bileşiklerin farklı çözücüler içerisindeki absorbsiyon maksimumlarını UV-Vis absorbsiyon spektrofotometresiyle belirlemişler, sentezledikleri iki bileşiğin X-ray çalışmasını gerçekleştirmişlerdir.

Cha, Choi, Jeon ve Chang (2011), 7-hidroksikumarin bileşiğinden bir seri merosiyanin boyarmaddelerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin farklı çözücüler içerisindeki abosrpsiyon maksimumları incelenmiş, çözücü polarlığı arttıkça absorbsiyon maksimumu değerinin azaldığı görülmüş böylece bileşiklerin negatif solvatokromizm etkisi gösterdiğini belirlemişlerdir.

Shigemitsu ve diğerleri (2003), 1,2-dimetilpiridinyum iyodür, 1-etil-2-metilkinolinyum iyodür ve 1,2-dimetilbenzotiyazolyum iyodür bileşiklerininden bir seri merosiyanin boyarmaddeleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu bileşiklerin etanol içerisinde absoprsiyon maksimumlarının 524 nm ile 614 nm arasında olduğunu belirlemişlerdir. Aynı bileşiklere ait yarı deneysel ab inito hesaplamalarını gerçekleştirmişlerdir.

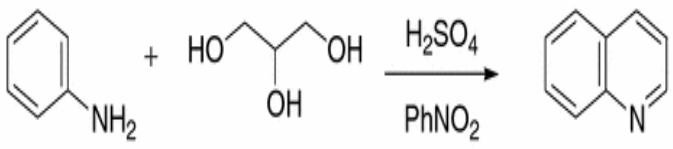
Merosiyanin esaslı boyarmaddelerle ilgili literatür araştırmasının bir kısmı Bölüm 2.5'de verilmiştir.

2.4. Kinolin Esaslı Boyarmaddeler

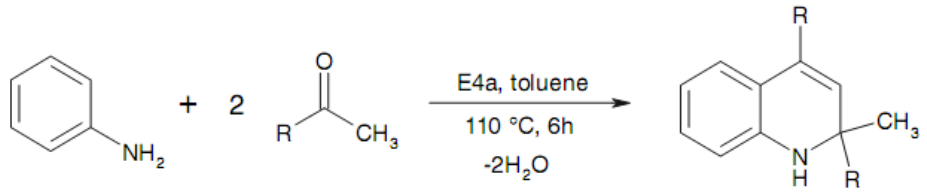
Kinolin ve türevleri, yapısında azot atomu bulunduran hetero halkalı bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturur. Kinolin yapıları antibakteriyal, antimalaryal ve antikanser gibi önemli farmakolojik etkinliğe sahip yapılardır. Kinolin türevleri herbisit ajanı, korozyon inhibitörü, siyanin boyarmaddeleri ve kompleksleştirme ajanı olarak da kullanılmaktadır.

Kinolin ve türevlerinin sentezi, gliserol veya karbonil bileşiklerinin asit katalizörlüğünde anilinle kondenzasyonu sonucu gerçekleşir ve başlıca reaksiyon tipleri Skraup, Doebner and von Miller reaksiyonlarıdır.

Skraup sentezi yöntemiyle kinolin, gliserol ile anilinin sülfürik asit ile oksitleyici bir reaktif (örnek: nitrobenzen) beraberinde etkileştirilmesi sonucu elde edilir[Katritzky,2010:815].



Hegedus ve diğerleri (2007), küçük gözenek boyutuna sahip E4a zeolit katalizörü ile asetofenon ve anilini etkileştirerek 2,4-difenil-2-metil-1,2-dihidrokinolin bileşiğini elde etmişlerdir.



Kinolin yapısının antimalaryal etkisi oldukça iyidir. Raynes, Stocks, O'Neill, Park ve Ward (1999), yüksek antimalaryal aktiviteye sahip olan 4-aminokinolin türevi olan klorokuin bileşiğinden daha iyi derecede antimalaryal potansiyele sahip biskinolin yapılarını geliştirmişlerdir.

Chibale, Moss, Blackie, Schalkwyk ve Smith (2000), klorokuin yapısına uzun metilen zinciri bağlı ferroklorokuin bileşiğini sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin *Plasmodium falciparum* suşuna karşı etkinliğini incelemişlerdir. Sentezlenen bileşiğin aktivitesinin klorokuin bileşiğine nazaran daha yüksek olduğu ifade edilmiştir.

Kinolin esaslı bileşikler özellikle boyarmadde sentezlerinde de çokca kullanılmaktadır.

Chanowanno ve diğerleri (2010), piridinyum ve ve kinolinyum benzen sülfonatları sentezlemişler ve bileşiklerin yapılarını aydınlatmışlardır. Ayrıca E-2-(4-dimetilamino)stiril-1-metilpiridinyum-4-aminobenzensülfonat bileşiğinin X-ray çalışmasını yapmışlardır. Sentezlenen bileşiklerin gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı etkinliği belirlendi. Kinolinyum türevlerinin *Staphylococcus aureus* suşuna karşı oldukça etkili olduğu görüldü.

Seiad ve diğerleri (2012), metilpiridinyum ve metilkinolinyum tuzlarını oda sıcaklığında grinding reaksiyonu ile 1,8-diazobisiklik[5,4]undek-7-on (DBU) katalizörlüğünde bir seri aldehit ile kondenze etmişlerdir. Bileşiklere ait spektroskopik yöntemlerle yapı aydınlatılmasını gerçekleştirmişlerdir.

Kobkeatthawin ve diğerleri (2008), E-2-dimetilaminostiril-1-metilkinolinyum 4-metoksibenzensülfonat monohidrat bileşiğini sentezleyerek X-ray çalışmasını gerçekleştirmişlerdir.

Li ve diğerleri (2012), çinkoklorür katalizörlüğünde mikrodalga yardımıyla 2-kinaldin türevlerini bir seri aldehit ile kondenze ederek stirilkinolin yapılarının sentezini gerçekleştirmişlerdir.

Saylam, Seferoğlu ve Ertan (2014), 8-hidroksikinolin ile karbosiklik ve heterosiklik aminleri kenetleyerek iki seri azo boyarmaddesi sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin farklı polarlıkta çözücüler içerisindeki absorbsiyon maksimumlarını belirlemişlerdir.

Saçmacı ve diğerleri (2012), 2-amino-4,5-dimetoksibenzoik asidin diazonyum tuzu ile 8-hidroksikinolin bileşiğine kenetleyerek 2-[(E)-(8-hidroksikinolin-5il)-diazenil]-4,5-dimetoksibenzoik asit bileşiğini elde etmişlerdir. Bileşiğin spektroskopik yöntemlerle yapı aydınlatılmasını yapmışlar, bileşiklere ait DFT yöntemiyle kararlı yapının nasıl olabileceğini hesaplamışlardır.

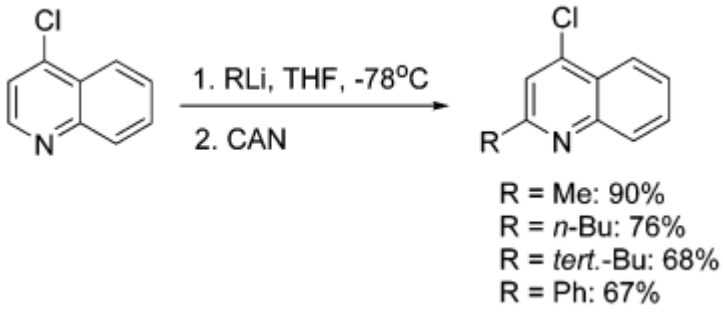
Khouzani ve diğerleri (2008), 2-ketometilkinolin ve türevi bileşiklerden α-fenilazo bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerden yararlanarak aydınlatmışlardır. Elde edilen bileşiklerin PM3 kuntum mekaniği yöntemiyle kararlı taotomerik yapılarını belirlemişlerdir.

Salvador, Reis, Almeida ve Santos (2008), benzoazolium ve kinolin tuzlarını kullanarak tiyazol türevi bileşikler ile kondenze ederek bir seri katyonik azo boyarmadde sentezi gerçekleştirmişler ve bileşiklerin solvatokromik etkilerini incelemişlerdir.

Zhen-Quan Liu ve diğerleri (2013), 4-kloro-2-metilkinolin bileşiğinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. 4-hidroksi-2-metil kinolin bileşiğini $POCl_3$ ile 120 ^oC sıcaklıkta 2 saat ısıtmışlar, reaksiyon sonunda ortamda kalan $POCl_3$ ün fazlasını damıtarak kalan kısım üzerine buzlu su ilave ederek pH değerini 7 ye ayarlamışlardır. Elde edilen karışım kolondan geçirilmiş ve kalan sarı renkli ürünün erime noktası 43 ^oC olarak bulunmuştur.

Wolf ve Lerebours(2003) çalışmalarında, 4-klorokinolin bileşiği THF içerisinde çözülerek üzerine heksan içerisinde çözünmüş metillityum bileşiği -78 C de damla damla ilave edilerek tepkimeye 4 saat -78 ^oC de devam edilmiş, elde edilen ürün üzerine %10 luk NH_4OH ilave ederek CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir. Organik kısım su ile yıkanarak , üzerine

aseton ve amonyum seryum (ıv) nitrat eklenerek 30 dakika muamele edilmiş ve MgSO4 ile kurutulmuştur.



R = Me: 90%
R = *n*-Bu: 76%
R = *tert.*-Bu: 68%
R = Ph: 67%

Dimetin siyanin boyar maddeleri floresans özelliklerinden dolayı DNA çalışmalarında çokça kullanılmaktadır. Ayrıca NIR boyarmaddeleri olarak, floresans özelliği ile protein ve DNA'nın etiketlenmesinde, optik kaydedici sistemlerde ve antimikrobiyal işlemlerde kullanılmaktadır.

2.5. Barbitürik Asit Esaslı Boyarmaddeler

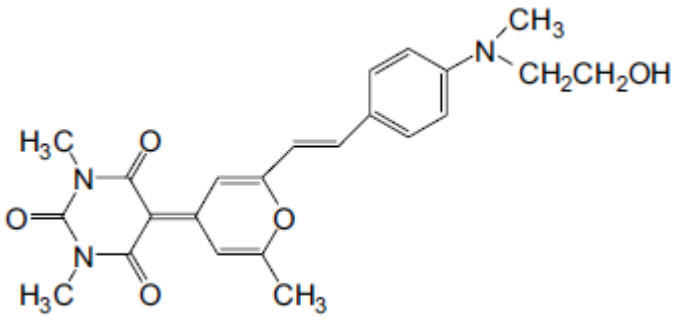
Rezende, Flores, Guerrero ve Luis Villarroel (2004), akseptör olarak barbitürik asit ve donör olarak dimetilaminofenil grubu içeren merosiyanin tipi boyarmadde sentezi gerçekleştirmiş olup bu bileşiklere ait farklı çözüler içerisinde ^{13}C NMR spektrumları alınarak solvatokromik etkilerini incelemişlerdir.

Rezende, Campodonico, Abuin ve Kossanyi (2001), 1,3-dimetilbarbitürik asit ile dimetilaminobenzaldehit bileşiğini ve 4,4-bis(N,N-dimetilamino)benzofenon bileşiğini kondenze ederek merosiyanin tipi boyarmadde elde etmişlerdir. Elde edilen bileşiklerin farklı polarlıktaki çözücüler içerisindeki absorbsiyon maksimumlarının çözücü polarlığı arttıkça batokromik kaydığını gözlemişlerdir. Ayrıca yarı deneysel yöntemle teorik olarak absorbsiyon maksimumlarını hesaplamışlardır.

Giziroğlu, Nesrullajev ve Orhan (2014), 1,3-dimetil-5-[3,4,5-tris(alkoksil)benzoil]barbiturik asit türevleri ve bunların difloroboran türevlerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu bileşiklerin mesomorfik, termotropik ve termomorfolojik özelliklerini POM. CTE ve DSC teknikleriyle incelemişlerdir.

Silva ve diğerleri (2003), 1,3-dimetil-5-asetil-barbiturik asit (DAB) ile bazı primer aminler etkileştirilerek kemoseçici uygulamalarda kullanılan bileşikleri sentezleyerek uygulamasını yapmışlardır.

Wang ve diğerleri (2009), Meldrum asidi ile barbiturik asiti 4-((2-hidroksietil)(metil)amino)benzaldehit ile kondenze ederek yeni merosiyanin boyarmaddelerini elde etmişlerdir. Elde edilen bileşiklerin farklı polarlıktaki çözücüler içerisinde absorbsiyon maksimumlarını incelemiş ve ksilenden DMSO'ya gidildikçe absorbsiyon maksimumunun batokromik kaydığını gözlemişlerdir. Emisyon spektrumlarında ise bu kayma değerinin daha büyük olduğunu belirtmişlerdir. Sentezlenen bu boyarmaddelerin uçucu organik bileşiklerin belirlenebilmesinde kullanılacak olan detektör yapısında kullanılabileceğini önermişlerdir. Wang bu çalışmasında 2-metilamino etanol grubundan barbiturik asit kısmına doğru yük transferinin gerçekleştiğini ve çözücü polarlığının artmasıyla uyarılmış halin daha iyi solvatize olduğunu buna bağlı olarak pozitif solvatokromizm görüldüğünü belirtmişlerdir.



Gup, Giziroğlu ve Kırkan (2007), 8-aminokinolin, barbiturik asit ve 1,3-dimetilbarbitürik asit ile diazo-kenetlenme reaksiyonu sonucu 5-(kinolil-8-azo)pirimidin-2,4,6-trion (**L_1**) ve 5-(kinolil-8-azo)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-trion (**L_2**) bileşiklerini sentezlemişler ve bunları Cu(II) ve Ni(II) ve Co (II) tuzları ile muamale ederek metal komplekslerini elde etmişlerdir. Elde ettikleri bileşiklerin yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır.

Palasz ve diğerleri (2012), bir veya iki formil grubuna sahip aldehitlerle barbiturik asiti kondenze etmişlerdir. Elde edilen 5-arilidenbarbiturik asit ile Diels-Alder tepkimesi

sonucunda pirano[2,3-d]pirimidin-2,4-dion ve 5,5'-(1,4-fenilen)-bis[2H-pirano(2,3-d)pirimidin-2,4(3H)-dion] bileşiğinin Cis ve Trans diastereomerleri elde etmişlerdir.

Schmidt, Burmeister, Balaz, Kwade ve Stolle (2015), bilyalı sistemle barbiturik asit ile bir seri aldehiti knovenagel reaksiyonu ile kenetlemişlerdir. Gerçekleşen reaksiyon üzerine, rotasyon frekansı, freze topu çapı, freze topu doldurma derecesi gibi parametre etkilerini incelemişler ve en yüksek verimin yüksek vrot, düşük değerli top çapında olduğunu belirtmişlerdir.

Tanaka, Cheng, Kimura ve Yoneda (1986), alkollerin yükseltgenmesi için kullanılan 5-ariliden-1,3-dimetilbarbiturik asit türevlerini sentezlemişlerdir. Nötral koşullarda özellikle elektron çekici grupları içeren bileşiklerin allilik ve benzilik alkolleri aldehitlere yükseltgemede etkisi olduğunu belirtmişlerdir.

Karcı ve Karcı F. (2008), barbiturik asiti heterohalkalı aminlerle kenetleyerek on üç farklı azo bileşiğini sentezlemişler bileşiklerin absorbsiyon maksimumları üzerine çözücü ve substituent etkilerini incelemişlerdir.

Kullinich ve diğerleri (2006) tarafından, barbitürik asit ve 1,3-dimetilbarbitürik asit esaslı di-, tetra- ve heksametinmerosiyanin boyarmaddeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen boyarmaddelerin absorbsiyon maksimumları üzerine (nötral polien, polimetin ve yüklü polien) çözücü ve donör akseptör grupların etkisini incelemişlerdir.

Ucun ve diğerleri (2008), [5-(3-metil-4-fenilazo-1H-pirazol-5-ilazo) barbitürik asit] disazo boyarmaddesinin tautomerik formlarını incelemişlerdir. Burada tautomerik formları incelerken ab initio Hartree–Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanarak hesaplamaları gerçekleştirmişlerdir.

Ahlam, Helmy, Migahed ve Morsi (1995), 1,3-dimetilbarbitürik asit ve 5-fenilazo-substitue türevlerinin pH 2-11 aralığındaki tampon çözeltiler içerisindeki spektrofotometrik ve polarografik davranışlarını incelemişlerdir. pKa değerleri üzerine bağlı grup etkisinin olmadığını gözlemişlerdir.

Malik, Goyal ve Dua (1982), bir seri diazonyum reaktifi ile 1,3-dimetilbarbitürik asiti kenetlemiş ve elde edilen bileşiklerin farklı pH değerlerindeki polarografik indirgenmelerini incelemişlerdir. Elektrot reaksiyonları üzerine subsituent etkisi, çözücü etkisi, iyonik güç, yüzey aktif bileşiklerinin etkisini incelemişlerdir.

Garg ve Saharma (1970), 2,4-diamino-6-hidroksipirimidin ve 1,3-dimetilbarbitürik asit ile aril diazonyum tuzlarını kenetleyerek bir seri 2,4-diamino-6-hidroksi-5-arilazopirimidin ve 1,3-dimetil-5-arilhidrazonoalloksan sentezlemişler ve bu bileşiklerin sodyumetoksit beraberinde guanidin hidroklorür ve siyano glioksilat arilhidrazonları ile halkalaştırma reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir.

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

4-hidroksi-2-metil kinolin, fosfor(V)oksiklorür, 4-dimetilaminobenzaldehit, N-metil-N-(2-hidroksietil)-4-aminobenzaldehit, 4-dietilaminobenzaldehit, 4-(1-piperidinil)benzaldehit, 4-(1-pirolidino)benzaldehit, pirol-2-karboksaldehit, N-metil-2-pirol karboksaldehit, 4-benziloksibenzaldehit, 4-morfolinobenzaldehit, 4-(2-piridinil)benzaldehit, 4-dibutilaminobenzaldehit, 1,3-dimetilbarbitürik asit, potasyumtersiyerbütoksit, izoamilalkol, metanol, heksan, toluen, etanol, asetik asit, asetonitril, $CDCl_3$, DMSO-d_6, DMSO, kloroform, piperidin Aldrich firmasından temin edildi. Kullanılan kimyasal maddeler sentezler için yeterli saflıktadır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

a) 1H-NMR spektrumları Bruker 300 MHz spektrofotometresi ile alındı.

b) FT-IR spektrumları Mattson 1000 spektrofotometresi ile alındı.

c) Görünür bölge spektrumları Analiticaljena Specord 200 spektrofotometresi ile alındı.

d) Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazında ölçüldü.

e) Floresans ölçümleri Hitachi F4500 floresans spektrofotometresi ile alındı.

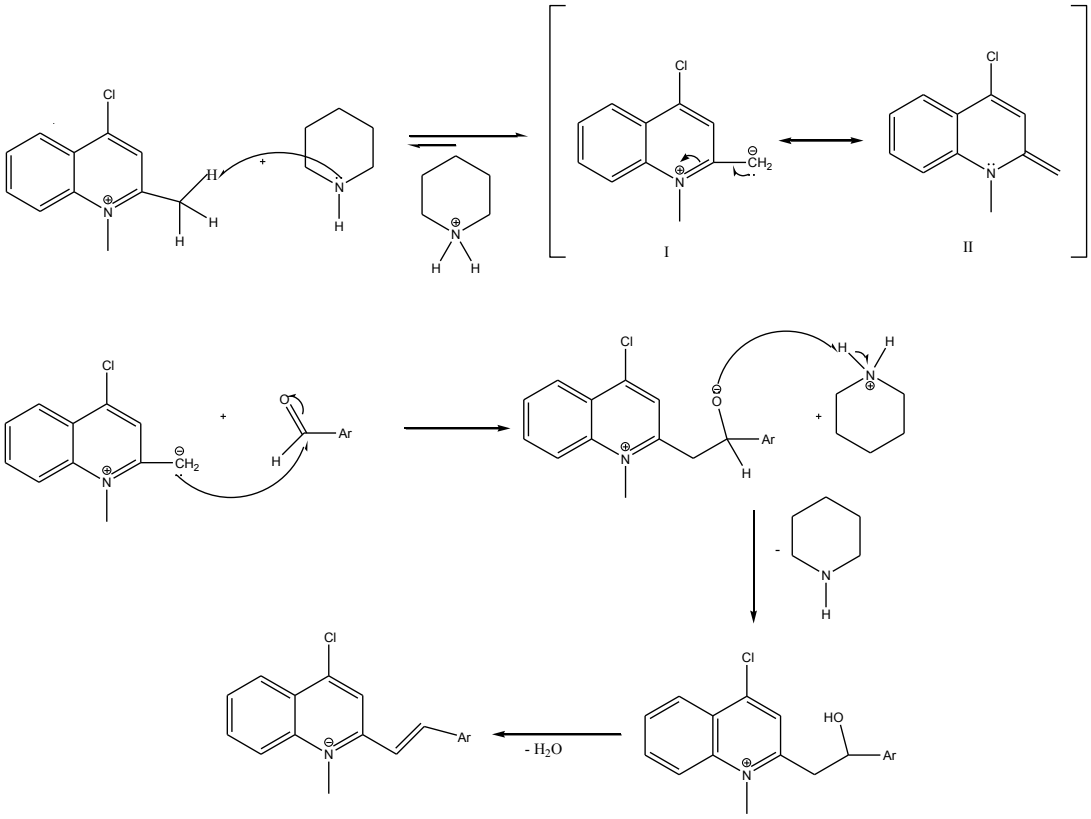
f) TOF MS spektrumları Waters Lct Premier XE oa-TOF Mass Spectrometer cihazında alındı.

3.2. Yöntem

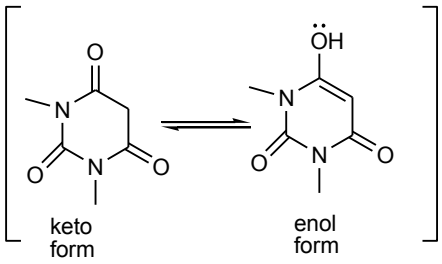
Çalışmada üç farklı seri bileşik elde edilmiştir. Birinci seride, 4-kloro-2-metilkinolinyum iyodür bileşiği ile dimetin siyanin tipi bileşikler elde edilmiştir. İkinci seride, 4-kloro-2-metil kinolin bileşiği üzerinden bir seri nötral dimetin boyarmaddeleri elde edilmiştir. Üçüncü seride ise 1,3-dimetilbarbitürik asit ile aldehitler Knoevenagel reaksiyonu sonucu kondenze edilerek monometin boyar maddeleri elde edilmiştir.

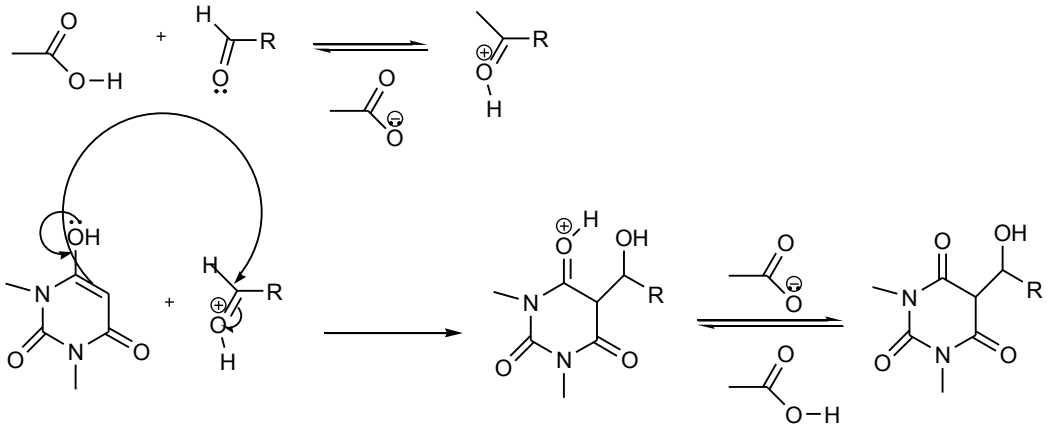
Genel olarak üç seri bileşik de aktif metilen grubu içeren heterosiklik bileşiklerin aromatik aldehitlerle kondenzasyonu sonucunda elde edilmiştir.

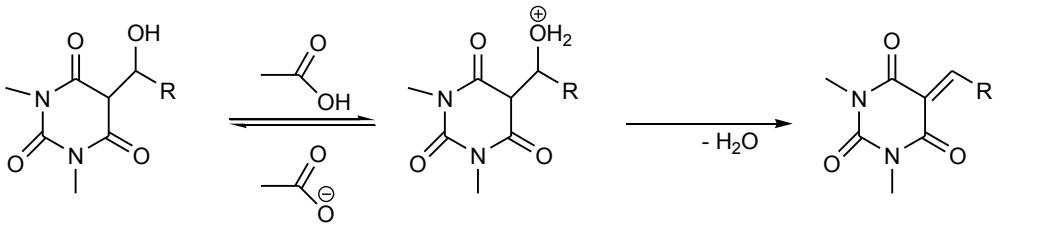
Bazik ortamda gerçekleştirilen I. ve II. seri ürünler için aşağıdaki mekanizma önerilmektedir.



III serisi bileşikler asidik ortamda kondenze olmaktadır. Bu seri bileşikler için ise aşağıdaki mekanizma önerilmektedir.


keto
form
enol
form

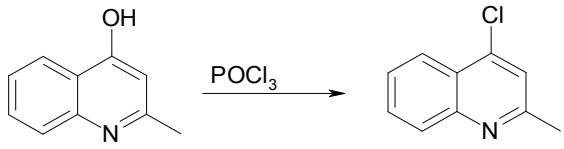



- H2O

4. DENEL KISIM

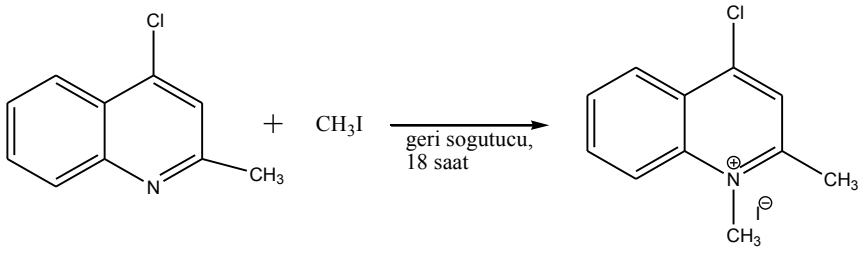
4.1. 4-kloro-2-metilkinolin Bileşiğinin Sentezi

4-hidroksi-2-metilkinolin bileşiği 0 ^{o}C sıcaklıkta $POCl_3$'ün aşırısı ile muamaele edildi. 30 dakika kadar oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sıcaklık 80 ^{o}C ye yükseltilerek 1 saat kadar geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen çözelti üzerine buz banyosu içerisinde amonyum hidroksit çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek pH 9'a getirildi. Oluşan sarımsı renkli katı süzülerek su ile yıkandı. Erime noktası 41 ^{o}C olarak bulundu (43 ^{o}C (Liu,2013)).



4.2. 4-kloro-1,2-dimetilkinolinyum iyodür Bileşiğinin Sentezi

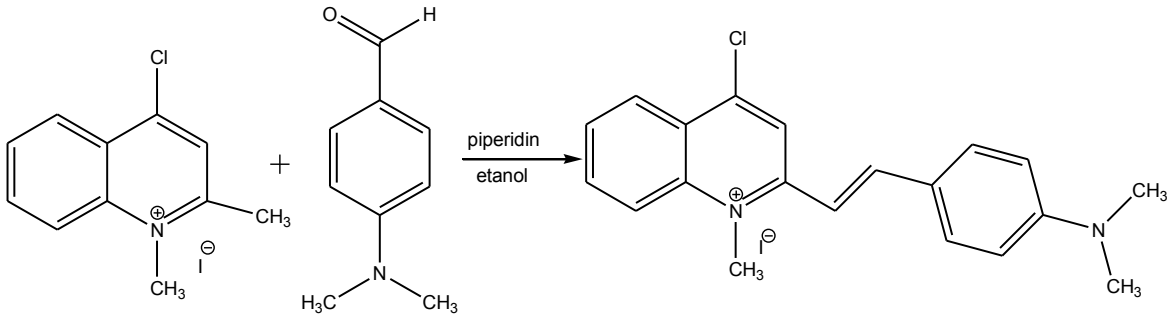
2 mmol 4-klor-2-metilkinolin bileşiği diklorometan içerisinde çözülerek üzerine 4 mmol metil iyodür ilave edilip 18 saat geri soğutucu altında ısıtıldıktan sonra çözücü uzaklaştırıldı. Yağımsı bir bileşik elde edildi. Bunun üzerine 15 mL mutlak etanol ilave edilerek kaynatıldı. Oluşan katı süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen ürünün erime noktası literatüre uygun olduğu gözlendi. Verim % 76. Erime Noktası:225 ^{o}C (222 ^{o}C (Alekseeva, 1940)).



4.3. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]–1–metilkinolinyum iyodür Bileşiğinin Sentezi (I-a)

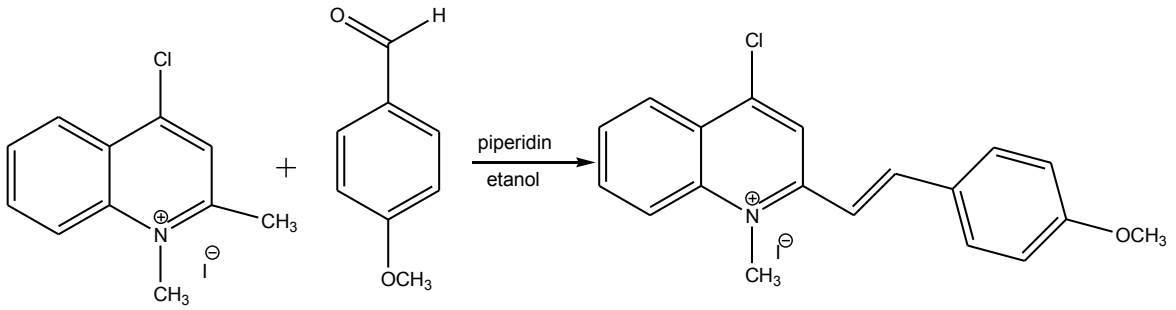
1 mmol 4-kloro-1,2-dimetilkinolinyum iyodür bileşiği etanol içerisinde çözüldü ve üzerine katalitik miktarda piperidin ilave edildi. Elde edilen çözelti üzerine 1 mmol N,N-

dimetilaminobenzaldehit ilave edildi ve sistem üzerinden azot geçirildikten sonra 12 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Kırmızı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 273 ^{o}C. Verim % 51.



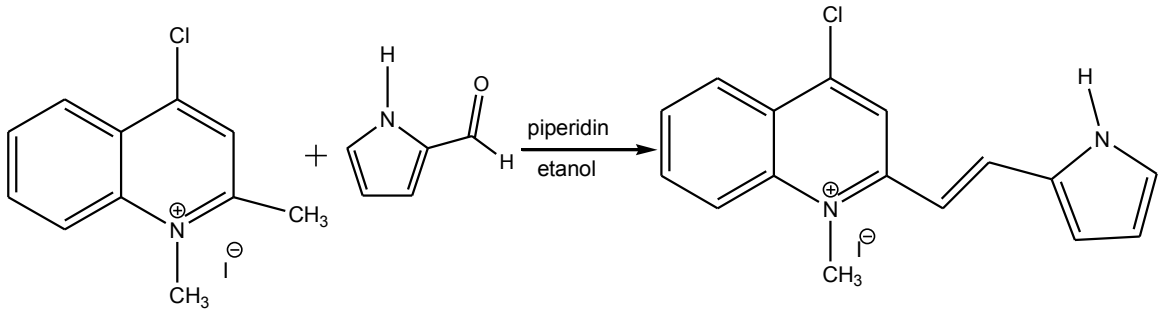
4.4. 4-kloro-2-[2-[4-(metoksi)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür Bileşiğinin Sentezi (I-b)

1 mmol 4-kloro-1,2-dimetil kinolinyum iyodür bileşiği etanol içerisinde çözüldü ve üzerine katalitik miktarda piperidin ilave edildi. Elde edilen çözelti üzerine 1 mmol 4-metoksibenzaldehit ilave edildi ve sistem üzerinden azot geçirildikten sonra 12 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Kırmızı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 268 ^{o}C. Verim: %57.



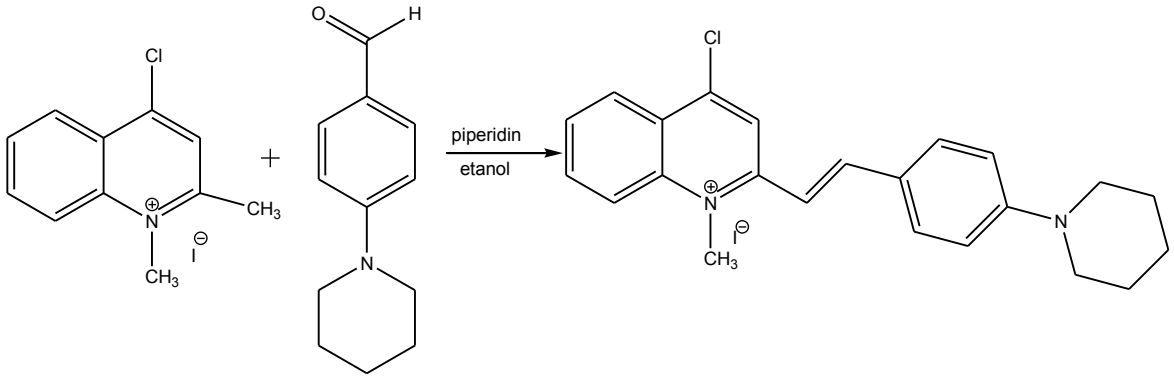
4.5. 4-kloro-2-[2-[1H-pirolil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür Bileşiğinin Sentezi (I-c)

2 mmol 4-kloro-1,2-dimetilkinolinyum iyodür bileşiği etanol içerisinde çözüldü ve üzerine katalitik miktarda piperidin ilave edildi. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol pirol-2-karboksaldehit ilave edildi ve sistem üzerinden azot geçirildikten sonra 18 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Sarı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 236 ^{o}C. Verim % 61.



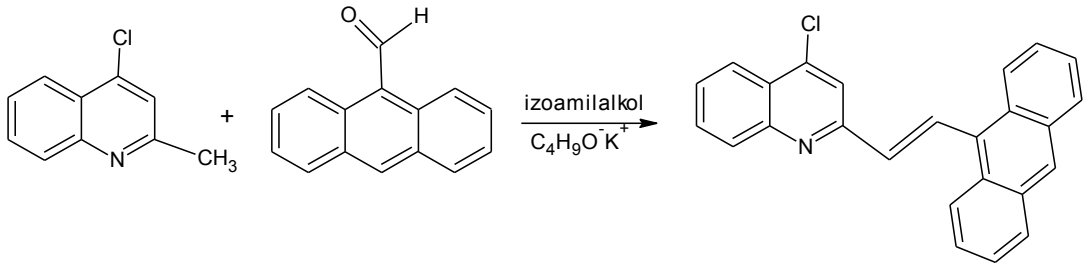
4.6. 4-kloro-1-metil-2-[2-[4-(piperidinil)fenil]etenil]kinolinyum iyodür Bileşiğinin Sentezi (I-d)

2 mmol 4-kloro-1,2-dimetilkinolinyum iyodür bileşiği etanol içerisinde çözüldü ve üzerine katalitik miktarda piperidin ilave edildi. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol 4-piperidilbenzaldehit ilave edildi ve sistem üzerinden azot geçirildikten sonra 12 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Sarı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 288 ^{o}C. Verim % 63.



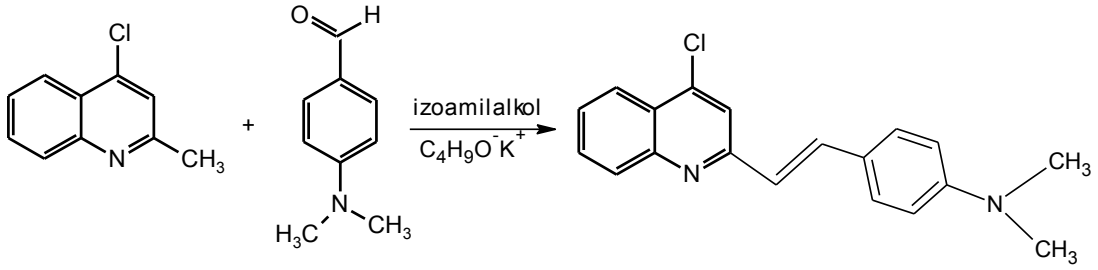
4.7. 2-(antrasen-9-il)vinil)-4-klorokinolin Bileşiğinin Sentezi (II-a)

2 mmol 4-kloro-2-metilkinolin bileşiği izoamilalkol içerisinde çözüldü ve üzerine 2 mmol potasyumtersiyerbütoksit ilave edildi. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol 9-antrasen karboksaldehit ilave edildi ve sistem üzerinden azot geçirildikten sonra 18 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Parlak sarı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 123 ^{o}C. Verim % 72.



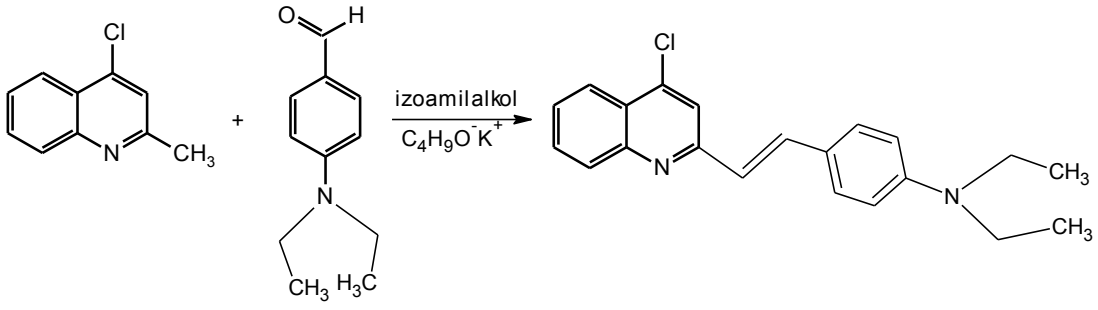
4.8. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]kinolin Bileşiğinin Sentezi (II-b)

1 mmol 4-kloro-2-metilkinolin bileşiği izoamilalkol içerisinde çözüldü ve üzerine 1 mmol potasyumtersiyerbütoksit ilave edildi. Elde edilen çözelti üzerine 1 mmol 4-N,N-dimetilaminobenzaldehit ilave edildi ve sistem üzerinden azot geçirildikten sonra 18 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Turuncu renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 194 ^{o}C. Verim % 80.



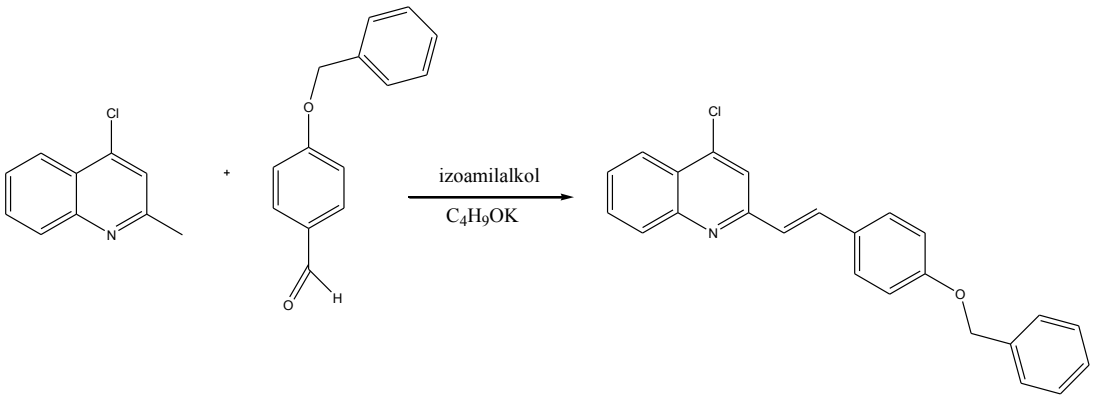
4.9. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]kinolin Bileşiğinin Sentezi (II-c)

2 mmol 4-kloro-2-metilkinolin bileşiği izoamilalkol içerisinde çözüldü ve üzerine 2 mmol potasyumtersiyerbütoksit ilave edildi. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol N,N-dietilaminobenzaldehit ilave edildi ve sistem üzerinden azot geçirildikten sonra 18 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Turuncu renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 201 ^{o}C. Verim % 76.



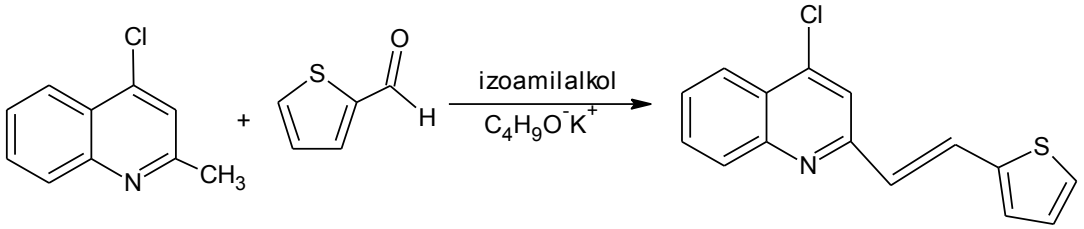
4.10. 2-(4-(benziloksi)stiril)-4-klorokinolin Bileşiğinin Sentezi (II-d)

2 mmol 4-kloro-2-metilkinolin bileşiği izoamilalkol içerisinde çözüldü ve üzerine 2 mmol potasyumtersiyerbütoksit ilave edildi. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol 4-benziloksibenzaldehit ilave edildi ve sistem üzerinden azot geçirildikten sonra 24 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen yağımsı ürün üzerine buzlu su ilave edilerek çöktürüldü. Bileşik etanolden kristallendirildi. Açık sarı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası: 225 ^{o}C. Verim % 71.



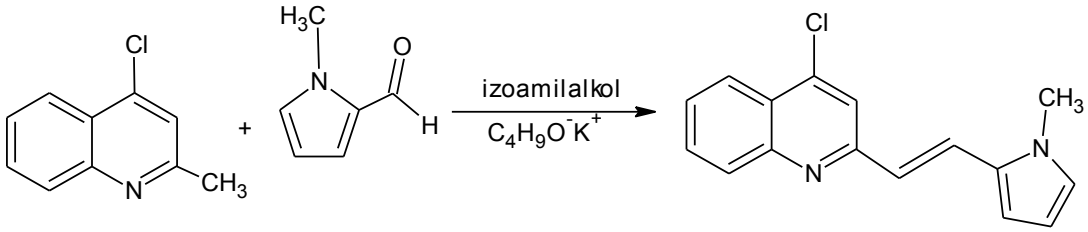
4.11. 4-kloro-2-[2-[(tiyofenil)]etenil]kinolin Bileşiğinin Sentezi (II-e)

2 mmol 4-kloro-2-metilkinolin bileşiği izoamilkol içerisinde çözüldü ve üzerine 2 mmol potasyumtersiyerbütoksit ilave edildi. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol tiyofen-2-karboksaldehit ilave edildi ve sistem üzerinden azot geçirildikten sonra 18 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Yeşil renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 141 ^{o}C. Verim % 68.



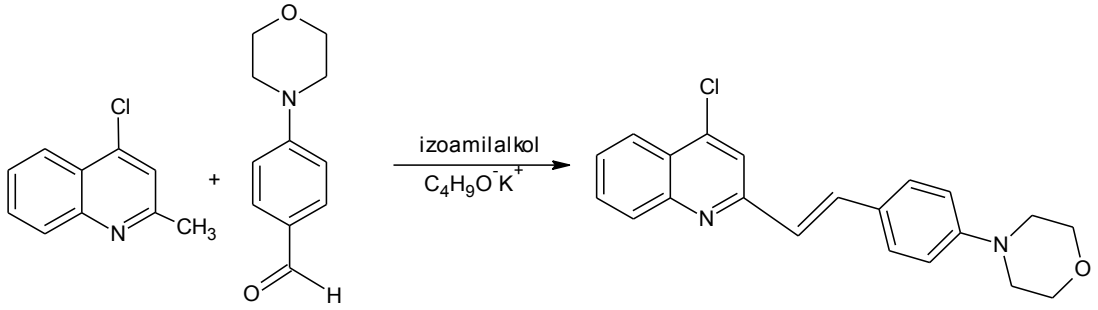
4.12. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]kinolin Bileşiğinin Sentezi (II-f)

1 mmol 4-kloro-2-metilkinolin bileşiği izoamilalkol içerisinde çözüldü ve üzerine 1 mmol potasyumtersiyerbütoksit ilave edildi. Elde edilen çözelti üzerine 1 mmol N-metilpirol-2-karboksaldehit ilave edildi ve sistem üzerinden azot geçirildikten sonra 18 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Kırmızı renkli kristal madde süzüldü ve kurutuldu. Erime noktası 124 ^{o}C. Verim %74.



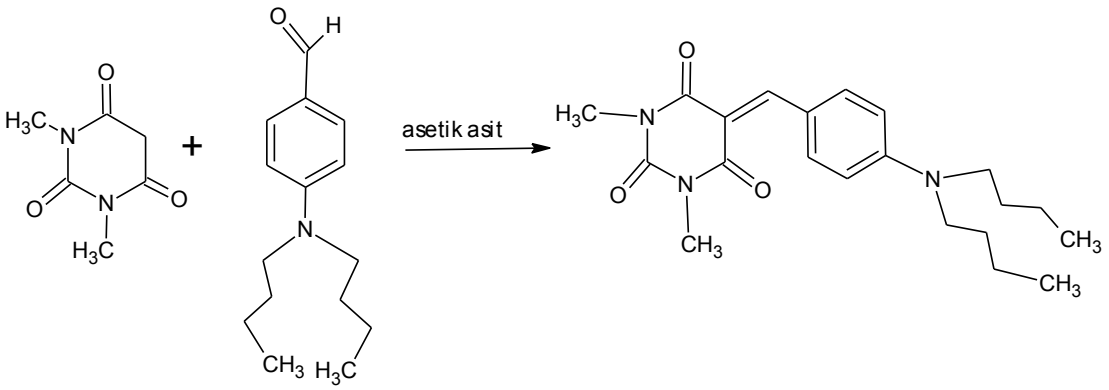
4.13. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino(fenil)]etenil]kinolin Bileşiğinin Sentezi (II-g)

2 mmol 4-kloro-2-metilkinolin bileşiği izoamilkol içerisinde çözüldü ve üzerine 2 mmol potasyumtersiyerbütoksit ilave edildi. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol 4-morfolinobenzaldehit ilave edildi ve sistem üzerinden azot geçirildikten sonra 18 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Limon sarısı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 179 ^{o}C. Verim % 63.



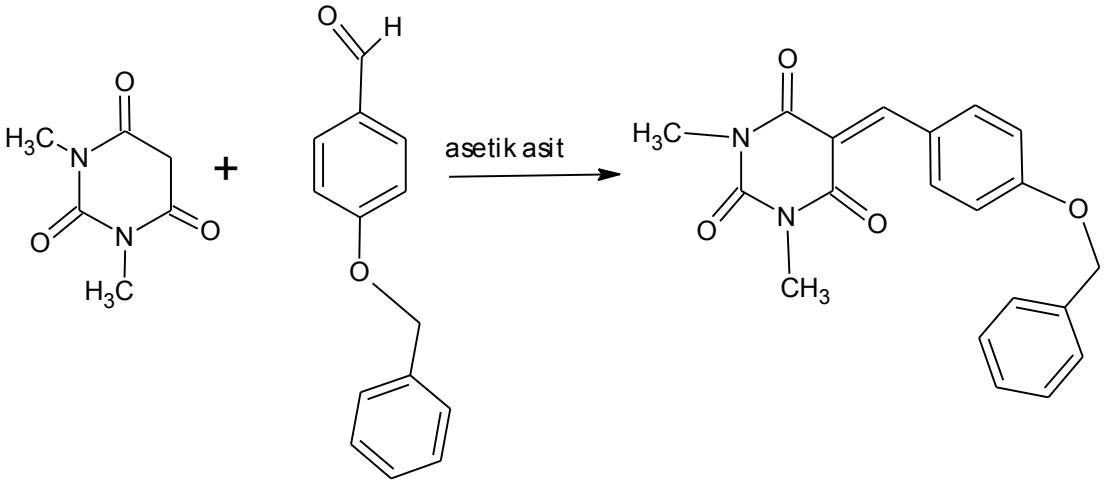
4.14. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H)* pirimidintrion Bileşiğinin Sentezi (III-a)

2 mmol 1,3-dimetilbarbitürik asit asetik asit içerisinde çözüldü. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol 4-(N,N-dibutilamino)benzaldehit ilave edildi ve geri soğutucu altında on saat süreyle ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Sarı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 256 ^{o}C. Verim % 70.



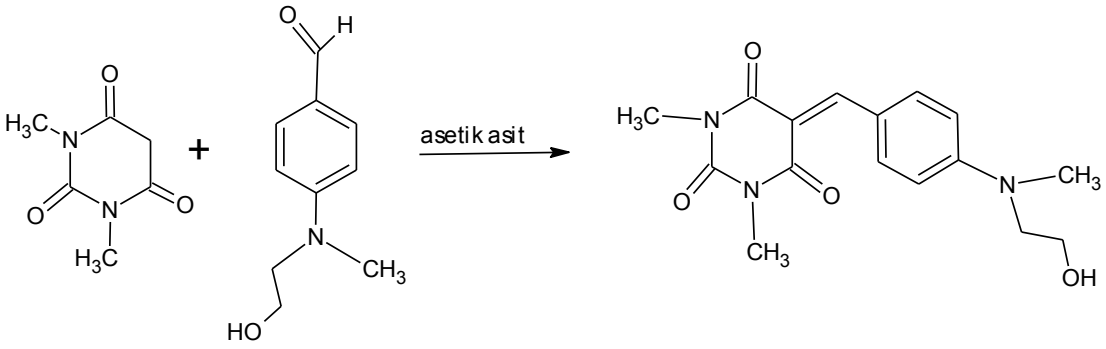
4.15. 1,3-dimetil-5-[[4-(benziloksi)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)pirimidintrion Bileşiğinin Sentezi (III-b)

2 mmol 1,3-dimetilbarbitürik asit asetik asit içerisinde çözüldü. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol 4-(benziloksi)benzaldehit ilave edildi ve geri soğutucu altında altı saat süreyle ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Sarı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 265 ^{o}C. Verim % 72.



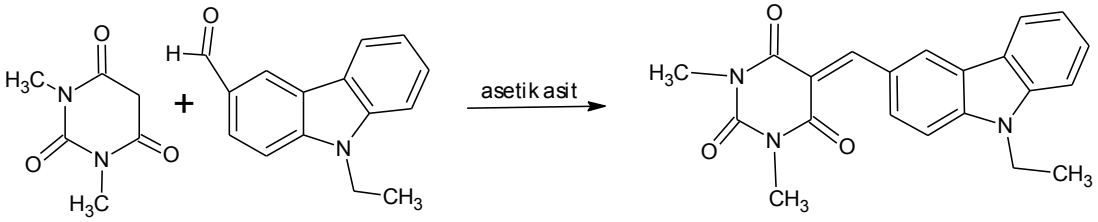
4.16. 1,3-dimetil-5-[[4-(N-metil-N-hidroksietilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*) pirimidintrion Bileşiğinin Sentezi (III-c)

2 mmol 1,3-dimetilbarbitürik asit asetik asit içerisinde çözüldü. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol N-metil-N-hidroksietilaminobenzaldehit ilave edildi ve geri soğutucu altında on saat süreyle ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanol kristallendirildi. Kırmızı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 163 ^{o}C. Verim % 65.



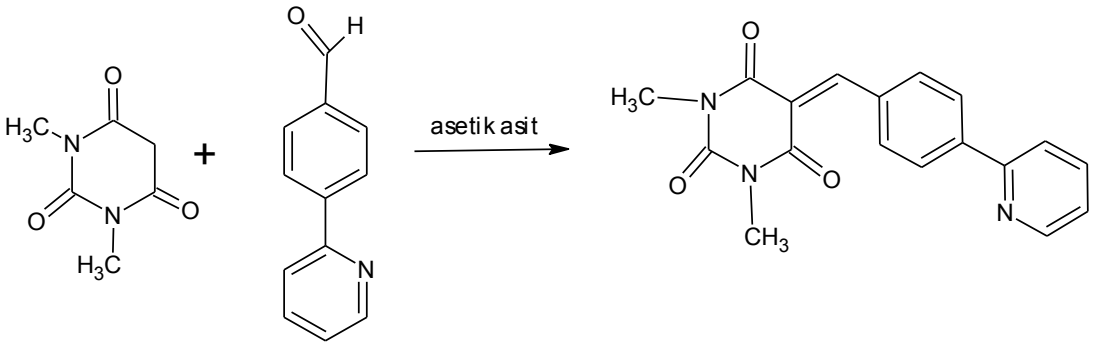
4.17. 1,3-dimetil-5-[[N-etilkarbazol]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)pirimidintrion Bileşiğinin Sentezi (III-d)

2 mmol 1,3-dimetilbarbitürik asit asetik asit içerisinde çözüldü. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol N-etilkarbazol-9-karboksaldehit ilave edildi ve geri soğutucu altında on saat süreyle ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Sarı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 181 ^{o}C. Verim % 65.



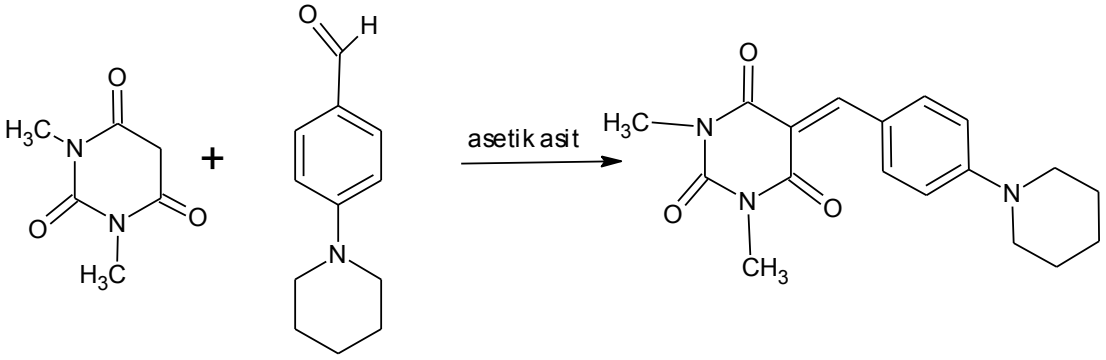
4.18. 1,3-dimetil-5-[[4-(2-piridino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)pirimidintrion Bileşiğinin Sentezi (III-e)

2 mmol 1,3-dimetilbarbitürik asit asetik asit içerisinde çözüldü. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol 4-(2-piridino)benzaldehit ilave edildi ve geri soğutucu altında altı saat süreyle ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Açık sarı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 203 ^{o}C. Verim % 69.



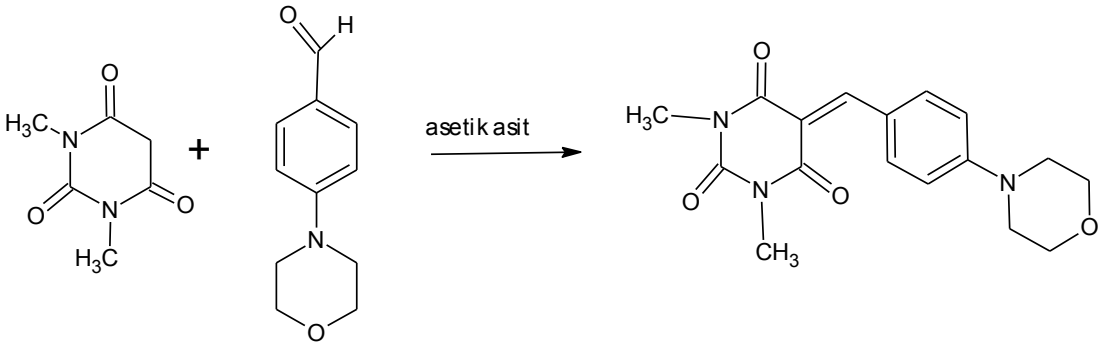
4.19. 1,3-dimetil-5-[[4-(1-piperidinil)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)pirimidintrion Bileşiğinin Sentezi (III-f)

2 mmol 1,3-dimetilbarbitürik asit asetik asit içerisinde çözüldü. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol 4-piperidinilbenzaldehit ilave edildi ve geri soğutucu altında altı saat süreyle ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Kırmızı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 213 ^{o}C. Verim % 87.



4.20. 1,3-dimetil-5-[[4-(morfolino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)pirimidintrion Bileşiğinin Sentezi (III-g)

2 mmol 1,3-dimetilbarbitürik asit asetik asit içerisinde çözüldü. Elde edilen çözelti üzerine 2 mmol 4-morfolinobenzaldehit ilave edildi ve geri soğutucu altında altı saat süreyle ısıtıldı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirildi. Kırmızı renkli kristal madde süzüldü. Erime noktası 212 ^{o}C. Verim % 69.



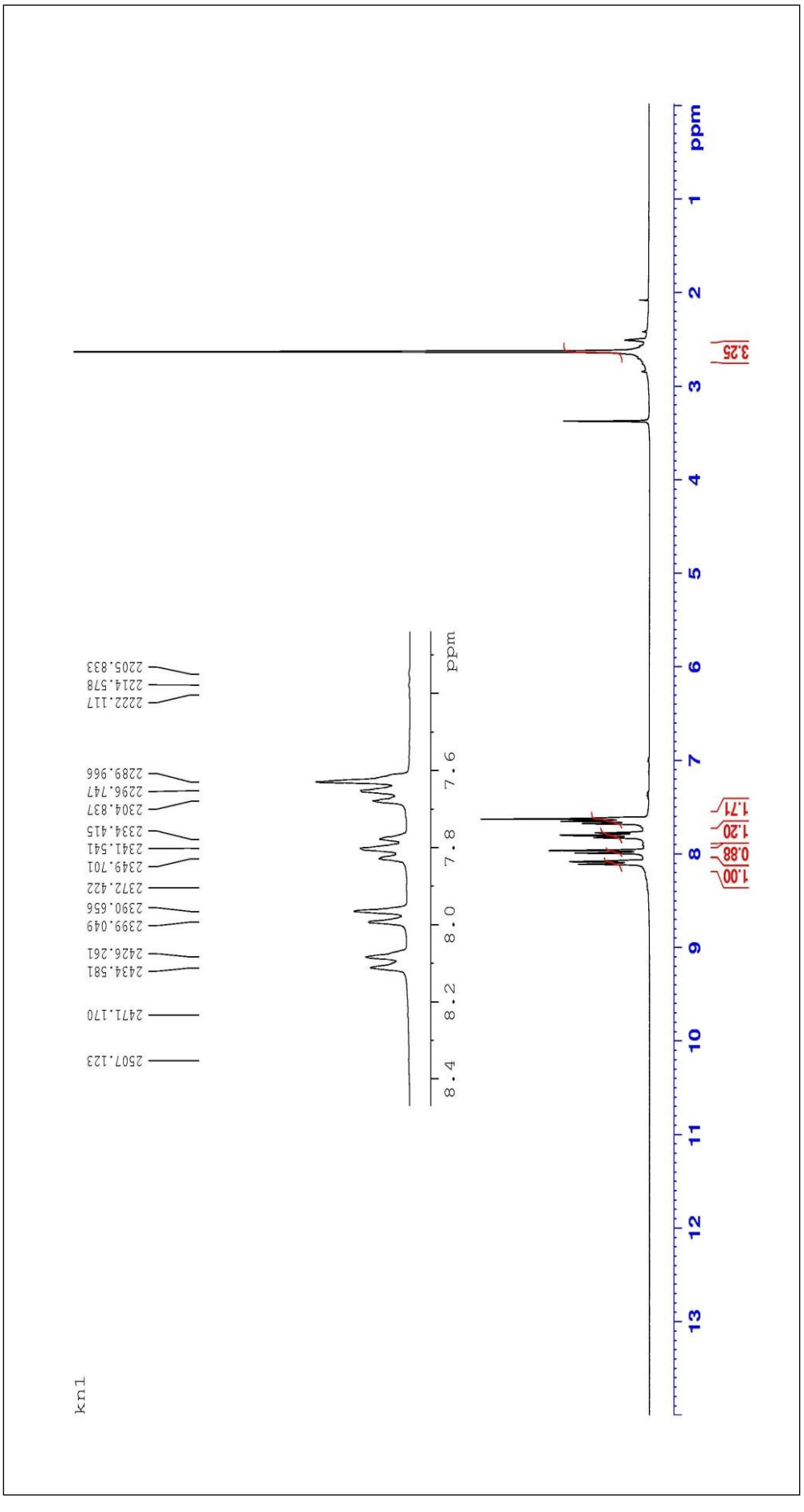
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Sentezlenen Boyarmaddelerin Yapılarının Aydınlatılması

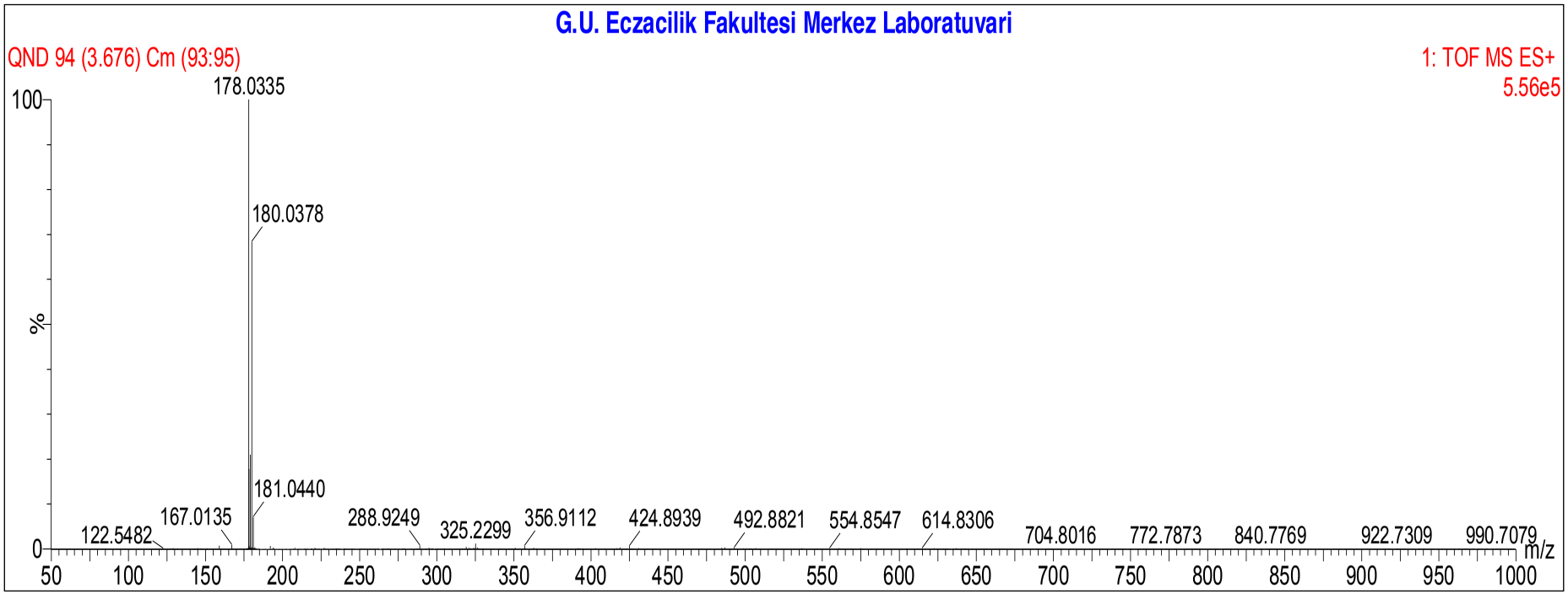
5.1.1. 4-kloro-2-metil kinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması

Bileşiğin DMSO-d6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 2,8 ppm de gözlenen tekli pik kinolin halkasının 2 konumunda bağlı bulunan metil grubu hidrojenlerine, 7,6 ppm de gözlenen tekli pik kinolin halkasının 3 konumunda bulunan hidrojene 7,65 ppm de gözlenen üçlü pik kinolin halkasının 6 konumunda bulunan hidrojene, 7,8 ppm de gözlenen üçlü pik kinolin halkasının 7 konumundaki hidrojene, 8,0 ppm de gözlenen ikili pik kinolin halkasının 5 konumundaki hidrojene ve 8,1 ppm de gözlenen ikili pik kinolin halkasının 8 konumunda bulunan hidrojene aittir (Şekil 5.1).

Bileşiğin TOF MS spektrumunda moleküler iyon piki 178 olarak bulunmuş olup önerilen yapıya uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5.2).

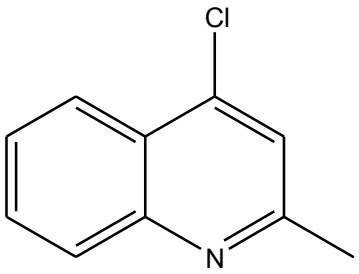


Şekil 5.1. 4-kloro-2-metil kinolin bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)



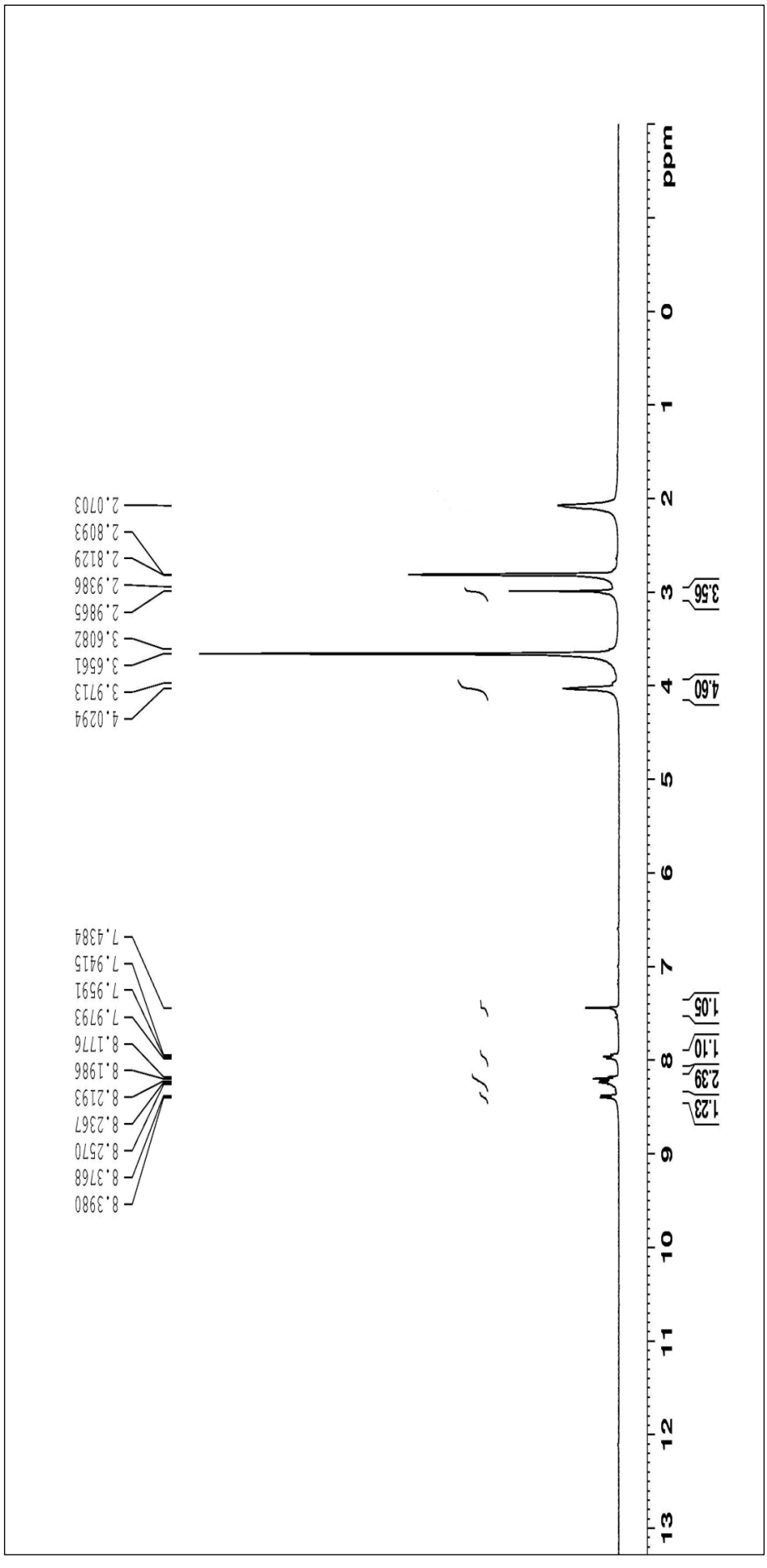
Şekil 5.2. 4-kloro-2-metil kinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre bileşik için aşağıdaki yapı önerilir.



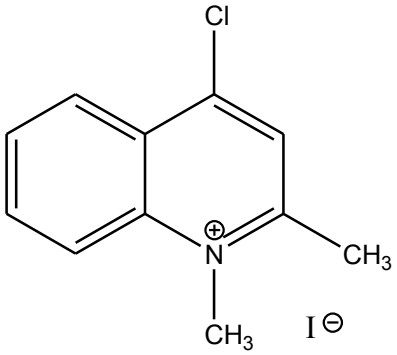
5.1.2. 4-kloro-1,2-dimetilkinolinyum iyodür bileşiğinin yapısının aydınlatılması

Bileşiğin DMSO-d6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 8,3 ppm de görülen ikili pik kinolin halkasının 8 konumunda bulunan karbon üzerindeki hidrojene (J=8,534 Hz), 8,1 ppm de görülen ikili pik kinolin halkasının 5 konumunda bulunan karbon üzerindeki hidrojene (J=8,346 Hz), 8,0 ppm de görülen üçlü pik kinolin halkasının 6 ve 7 konumunda bulunan iki hidrojene, 5 ppm de görülen tekli pik kinolin halkasının 3 konumunda bulunan hidrojene 4,1 ppm de görülen tekli üç protonluk pik kinolin azotuna bağlı metil grubu hidrojenlerine ve 3 ppm de görülen 3 protonluk tekli pik kinolin halkasının 2 konumuna bağlı olan metil grubu üzerindeki hidrojenlere aittir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 4-kloro-1,2-dimetilkinolinyum iyodür bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)

Yukarıda belirtilen verilere göre bileşik için aşağıdaki yapı önerilir.

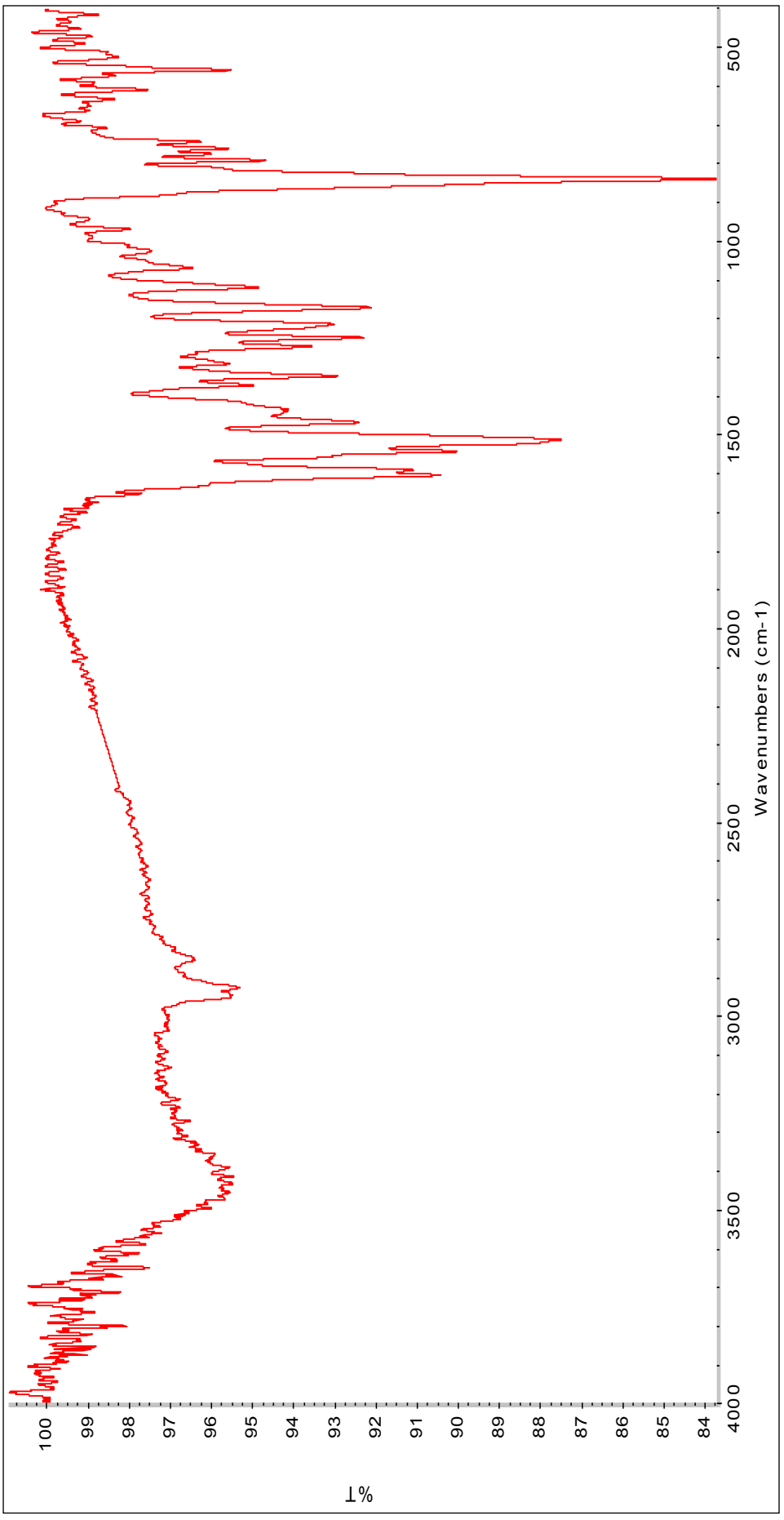


5.1.3. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğinin yapısının aydınlatılması (I-a)

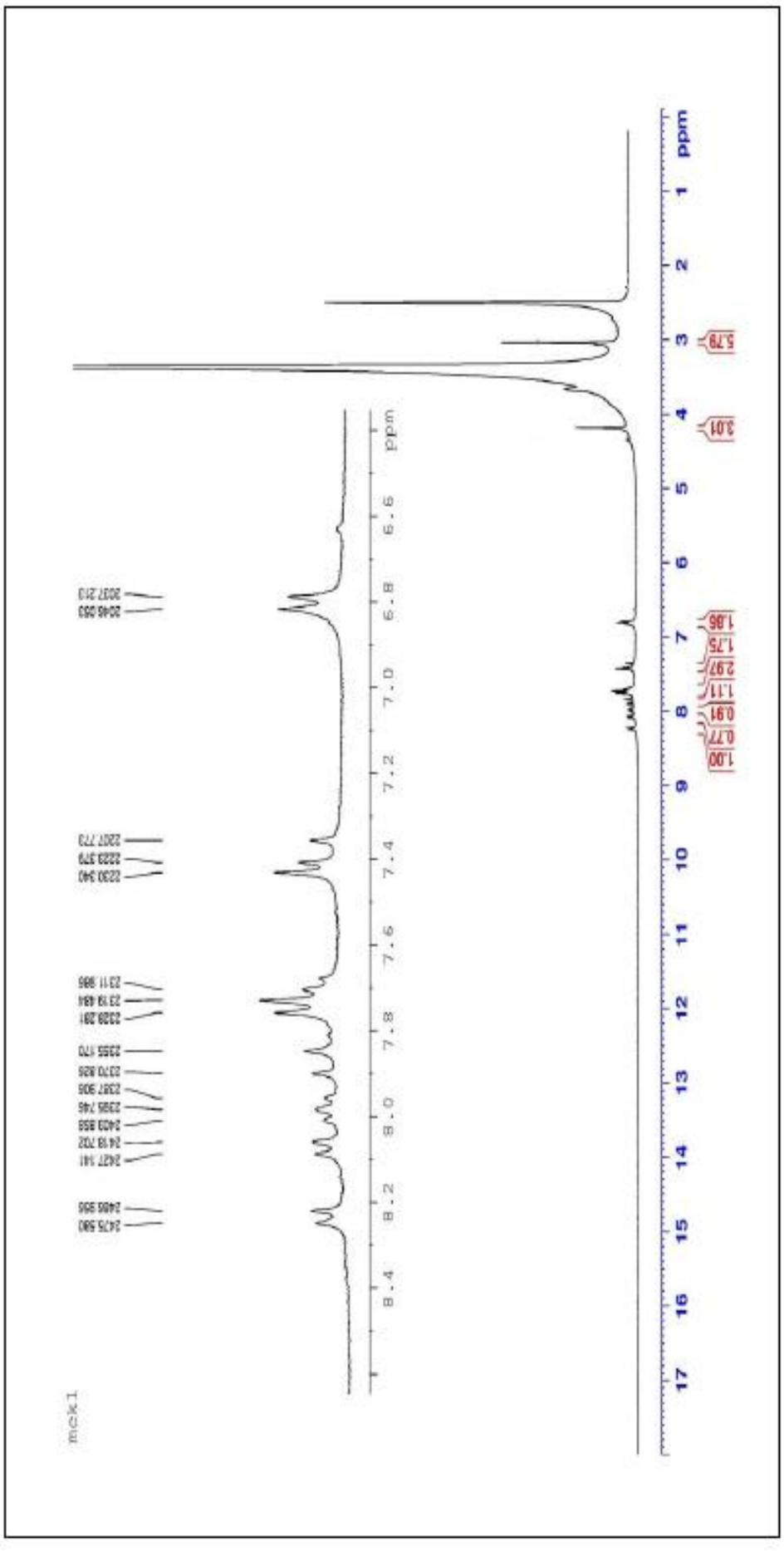
Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3300 cm^{-1} de görülen geniş band KBr içindeki nemden kaynaklanmaktadır, 3050 cm^{-1} deki band aromatik =C-H gerilme titreşimlerine, 2965 cm-1 deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1590 cm^{-1} ve 1535 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.4).

Bileşiğin DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 8,2 ppm de görülen ikili pik kinolin halkasının 8 konumunda bulunan karbon üzerindeki hidrojene (J=8,6 Hz), 8,1 ppm de görülen ikili pik kinolin halkasının 5 konumunda bulunan karbon üzerindeki hidrojene (J=8,4 Hz), 8,0 ppm de görülen üçlü pik kinolin halkasının 6 ve7 konumunda bulunan iki hidrojene, 7,9 ppm de görülen bir hidrojenlik ikili pik etenil köprüsü üzerinde bulunan hidrojene (J = 15,1 Hz), 7,8 ppm görülen ikili pik fenil halkasının 3 ve 5 konumunda bulunan iki karbon atomu üzerindeki iki hidrojene (J = 8,4 Hz), 7,7 ppm de görülen iki protonluk ikili pik fenil halkasındaki 2 ve 6 konumunda bulunan iki karbon üzerindeki hidrojenlere (J = 7,5 Hz), 7,4 ppm de görülen tekli bir protonluk pik kinolin halkasındaki 3 konumunda bulunan hidrojene, 6,8 ppm de görülen bir protonluk ikili pik etenil köprüsü üzerinde bulunan hidrojene (J = 15,6 Hz), 4,1 ppm de görülen tekli üç protonluk pik kinolin azotuna bağlı metil grubu hidrojenlerine ve 3 ppm de görülen 6 protonluk tekli pik fenil halkasına bağlı olan amin grubu üzerindeki iki metil grubu hidrojenlerine aittir (Şekil 5.5).

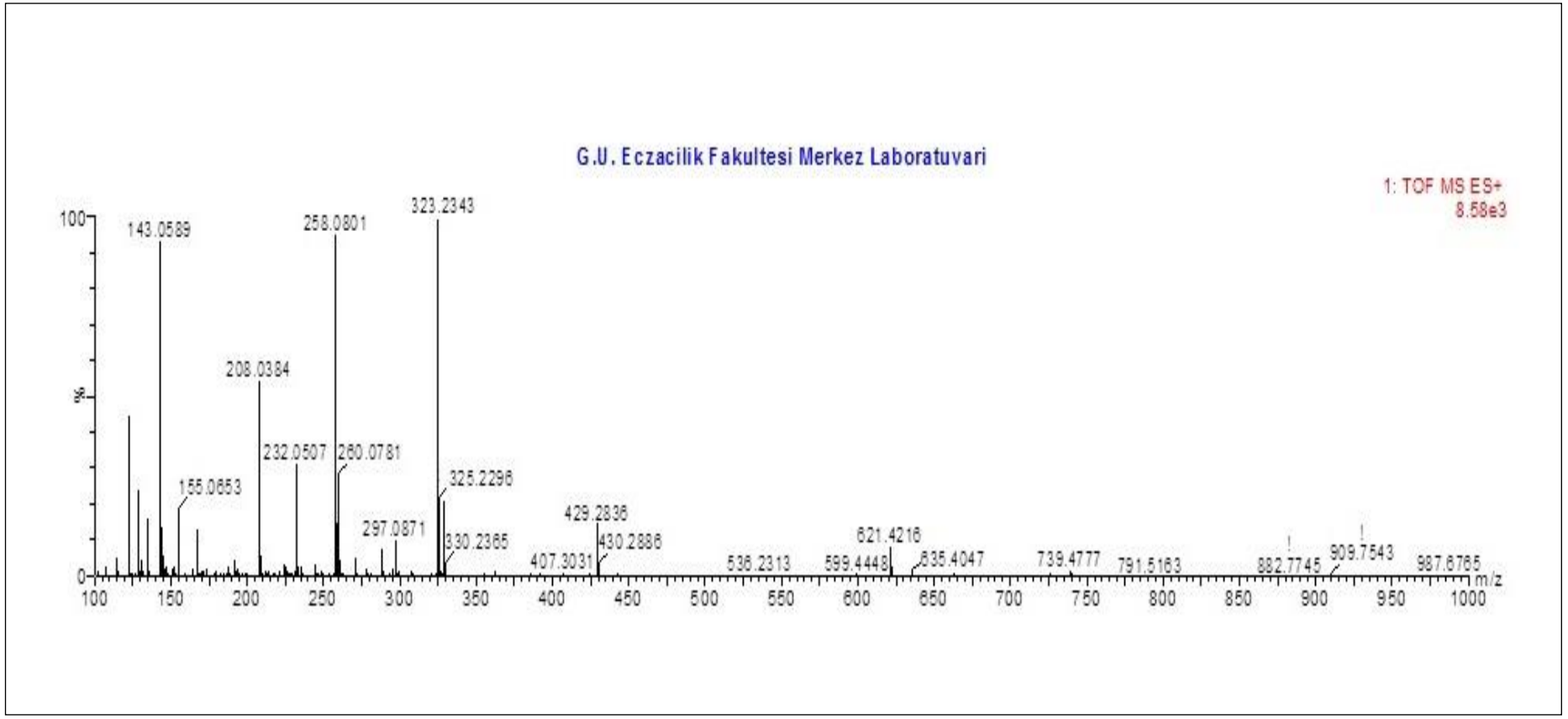
TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 323,2343'de gözlenmiş olup sonucun önerilen yapıya uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5.6).



Şekil 5.4. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait FTIR spektrumu (KBr)

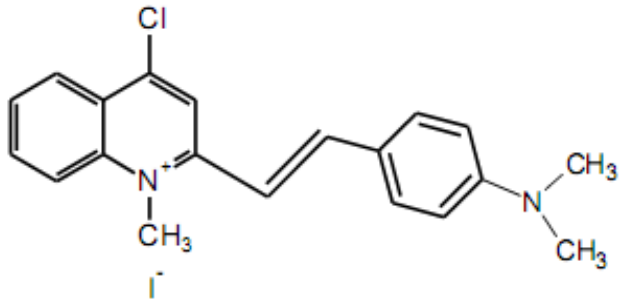


Şekil 5.5. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.6. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik I-a için aşağıdaki yapı önerilir.

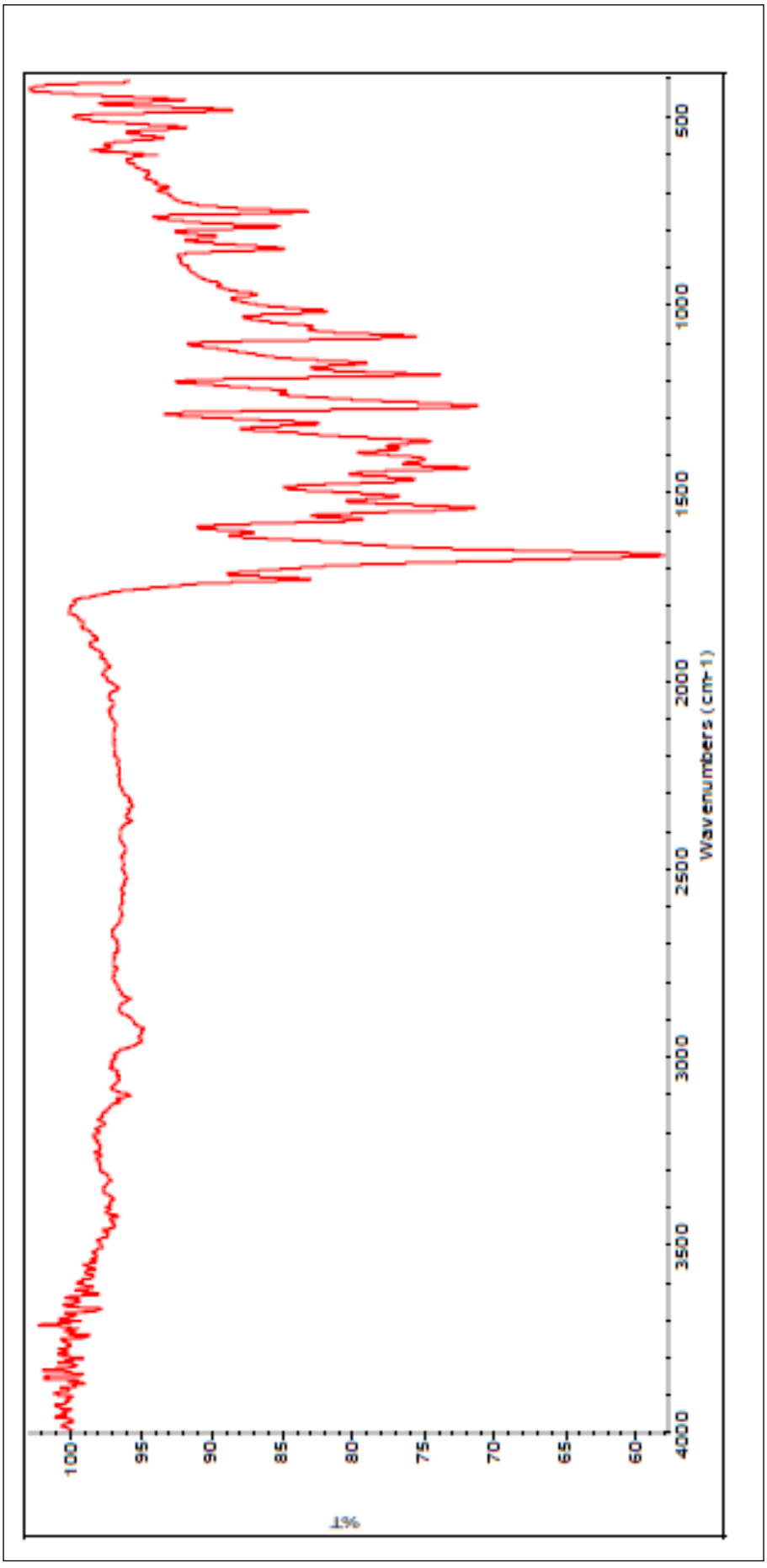


5.1.4. 4-kloro-2-[2-[4-(metoksi)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğinin yapısının aydınlatılması (I-b)

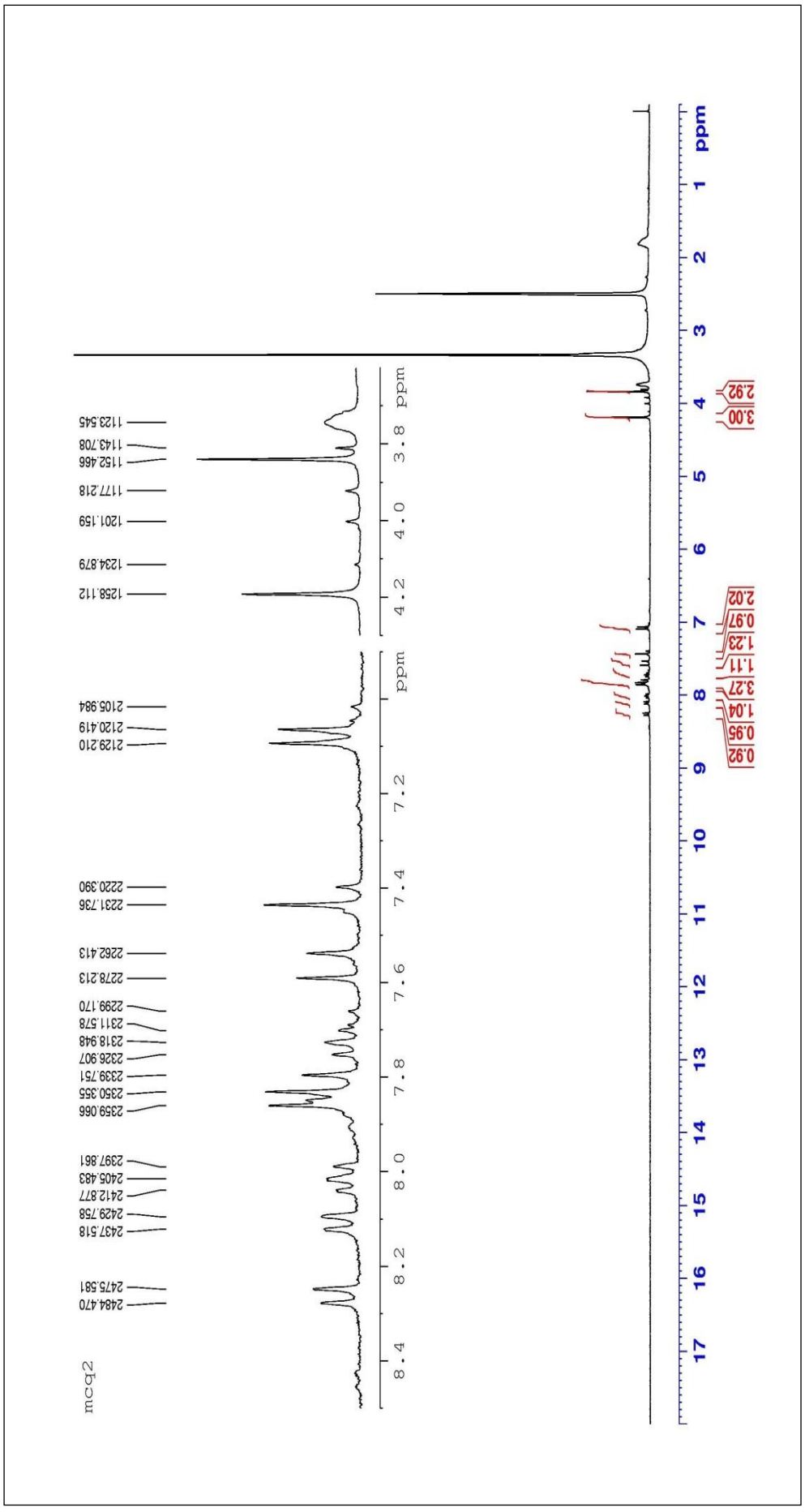
Bileşiğin KBr içinde alınan IR spektrumunda 3042 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2981 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1610 cm^{-1} ve 1520 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine ve 1250 cm^{-1} deki band ise metoksi grubunda yer alan C-O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.7).

Bileşiğin DMSO-d6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 8,3 ppm de görülen ikili pik kinolin halkasının 8 konumunda bulunan karbon üzerindeki hidrojene (J=8,889 Hz), 8,1 ppm de görülen ikili pik kinolin halkasının 5 konumunda bulunan karbon üzerindeki hidrojene (J=7,76 Hz), 8,0 ppm de görülen üçlü pik kinolin halkasının 6 ve7 konumunda bulunan iki hidrojene, 7,9 ppm de görülen bir protonluk ikili pik etenil köprüsü üzerinde bulunan hidrojene (J = 15 Hz), 7,8 ppm görülen ikili iki protonluk pik fenil halkasındaki 3 ve 5 konumunda bulunan iki karbon atomu üzerindeki hidrojenlere (J = 7,959 Hz), 7,7 ppm de görülen iki protonluk ikili pik fenil halkasındaki 2 ve 6 konumunda bulunan iki karbon üzerindeki hidrojenlere, 7,5 ppm de görülen bir protonluk ikili pik etenil köprüsü üzerinde bulunan hidrojene (J = 15,8 Hz), 7,45 ppm de görülen tekli bir protonluk pik kinolin halkasındaki 3 konumunda bulunan hidrojene, 4,2 ppm de görülen tekli üç protonluk pik kinolin azotuna bağlı metil grubu hidrojenlerine ve 3,8 ppm de görülen üç protonluk tekli pik fenil halkasına bağlı olan metoksi grubu üzerindeki metil hidrojenlerine aittir (Şekil 5.8).

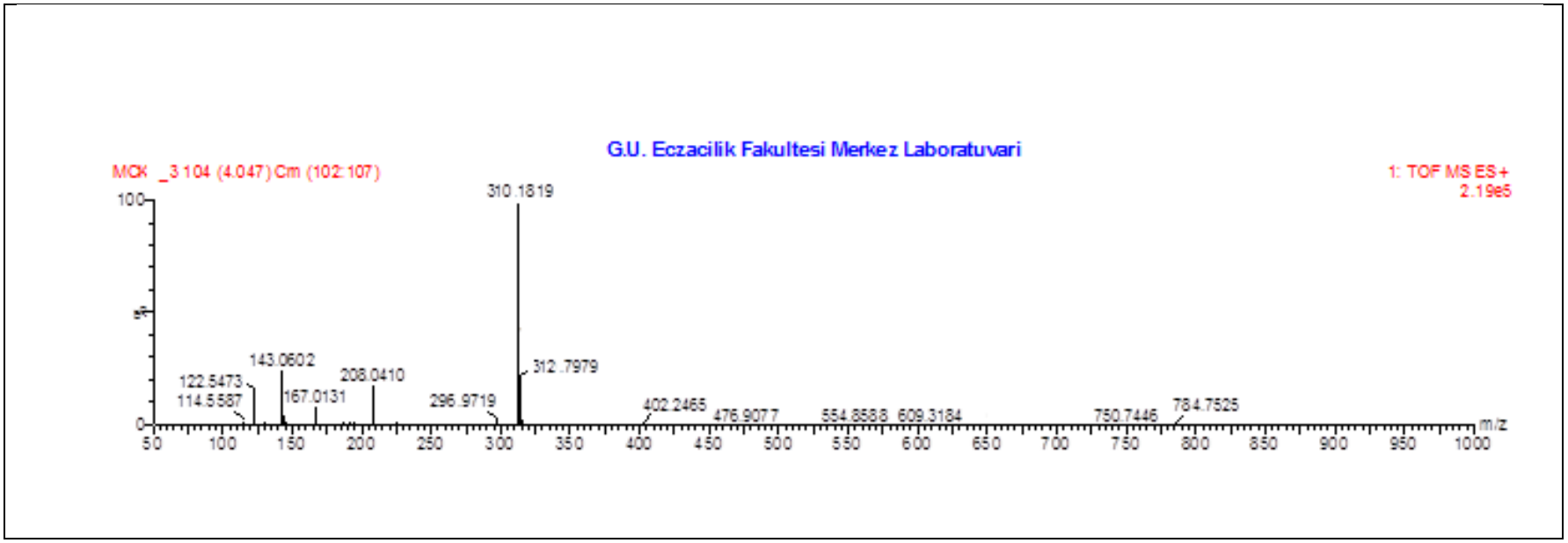
TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 310,1819'de gözlenmiş olup sonucun önerilen yapıya uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5.9).



Şekil 5.7. 4-kloro-2-[2-[4-(metoksi)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait FTIR spektrumu (KBr)

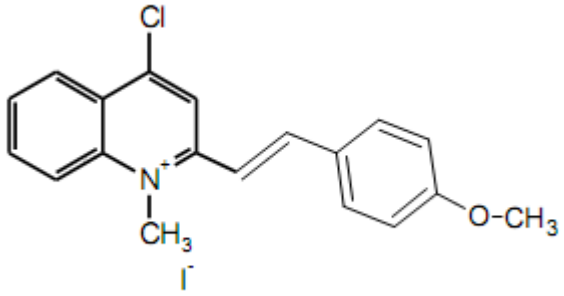


Şekil 5.8. 4-kloro-2-[2-[4-(metoksi)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.9. 4-kloro-2-[2-[4-(metoksi)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik I-b için aşağıdaki yapı önerilir.

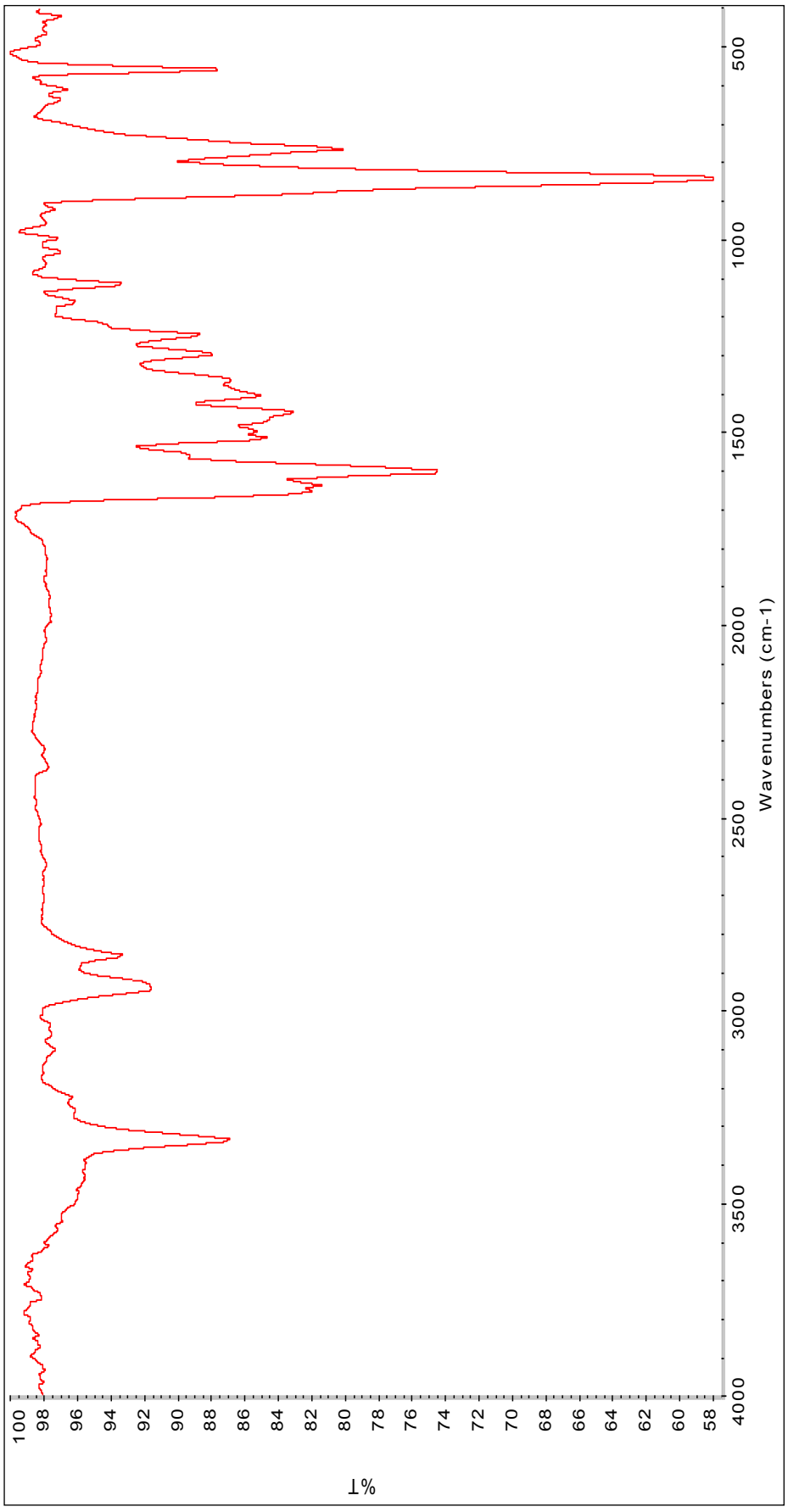


5.1.5. 4-kloro-2-[2-[1H-pirolil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğinin yapısının aydınlatılması (I-c)

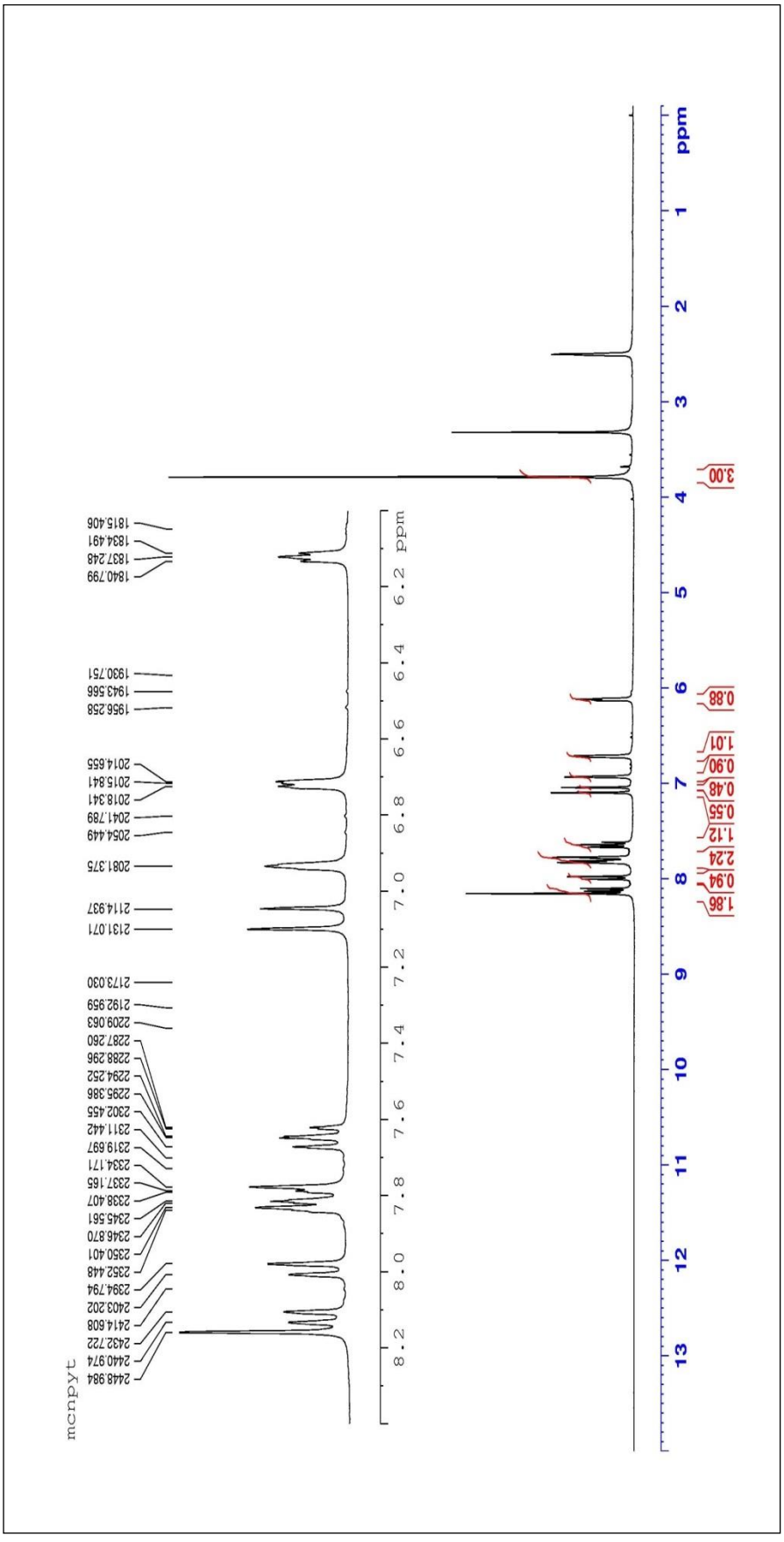
Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3400 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimine, 3041 cm^{-1} deki band aromatik =C-H gerilme titreşimine, 2960 cm^{-1} ve 2938 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimine, 1588 cm^{-1} ve 1559 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.10).

Bileşiğin DMSO-d6 içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda; 3,8 ppm de görülen üç protonluk tekli pik kinolin halkasındaki azot atomuna bağlı metil grubu hidrojenlerine, 6,1 ppm de gözlenen bir protonluk üçlü pik pirol halkasının 4 konumunda bulunan hidrojene, 6,7 ppm de gözlenen bir protonluk üçlü pik kinolin halkasının 6 konumunda bulunan hidrojene, 6,9 ppm de görülen yayvan bir protonluk pik pirol halkasında bulunan azot atomu üzerindeki hidrojene, 7,1 ppm de gözlenen iki protonluk ikili pik etenil köprüsü üzerindeki iki hidrojene (J=16,1 Hz), 7,6 ppm de gözlenen üçlü bir protonluk pik kinolin halkasının 7 konumunda bulunan hidrojene, 7,8 ppm de gözlenen iki protonluk iki adet ikili pik kinolin halkasının 5 ve 8 konumunda bulunan hidrojenlere, 8,0 ppm de gözlenen bir protonluk ikili pik pirol halkasının 3 konumunda bulunan hidrojene, 8,1 ppm de görülen pik pirol halkasının 5 konumunda bulunan hidrojene ve 8,2 ppm de gözlenen tekli pik kinolin halkasının 3 konumunda bulunan hidrojene aittir(Şekil 5.11).

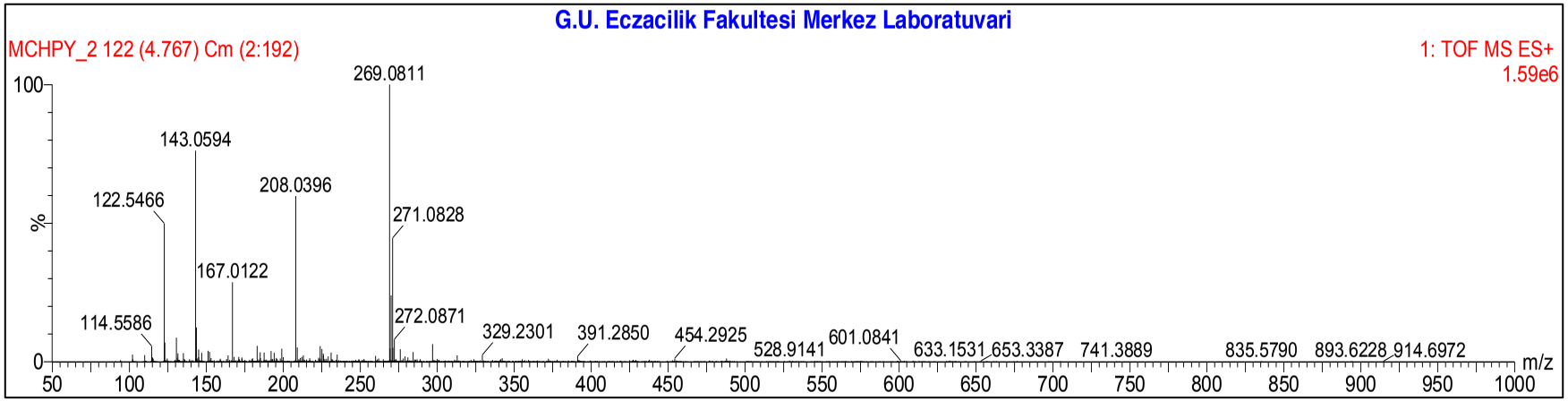
TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 269,0811'de gözlenmiştir ve bu sonuç önerilen bileşiğin yapısıyla uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5.12).



Şekil 5.10. 4-kloro-2-[2-piroletenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait FTIR spektrumu (KBr)

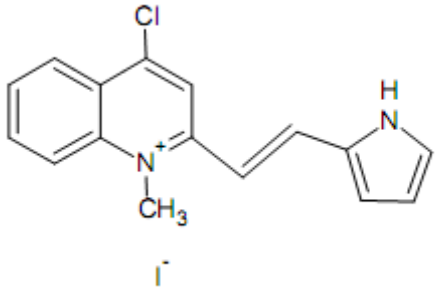


Şekil 5.11. 4-kloro-2-[2-piroletenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.12. 4-kloro-2-[2-piroletenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik I-c için aşağıdaki yapı önerilir.

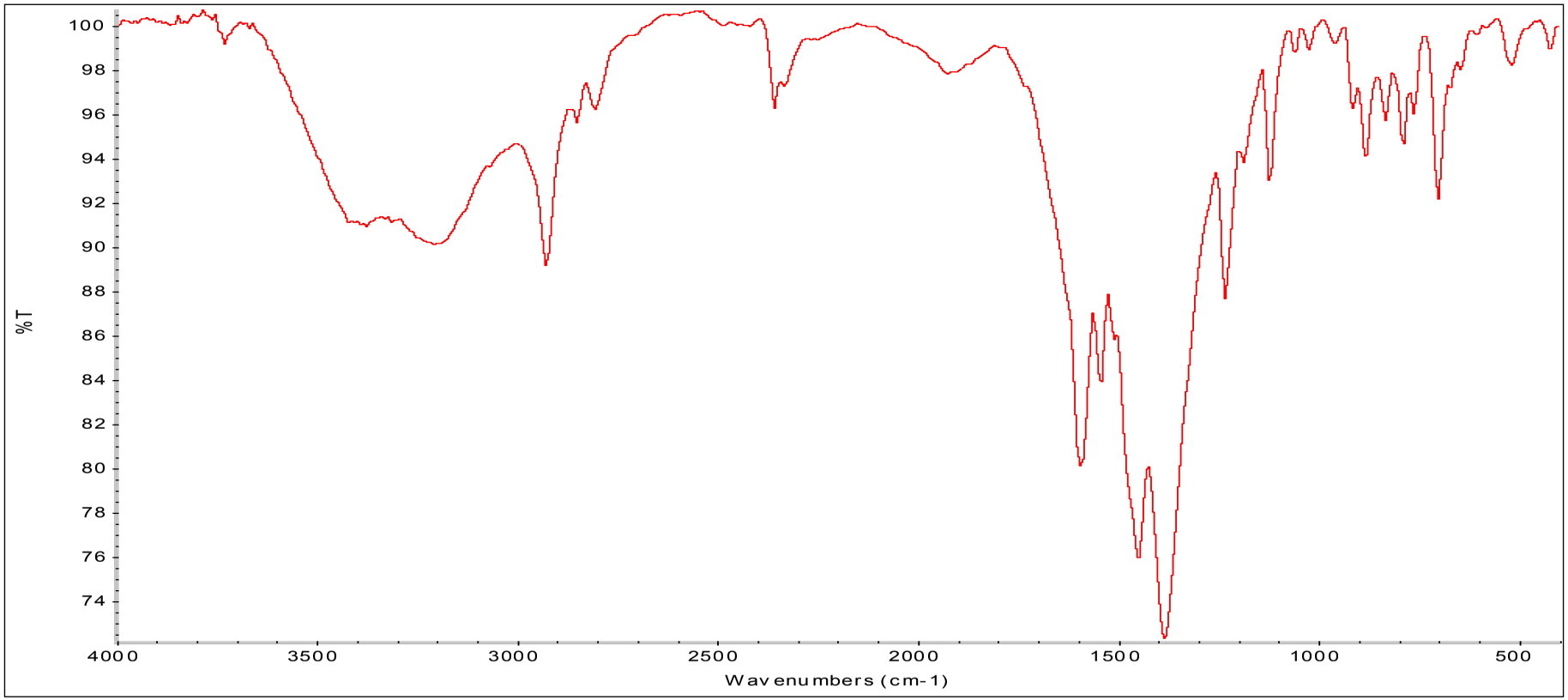


5.1.6. 4-kloro-2-[2-[4-(piperidinil)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğinin yapısının aydınlatılması (I-d)

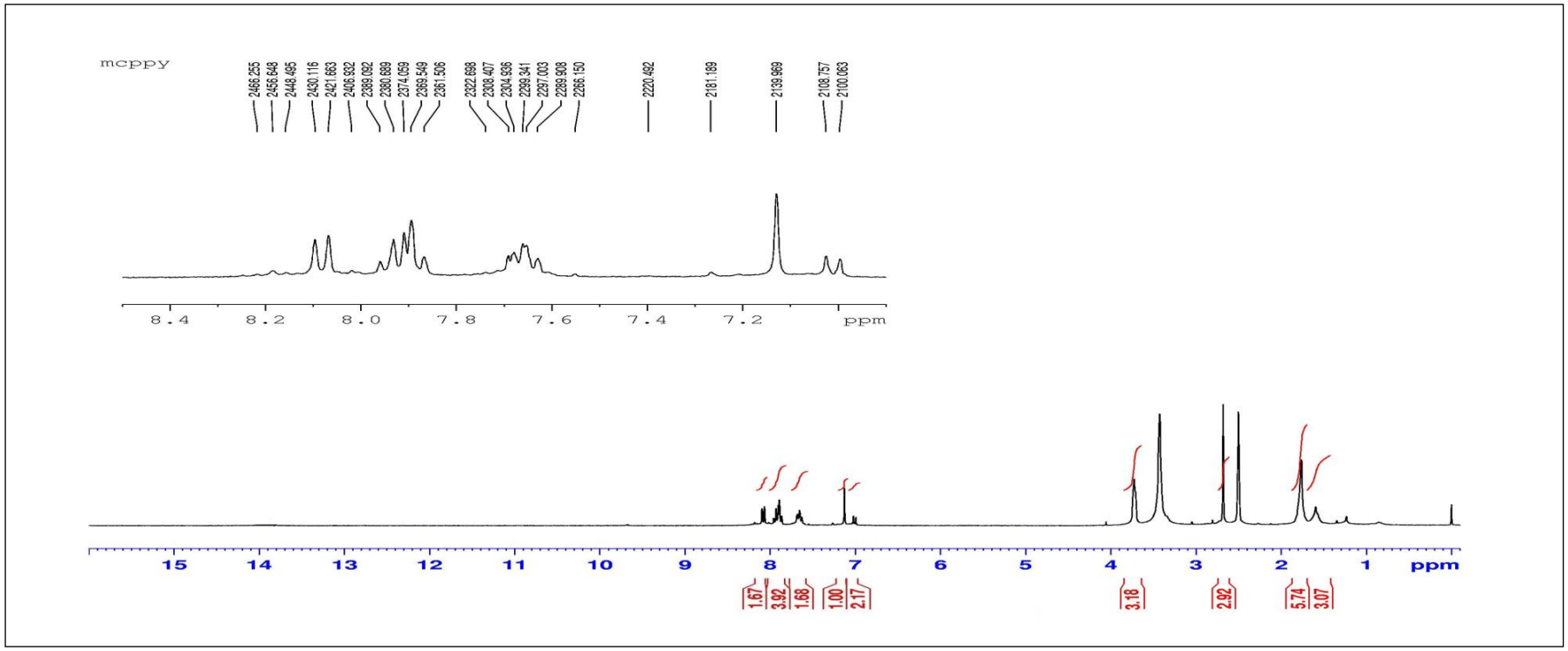
Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3043 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 2930 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1595 cm^{-1} ve 1545 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.13).

Bileşiğin DMSO-d6 içerisindeki ^{1}H NMR spektrumunda; 1,8 ppm ve 1,9 ppm de görülen pik piperidin halkasının 3, 4 ve 5 konumundaki altı hidrojene, 2,5 ppm de görülen pik piperidin halkasının 2 ve 6 konumunda bulunan iki hidrojene, 3,8 ppm de görülen üç hidrojenlik pik azot atomuna bağlı metil grubuna, 7,0 ppm de görülen iki hidrojenlik ikili pik fenil halkasının iki ve altı konumundaki hidrojenlere (J = 8,694 Hz), 7,1 ppm de görülen tekli pik kinolin halkasının üç konumundaki hidrojene, 7,6-7,8 da görülen çoklu pikler kinolin halkasındaki 4 hidrojene (J = 7,09 Hz), 7,9 ppm de görülen iki hidrojenlik pik etenil köprüsü üzerindeki iki hidrojene (J = 14,2 Hz), 8,1 ppm de görülen iki hidrojenlik ikili pik fenil halkasının üç ve beş konumundaki hidrojenlere (J = 8,1 Hz) aittir (Şekil 5.14).

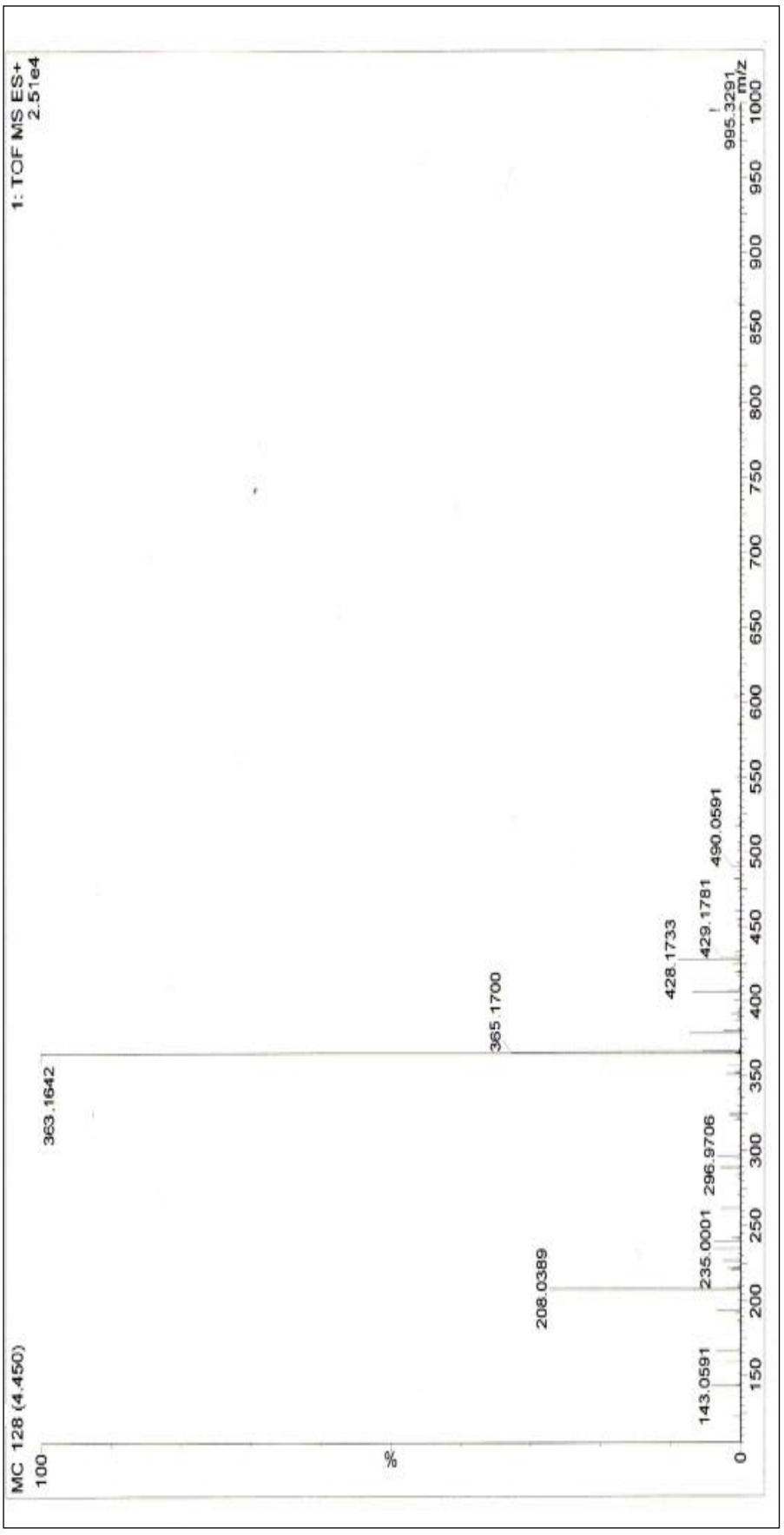
TOF MS spektrumuna göre moleküler iyon piki 363,1642 olarak bulunmuş ve bu sonucun önerilen yapıyla uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5.15).



Şekil 5.13. 4-kloro-2-[2-[4-(piperidinil)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait FTIR spektrumu (KBr)

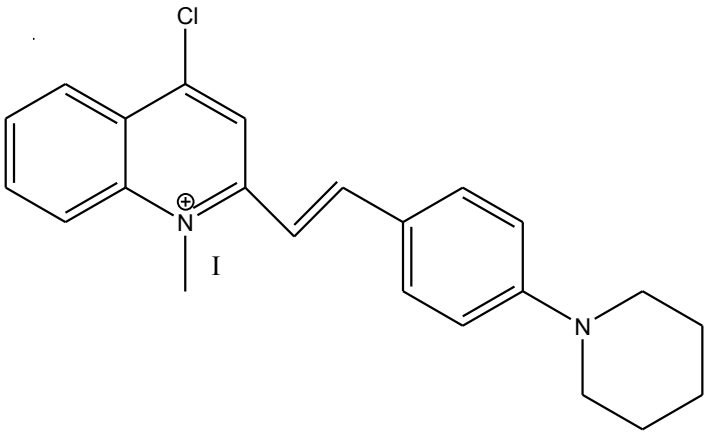


Şekil 5.14. 4-kloro-2-[2-[4-(piperidinil)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.15. 4-kloro-2-[2-[4-(piperidinil)fenil]etenil]-1-metilkinolinyum iyodür bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik I-d için aşağıdaki yapı önerilir.



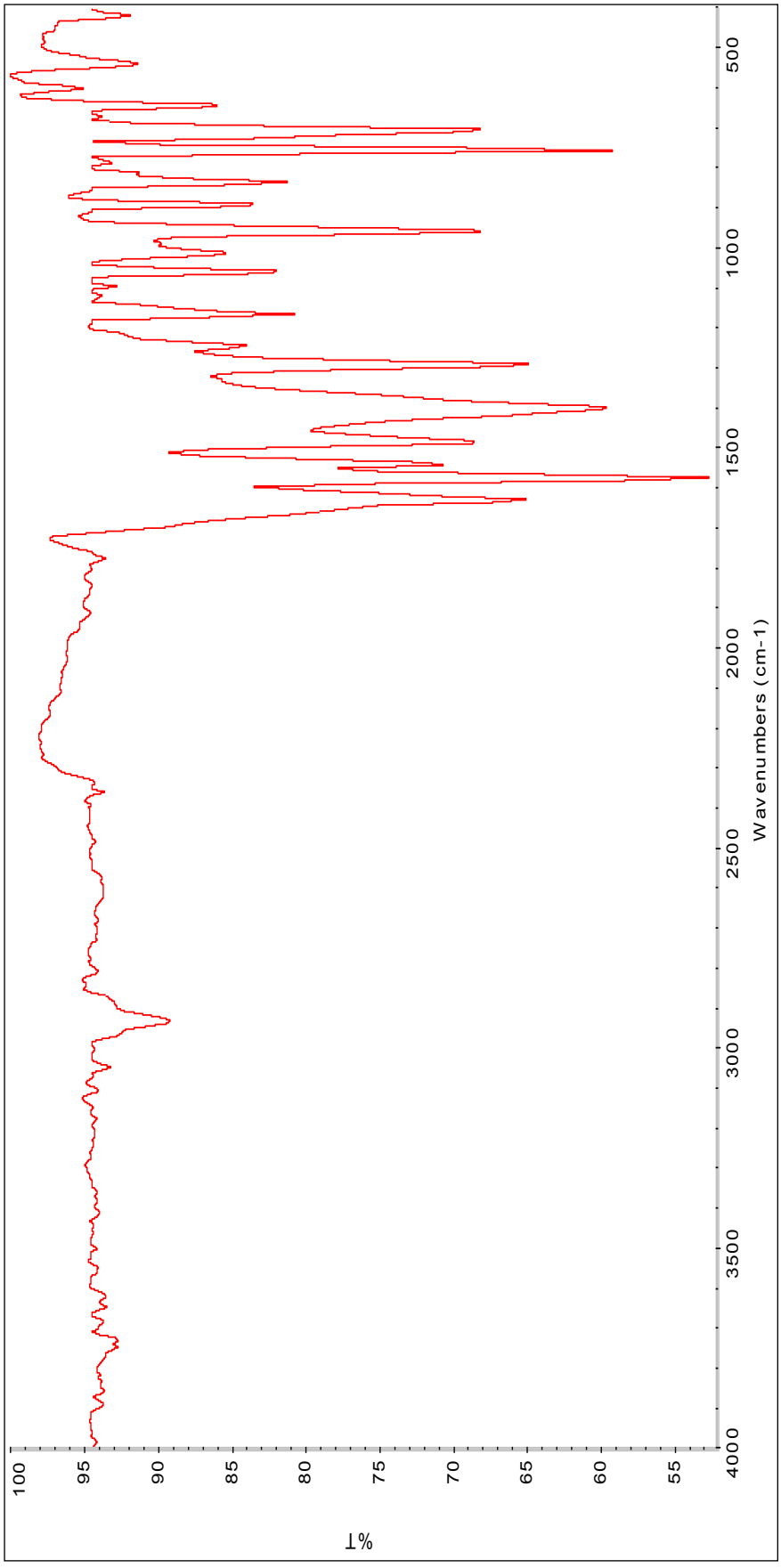
5.1.7. 2-(antrasen-9-il)vinil-4-klorokinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-a)

Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3014 cm^{-1} deki band =C-H gerilme titreşimine, 1587 cm^{-1} ve 1574 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.16).

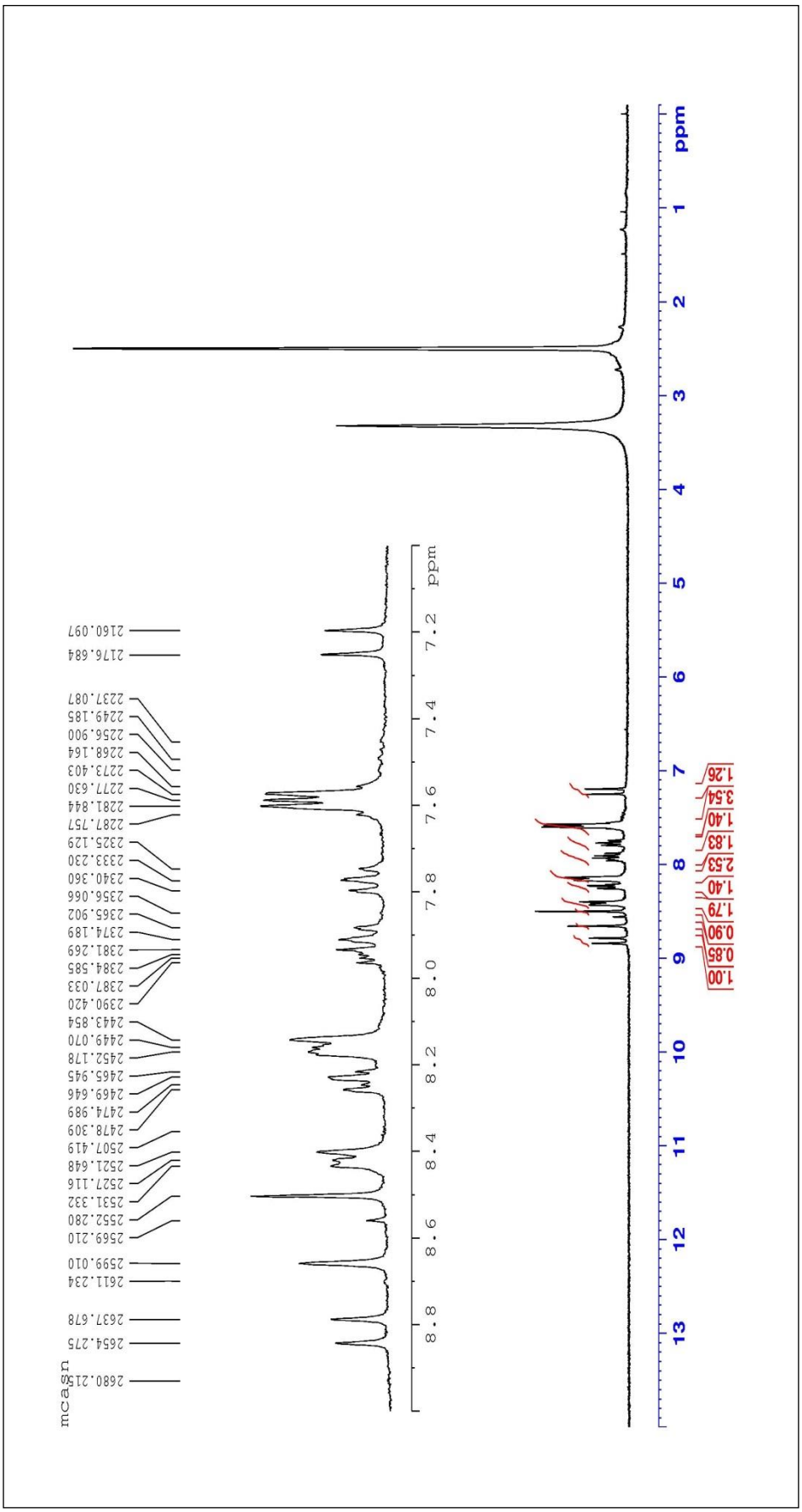
Bileşiğin DMSO-d6 içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda; 7,2 ppm de görülen bir protonluk ikili pik etilen köprüsü üzerindeki bir hidrojene (J=16,5 Hz), 7,6 ppm de görülen dört protonluk iki adet ikili pik antrasen halkasının 1,4,5 ve 8 konumunda bulunan dört hidrojene, 7,8 ile 8,4 ppm arasında görülen çoklu pikler antrasen halkasının 2,3,6,7 ile 10 ve kinolin halkasının 5,6 ve 7 numaralı karbon atomları üzerinde bulunan toplam sekiz adet hidrojene, 8,4 ppm de görülen bir protonluk tekli pik kinolin halkasını 3 konumunda bulunan bir hidrojene, 8,6 ppm de görülen ikili pik kinolin halkasının 8 konumunda bulunan karbon üzerindeki bir hidrojene ve 8,8 ppm de görülen bir protonluk ikili pik etenil köprüsü üzerinde bulunan bir hidrojene (J=16 Hz) aittir (Şekil 5.17).

APT NMR (DMSO-d6) δ (ppm):1200,47 (CH), 124,09 (CH), 125,28 (C), 125,96 (CH), 126,01 (CH), 126,76 (CH), 127,23 (CH), 127,72 (CH), 128,3 (CH), 129,2 (CH), 129,4 (C), 129,9 (CH), 131,5 (C), 131,56 (C), 131,59 (CH), 132,3 (CH), 135,0 (CH), 136,8 (CH), 142,2 (C), 148,8 (C), 156,0 (C) (Şekil 5.18).

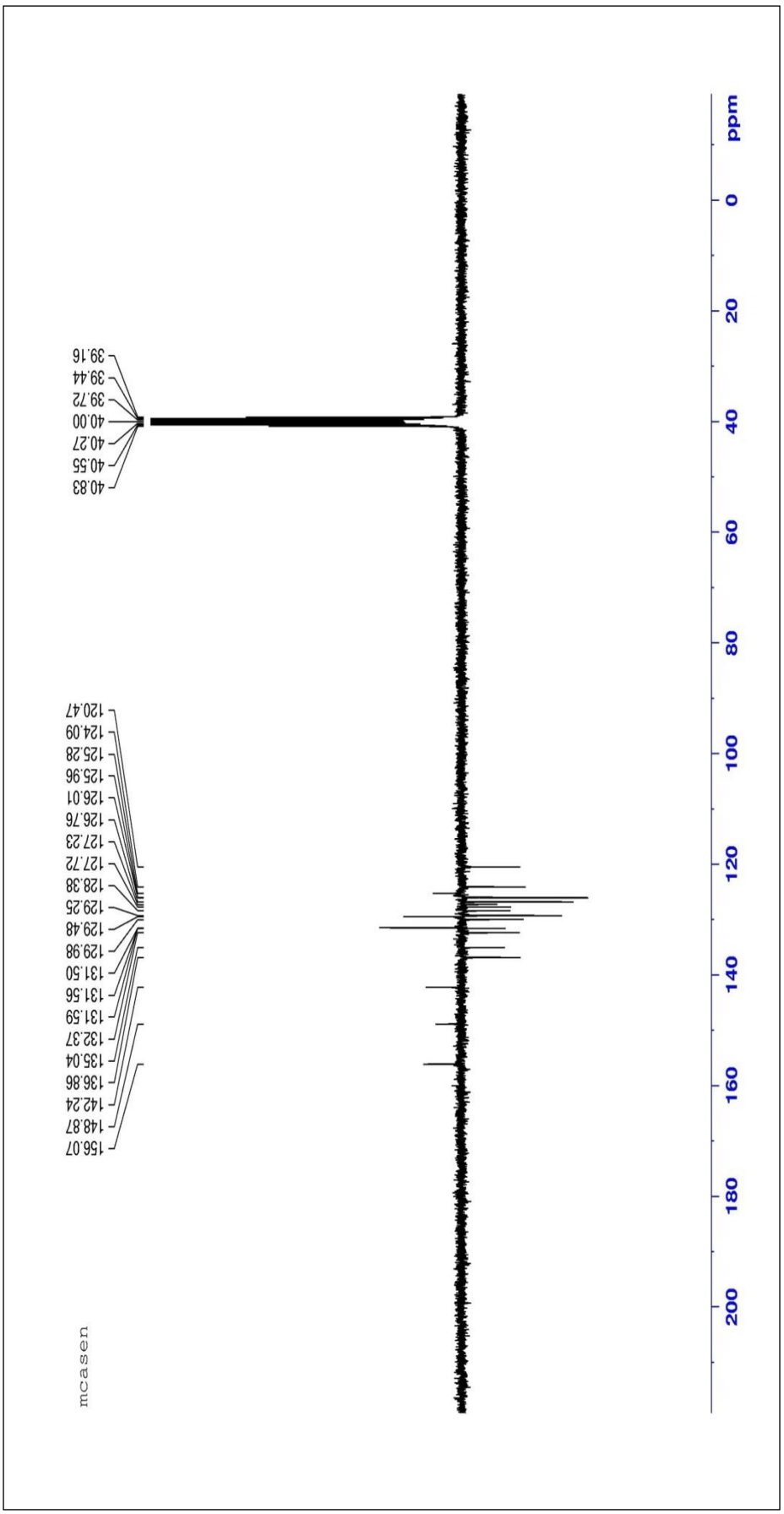
TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 366,1006'da gözlenmiştir ve bu sonucun önerilen yapıyla uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5.19).



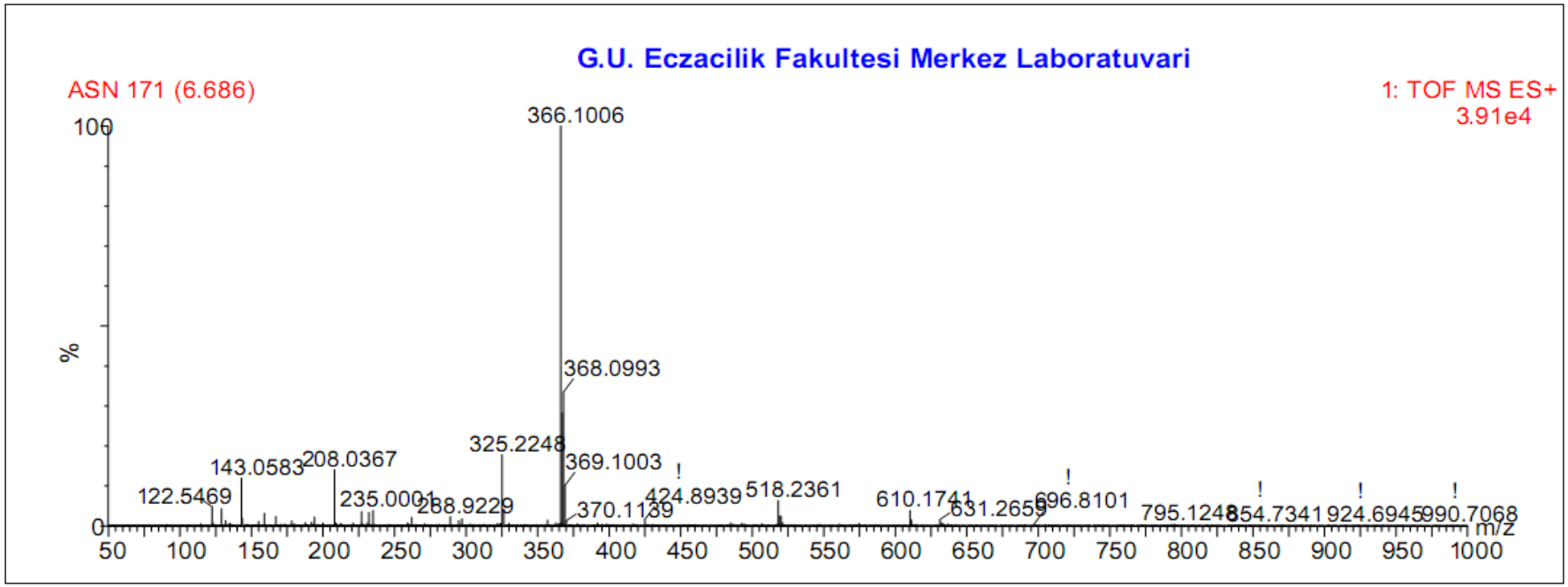
Şekil 5.16. 2-(antrasen-9-il)vinil)-4-klorokinolin bileşiğine ait FTIR spektrumu (KBr)



Şekil 5.17. 2-(antrasen-9-il)vinil)-4-klorokinolin bileşiğinin ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)

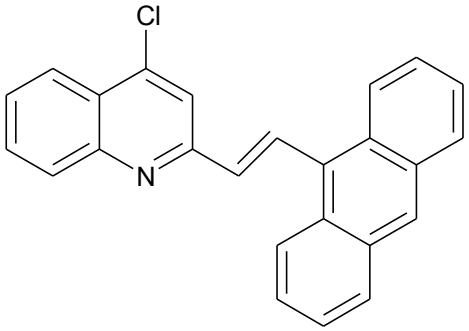


Şekil 5.18. 2-(antrasen-9-il)vinil)-4-klorokinolin bileşiğinin ait APT spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.19. 2-(antrasen-9-il)vinil)-4-klorokinolin bileşiğinin ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik II-a için aşağıdaki yapı önerilir.



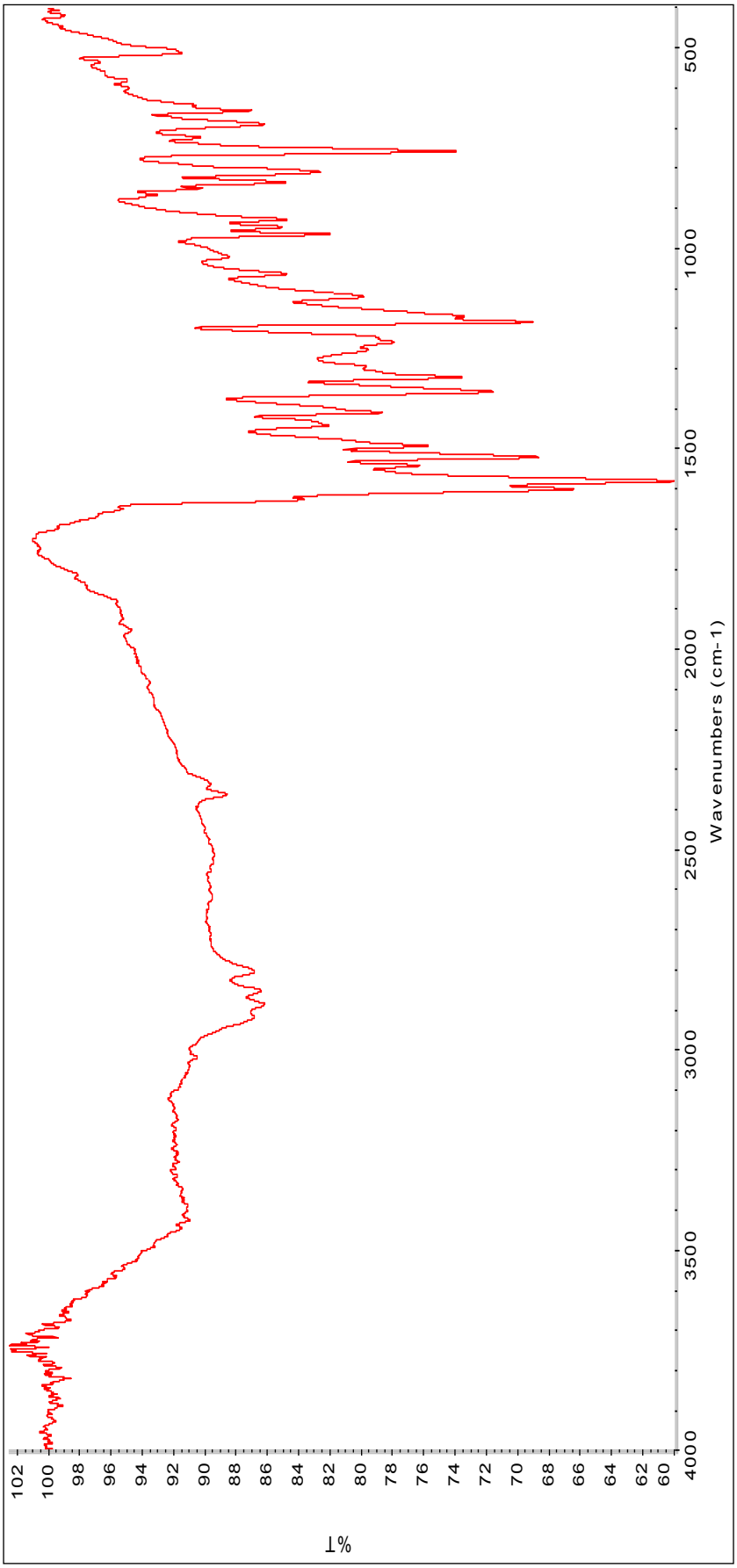
5.1.8. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-b)

Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3029 cm^{-1} deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2920 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1606 cm^{-1} ve 1582 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.20).

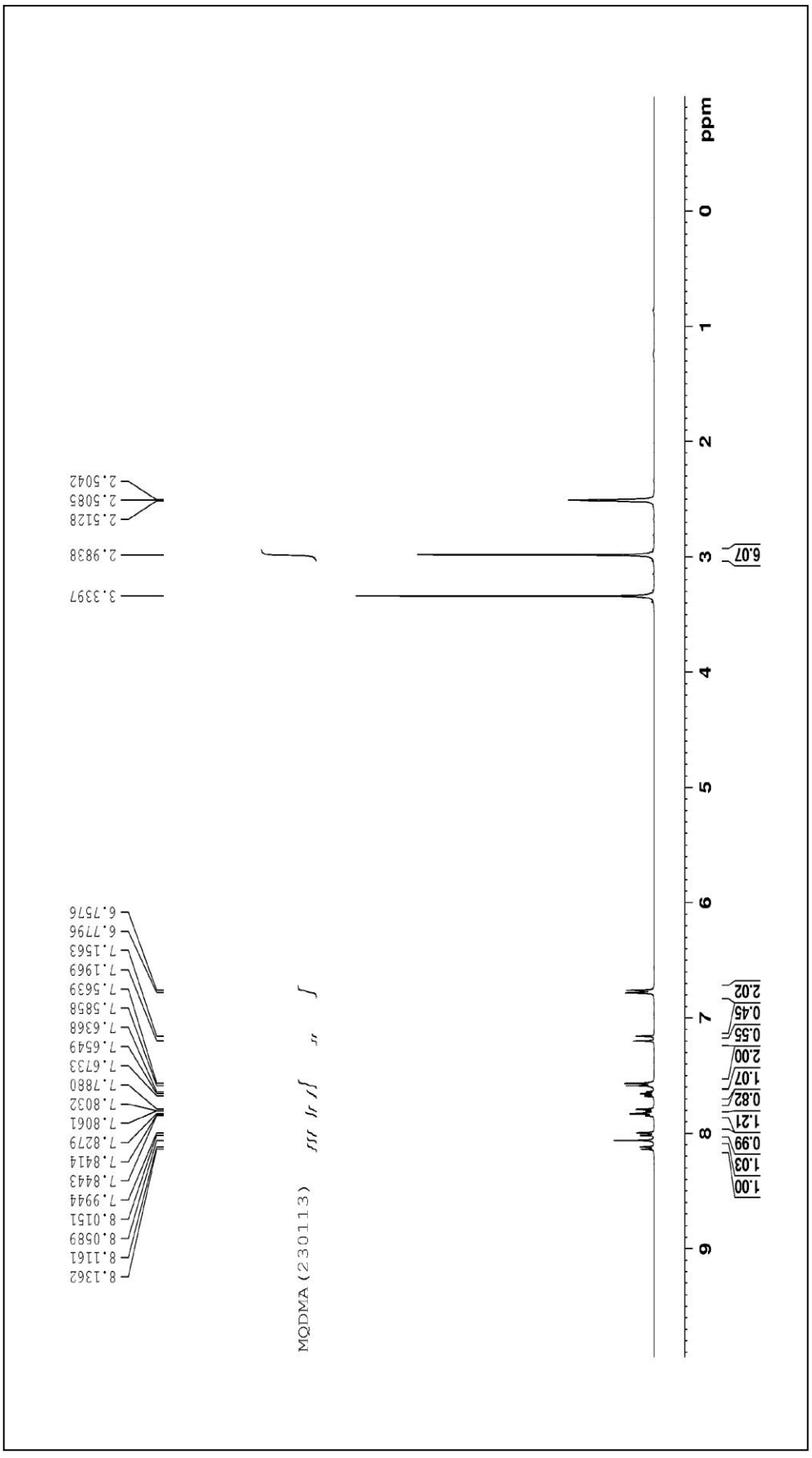
Bileşiğin DMSO-d6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda; 3,0 ppm de görülen altı protonluk tekli pik amin grubuna bağlı iki metil üzerindeki altı hidrojene, 6,75 ppm de görülen iki protonluk pik fenil grubunun 2 ve 6 konumunda bulunan iki hidrojene, 7,2 ppm de görülen bir protonluk ikili pik kinolin halkasının 5 konumunda bulunan karbona bağlı hidrojene, 7,6 ve 8,0 ppm arasında görülen yedi protonluk ikili pikler kinolin ve fenil halkası üzerinde bulunan yedi hidrojene, 8,1 ppm de görülen tekli bir protonluk pik kinolin halkasının 3 konumundaki karbona bağlı hidrojene ve 8,13 ppm de görülen tek protonluk ikili pik kinolin halkasının 8 konumundaki karbona bağlı hidrojene aittir (Şekil 5.21).

APT NMR (DMSO-d6) δ (ppm): 40 (CH3), 112,5 (CH), 119 (CH), 122,6 (CH), 123,9 (CH), 124 (C), 124,6 (C), 127,3 (CH), 129,2 (CH), 131,3 (CH), 136,6 (CH), 141,6 (C), 148,8 (C), 151,3 (C) ve 157,25 (C) (Şekil 5.22).

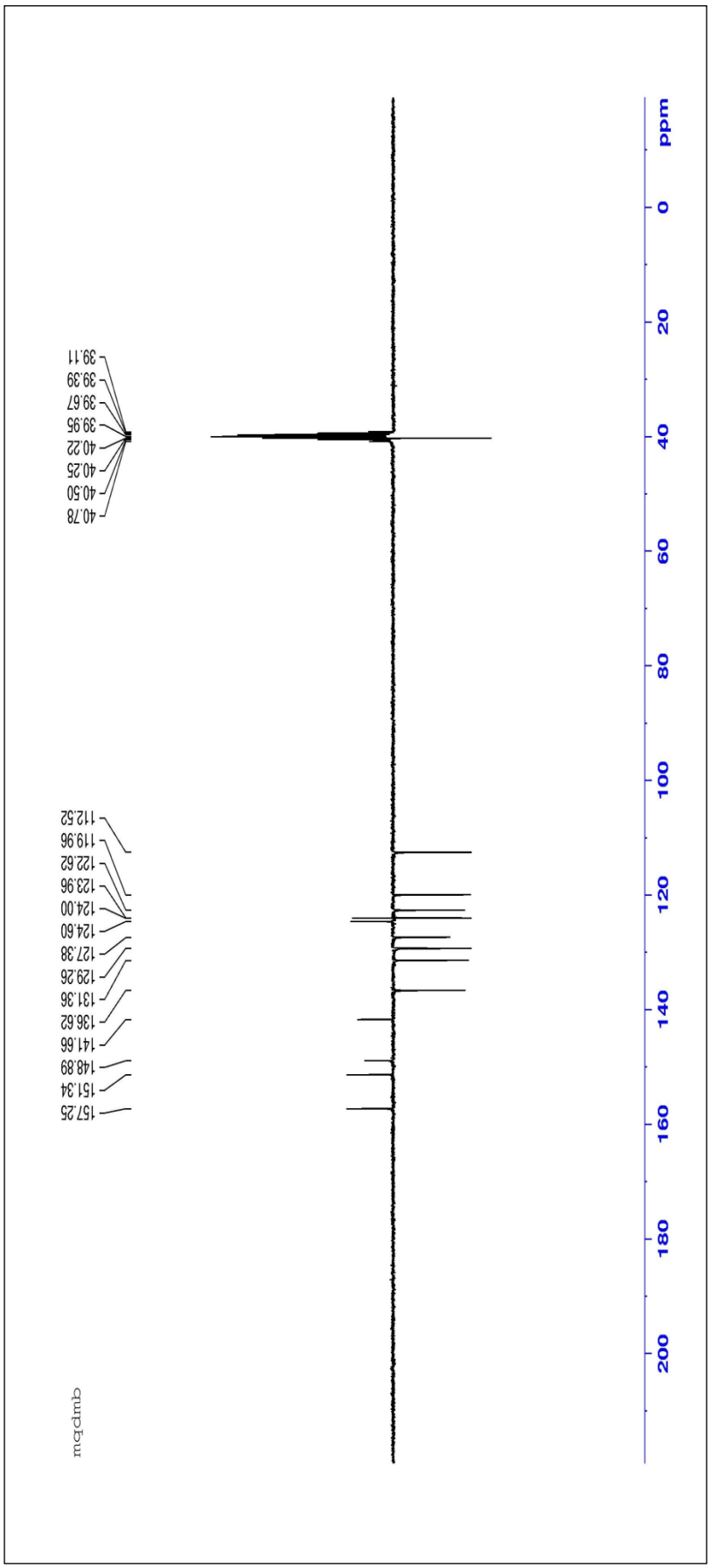
TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 309,1131'de gözlenmiştir ve bu sonucun önerilen yapıyla uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5.23).



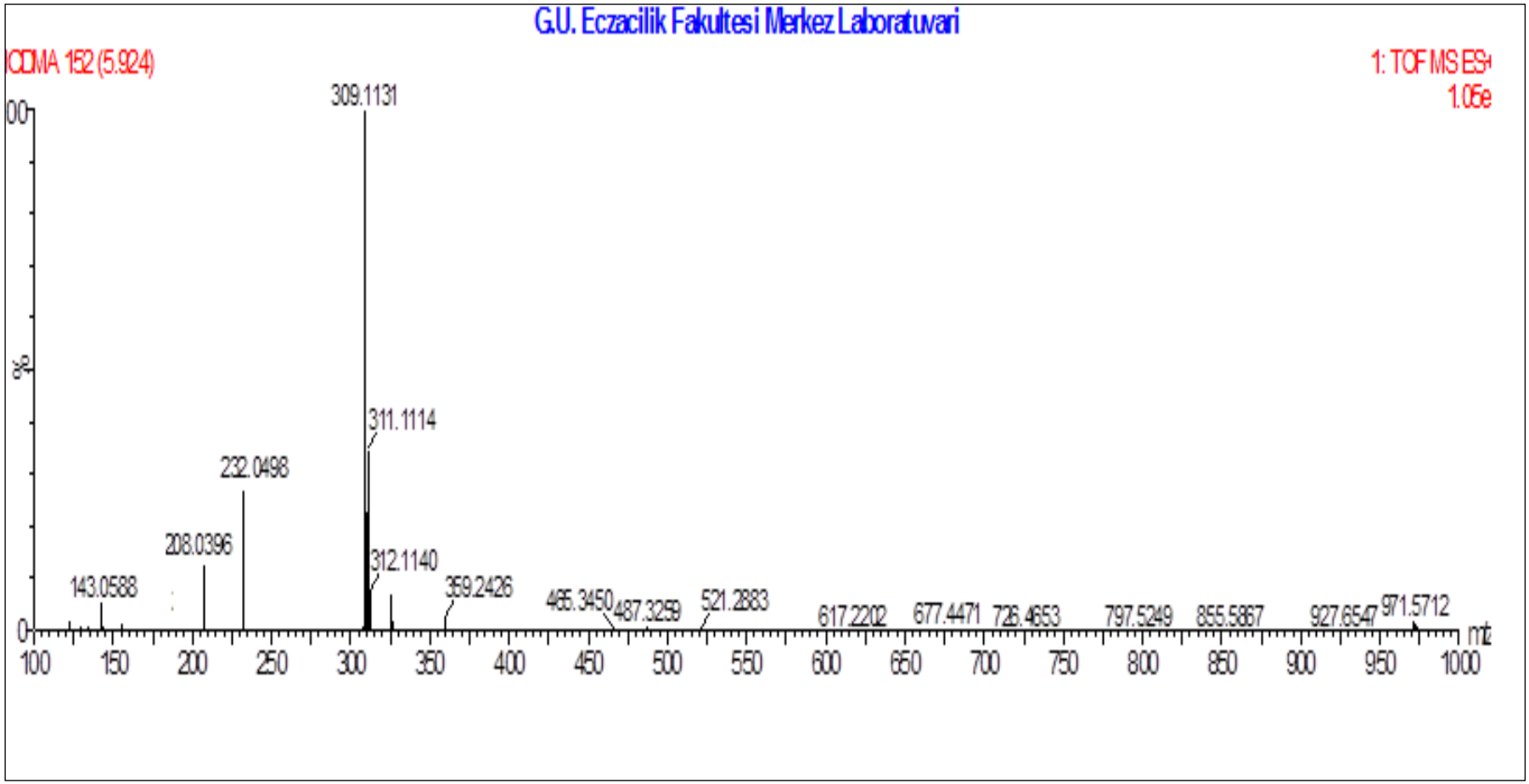
Şekil 5.20. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]-kinolin bileşiğine ait FTIR spektrumu (KBr)



Şekil 5.21. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)

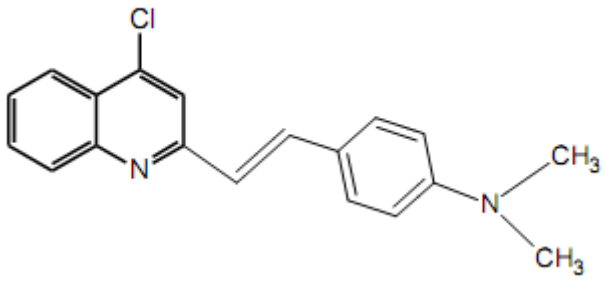


Şekil 5.22. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait APT spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.23. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik II-b için aşağıdaki yapı önerilir.



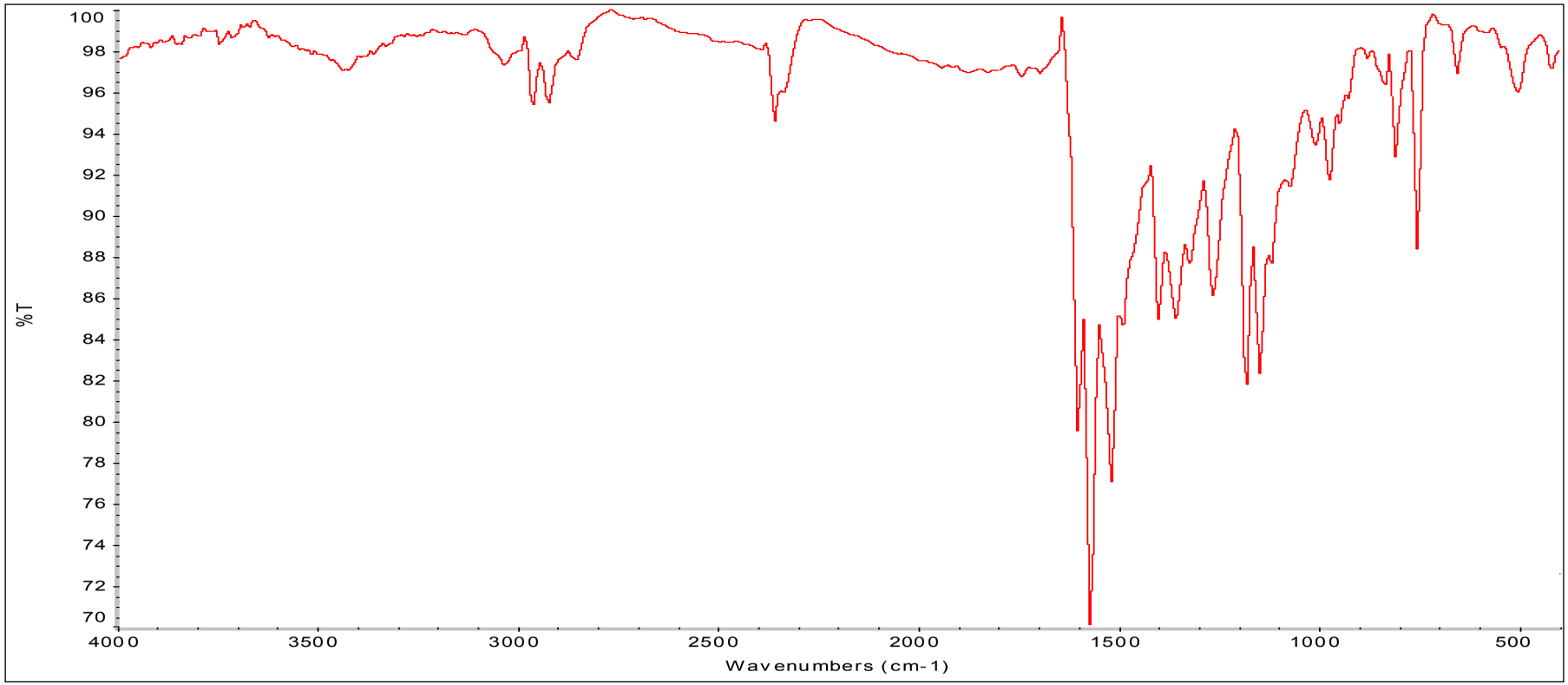
5.1.9. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]-kinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-c)

Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3036 cm^{-1} de görülen band aromatik =C-H gerilme titreşimine, 2964 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimine, 1602 cm^{-1} ve 1571 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.24).

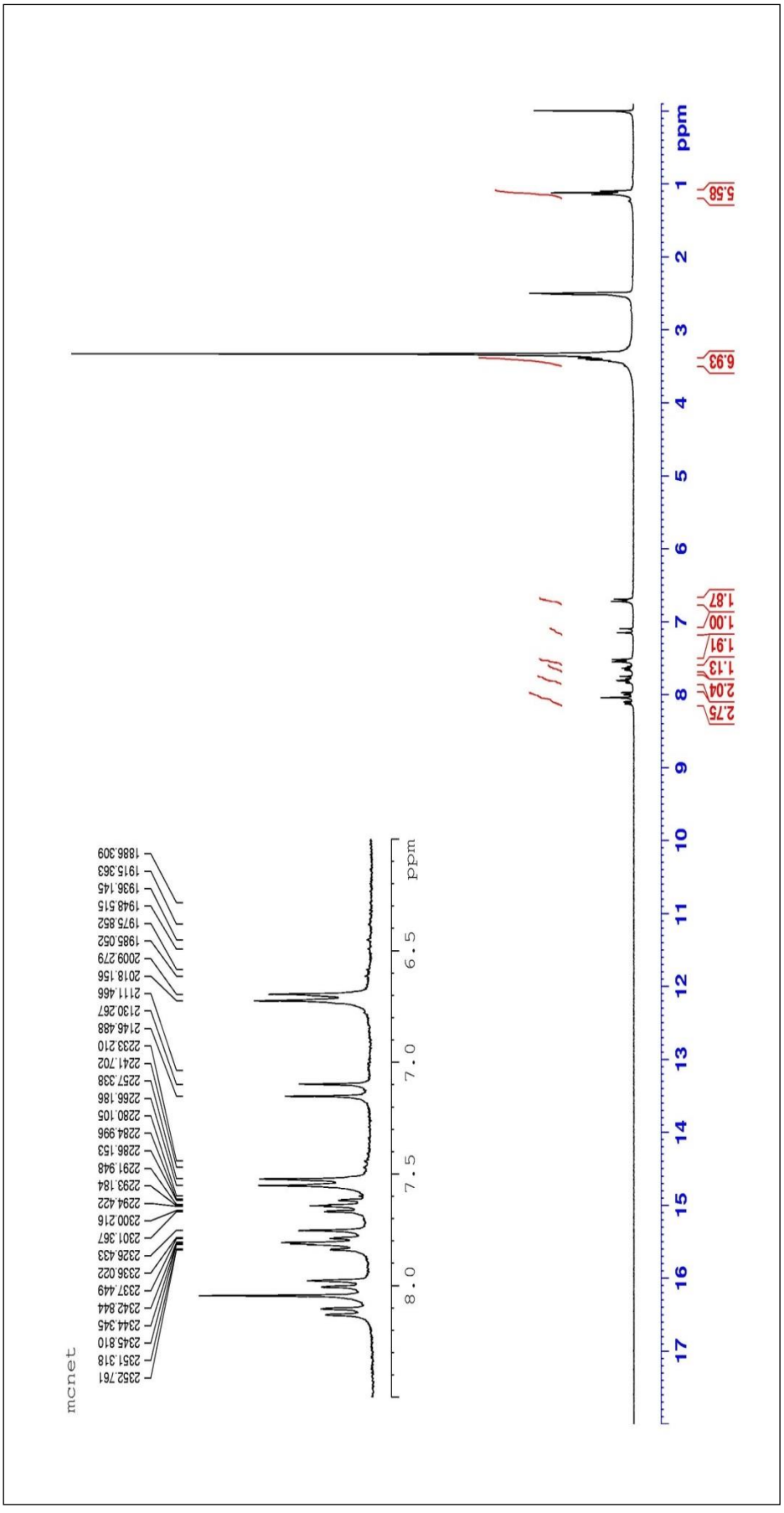
Bileşiğin DMSO-d6 içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda; 1,2 ppm de görülen üçlü pik etil grubundaki metil hidrojenlerine, 3,5 ppm de görülen üçlü pik ise etil grubundaki metilen hidrojenlerine, 6,6 ppm de görülen ikili pik fenil halkasının iki ve altı konumundaki hidrojenlere (J = 8,8 Hz), 7,1 ppm de görülen ikili pik etenil köprüsü üzerindeki bir hidrojene (J = 16,2 Hz), 7,5 ppm de görülen ikili pik etenil köprüsü üzerindeki hidrojene (J = 18,8 Hz), 7,6 ppm de görülen ikili pik kinolin halkasının beş konumundaki hidrojene, 7,7 ppm ve 7,8 ppm de görülen üçlü pikler kinolin halkasının altı ve yedi konumundaki iki hidrojene, 8,0 ppm de görülen ikili pik kinolin halkasının sekiz konumundaki hidrojene (J = 8,3 Hz), 8,1 ppm de görülen tekli pik kinolin halkasının üç konumundaki hidrojene, 8,2 ppm de görülen ikili pik fenil halkasının üç ve beş konumunda bulunan iki hidrojene aittir (Şekil 5.25).

APT NMR (DMSO-d6) δ (ppm): 12,9 (CH3), 44,2(CH2), 111,8 (CH), 119,9 (C), 122,1 (CH), 123 (CH), 123,1 (C), 123,9 (CH), 124,5 (C), 127,2 (CH), 129,3 (CH), 129,6 (CH), 131,3 (CH), 136,5 (CH), 141,5 (CH), 148,6 (C), 149,06 (C), 157,4 (C) (Şekil 5.26).

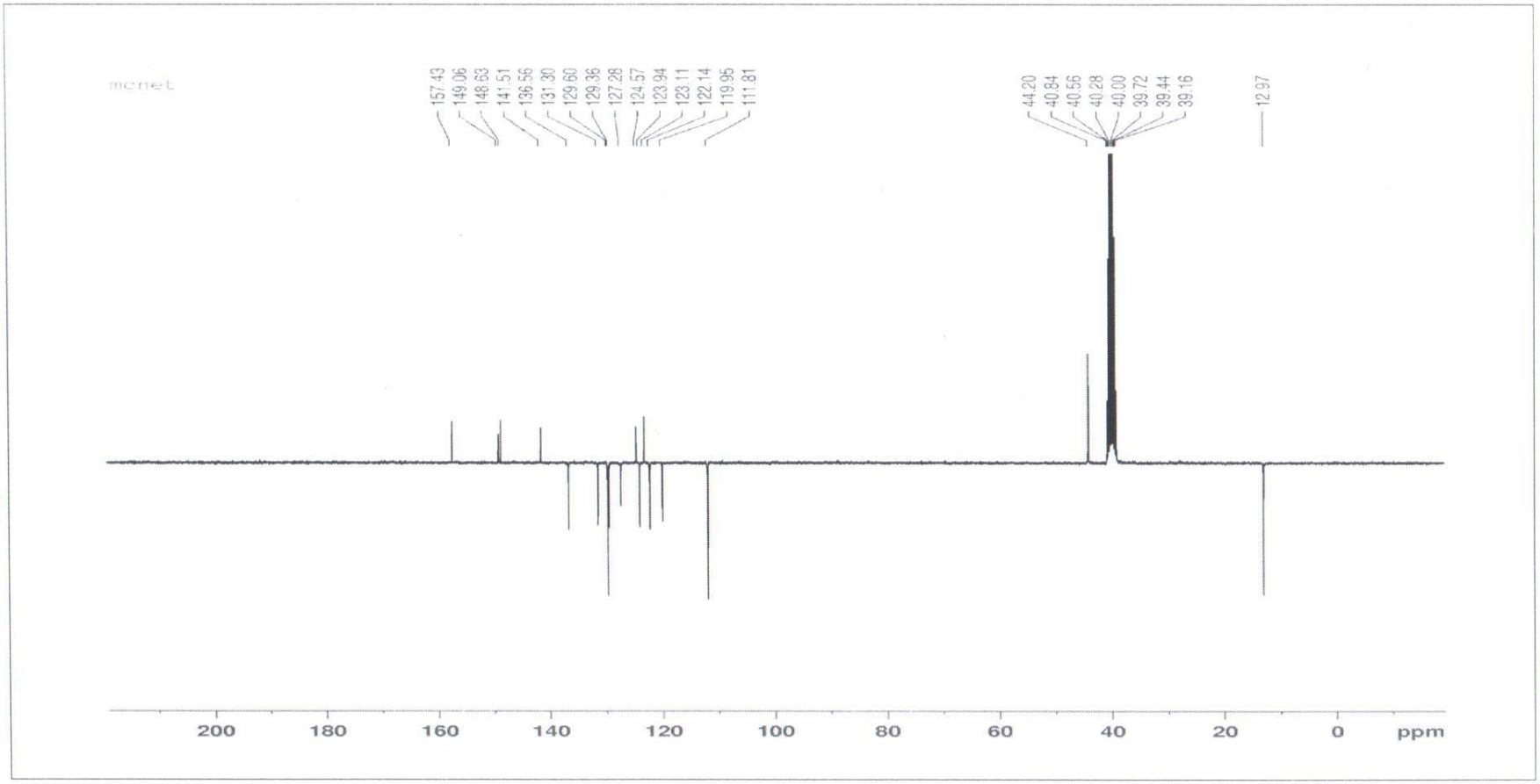
Bileşiğin TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 337,1476'da gözlenmiş olup bu sonucun önerilen yapıyla uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5.27).



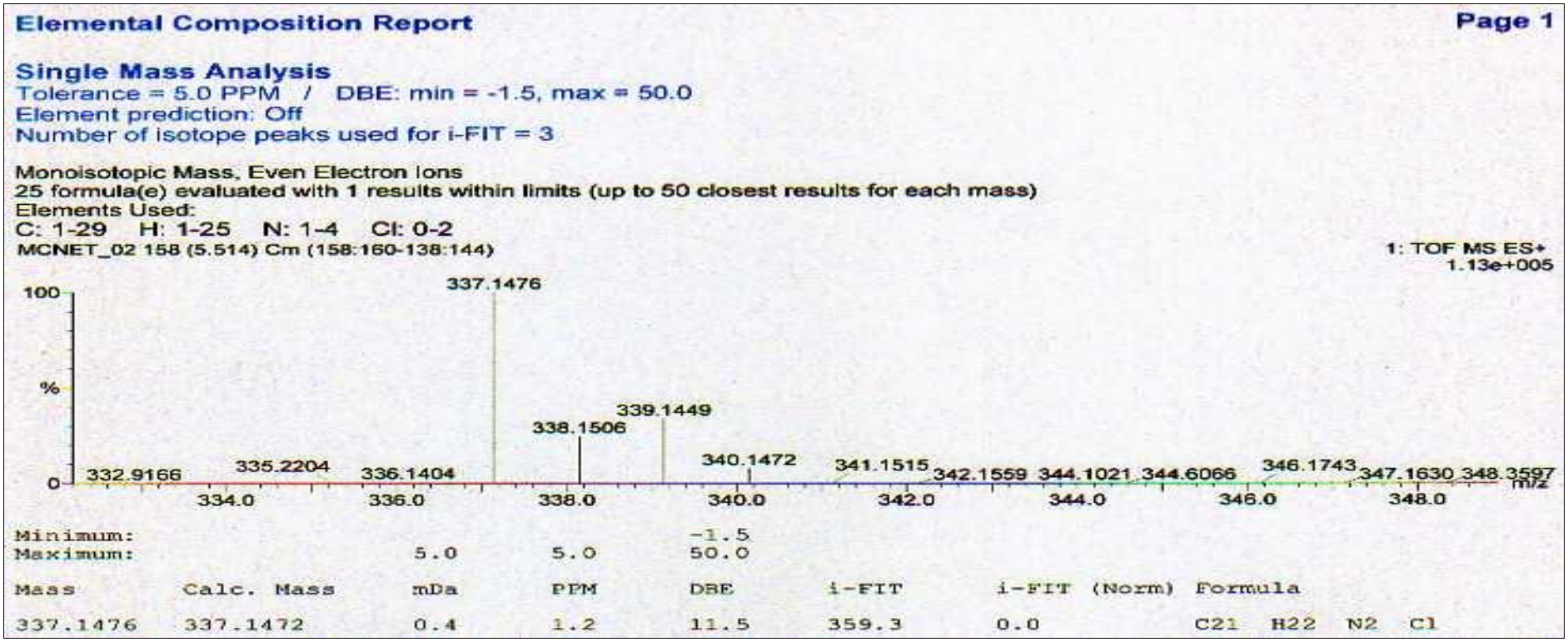
Şekil 5.24. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait FTIR spektrumu (KBr)



Şekil 5.25. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)

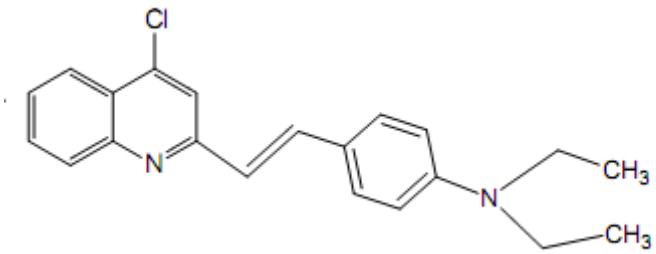


Şekil 5.26. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait APT spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.27. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik II-c için aşağıdaki yapı önerilir.

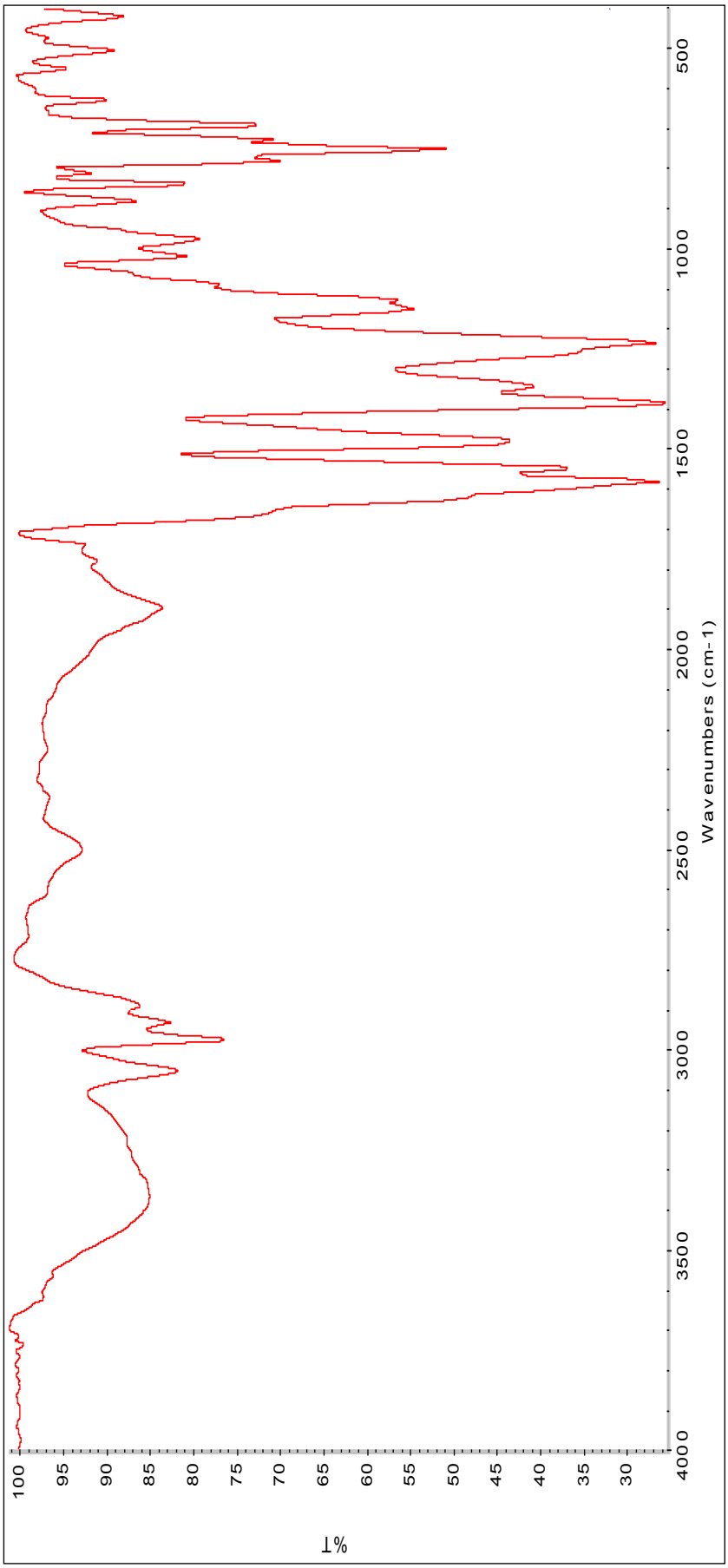


5.1.10. 2-(4-(benziloksi)stiril)-4-klorokinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-d)

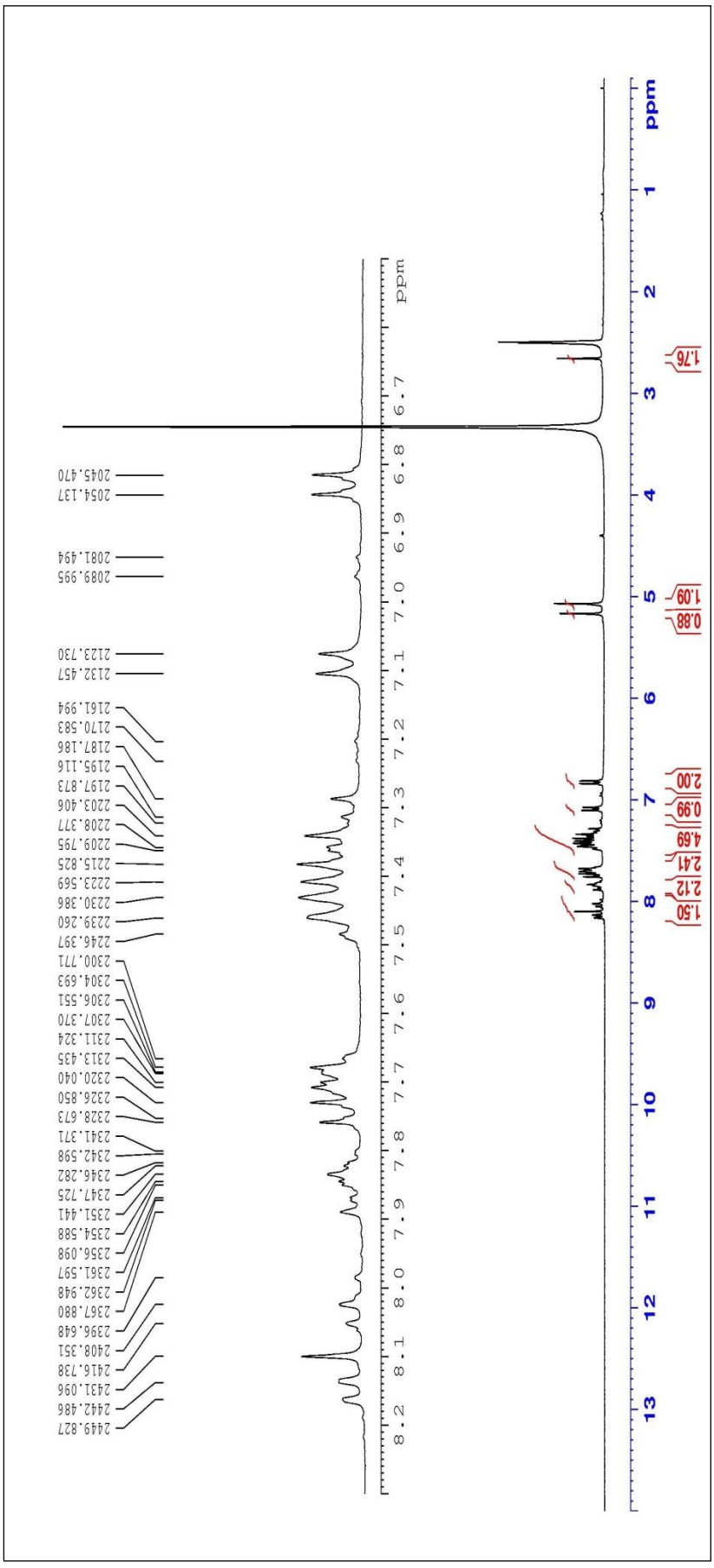
Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3038 cm^{-1} de görülen band aromatik =C-H gerilme titreşimine, 2953 cm^{-1} ve 2934 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimine, 1612 cm^{-1} ve 1568 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine ve 1240 cm^{-1} de görülen band C-O gerilme titreşimine aittir (Şekil 5.28).

Bileşiğin DMSO-d6 içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 3,3 ppm de görülen tekli iki protonluk pik benzil grubunda bulunan iki hidrojene, 5,1 ppm de görülen iki protonluk ikili pik etilen köprüsü üzerinde bulunan iki hidrojene, 6,8 ppm ile 8,1 ppm arasında görülen 14 protonluk çoklu pik kinolin ve fenil halkası üzerinde bulunan ondört hidrojene aittir (Şekil 5.29).

Bileşiğin TOF MS sonuçlarına göre, moleküler iyon piki 372,1159 de gözlenmiş olup bu sonucun önerilen yapıyla uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5.30).



Şekil 5.28. 2-(4-(benziloksi)stiril)-4-klorokinolin bileşiğinin ait FTIR spektrumu (KBr)



Şekil 5.29. 2-(4-(benziloksi)stiril)-4-klorokinolin bileşiğinin ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)

Single Mass Analysis

Tolerance = 10.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

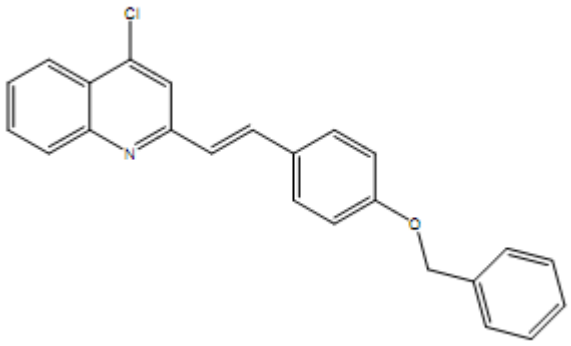
178 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O	Cl
372.1159	372.1155	0.4	1.1	15.5	C24 H19 N O Cl	206.1	0.0	24	19	1	1	1

Şekil 5.30. 2-(4-(benziloksi)stiril)-4-klorokinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik II-d için aşağıdaki yapı önerilir.



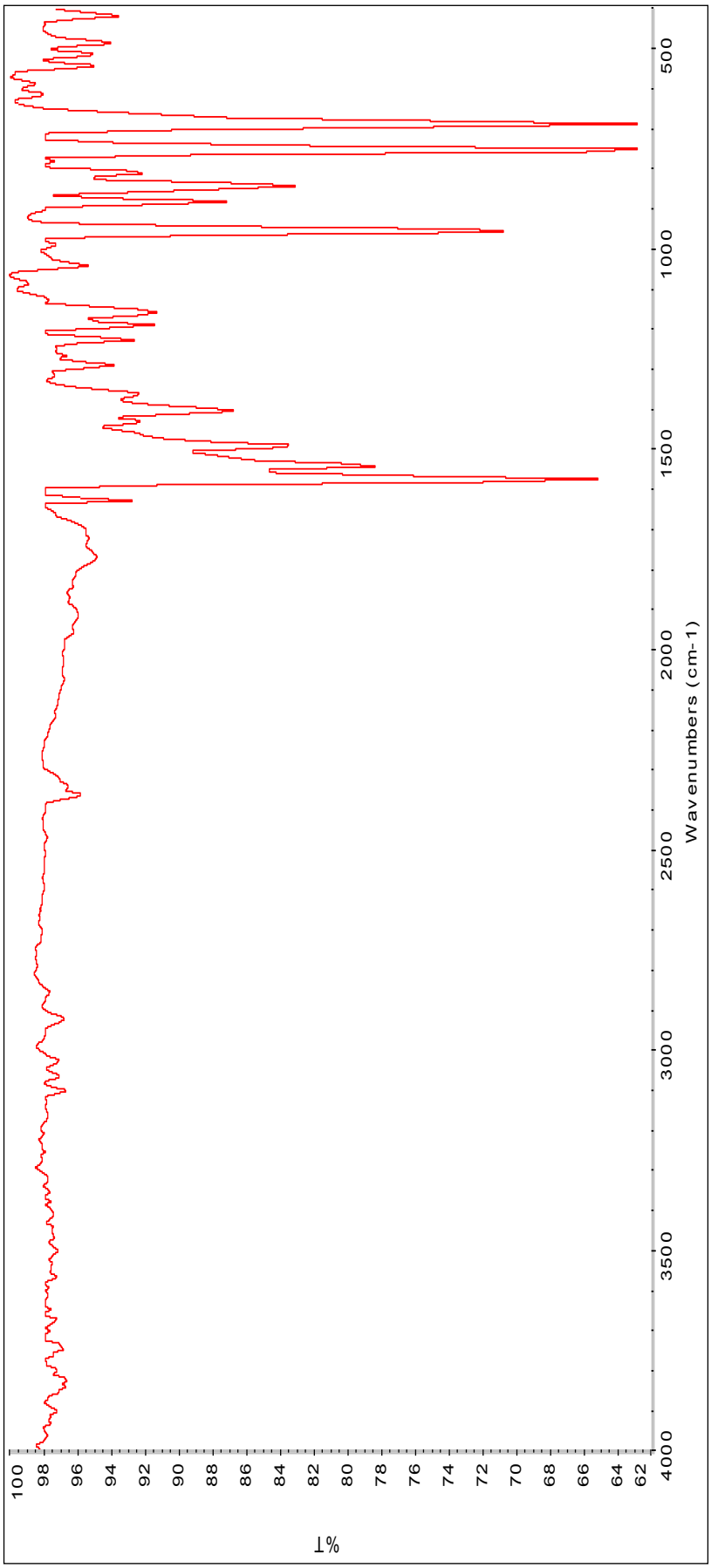
5.1.11. 4-kloro-2-[2-[(tiyofenil)]etenil]kinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-e)

Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3029 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2920 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1606 cm^{-1} ve 1582 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.31).

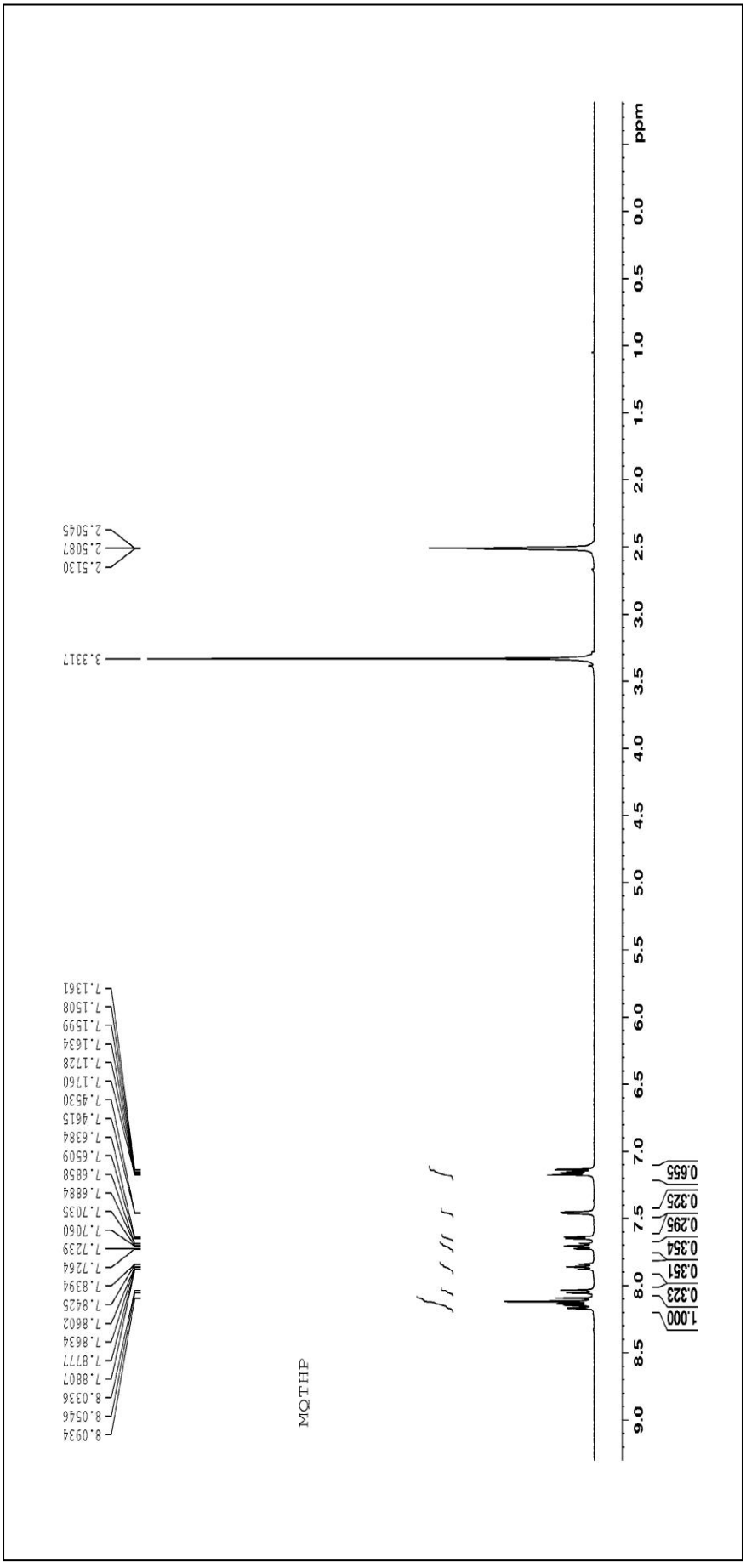
Bileşiğin DMSO-d6 içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda; 7,1 ppm deki iki protonluk ikili pik etenil köprüsü üzerindeki iki hidrojene, 7,5 ppm de görülen tekli pik kinolin halkasının 3 konumundaki bir hidrojene, 7,6 ppm de görülen bir protonluk ikili pik tiyofen halkasının beş konumundaki bir hidrojene, 7,7 ppm de görülen üçlü pik tiyofen halkasının üç konumundaki bir hidrojene, 7,8 ppm de görülen üçlü pik tiyofen halkasının dört konumundaki bir hidrojene, 8,1 ile 8,3 ppm arasındaki çoklu pikler kinolin halkasının 5,6,7 ve 8 konumunda bulunan karbonlara bağlı dört hidrojene aittir (Şekil 5.32).

APT NMR (DMSO-d6) δ (ppm): 120,42(CH), 124,01(CH), 124,94 (C), 126,87 (CH), 128,0 (CH), 128,08 (CH), 128,86 (CH), 128,98 (CH), 129,64 (CH), 129,88 (CH), 131,152 (CH), 141,60 (C), 141,92 (C), 148,88 (C), 156,03 (C) (Şekil 5.33).

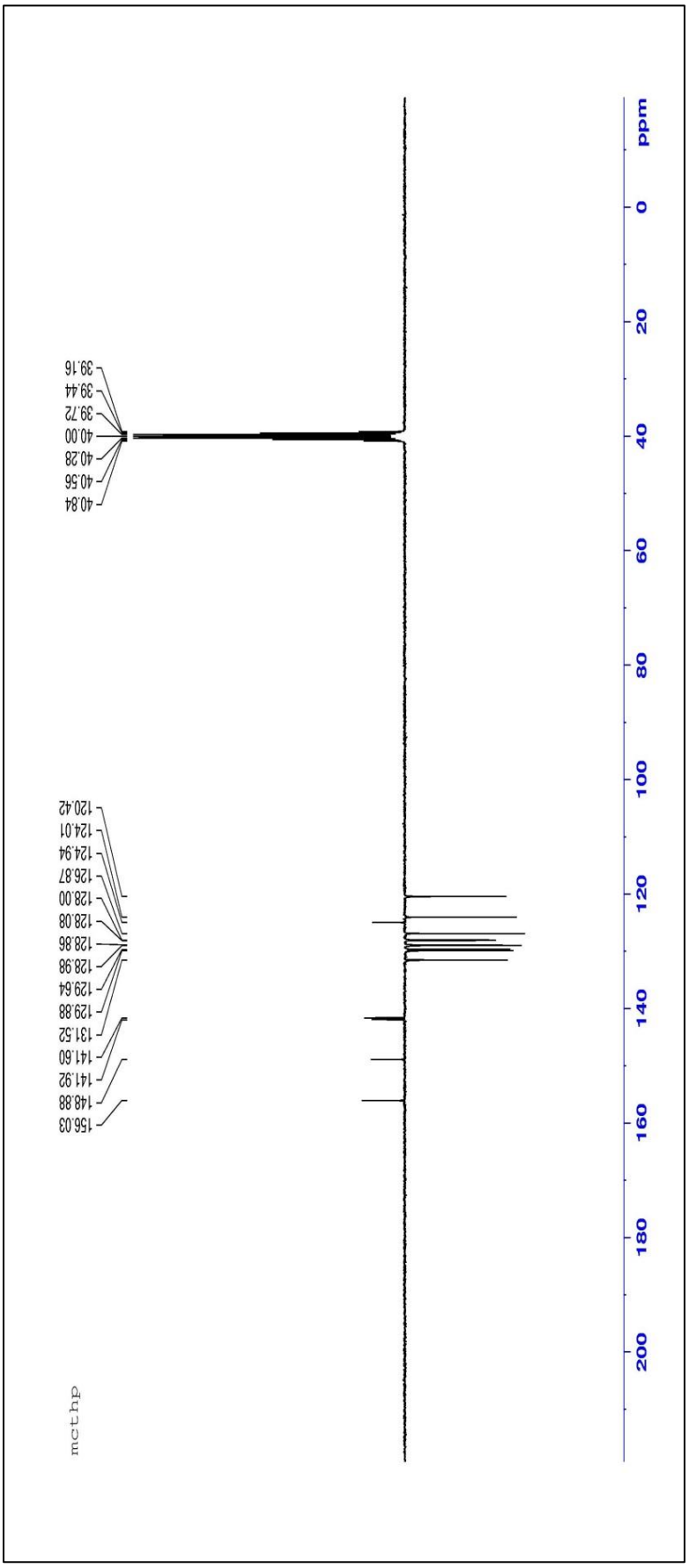
TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 272,0157'de gözlenmiştir ve bu sonucun önerilen yapıyla uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5.34).



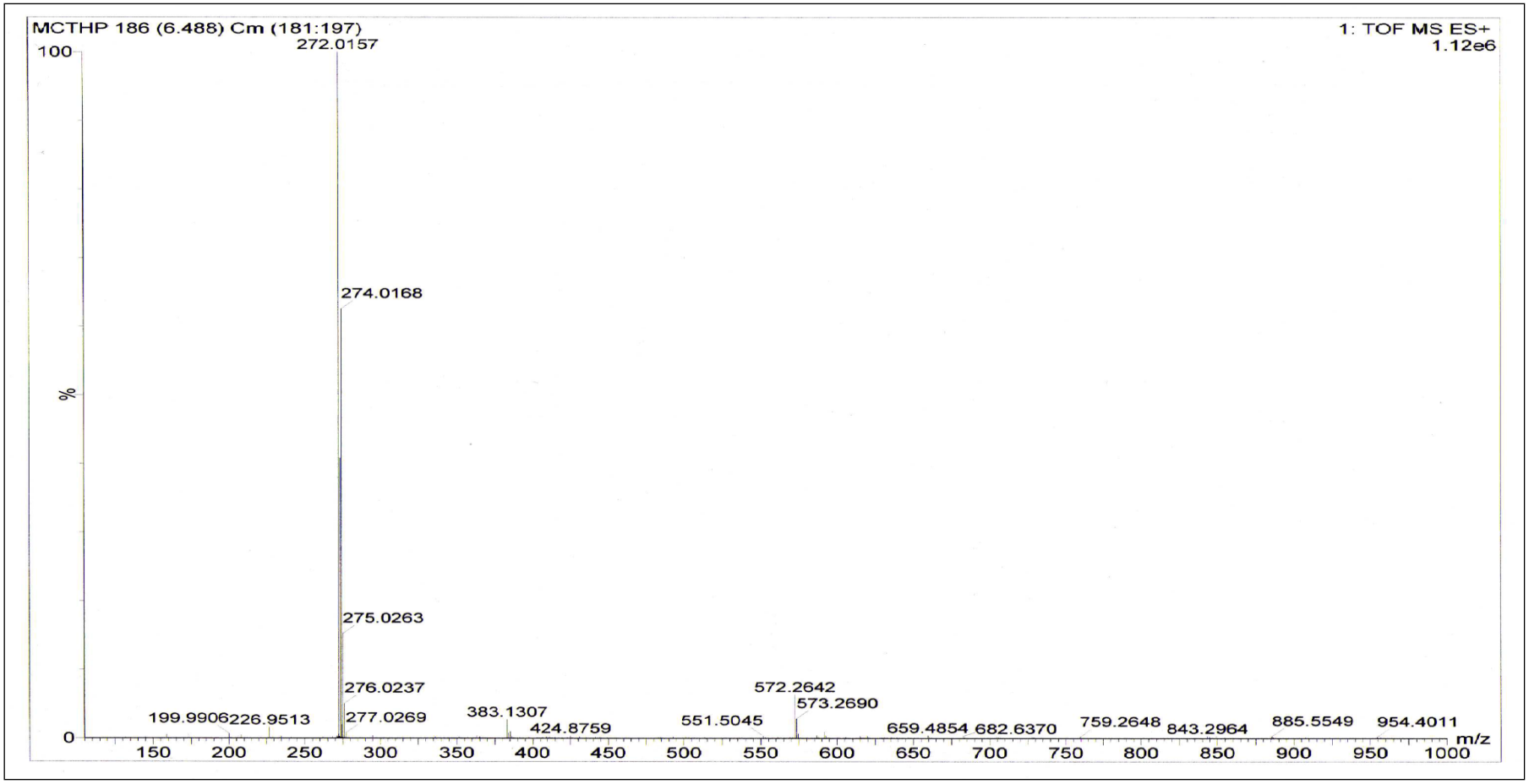
Şekil 5.31. 4-kloro-2-[2-[tiyofen]etenil]kinolin bileşiğine ait FTIR spektrumu (KBr)



Şekil 5.32. 4-kloro-2-[2-[(tiyofenil)]etenil]kinolin bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)

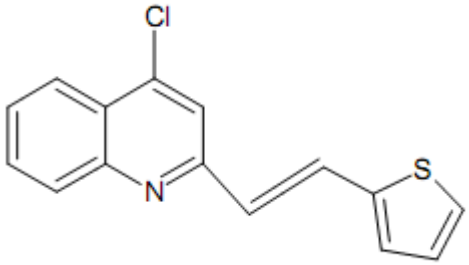


Şekil 5.33. 4-kloro-2-[2-[(tiyofenil)]etenil]kinolin bileşiğine ait APT spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.34. 4-kloro-2-[2-[tiyofen]etenil]kinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik II-e için aşağıdaki yapı önerilir.



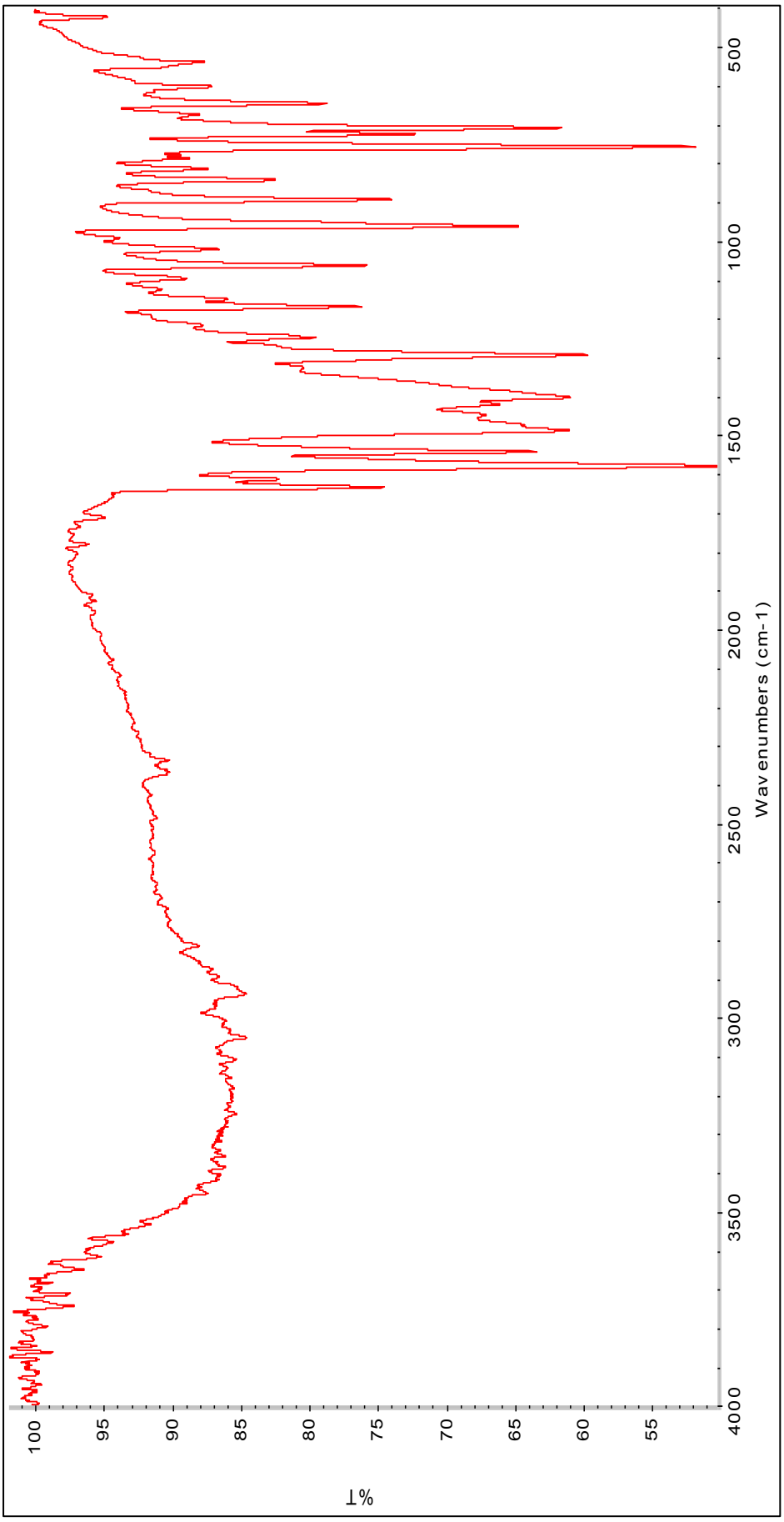
5.1.12. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]- kinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-f)

Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3050 cm^{-1} deki band =C-H gerilme titreşimlerine, 2944 cm-1 deki band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1630 cm^{-1} ve 1578 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.35).

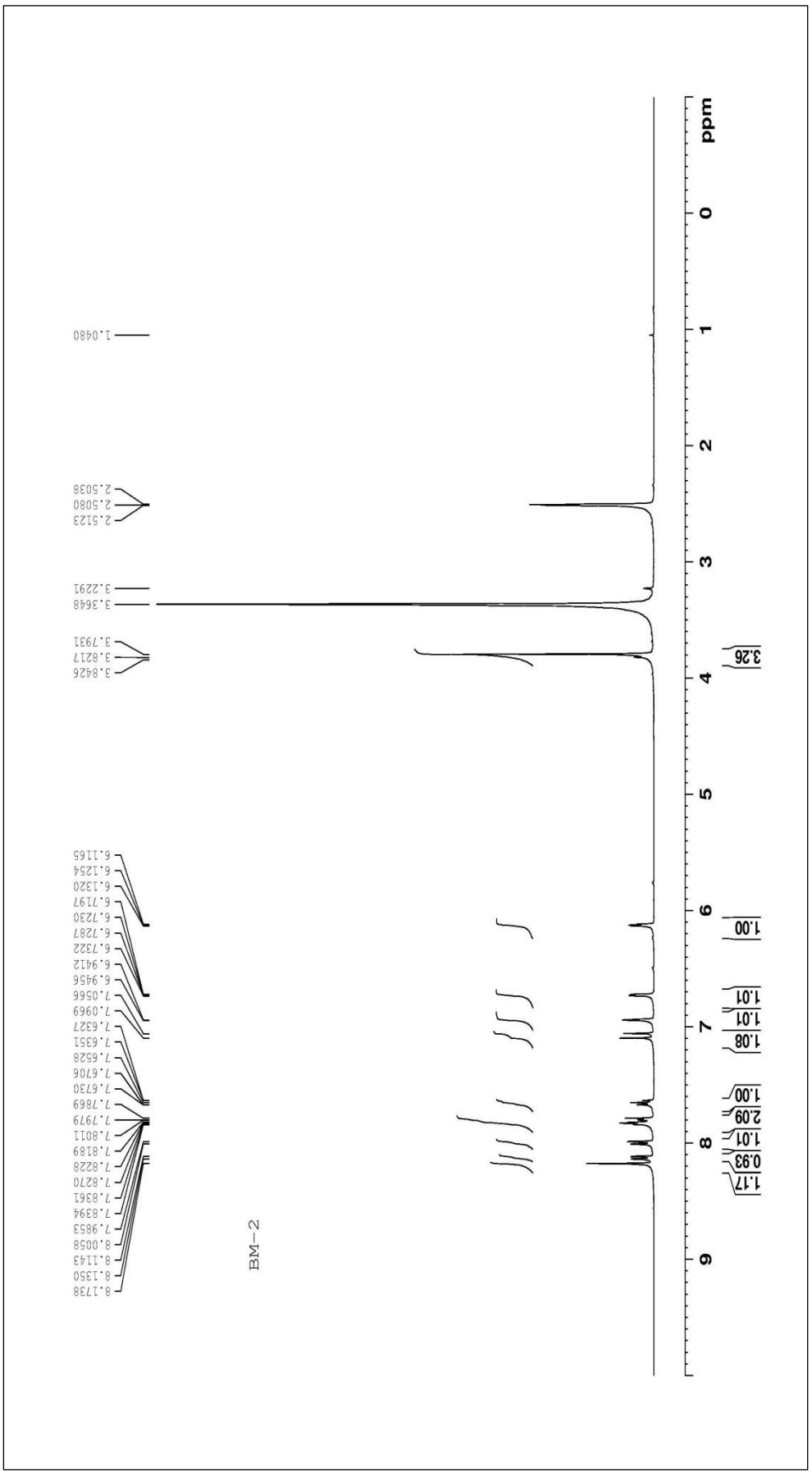
Bileşiğin DMSO-d6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda; 8,3 ppm de görülen tekli pik kinolin halkasının 3 konumunda bulunan bir hidrojene, 8,1 ppm de görülen ikili pik pirol halkasının 5 konumunda bulunan bir hidrojene, 8,0 ppm de görülen ikili pik pirol halkasının 3 konumundaki hidrojenine, 7,8 ppm de görülen çoklu pik kinolin halkasının 6 ve 7 konumlarında bulunan iki hidrojene, 7,7 ppm de görülen ikili pik kinolin halkasının 5 konumunda bulunan bir hidrojenine, 7,1 ppm de görülen ikili pik kinolin halkasının 8 konumunda bulunan bir hidrojenine, 6,9 ppm de görülen pik pirol halkasının 4 konumunda bulunan hidrojenine, 6,7 ppm ile 6,2 ppm de görülen iki tane ikili pik etenil köprüsü üzerindeki iki hidrojene, 3,7 ppm de görülen tekli üç hidrojenlik pik pirol azotuna bağlı metil grubu hidrojenlerine aittir (Şekil 5.36).

APT NMR (DMSO-d6) δ (ppm): 20,49 (CH3), 106,72 (CH), 118,37 (C), 120,34 (CH), 126,25 (CH), 126,65 (CH), 133,74 (CH), 139,78 (C), 154,02 (C), 160,91 (C) (Şekil 5.37).

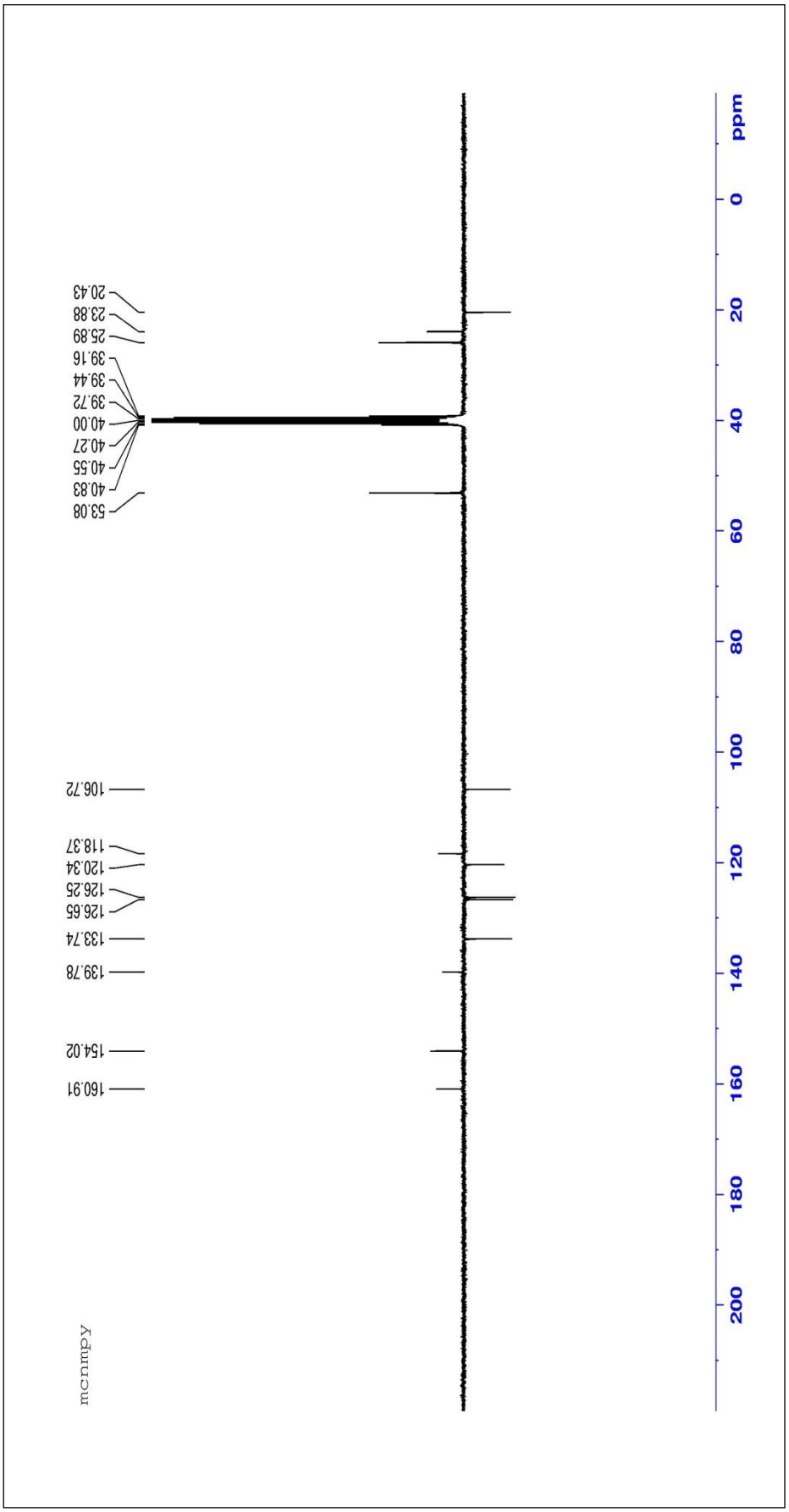
TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 269,0848'de gözlenmiş olup bu sonucun önerilen yapıyla uygun olduğu görülmektedir (Şekil 5.38).



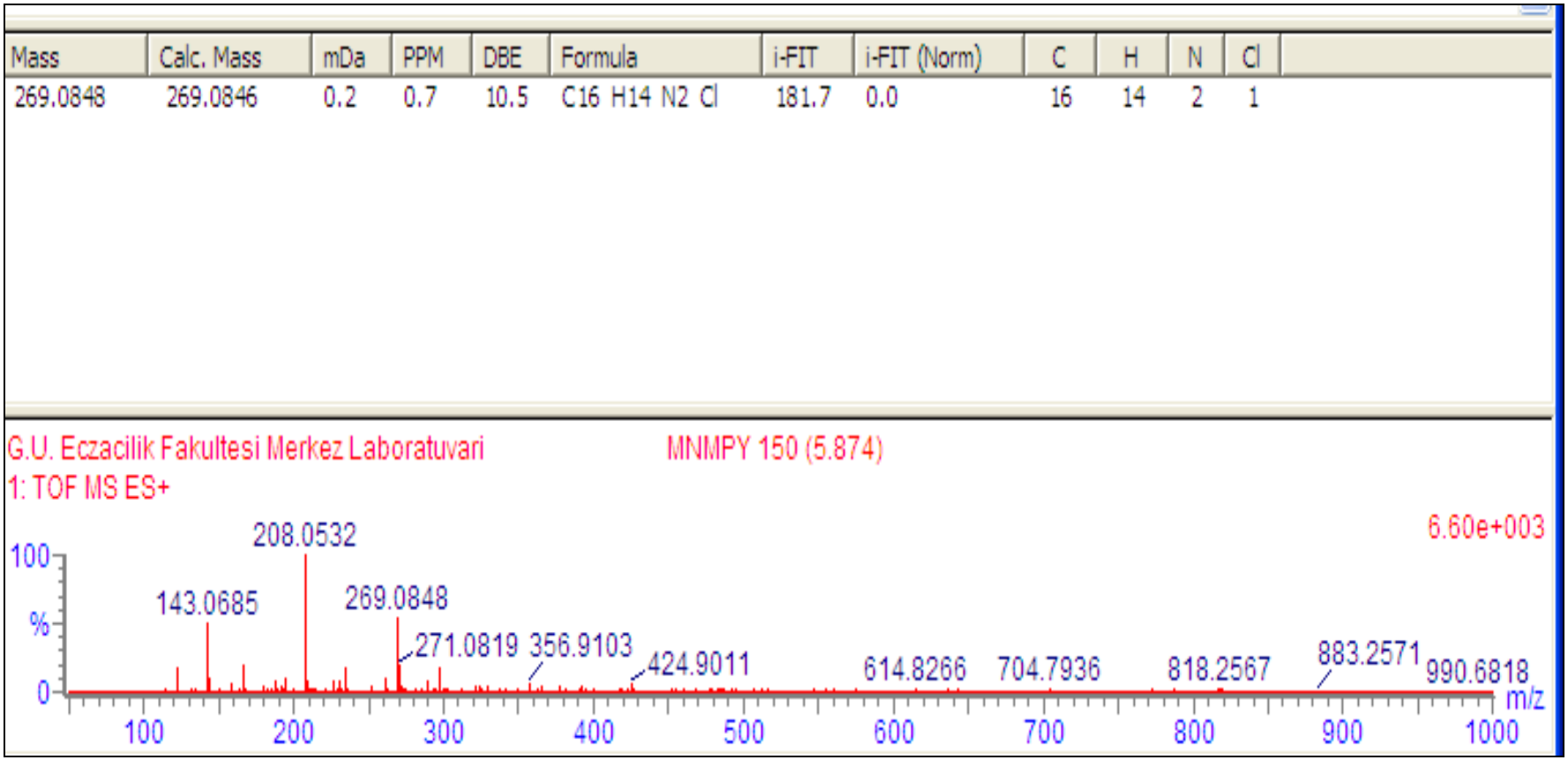
Şekil 5.35. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]kinolin bileşiğine ait FTIR spektrumu (KBr)



Şekil 5.36. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]kinolin bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)

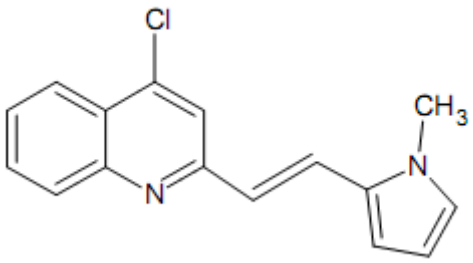


Şekil 5.37. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]kinolin bileşiğine ait APT spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.38. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]kinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik II-f için aşağıdaki yapı önerilir.



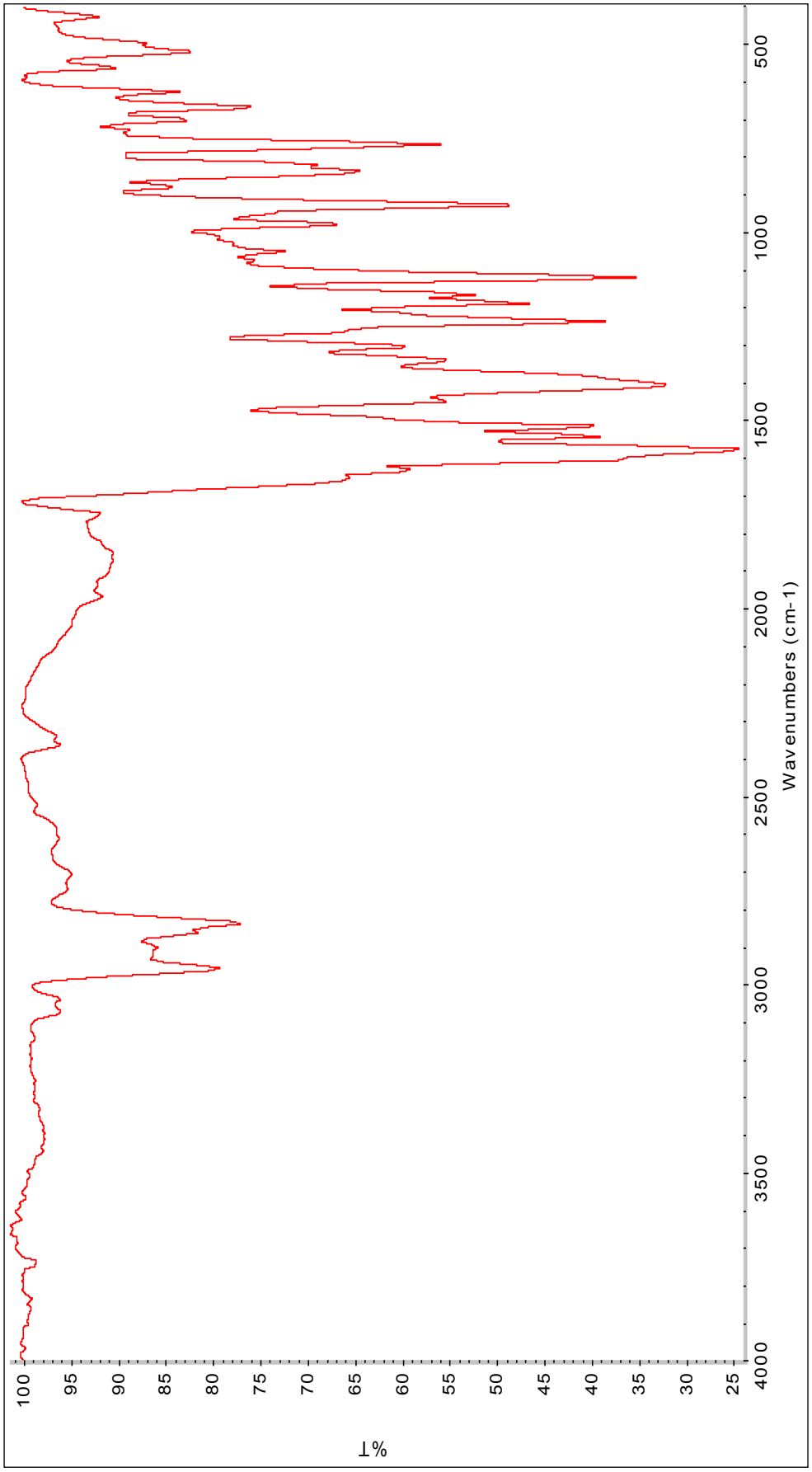
5.1.13. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino)fenil]etenil]-kinolin bileşiğinin yapısının aydınlatılması (II-g)

Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3038 cm^{-1} deki band =C-H gerilme titreşimine, 2956 cm^{-1} ve 2836 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimine, 1576 cm^{-1} ve 1540 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.39).

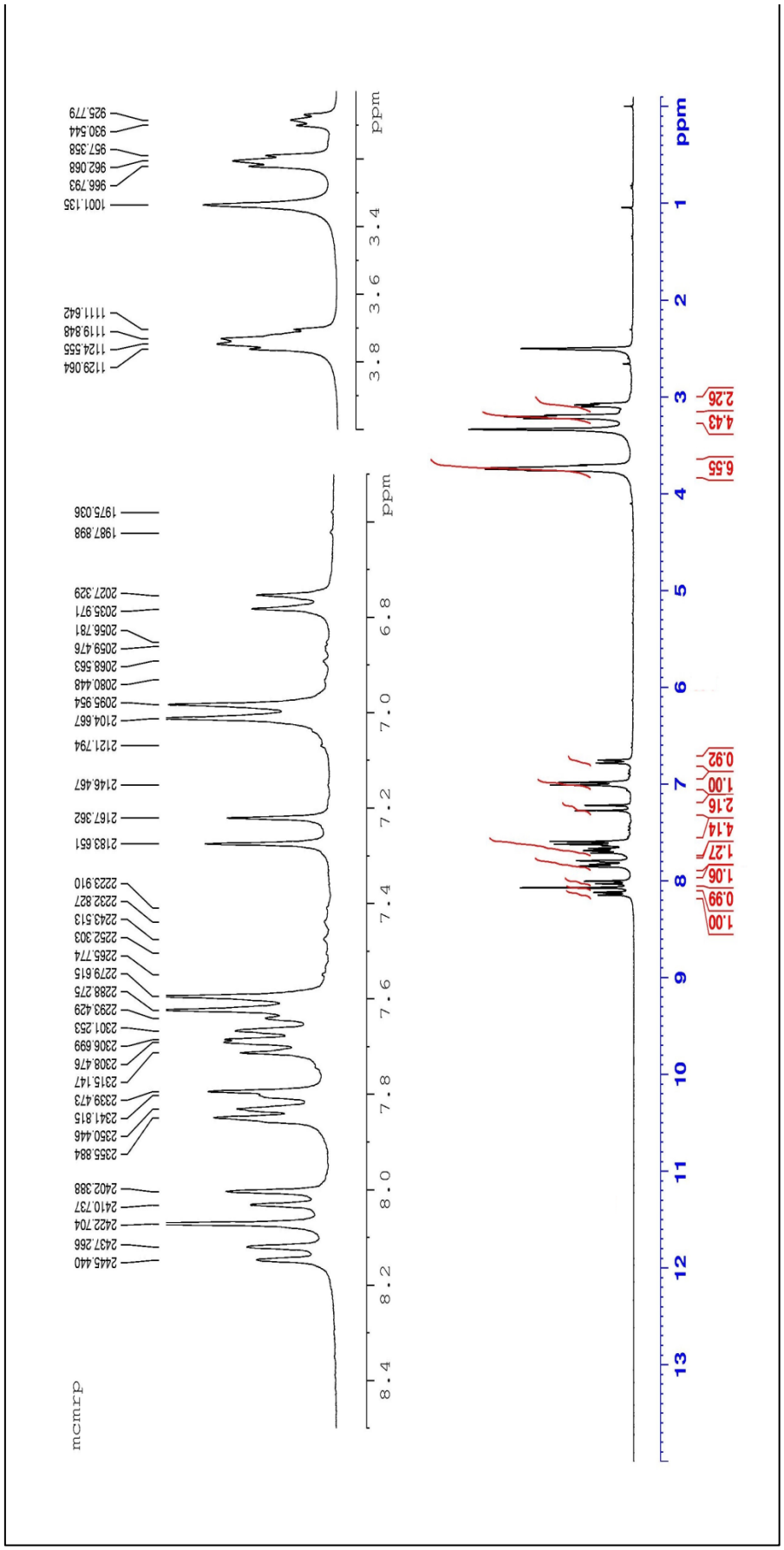
Bileşiğin DMSO-d6 çözücüsü içinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda; 3,1 ile 3,8 ppm de görülen çoklu pikler morfolin halkasındaki sekiz hidrojene aittir. 6,8 ppm de görülen bir protonluk ikili pik kinolin halkasının 8 konumundaki bir hidrojene (J = 8,6 Hz), 7,0 ppm de görülen bir protonluk ikili pik kinolin halkasının 5 konumundaki hidrojene (J = 8,7 Hz), 7,2 ppm de görülen iki protonluk ikili pik etenil köprüsü üzerindeki iki hidrojene (J = 16,2 Hz), 7,6 ppm de görülen ikili pik fenil halkasının 2 ve 6 konumlarındaki iki hidrojene (J = 8,6 Hz), 7,7 ppm de görülen çoklu pik kinolin halkasının 6 ve 7 konumlarındaki iki hidrojene (J = 7,824 Hz), 8,0 ppm de görülen pik kinolin halkasının 3 konumunda bulunan bir hidrojene, 8,0 ve 8,2 ppm de görülen ikili pik fenil halkasının 3 ve 5 konumlarındaki iki hidrojene (J = 8,3 Hz) aittir (Şekil 5.40).

APT NMR (DMSO-d6) δ (ppm): 48,9 (CH2), 66,6 (CH2),113,6 (CH), 115,09 (CH), 120,1 (CH), 123,9 (CH), 124,3 (C), 124,7 (C), 127,6 (CH), 129,06 (CH), 129,5 (CH), 135,9 (CH), 148,9 (C), 151,4 (C),151,95 (C),157,06 (C) (Şekil 5.41).

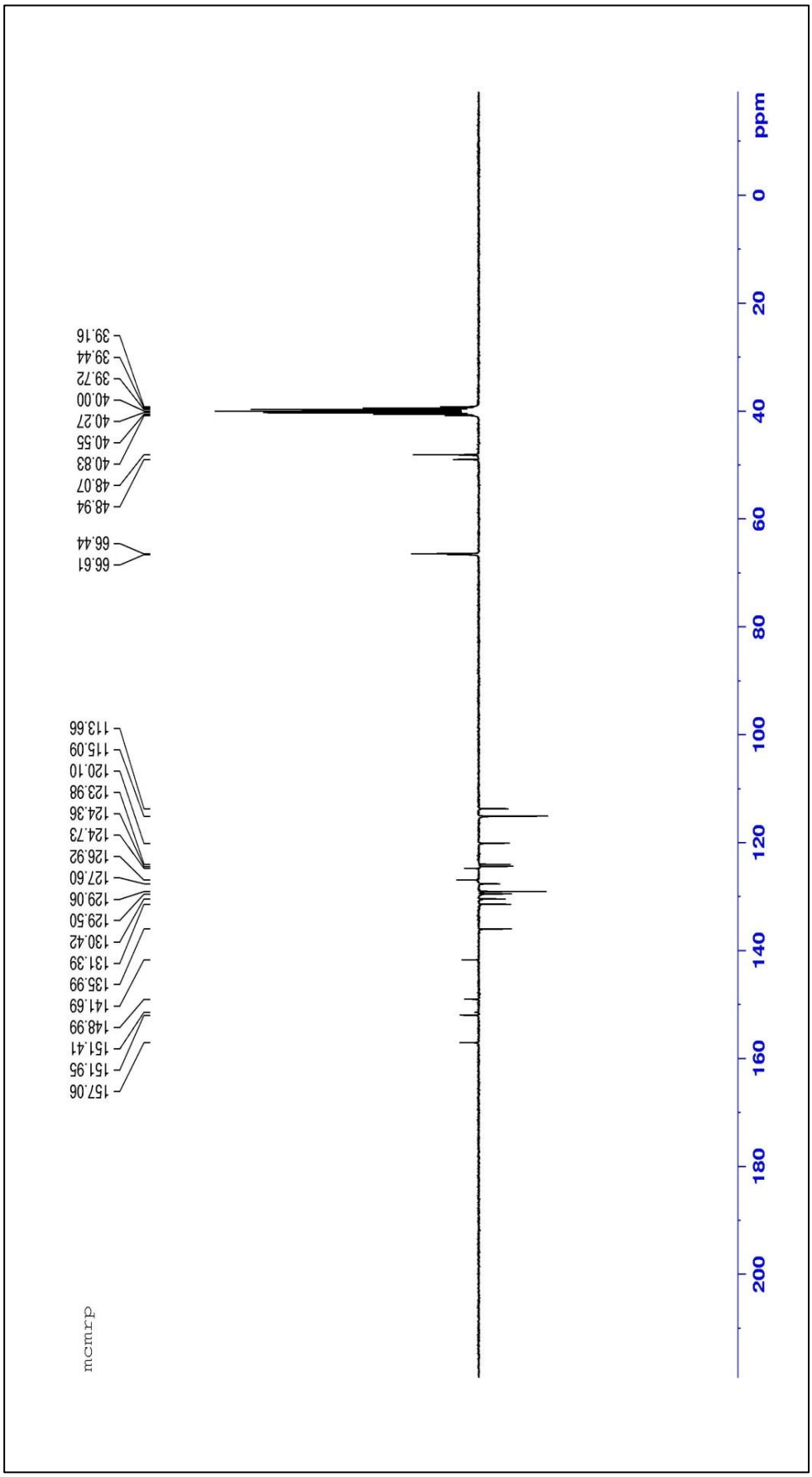
Bileşiğin TOF MS spektrumunda, 351,1170 de moleküler iyon piki gözlenmiş olup bu sonucun önerilen yapıyla uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 5.42).



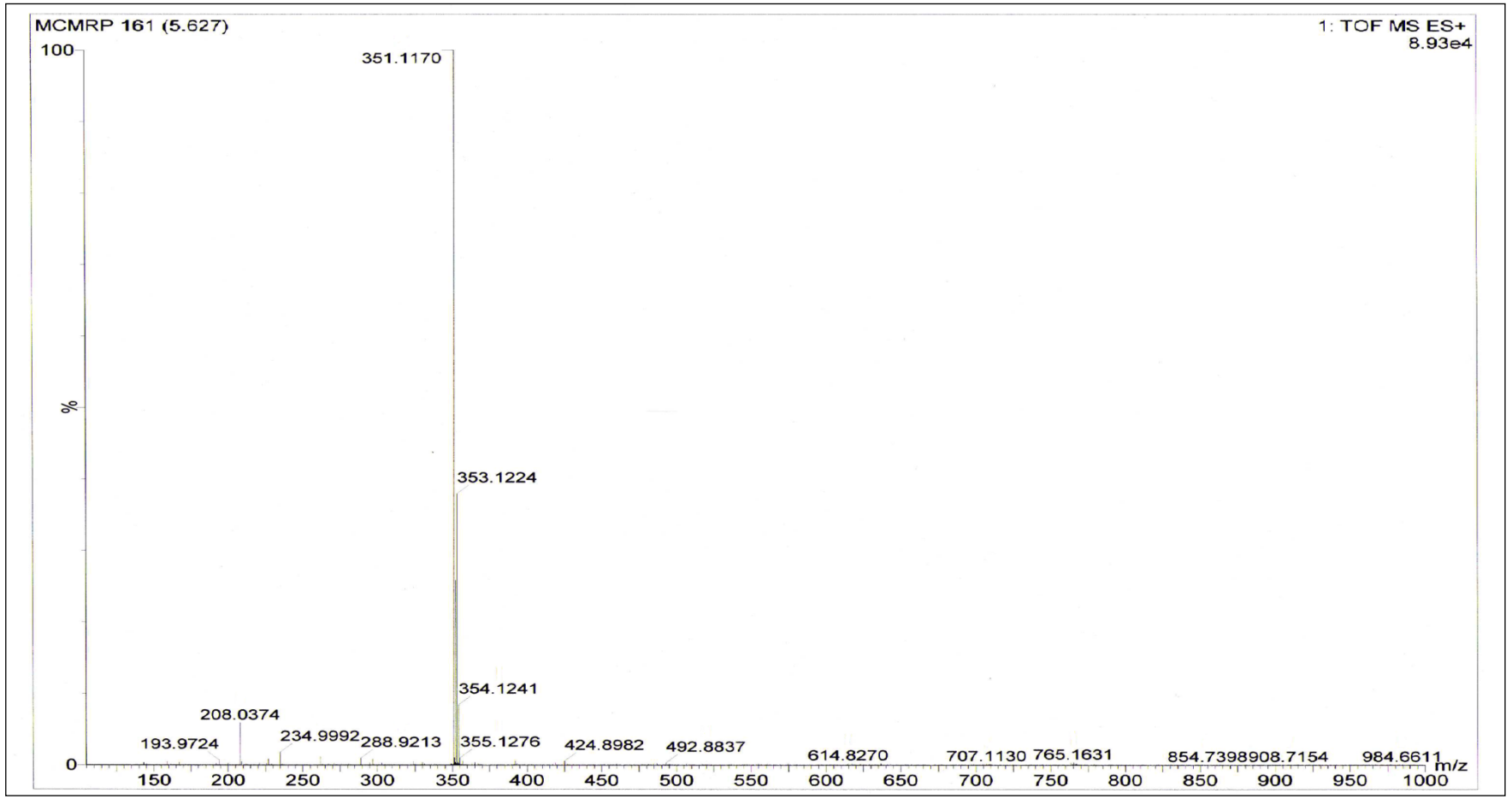
Şekil 5.39. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait FTIR spektrumu (KBr)



Şekil 5.40. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)

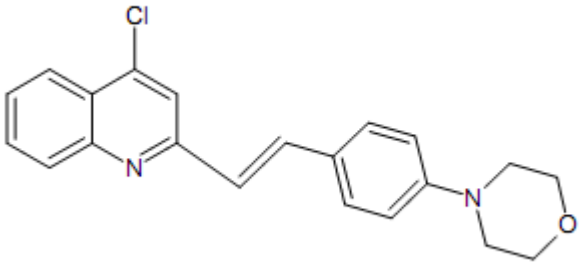


Şekil 5.41. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait APT spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.42. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino)fenil]etenil]kinolin bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik II-g için aşağıdaki yapı önerilir.

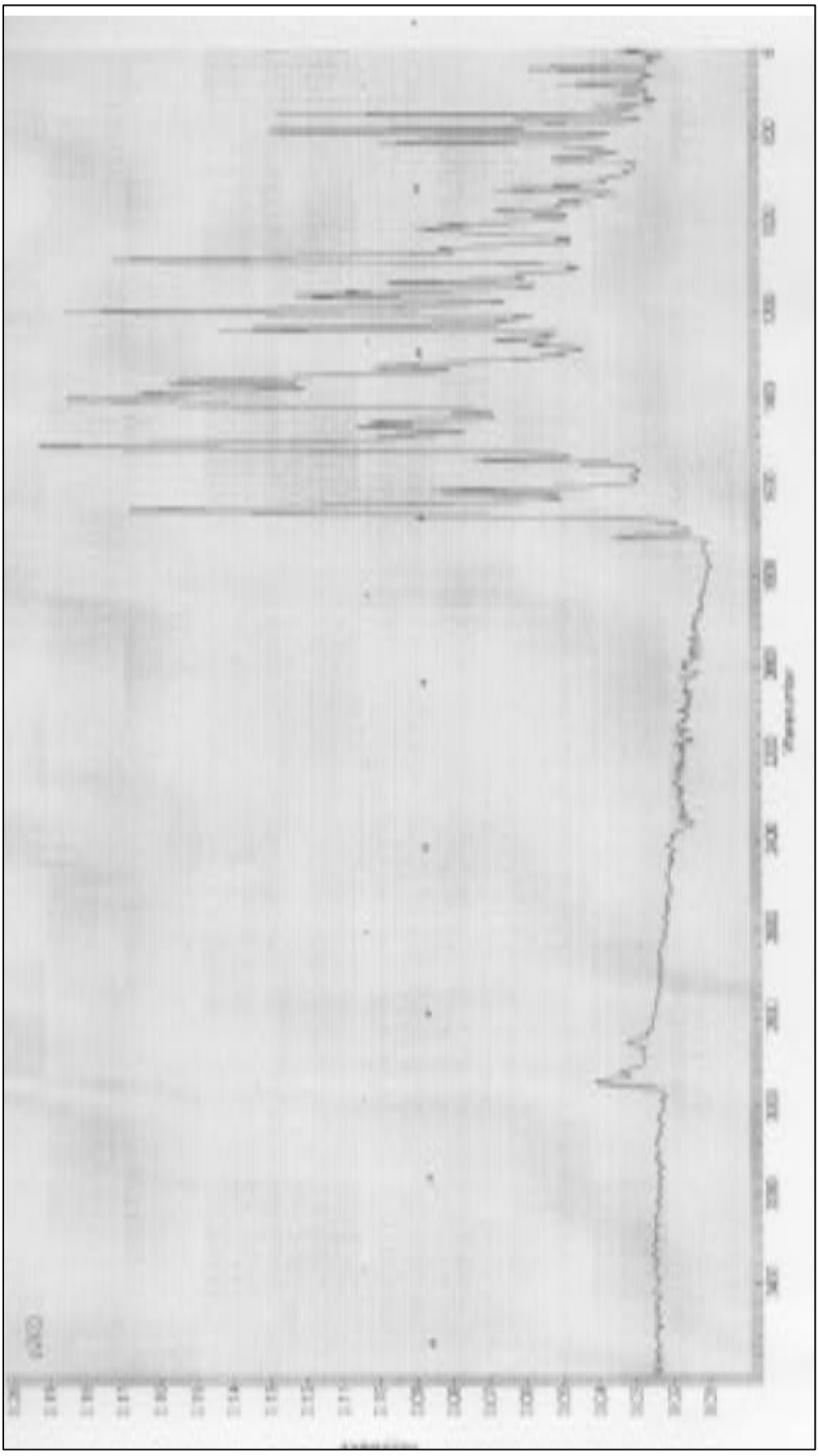


5.1.14.1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin yapısının aydınlatılması (III-a)

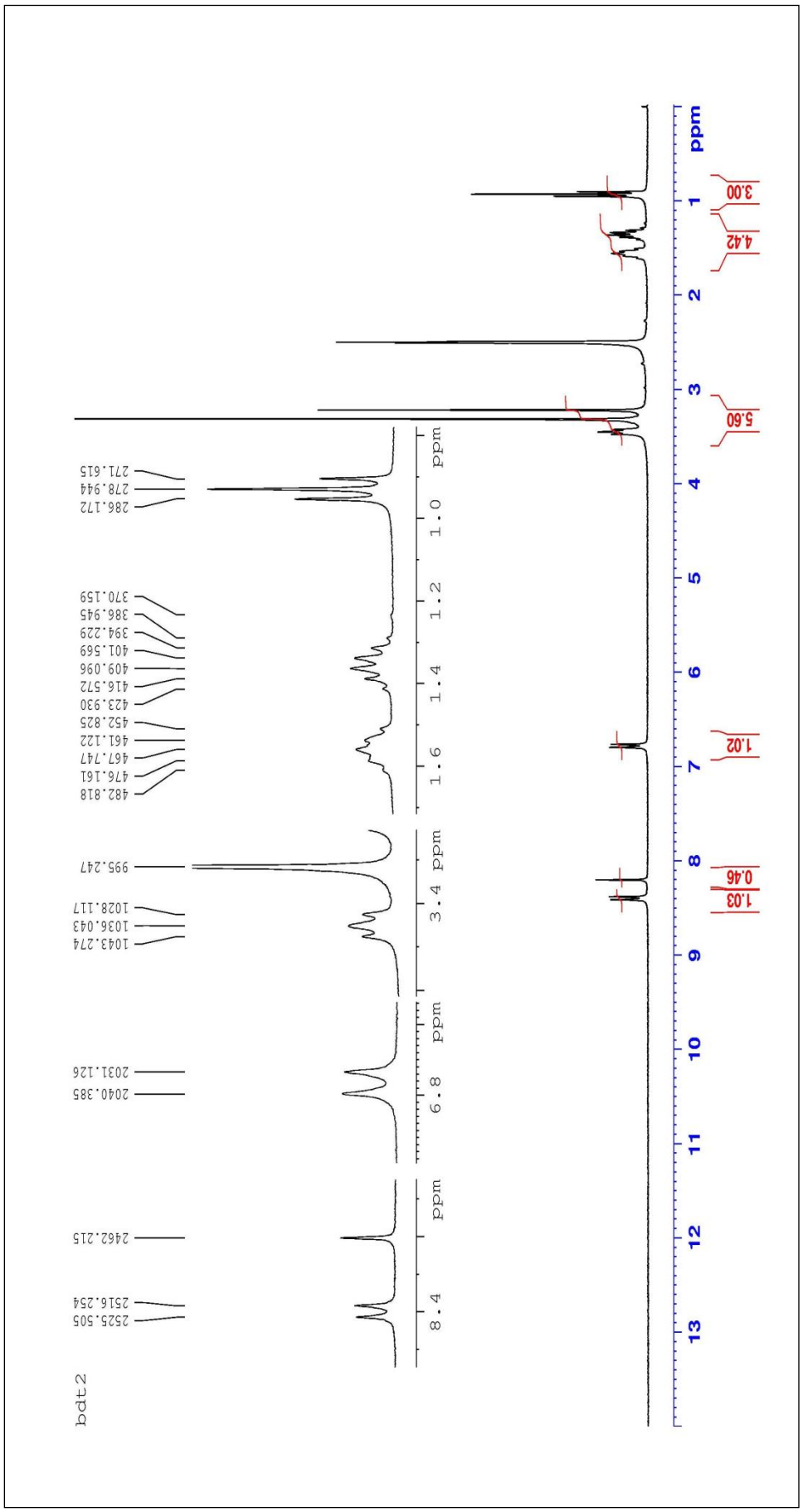
Bileşiğin FTIR spektrumunda görülen 3041 cm^{-1} de görülen band aromatik =C-H gerilme titreşimine, 2963 cm^{-1} ve 2958 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimine, 1719 cm^{-1} , 1698 cm^{-1} ve 1688 cm^{-1} de C=O gerilme titreşimi, 1622 cm^{-1} ve 1585 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.43).

Bileşiğin DMSO-d6 içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 1,0 ppm de görülen üçlü altı protonluk pik butil gruplarının uç kısmında bulunan metil hidrojenlerine, 1,4 ppm ve 1,6 ppm de görülen sekiz protonluk çoklu pikler butil grubundaki dört metilen grubundaki sekiz hidrojene, 3,3 ppm de görülen altı protonluk tekli pik barbitürik asit halkasında bulunan iki azot atomuna bağlı iki metil grubundaki altı hidrojene, 3,4 ppm de görülen dört protonluk üçlü pik ise butil grubunun azota bağlandığı karbonlar üzerindeki dört hidrojene, 6,8 ppm de görülen iki protonluk ikili pik fenil halkasının 2 ve 6 konumundaki iki hidrojene, 8,2 ppm de görülen tek protonluk tekli pik metin köprüsü üzerindeki bir hidrojene, 8,4 ppm de görülen iki protonluk ikili pik fenil halkasının 3 ve 5 konumunda bulunan iki hidrojene aittir (Şekil 5.44).

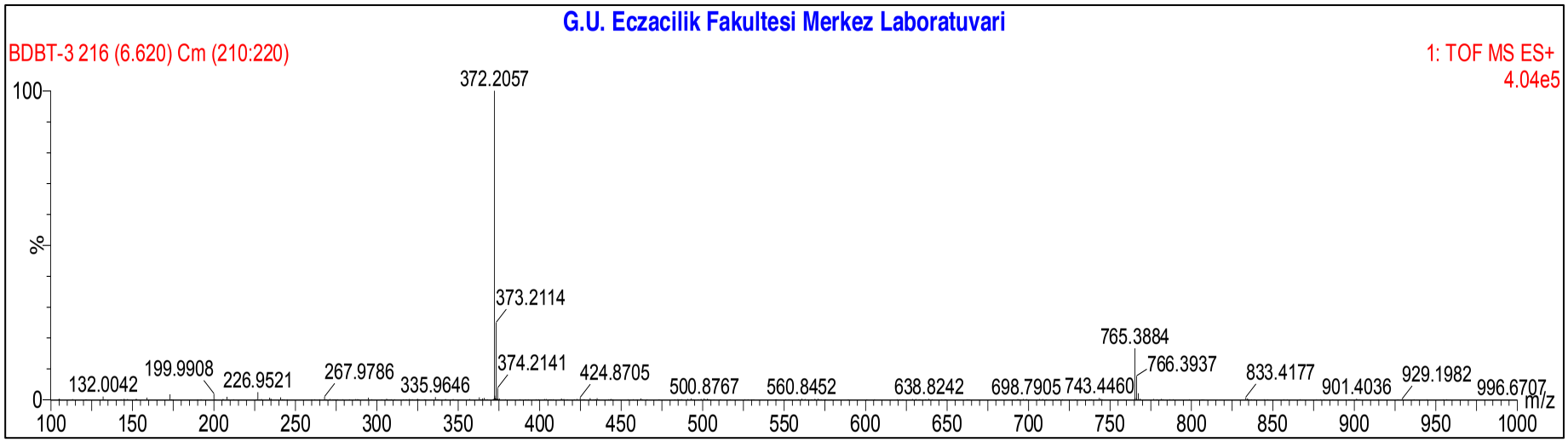
TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 372,2057'de gözlenmiş olup bu sonucun önerilen yapıyla uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 5.45).



Şekil 5.43. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait FTIR spektrumu

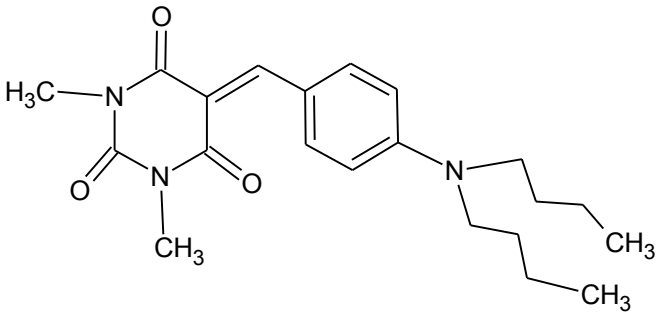


Şekil 5.44. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.45. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik III-a için aşağıdaki yapı önerilir.

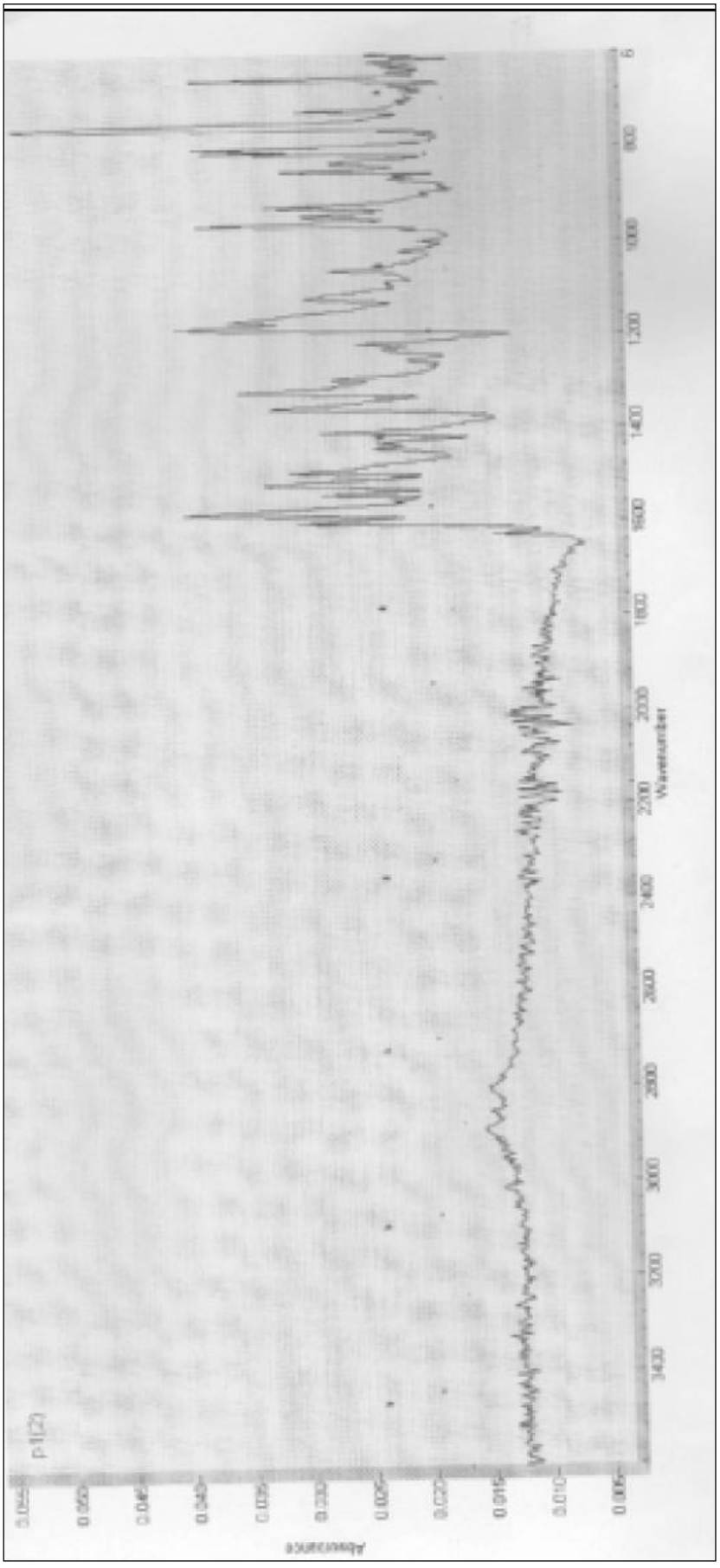


5.1.15. 1,3-dimetil-5-[[4-(benziloksi)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin yapısının aydınlatılması (III-b)

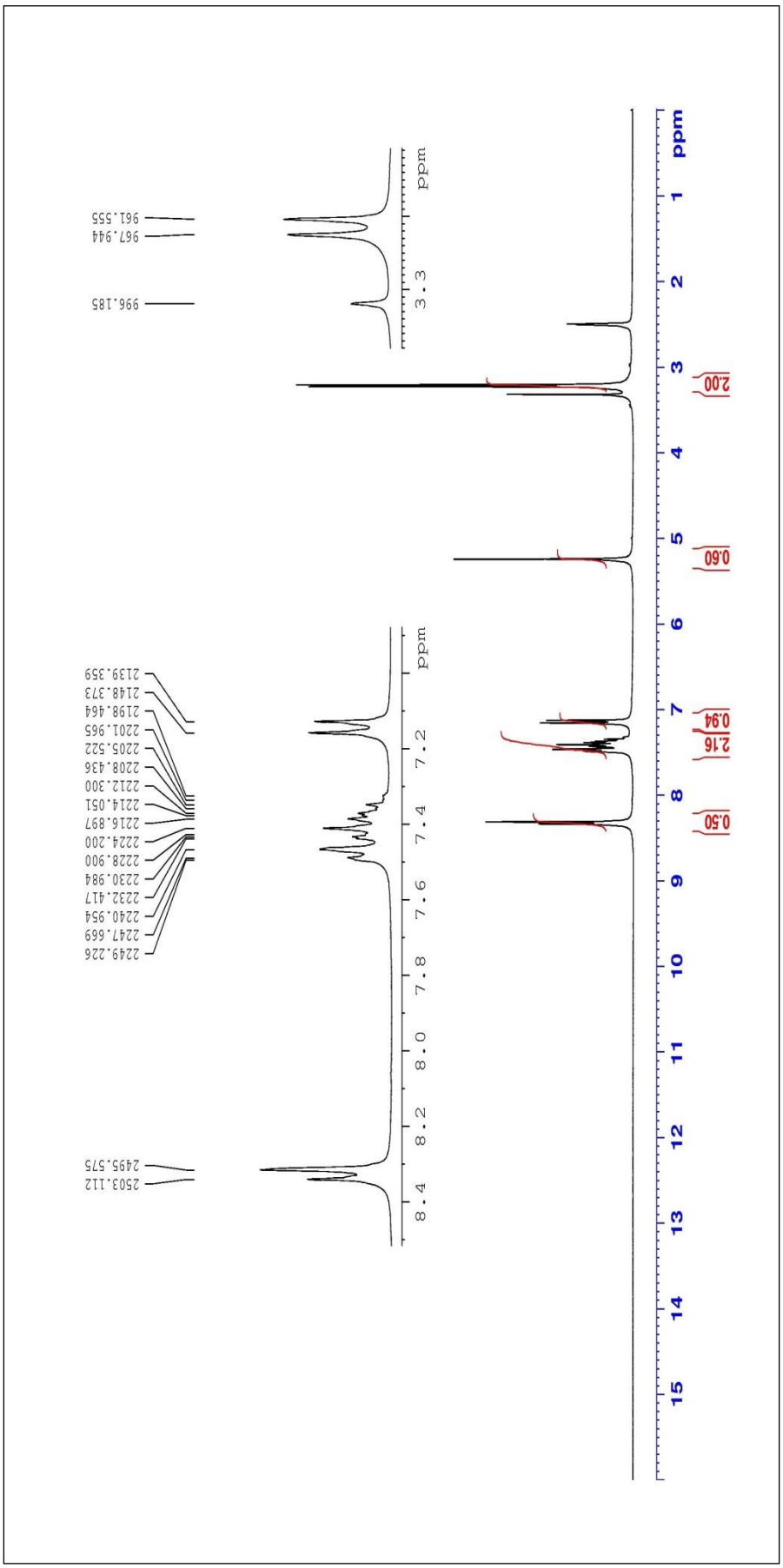
Bileşiğin FTIR spektrumunda görülen 3016 cm^{-1} de görülen band aromatik =C-H gerilme titreşimine, 2980 cm^{-1} band alifatik C-H gerilme titreşimine, 1680 cm^{-1} ve 1670 cm^{-1} C=O gerilme titreşimi, 1590 cm^{-1} ve 1586 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine, 1234 cm^{-1} C-O gerilme titreşimine aittir (Şekil 5.46).

Bileşiğin DMSO-d6 içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 3,2 ppm de görülen altı protonluk ikili pik barbitürik asit halkasında bulunan iki azot atomuna bağlı iki metil grubundaki altı hidrojene, 5,2 ppm de görülen iki protonluk tekli pik ise benzil grubunun metilen grubu üzerindeki iki hidrojene, 7,2 ppm ile 7,5 ppm arasında görülen dokuz protonluk çoklu pikler fenil grupları üzerindeki dokuz hidrojene, 8,3 ppm de görülen pik metin köprüsü üzerindeki hidrojene aittir (Şekil 5.47).

TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 351,1331'de gözlenmiş olup bu sonucun önerilen yapıyla uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 5.48)



Şekil 5.46. 1,3-dimetil-5-[[4-(benziloksi)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait FTIR spektrumu



Şekil 5.47. 1,3-dimetil-5-[[4-(benziloksi)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)

Single Mass Analysis

Tolerance = 10.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

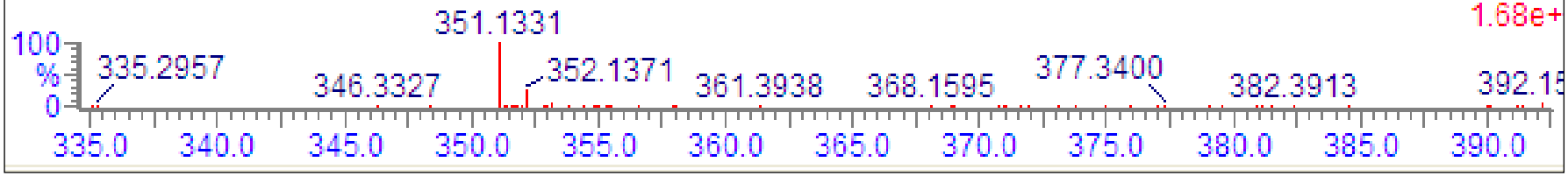
80 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O
351.1331	351.1345	-1.4	-4.0	12.5	C20 H19 N2 O4	35.4	0.0	20	19	2	4

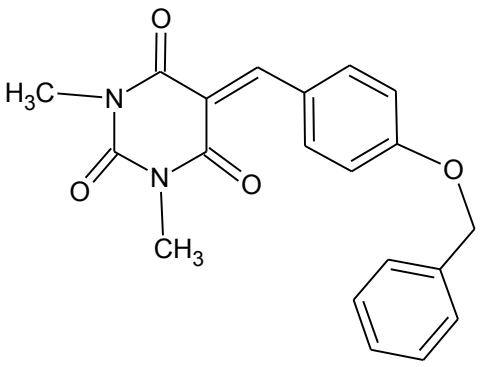
BOPH_01 177 (5.456) Cm (177-(163:170+193:198))

1: TOF MS ES+



Şekil 5.48. 1,3-dimetil-5-[[4-(benziloksi)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik III-b için aşağıdaki yapı önerilir.

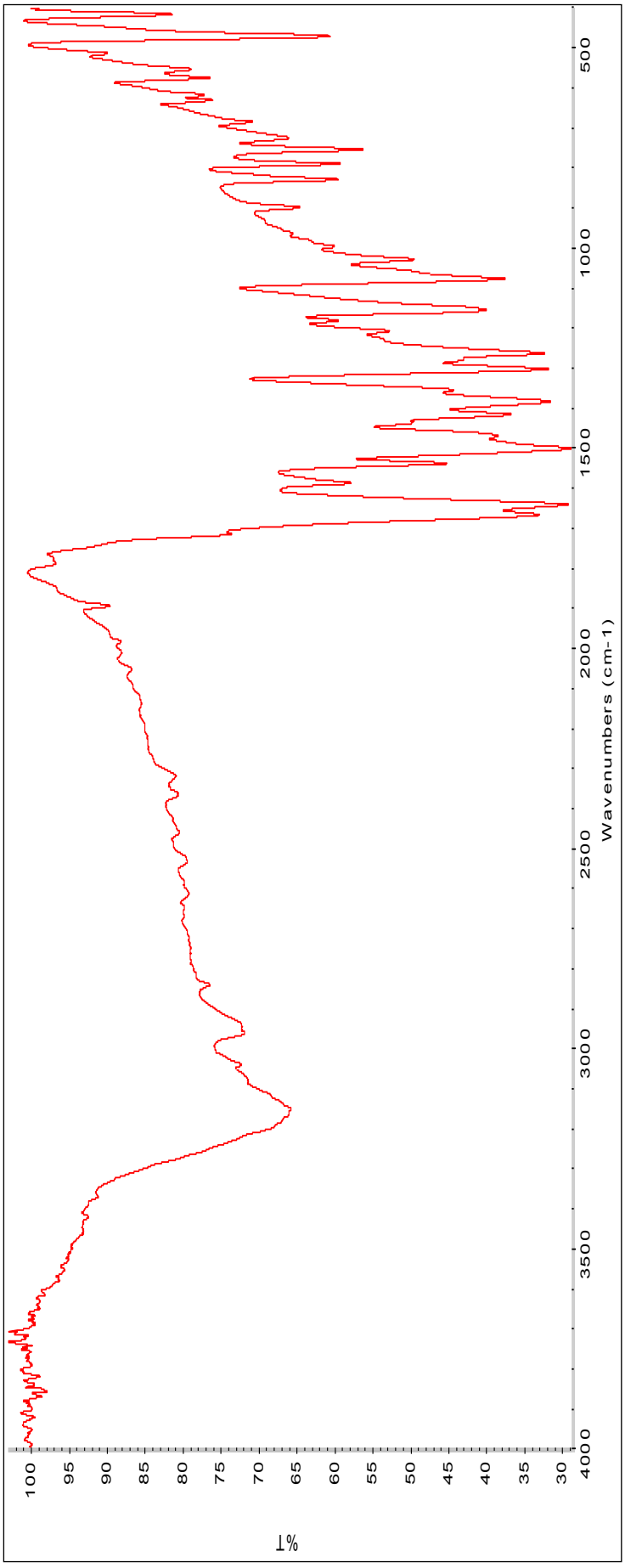


5.1.16. 1,3-dimetil-5-[[4-(N-metil-N-hidroksietilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin yapısının aydınlatılması (III-c)

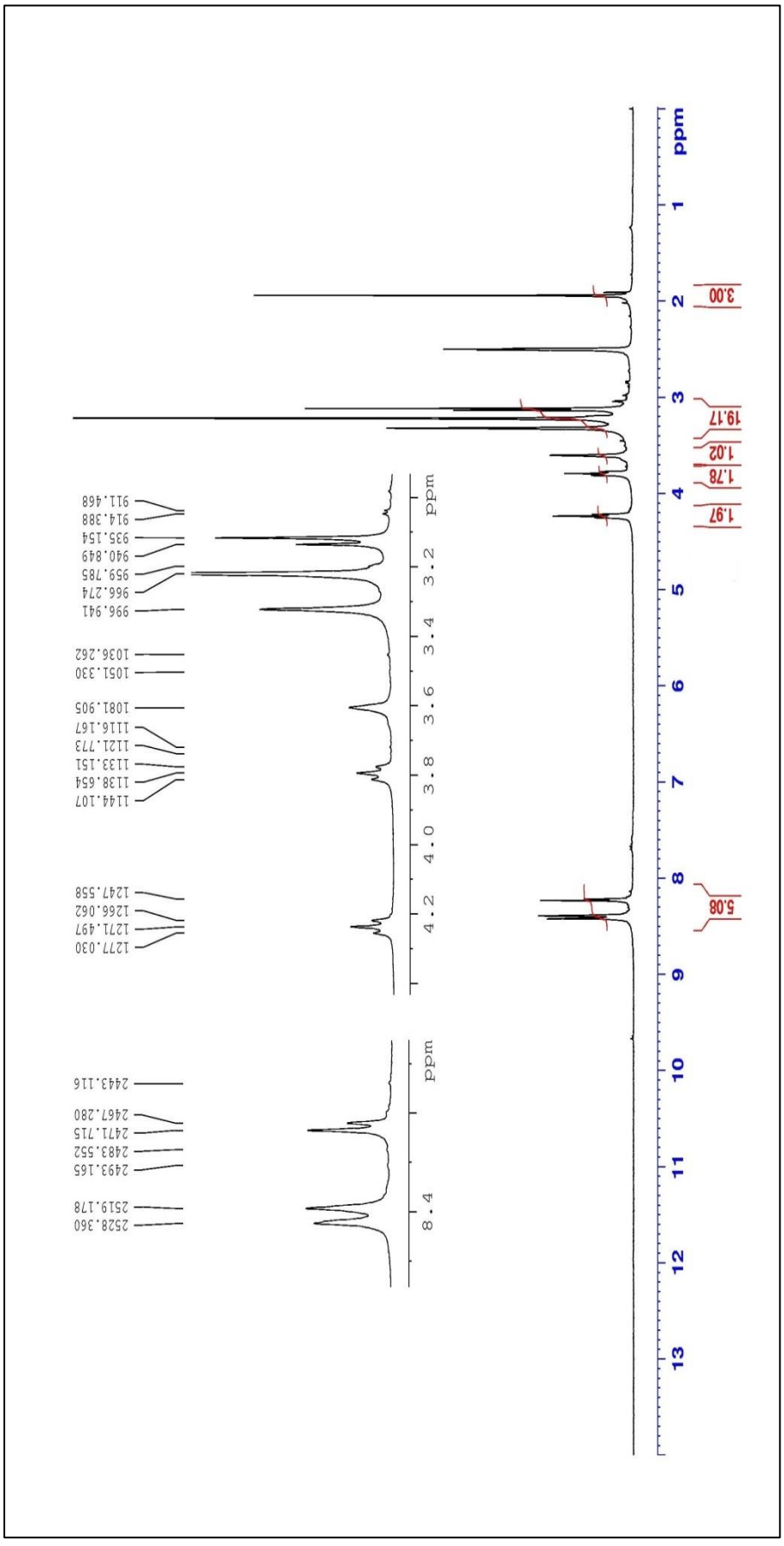
Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3150 cm^{-1} ile 3300 cm^{-1} arasındaki yayvan band O-H gerilme titreşimine, 3036 cm^{-1} de görülen band aromatik =C-H gerilme titreşimine, 2960 cm^{-1} ve 2953 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimine, 1691 cm^{-1} ve 1684 cm^{-1} C=O gerilme titreşimi, 1605 cm^{-1} ve 1590 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine, 1233 cm^{-1} C-O gerilme titreşimine aittir (Şekil 5.49).

Bileşiğin DMSO-d6 içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 2,0 ppm de görülen üç protonluk pik amin grubunda bulunan azot atomuna bağlı metil hidrojenlerine, 3,2 ppm de görülen altı protonluk pik barbitürik asit halkasında bulunan iki azot atomuna bağlı iki metil grubundaki altı hidrojene, 3,6 ppm de görülen bir protonluk pik hidroksil grubu hidrojenine, 3,8 ppm de görülen iki protonluk üçlü pik etil grubunun azota bağlı karbonu üzerinde bulunan iki hidrojene, 4,2 ppm de görülen iki protonluk üçlü pik etil grubunun oksijene bağlı olan karbonu üzerindeki iki hidrojene, 8,3 ppm ile 8,4 ppm arasında görülen beş protonluk pik ise fenil grubundaki dört hidrojene ve metilen köprüsü üzerindeki bir hidrojene aittir(Şekil 5.50).

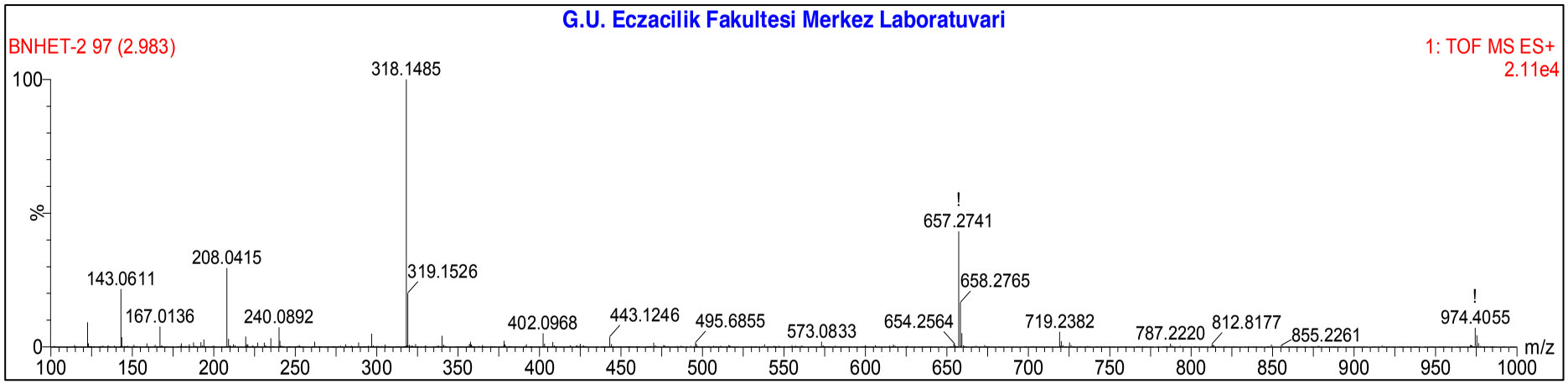
TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 318,1485'de gözlenmiş olup bu sonucun önerilen yapıyla uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 5.51).



Şekil 5.49. 1,3-dimetil-5-[[4-(N-metil-N-hidroksietilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait FTIR spektrumu (KBr)

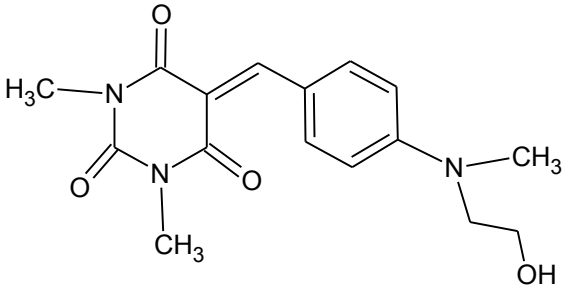


Şekil 5.50. 1,3-dimetil-5-[[4-(N-metil-N-hidroksietilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.51. 1,3-dimetil-5-[[4-(N-metil-N-hidroksietilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik III-c için aşağıdaki yapı önerilir.



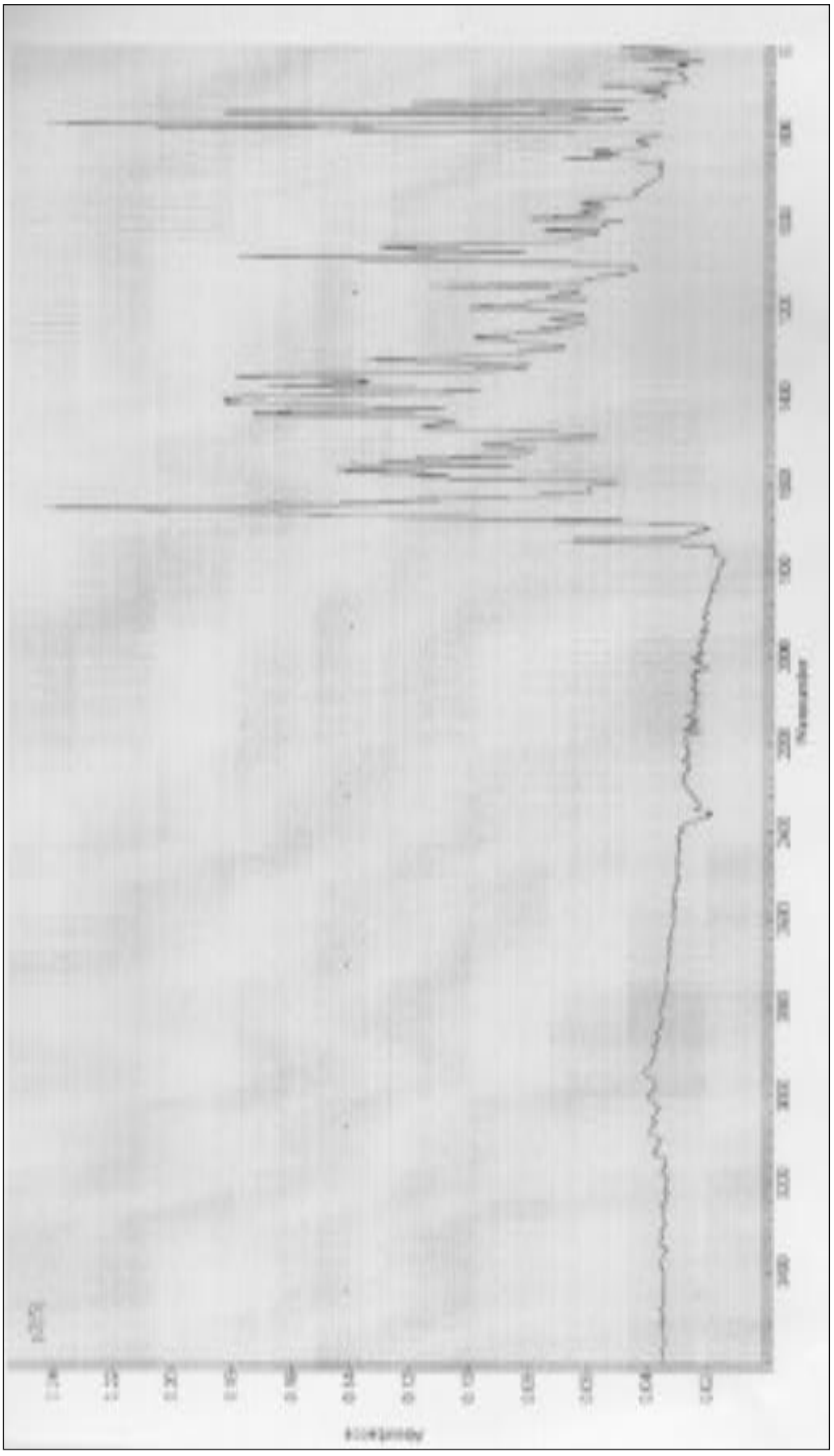
5.1.17. 1,3-dimetil-5-[[N-etilkarbazol]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)pirimidintrion bileşiğinin yapısının aydınlatılması (III-d)

Bileşiğin FTIR spektrumunda görülen 3040 cm^{-1} de görülen band aromatik =C-H gerilme titreşimine, 2980 cm^{-1} ve 2970 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimine, 1690 cm^{-1}, 1684 cm^{-1} ve 1653 cm^{-1} C=O gerilme titreşimlerine, 1600 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.52).

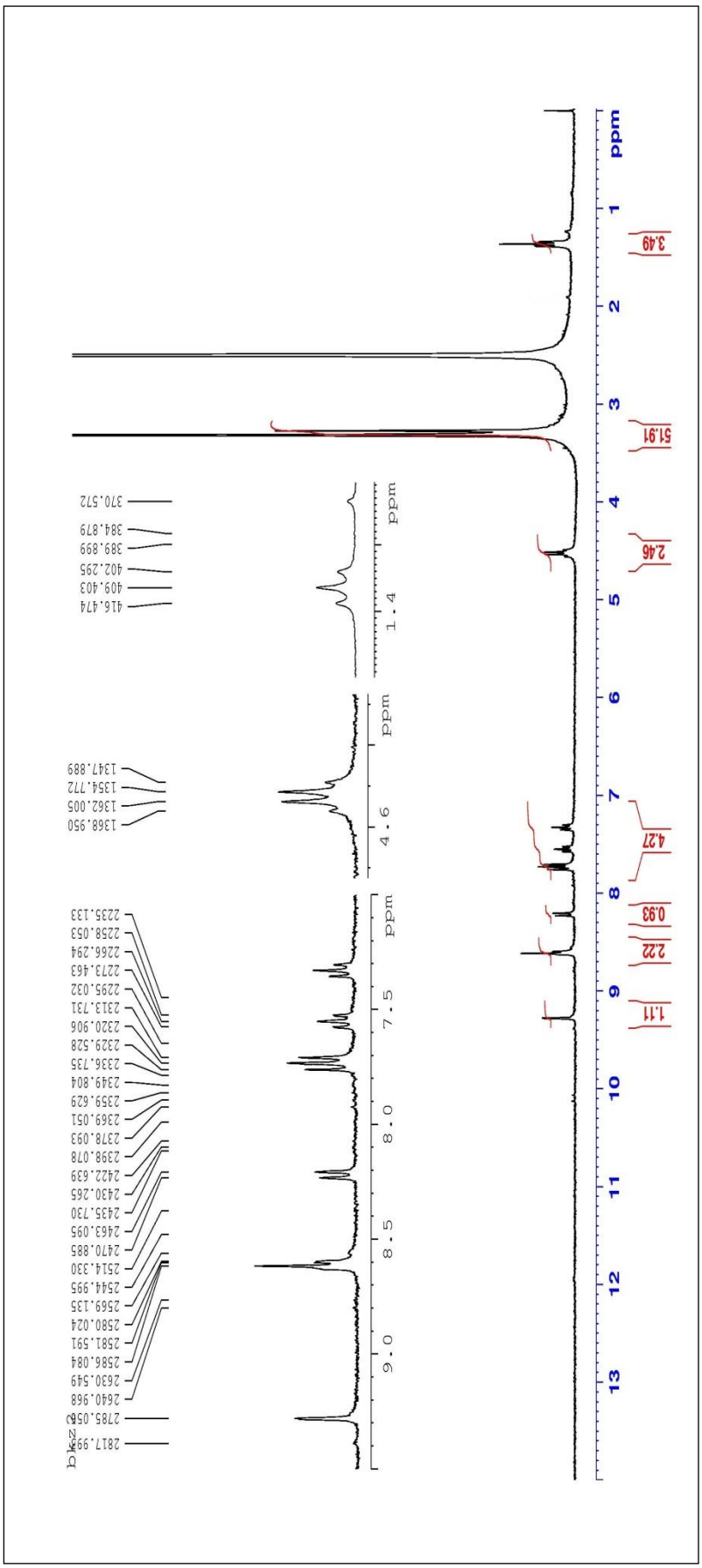
Bileşiğin DMSO-d6 içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 1,5 ppm de görülen üçlü üç protonluk pik etil gruplarının metil hidrojenlerine; 3,4 ppm de görülen altı protonluk tekli pik barbitürik asit halkasında bulunan iki azot atomuna bağlı iki metil grubundaki altı hidrojene, 4,5 ppm de görülen iki protonluk dörtlü pik ise etil grubunun azota bağlandığı karbon üzerindeki iki hidrojene; 7,4 ppm ile 8,6 ppm arasında görülen üçlü ve ikili pikler karbazol halkasında bulunan yedi hidrojene, 9,1 ppm de görülen bir protonluk tekli pik ise metin köprüsü üzerindeki bir hidrojene aittir (Şekil 5.53).

APT NMR (DMSO-d6) δ (ppm): 10,1(CH_3), 14,2(CH_3), 37,4 (CH_2), 108 (CH), 110 (CH), 119(CH), 120(C), 123 (CH), 124 (C), 126 (CH), 126,5 (C), 128 (CH), 129 (CH), 130 (C), 138 (CH), 139 (C), 140 (C), 149 (C), 158 (C), 170 (C) (Şekil 5.54).

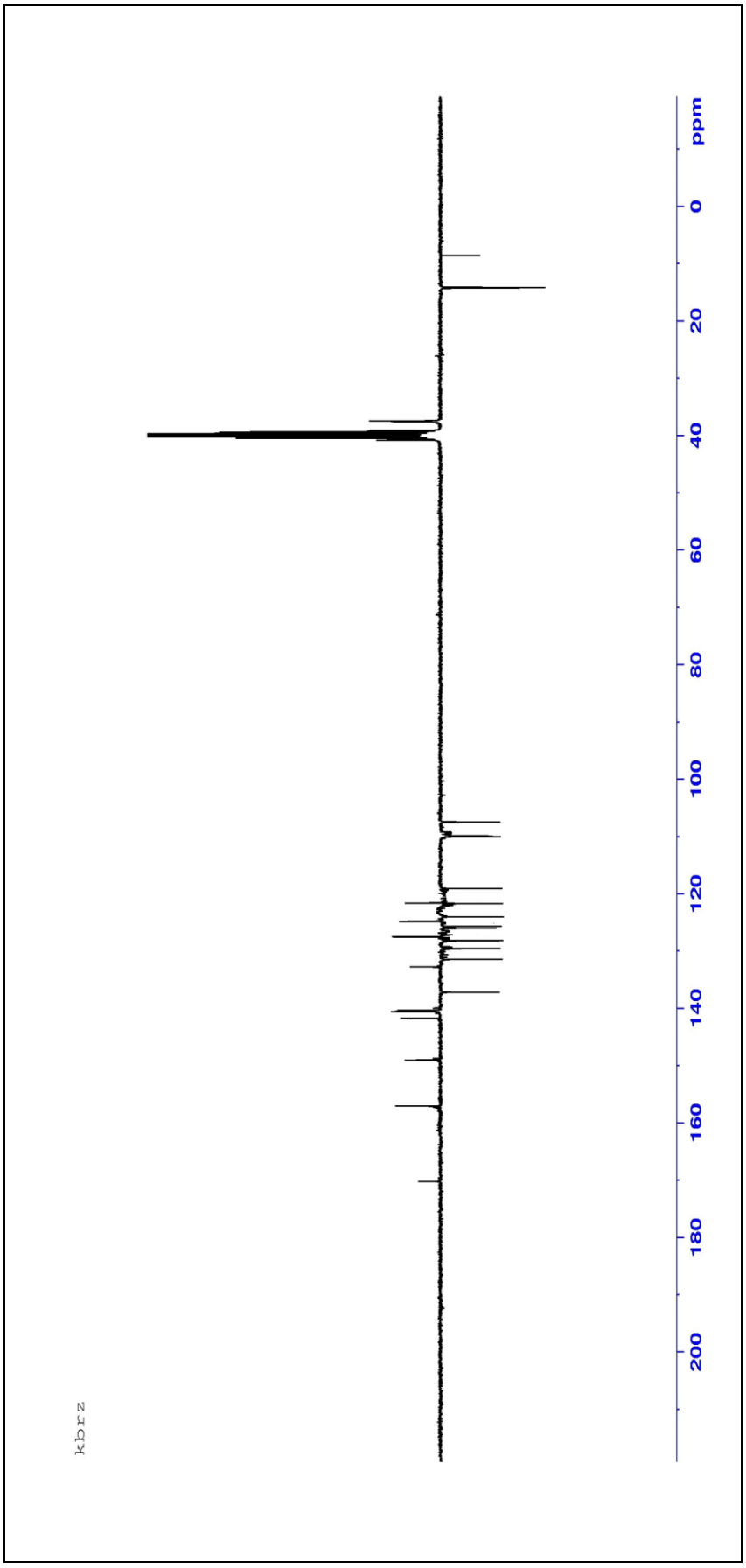
TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 362,1506'da gözlenmiş olup bu sonucun önerilen yapıyla uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 5.55).



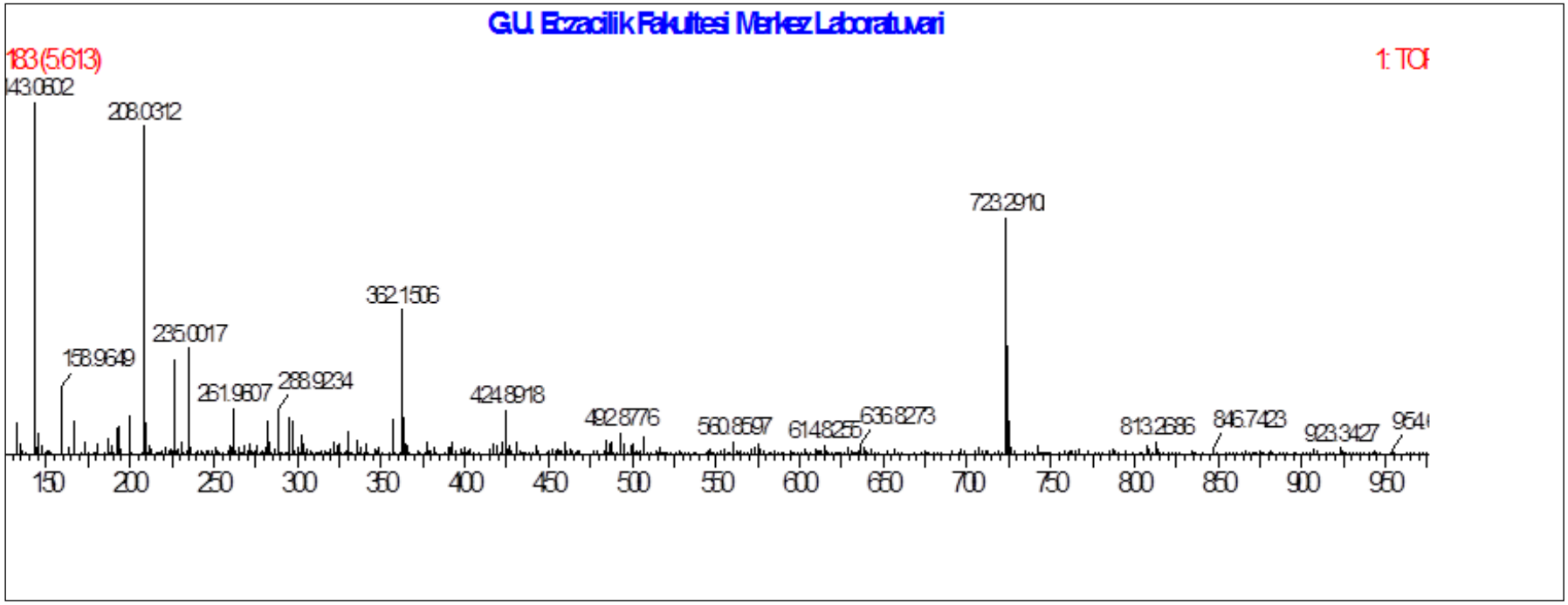
Şekil 5.52. 1,3-dimetil-5-[[N-etilkarbazol]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait FTIR spektrumu



Şekil 5.53. 1,3-dimetil-5-[[N-etilkarbazol]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)

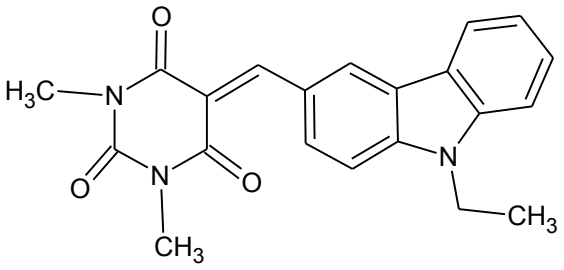


Şekil 5.54. 1,3-dimetil-5-[[N-etilkarbazol]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait APT spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.55. 1,3-dimetil-5-[[N-etilkarbazol]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik III-d için aşağıdaki yapı önerilir.

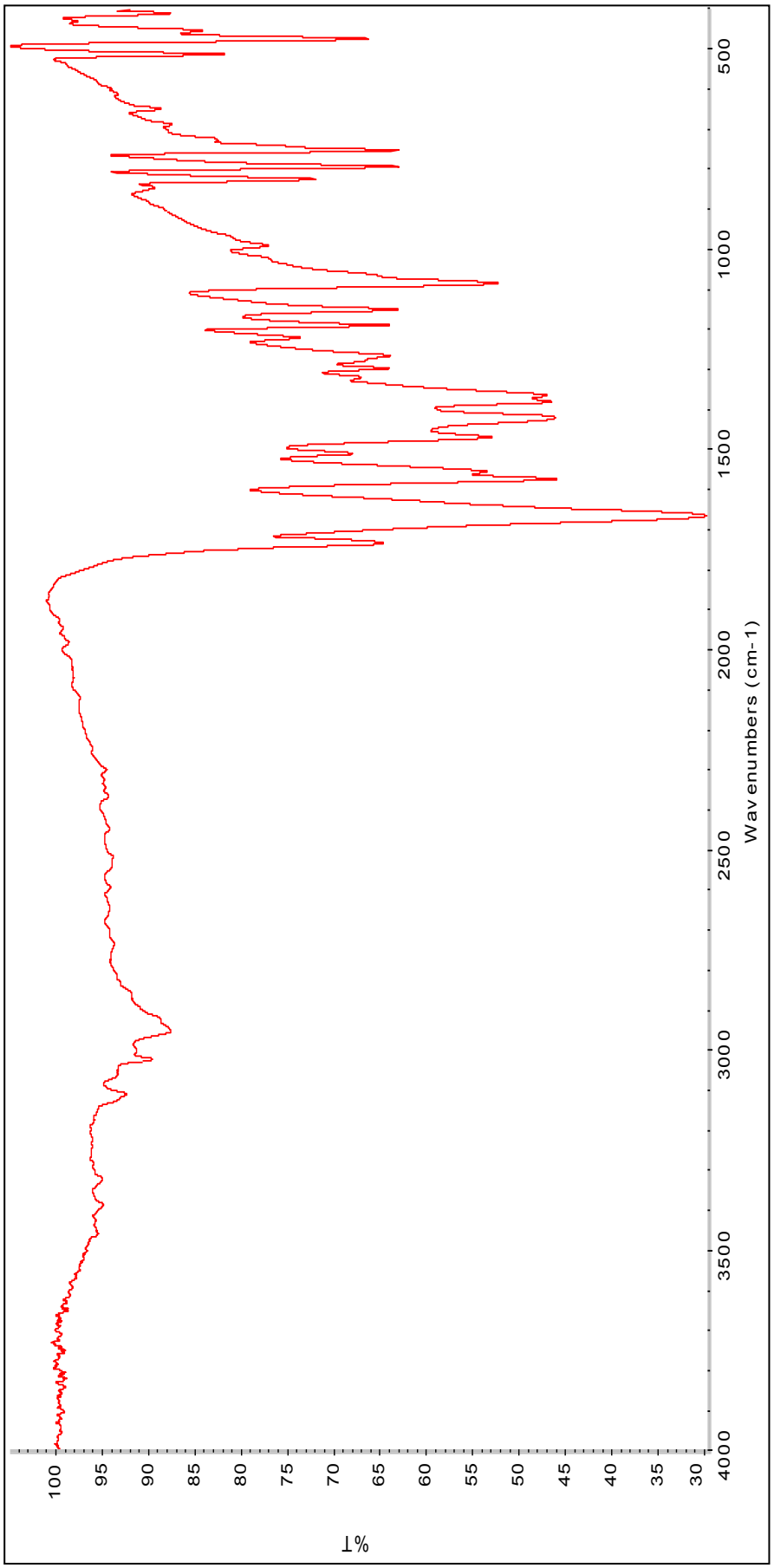


5.1.18. 1,3-dimetil-5-[[4-(2-piridino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)pirimidintrion bileşiğinin yapısının aydınlatılması (III-e)

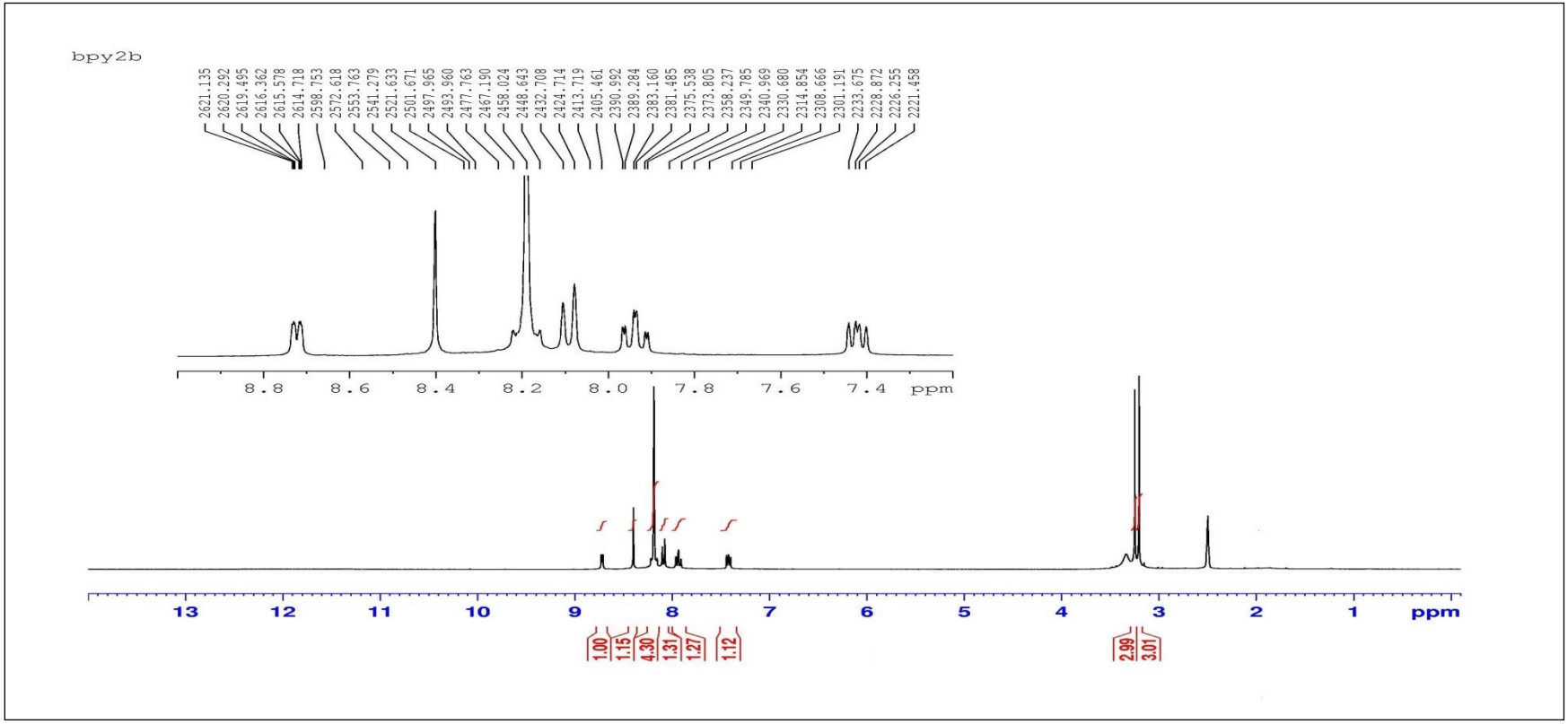
Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3030 cm^{-1} de görülen band aromatik =C-H gerilme titreşimine, 2961 cm^{-1} ve 2945 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimine, 1718 cm^{-1} , 1692 cm^{-1} ve 1688 cm^{-1} C=O gerilme titreşimi, 1613 cm^{-1} ve 1594 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.56).

Bileşiğin DMSO-d6 içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 3,1 ppm de ve 3,15 ppm de görülen iki tane üçer protonluk tekli pikler barbitürik asit halkasında bulunan iki azot atomuna bağlı iki metil grubundaki altı hidrojene, 7,4 ppm ile 8,2 ppm arasında görülen yedi protonluk pikler fenil ve piridin halkasında bulunan yedi hidrojene, 8,4 ppm de görülen bir protonluk tekli pik metin köprüsü üzerindeki bir hidrojene, 8,7 ppm de görülen bir protonluk ikili pik piridin halkasının 6 konumunda bulunan bir hidrojene aittir (Şekil 5.57).

TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 322,1180'de gözlenmiş olup bu sonucun önerilen yapıyla uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 5.58)



Şekil 5.56. 1,3-dimetil-5-[[4-(2-piridino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait FTIR spektrumu (KBr)



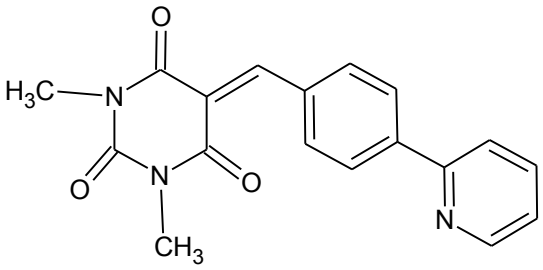
Şekil 5.57. 1,3-dimetil-5-[[4-(2-piridino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)

Single Mass Analysis
Tolerance = 10.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0
Element prediction: Off
Number of isotope peaks used for i-FIT = 3
Monoisotopic Mass, Even Electron Ions
79 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O
322.1180	322.1192	-1.2	-3.7	12.5	C18 H16 N3 O3	13.3	0.0	18	16	3	3

Şekil 5.58. 1,3-dimetil-5-[[4-(2-piridino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik III-e için aşağıdaki yapı önerilir.

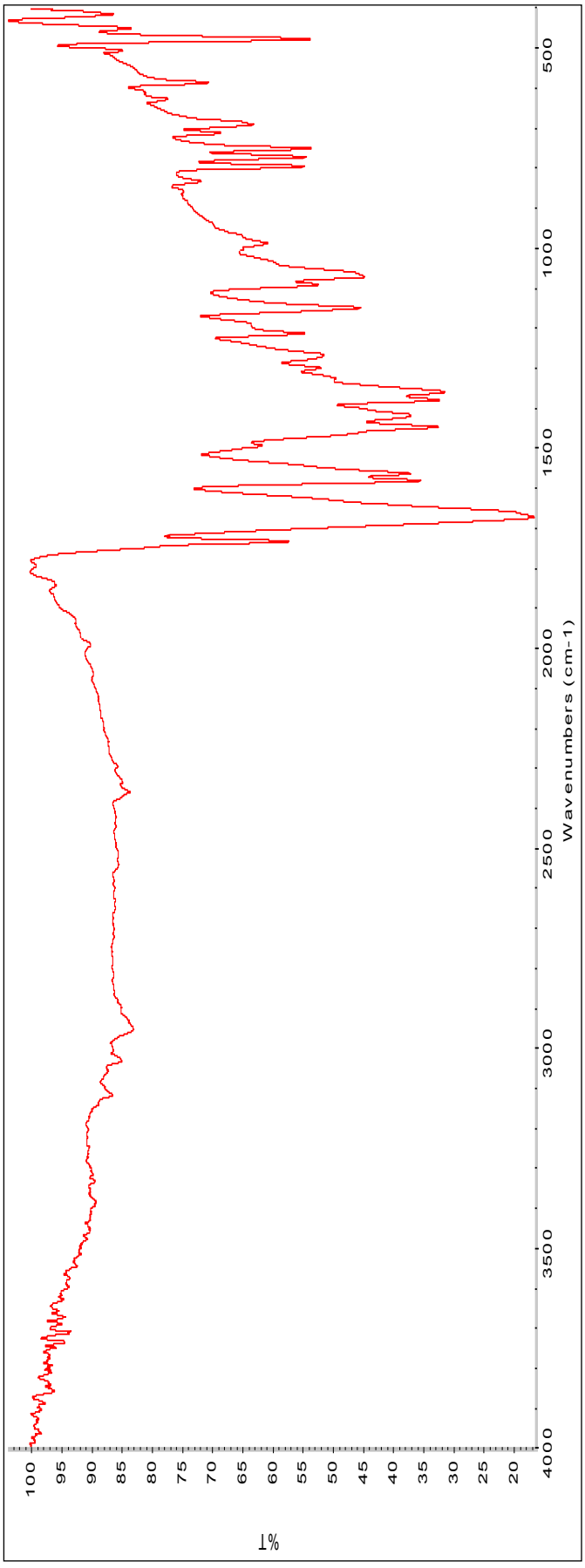


5.1.19. 1,3-dimetil-5-[[4-(1-piperidinil)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin yapısının aydınlatılması (III-f)

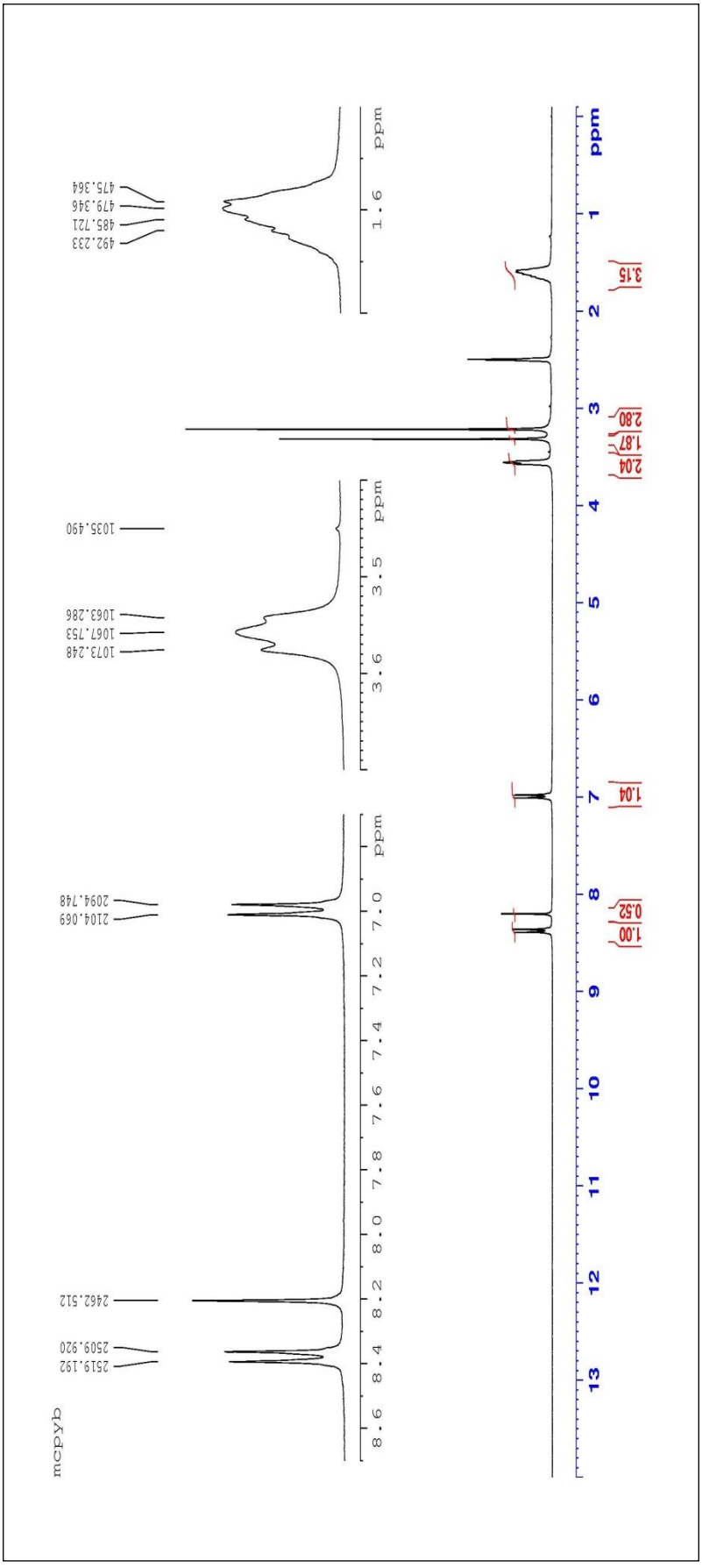
Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3036 cm^{-1} de görülen band aromatik =C-H gerilme titreşimine, 2960 cm^{-1} ve 2940 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimine, 1713 cm^{-1} ile 1690 cm^{-1} deki bandlar C=O gerilme titreşimine, 1614 cm^{-1} ve 1573 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 5.59).

Bileşiğin DMSO-d6 içerisinde alınan ^{1} H NMR spektrumunda 1,8 ppm de görülen altı protonluk çoklu pik piperidin halkasının 3,4 ve 5 konumunda bulunan altı hidrojene, 3,2 ppm de görülen altı protonluk tekli pik barbitürik asit halkasında bulunan iki azot atomuna bağlı iki metil grubundaki altı hidrojene, 3,6 ppm de görülen dört protonluk üçlü pik piperidin halkasının 2 ve 6 konumundaki karbonlara bağlı dört hidrojene, 7,0 ppm de görülen iki protonluk ikili pik fenil halkasının 2 ve 6 konumundaki iki hidrojene, 8,1 ppm de görülen tek protonluk tekli pik metin köprüsü üzerindeki bir hidrojene, 8,4 ppm de görülen iki protonluk ikili pik fenil halkasının 3 ve 5 konumunda bulunan iki hidrojene aittir (Şekil 5.60).

TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 328,1654'de gözlenmiş olup bu sonucun önerilen yapıyla uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 5.61).



Şekil 5.59. 1,3-dimetil-5-[[4-(1-piperidinil)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait FTIR spektrumu (KBr)



Şekil 5.60.1,3-dimetil-5-[[4-(1-piperidinil)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)

Single Mass Analysis

Tolerance = 10.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

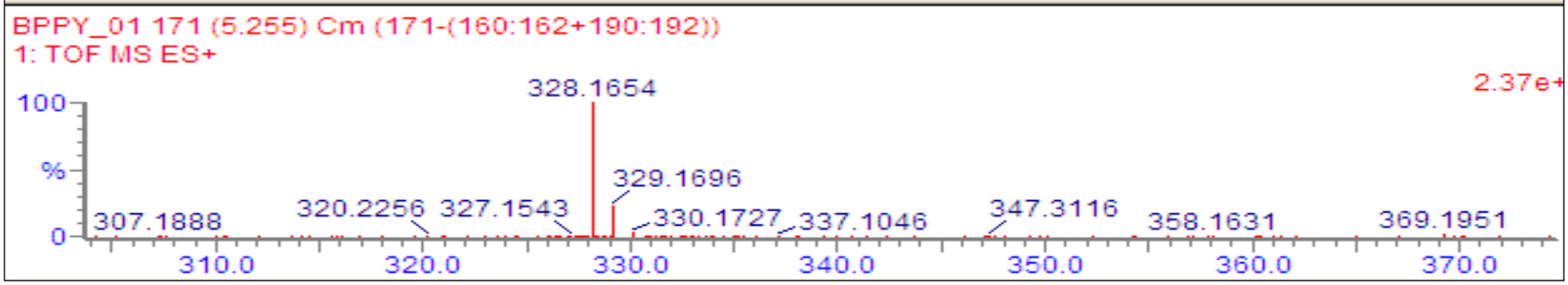
Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

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

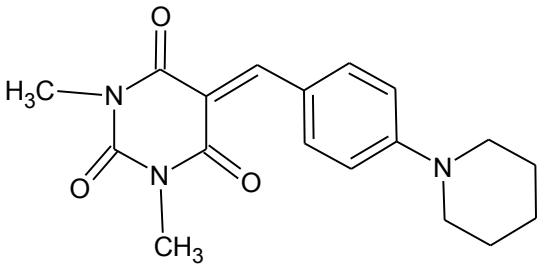
Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT (Norm)	C	H	N	O
328.1654	328.1661	-0.7	-2.1	9.5	C18 H22 N3 O3	58.0	0.0	18	22	3	3



Şekil 5.61. 1,3-dimetil-5-[[4-(1-piperidinil)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik III-f için aşağıdaki yapı önerilir.

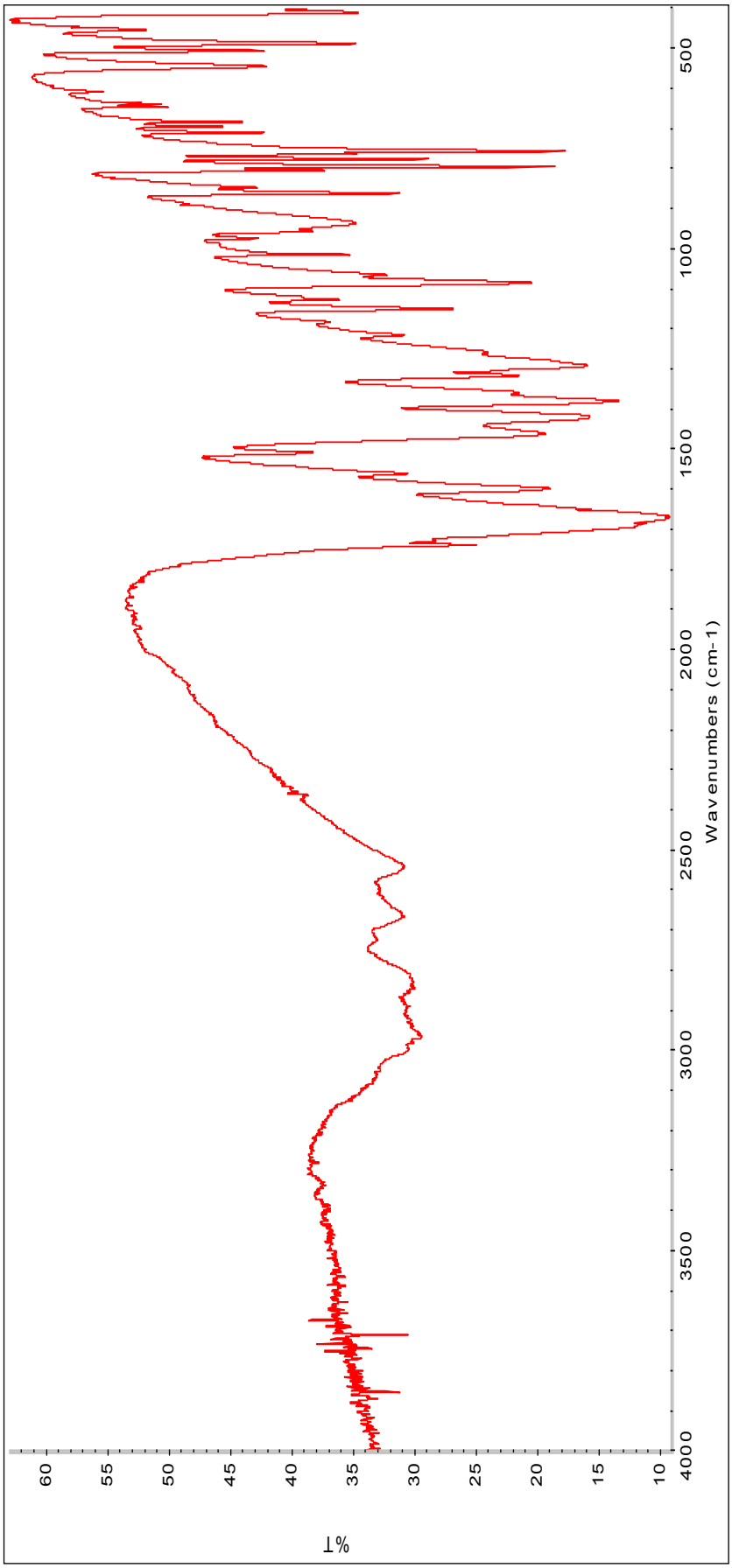


5.1.20. 1,3 – dimetil – 5 - [[4 - (morfolino) fenil] metilen] - 2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*) - pirimidintrion bileşiğinin yapısının aydınlatılması (III-g)

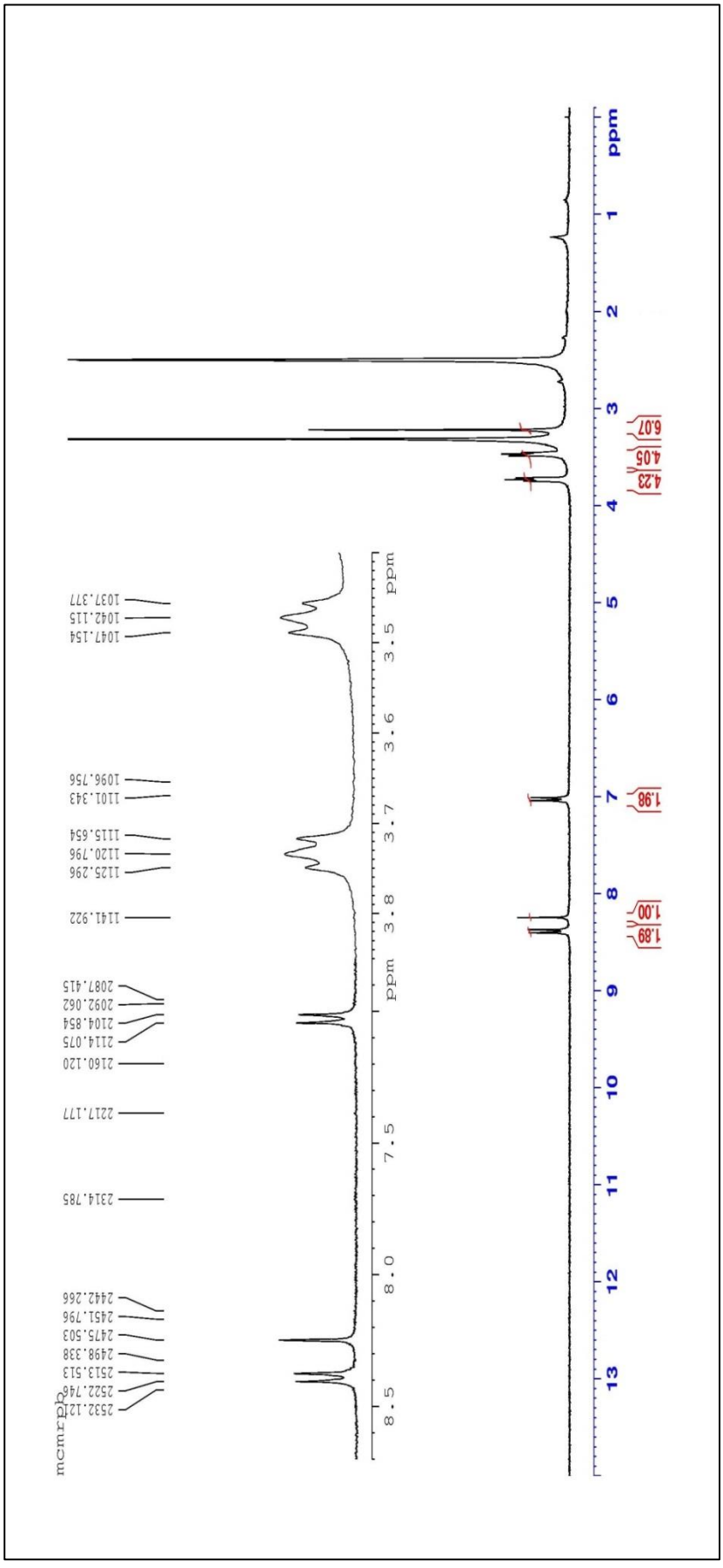
Bileşiğin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda görülen 3044 cm^{-1} de görülen band aromatik =C-H gerilme titreşimine, 2956 cm^{-1} ve 2942 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimine, 1723 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} ve 1686 cm^{-1} C=O gerilme titreşimi, 1610 cm^{-1} ve 1590 cm^{-1} deki bandlar C=C gerilme titreşimlerine, 1240 cm^{-1} C-O gerilme titreşimine aittir (Şekil 5.62).

Bileşiğin DMSO-d6 içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumunda 3,3 ppm de görülen altı protonluk tekli pik barbitürik asit halkasında bulunan iki azot atomuna bağlı iki metil grubundaki altı hidrojene, 3,5 ppm de görülen dört protonluk üçlü pik morfolin halkasının 2 ve 6 konumundaki karbonlara bağlı dört hidrojene, 3,75 ppm de görülen dört protonluk üçlü pik morfolin halkasının 3 ve 5 konumundaki karbonlara bağlı dört hidrojene, 7,0 ppm de görülen iki protonluk ikili pik fenil halkasının 2 ve 6 konumundaki iki hidrojene, 8,1 ppm de görülen tek protonluk tekli pik metin köprüsü üzerindeki bir hidrojene, 8,5 ppm de görülen iki protonluk ikili pik fenil halkasının 3 ve 5 konumunda bulunan iki hidrojene aittir (Şekil 5.63).

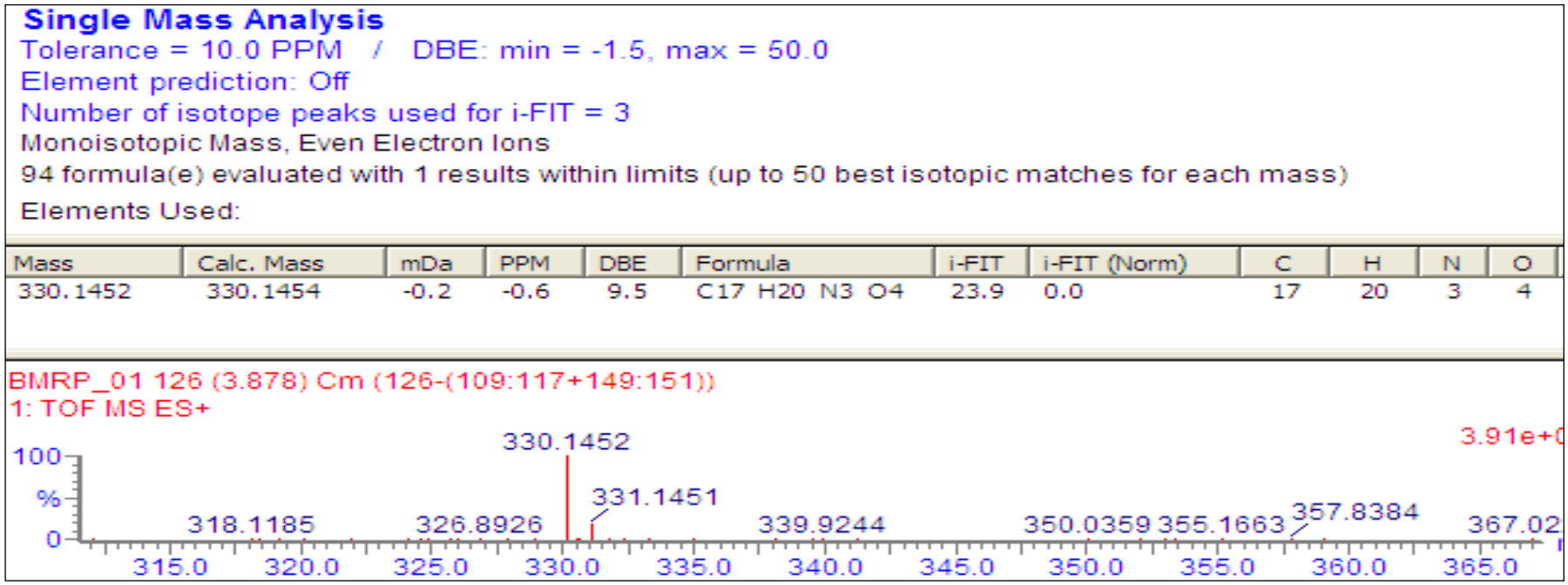
TOF MS sonuçlarına göre moleküler iyon piki 330,1452'de gözlenmiş olup bu sonucun önerilen yapıyla uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 5.64).



Şekil 5.62. 1,3-dimetil-5-[[4-(morfolino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait FTIR spektrumu (KBr)

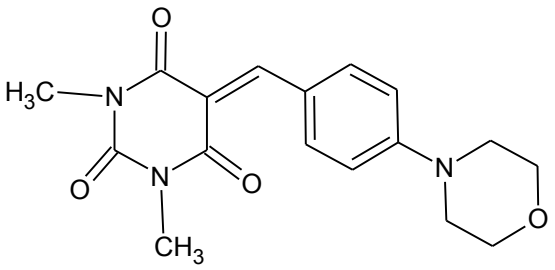


Şekil 5.63. 1,3-dimetil-5-[[4-(morfolino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğinin ait ^{1}H NMR spektrumu (DMSO-d6)



Şekil 5.64. 1,3-dimetil-5-[[4-(morfolino)fenil]metilen]-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-pirimidintrion bileşiğine ait TOF MS spektrumu

Yukarıda belirtilen verilere göre Bileşik III-g için aşağıdaki yapı önerilir.



5.2. Bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları Üzerine Donör Grup ve Çözücü Etkisi

Sentezlenen üç seri bileşiğin elektroik spektrumlarının elektron çeken gruba bağlı donör grupların etkisiyle nasıl değiştiği incelendi. Ayrıca absorbsiyon ve emisyon dalga boyları üzerine çözücü etkisi incelendi. Bu amaçla üç seri bileşiğin absorbsiyon ve emisyon spektrumları asetonitril, DMF, DMSO ve III. seri bileşikler için ayrıca metanol içerisinde kaydedildi. Herbir çözücü içerisinde Stokes kaymaları belirlendi. Sentezlenen üç seri bileşiğin hepsinde absorbsiyon ve emisyon spektrumları birbirinin ayna görüntüsü şeklinde elde edilmiştir.

Bileşiklerin metanol, asetonitril, DMF, DMSO çözücüleri içerisindeki emisyon maksimum değerleri 700 V(PMT Voltajı), EX slit 5nm ve EM slit 5 nm'de alınmıştır.

Çizelge 5.1.I-a – I-d bileşiklerinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumu değerleri (nm)

Bileşik	Asetonitril λ_{abs}	Asetonitril λ_{em}	Stokes Kayması	DMF λ_{abs}	DMF λ_{em}	Stokes Kayması	DMSO λ_{abs}	DMSO λ_{em}	Stokes Kayması
I-a	514	538	24	512	528	16	510	521	11
I-b	501	503	2	504	514	10	508	512	4
I-c	478	543	65	473	536	63	470	530	60
I-d	400	540	140	404	544	140	406	548	142

I. seri bileşiklerde I-b bileşiği dışındaki üç bileşiğin absorbsiyon ve emisyon spektrumlarında her üç çözücü içinde de tek maksimum gözlenmektedir. Çizelge 5.1'de I.seri bileşiklerin absorbsiyon ve emisyon dalga boyları ile Stokes kaymaları verilmektedir. I-a bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 5.65'de görülmektedir. I-b bileşiğinin hem absorbsiyon hem de emisyon spektrumları titreşim ince yapısı göstermekte, her üç çözücü içinde de iki maksimum gözlenmektedir. Bunlardan uzun dalga boyunda olanı 0-0 geçişine diğeri ise 0-1 geçişine ilişkin titreşim bandlarından ileri gelmektedir. Bileşik I-b'nin DMF içerisindeki spektrumu Şekil 5.66'da verilmektedir.

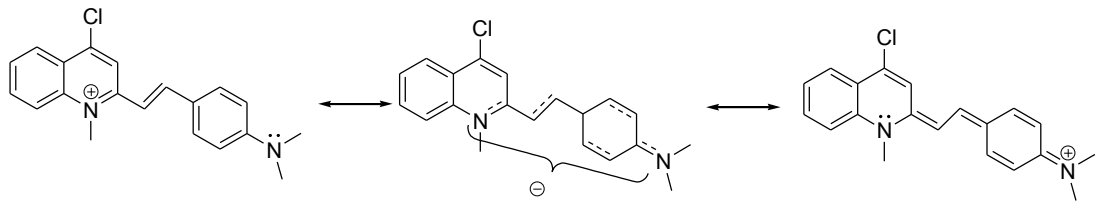
I. seri bileşikler kuarterner tuz yapısına sahip olan stiril siyanin boyarmaddelerdir. Bu bileşiklerde kinolinyum halkası elektron çeken, etenil köprüsü ile bağlanan gruplar elektron veren gruplardır. Her üç çözücü içerisinde de I-a bileşiğinin en uzun dalga boyunda absorbsiyon yaptığı görülür. Bu durum 4-N,N-dimetilaminofenil grubunun kuvvetli elektron veren grup olmasıyla açıklanabilir. Buna göre, I-a – I-d bileşikleri tipik donör – akseptör (push-pull) kromofor sistemi özelliği taşımaktadır ve absorbsiyon maksimumları her üç çözücü içinde de donör grubun elektron verme gücüyle paralellik göstermektedir. Örneğin asetonitril içerisinde I-a bileşiği 514 nm de I-b bileşiği 501 nm de I-c bileşiği ise 478 nm de maksimum absorbsiyon göstermektedir. Ancak I-d bileşiği I-a bileşiğine benzer amino grubu taşımasına karşın bu seride en kısa dalga boyunda absorbsiyon yapmaktadır. Bu durum bükülmüş halka yapısında bulunan piperidino grubunun C-N bağı etrafında dönme ile molekülün düzlemsellikten sapmasına neden olması ve piperidino halkasındaki azotun ortaklanmamış elektron çiftinin benzen halkasıyla rezonans yapamamasının sonucu olarak konjugasyonun azalmasıyla açıklanabilir.

Bileşiklerin emisyon maksimumları incelendiğinde de (Çizelge 5.1) I-d bileşiğinin en uzun dalga boyunda emisyon maksimumuna sahip olduğu, dolayısıyla en fazla Stokes kayması gösteren bileşik olduğu görülmektedir. Örneğin, I-a, I-b ve I-c bileşiklerinin DMSO içerisindeki Stokes kaymaları 11-60 nm arasında gözlenirken I-d bileşiğinin aynı çözücü içindeki kayma değeri 142 nm dir. Bu sonuç da bileşiğin düzlemsellikten saptığını desteklemektedir.

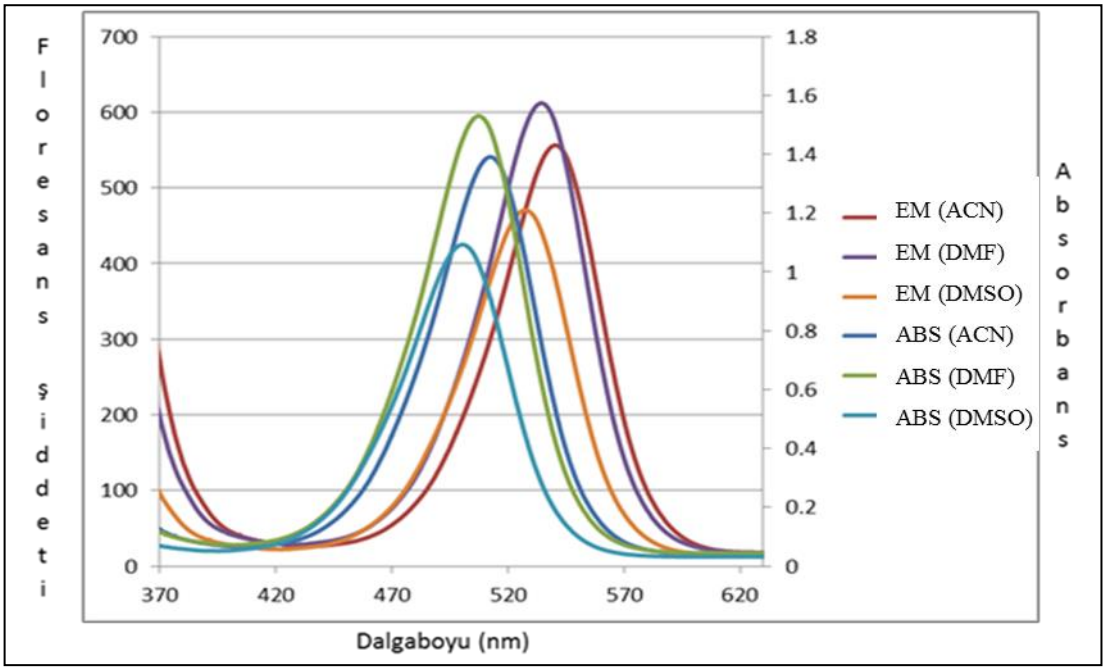
Bileşiklerin absorbsiyon maksimumları üzerine çözücü etkisi incelendiğinde, I-a ve I-c bileşiklerinde negatif solvatokromizm, I-b ve I-d bileşiklerinde pozitif solvatokromizm etkisi gözlenmektedir. Çözücü polarlığı arttıkça I-a bileşiğinde en çok 4 nm ve I-c bileşiğinde ise en çok 8 nm hipsokromik kayma gözlenirken, I-b bileşiğinde en çok 7 nm ve I-d bileşiğinde 6 nm batokromik kayma gözlenmektedir. Bu sonuç I-a ve I-c bileşiklerinin temel halde daha kararlı, I-b ve I-d bileşiklerinin ise uyarılmış halde daha kararlı olduğunu gösterir. Ancak bu sadece elektronik geçiş üzerine kalıcı dipol momentin etkisiyle açıklanamaz. Çözücü kafesiyle çevrelenen çözünenin temel hal dipol momentindeki değişme de göz önüne alınmalıdır. Dipolar yapıdaki çözünen moleküllerinin kendisini çevreleyen çözücü moleküllerinin elektronik polarlanmasına da neden olduğu bilinmektedir. Bu etki "tepkime alanı" olarak adlandırılmakta ve çözünenin temel hal dipol momentini etkilemekte diğer bir deyişle bu indüklenmiş tepkime alanı ile çözünen moleküllerin etkileşmesi sonucu çözücü moleküllerinin (kalıcı ve indüklenmiş) toplam dipol momentine bağlı olarak kromoforun elektronik yapısındaki değişime neden olabilmektedir.

Merosiyanin boyarmaddelerinde temel hal elektronik yapısının çözücü polarlığından etkilendiği ^{1}H NMR (Radeglia,1972), ^{13}C NMR (Wahnert,1976) ve IR spektroskopisi (Dahne,1970) ölçümleriyle gösterilmiştir. Bu çalışmalarda; pozitif solvatokromizm gösteren merosiyaninlerin temel hal elektronik yapsının çözücü polarlığı arttıkça polien yapısından polimetin yapısına kaydığı, negatif solvatokromizm gösteren meropolimetin boyarmaddelerinin ise temel hal elektronik yapısının polar çözücülerde polien benzeri yapıya kaydığı gösterilmiştir.

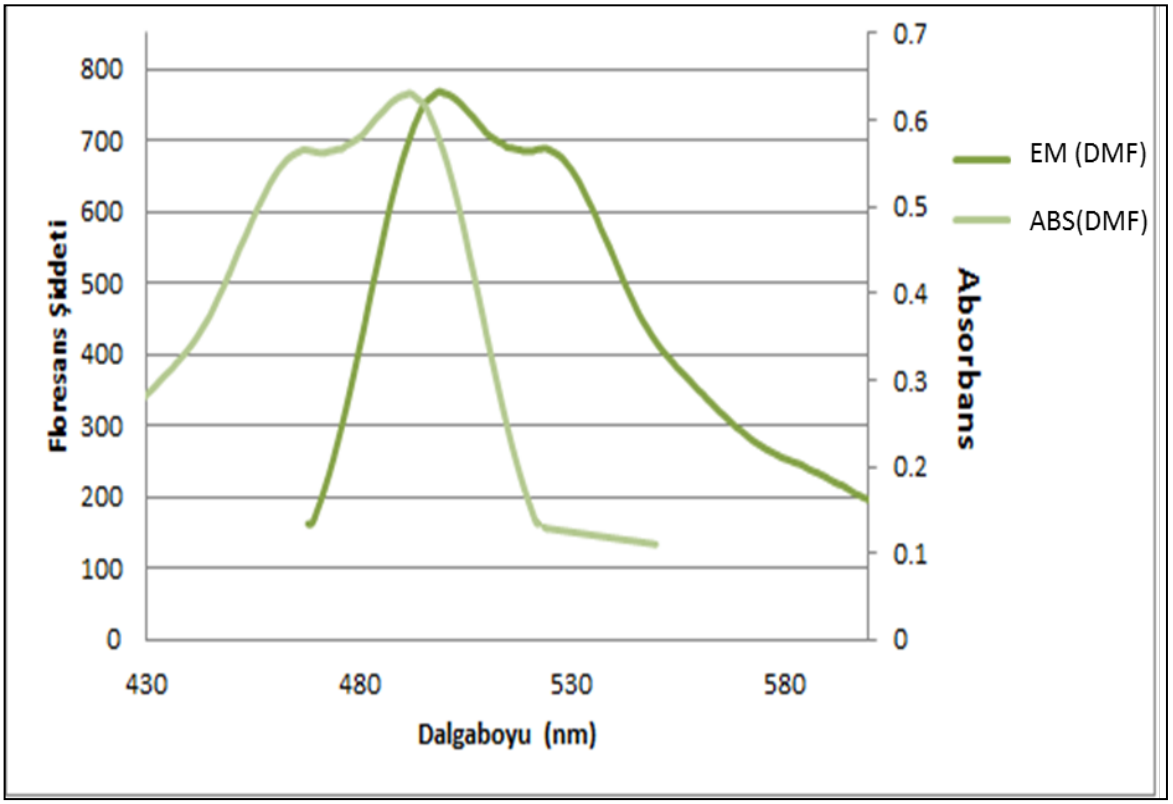
Bu bilgilere göre; I-a ve I-c bileşiklerinin temel hal elektronik yapılarının aşağıda I-a bileşiği için gösterildiği gibi çözücü polarlığı arttıkça polien benzeri yapıya kaydığı, I-b ve I-d bileşikleri için polimetin benzeri yapıya kaydığı düşünülmektedir.



polien benzeri hal polimetin benzeri hal polien benzeri hal



Şekil 5.65. I-a bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumlarının dalgaboyları



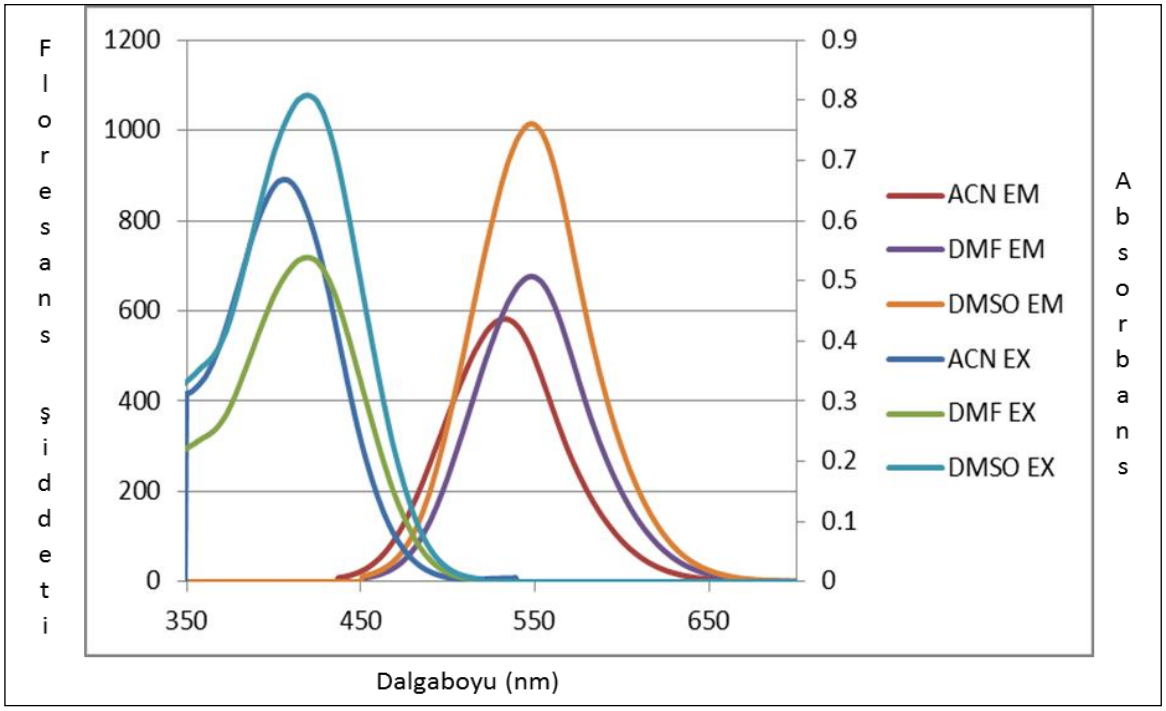
Şekil 5.66. I-b bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumlarının dalgaboyları

Çizelge 5.2. II-a – II-g bileşiklerinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumu değerleri (nm)

Bileşik	Asetonitril λ_{abs}	Asetonitril λ_{em}	Stokes Kayması	DMF λ_{abs}	DMF λ_{em}	Stokes Kayması	DMSO λ_{abs}	DMSO λ_{em}	Stokes Kayması
II-a	395	481	86	410	494	84	413	497	84
II-b	406	530	124	413	534	121	419	537	118
II-c	406	532	126	417	535	118	420	542	122
II-d	380	413	33	378	410	32	374	400	26
II-e	394	435	41	396	440	44	396	438	42
II-f	406	503	97	400	490	90	403	496	93
II-g	386	530	144	391	532	141	394	534	140

II. seri bileşiklerin absorbsiyon ve emisyon spektrumlarında her üç çözücü içinde de tek maksimum gözlenmektedir. Bu bileşikler nötr yapılı olup kinolin halkası elektron çeken, etilen köprüsüne bağlanan diğer kısım elektron veren olarak düşünülmüştür. II.seri bileşiklerin absorbsiyon spektrumları incelendiğinde, asetonitril içinde II-b, II-c ve II-f bileşiklerinin görünür bölgede, diğerlerinin UV bölgesinde absorbsiyon yaptıkları görülmektedir (Çizelge 5.2).

II-d, II-e ve II-g bileşikleri, DMF ve DMSO içinde de UV bölgesinde absorbsiyon yapmaktadırlar (Çizelge 5.2). Bileşik II-b nin üç çözücü içindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 5.67'de görülmektedir.



Şekil 5.67. II-b bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumlarının dalgaboyları

Kuvvetli elektron veren aminofenil grubu taşıyan II-b ve II-c bileşikleri en uzun dalga boyunda absorbsiyon yapmakta ve donör-akseptör kromofor olarak davrandıkları görülmektedir. N-metilpirolil grubuda (II-f) benzer etkiyi yapmaktadır. Diğer bileşiklerde ise bu etki gözlenmemektedir. Ancak, II-b, II-c ve II-g bileşikleri her üç çözücüde de büyük Stokes kaymaları göstermektedir. Örneğin, 4-morfolinofenil grubu içeren II-g bileşiğinin üç çözücüdeki Stokes kaymaları 140 – 144 nm arasındadır.

Diğer taraftan II. seri bileşiklerde elektron çeken olarak davranan 4-klorokinolin halkasına bağlı elektron veren grubu bulunmayan aromatik (II-a) ve heteroaromatik (II-e) halkaların konjugasyonu artırmasına karşın görünür bölgede absorbsiyon yapmalarını sağlamadığı görülmektedir. Hatta benzen halkasına donör benziloksi grubunun bağlanmasıyla da bu etki gözlenememektedir.

Aynı 4-N,N-dimetilaminofenil grubu içeren I.seri bileşiklerden I-a ile II.seri bileşiklerden II-b'nin absorbsiyon maksimumlarının karşılaştırılması durumunda, stiril tipi dimetin siyanin boyarmadde yapısında olan I-a bileşiğinin absorbsiyon maksimumu asetonitril içinde 506 nm olmasına karşın II-b bileşiğinin aynı çözücü içindeki absorbsiyon maksimumu 406 nm dir. Aradaki 100 nm'lik fark kinolinyum grubunun kuvvetli elektron çeken gücünden ileri gelmektedir. Diğer taraftan, I-a bileşiğinin asetonitril içindeki Stokes kayması 32 nm iken II-b bileşiğinin aynı çözücü içindeki Stokes kayması değeri 124 nm dir. Bu sonuçlar, donör–akseptör sistemlerde Stokes kaymalarının azaldığını göstermektedir. Her iki serideki moleküller farklı optik özellik gösterdikleri için farklı amaçlar için kullanılma potansiyeline sahiptirler.

II.seri bileşiklerin absorbsiyon maksimumları üzerine çözücü etkisi incelendiğinde, II-a, II-b, II-c ve II-g bileşiklerinin absorbsiyon maksimumları asetonitrilden DMSO'e gidildikçe batokromik kaymaktadır. Dolayısıyla bu bileşikler pozitif solvatokromizm etkisi göstermektedir. En büyük fark, II-a bileşiğinde olup asetonitril ile DMSO içindeki değerler arasındaki fark 18 nm dir. Asetonitril içinde UV bölgede absorpiyon yapan bu molekül çözücüden en çok etkilenen bileşiktir.

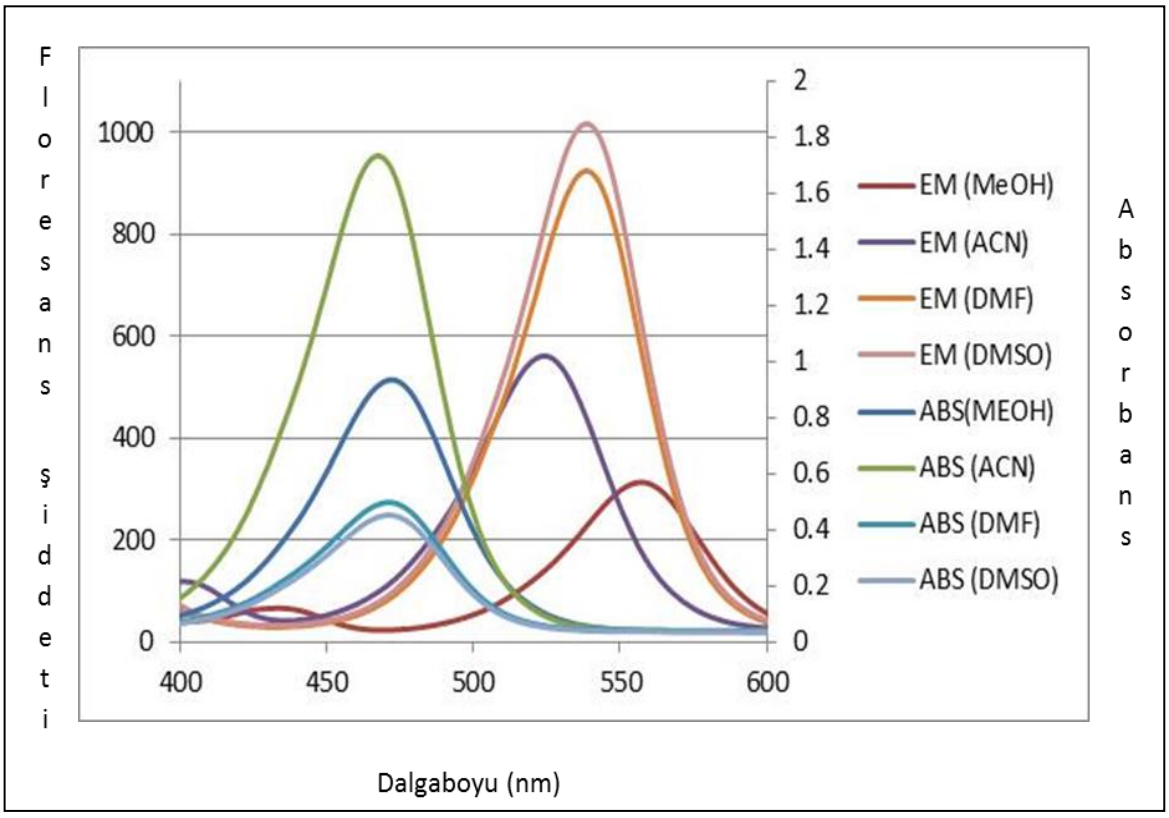
Bu sonuç, polar çözücülerin bu molekülün uyarılmış halini temel hale göre daha kararlı kıldığını göstermektedir. II-d ve II-f bileşiklerinin absorbsiyon maksimumu çözücü polarlığından fazla etkilenmemektedir. Bu sonuç da bu iki molekülün temel hal ile uyarılmış halin dipol yüklerinin birbirine yakın olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.3. III-a – III-g bileşiklerinin metanol, asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumu değerleri (nm)

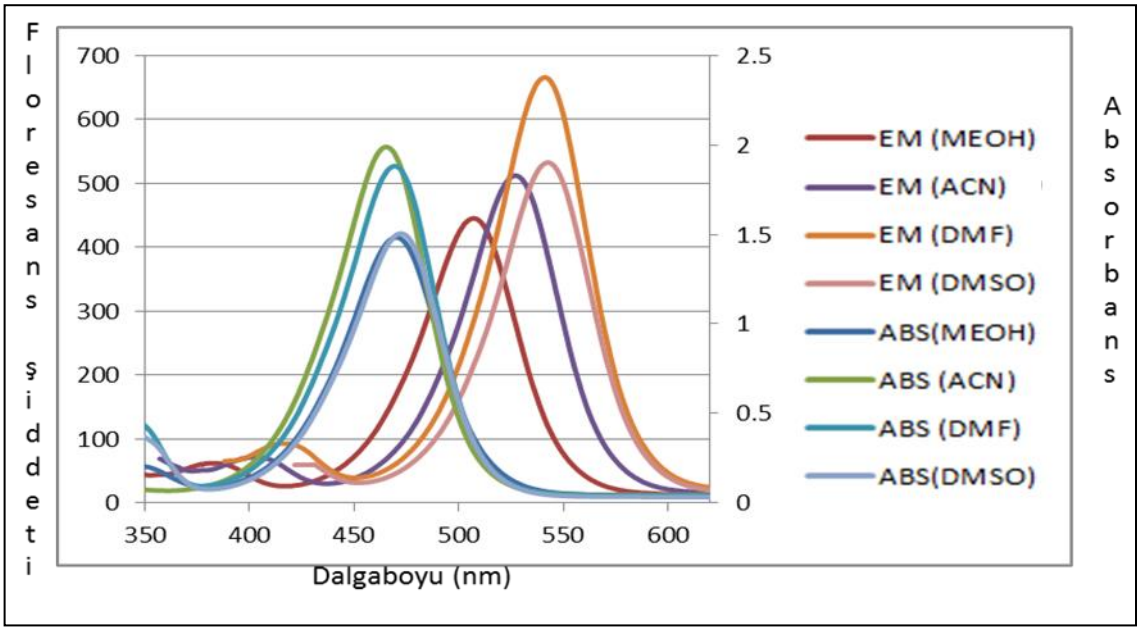
Bileşik	Metanol λ_{abs}	Metanol λ_{em}	Stokes Kayması	Asetonitril λ_{abs}	Asetonitril λ_{em}	Stokes Kayması	DMF λ_{abs}	DMF λ_{em}	Stokes Kayması	DMSO λ_{abs}	DMSO λ_{em}	Stokes Kayması
III-a	474	553	79	468	536	68	465	540	75	463	539	66
III-b	366	372	6	360	387	27	354	378	24	352	374	22
III-c	464	491	27	453	533	80	458	536	78	461	535	74
III-d	429	455	26	421	503	82	418	501	83	422	507	87
III-e	Çözünmedi	Çözünmedi	Çözünmedi	433	449	16	435	453	18	436	450	14
III-f	471	505	34	463	525	62	467	538	71	469	542	73
III-g	454	507	53	447	519	72	448	526	78	451	530	79

III. seri bileşiklerin absorbsiyon ve emisyon spektrumları metanol, asetonitril, DMF ve DMSO içinde incelendi. Bileşiklerin çözücüler içinde gözlenen absorbsiyon ve emisyon maksimumları Çizelge 5.3 de verilmektedir.

III. seri bileşikler içinde III-a bileşiği metanol ve asetonitril içinde en uzun dalga boyunda absorbsiyon yaparken, III-f bileşiği DMF ve DMSO içinde en uzun dalga boyunda absorbsiyon yapmaktadır (Şekil 5.68 ve Şekil 5.69). Bu iki bileşikte de elektron veren 4-aminofenil grubu bulunmaktadır. Seri içinde en yüksek batokromik kaymanın bu bileşiklerde gözlenmesi pirimidintrion halkasının elektron çeken olarak davrandığını göstermektedir.



Şekil 5.68. III-a bileşiğinin metanol, asetonitril, DMF ve DMSO içindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumlarının dalgaboyları



Şekil 5.69. III-f bileşiğinin metanol, asetonitril, DMF ve DMSO içindeki absorbsiyon ve emisyon maksimumlarının dalgaboyları

Bu seri bileşiklerde de II. seri bileşiklerde gözlendiği gibi amino grubu gibi elektron veren grubu bulunmayan fenil halkaları ve karbazol gibi aromatik halkaların varlığı bileşiklerin absorbsiyon maksimumları üzerine az etki yapmaktadır. 4-benziloksi grubunun etkisi çok çarpıcı olarak III. seri bileşiklerde de gözlenmekte olup incelenen dört çözücü içinde de bu bileşik (III-b) UV bölgesinde absorbsiyon yapmaktadır. Bu sonuç benziloksi grubunun elektron çeken olarak davrandığını, oksijenin indüktif etkisinin burada baskın olduğunu göstermektedir. Bunun sonucu olarak uyarılma için gereken enerji artmaktadır.

III. seri bileşiklerin Stokes kaymaları metanol içinde 6-79 nm, asetonitril içinde 16-82 nm, DMF içinde 18-83 nm ve DMSO içinde 14-87 nm arasında değişmektedir. En büyük Stokes kaymaları metanol içinde III-a bileşiğinde, asetonitril, DMF ve DMSO içinde ise III-d bileşiğinde gözlenmektedir (Çizelge 5.3). Bu sonuçlar bileşiklerin emisyon maksimumlarının da çözücüden etkilendiğini göstermektedir. Dallanmış alkilamino grubu içeren III-a bileşiği, polar protik metanol içinde en fazla Stokes kayması gösterirken piperidino grubu içeren III-f bileşiğinin Stokes kaymaları çözücü polarlığı ile paralel olarak artmaktadır. Bu eğilim, diğer bileşikler içinde küçük farklarla görülmektedir. Bu sonuç, III-a bileşiği dışındaki bileşiklerin uyarılmış hallerinin DMF ve DMSO gibi polar aprotik çözücüler tarafından daha iyi solvatize edildiğini göstermektedir.

III. seri bileşiklerin absorbsiyon maksimumlarının çözücü ile değişimi incelendiğinde, III-a, III-b, III-d ve III-g bileşiklerinin absorbsiyon maksimumları çözücü polarlığı arttıkça hipsokromik kaymakta yani negatif solvatokromizm göstermektedir. III-c, III-e ve III-f bileşiklerinde ise asetonitrilden DMSO'e gidildikçe çok az pozitif solvatokromizm görülmektedir. Bu sonuçlar III. seri bileşiklerinde negatif solvatokromizm gösteren bileşiklerin temel hallerinin polar çözücüler ile daha iyi solvatize edilerek kararlı hale geldiğini, küçük pozitif solvatokromizm gözlenen bileşiklerin ise temel hal ve uyarılmış hallerinin enerjilerinin birbirine yakın olduğunu göstermektedir. Kuvvetli donör amino grubu içeren III-a ve III-f bileşiklerinin polar protik metanol içinde en uzun dalga boyunda absorbsiyon yapmaları uyarılmış hallerinin polar protik çözücüler ile daha iyi solvatize olduğunu göstermektedir. Bu durum uyarılmış halde karbonil gruplarının polar protik çözücüler ile hidrojen bağı yapmasıyla açıklanabilir.

5.3. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemle pKa Tayinleri

İyonlaşma sabiti, bir bileşiğin asitlik veya bazlık kuvvetini göstermek amacıyla kullanılan bir terimdir. İyonlaşma sabiti bileşikler için ayırt edici bir parametredir.

İyonlaşma sabitinin belirlenmesi için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan başlıcaları;

Potansiyometrik titrasyon yöntemi, Spektrofotometrik yöntem ve İletkenlik ölçümleri yöntemidir.

Cunha ve diğerleri (2014), Emodin bileşiğini su ve su-metanol karışımı içinde çözerek titrasyon işlemi gerçekleştirmiş, UV-vis spektrofotometresiyle absorbans ölçümlerinden pKa değerlerini belirlemişlerdir. Su içinde bileşiğin pKa_1 değeri 8,0±0,1 ve pKa_2 değeri 10,9±0,2; su:metanol (1:3 v/v) karışımında ölçülmüş bu çözücü içinde pKa1 değeri 6,2±0,1; pKa2 değeri 8,3 ±0,1 ve pKa3 değeri >12,7 olarak bulunmuştur[Cunha, 2014].

Ertan ve Gürkan (1997), bir seri piridon türevi azo boyarmadde sentezi gerçekleştirmişler ve bu bileşiklerin %80 (v/v) etanol–su karışımında pKa değerlerini UV spektrofotometresi yardımıyla belirlemişlerdir.

Maartinez ve diğerleri (2013), monobazik, monoasidik ve dibazik bileşiklerin pKa değerlerini DMSO içerisinde UV spektrofotometresi yardımıyla belirlemişlerdir.

Şanli (2013), antipsikosomatik ilaçların pKa değerlerini %10-50 (v/v) asetonitril-su karışımında 298 K de UV spektrofotometresiyle belirlemiştir.

Sentezlenen II. seri ve III. seri bileşiklerin pKa değerleri 25 ^{o}C de % 80 etanol su karışımları içinde spektrofotometrik yöntemle belirlendi. II. seri bileşiklerden II-d ve III. seri bileşiklerden III-b ve III-d bu çözücü karışımında yeterli çözünürlüğe sahip olmadığı için pKa'ları belirlenemedi. pKa değerleri Çizelge 5.4'de verilmektedir.

$$\mathrm{pKa} = \mathrm{pH_i} + \log \frac{(\mathrm{A_a} - \mathrm{A_i})}{(\mathrm{A_i} - \mathrm{A_b})}$$

A_a: Asidik ortamdaki absorbans değeri
A_i: Moleküler haldeki absorbans değeri
A_b: bazik ortamdaki absorbans değeridir. (Albert,1984:44-46).

II seri bileşiklerin pKa değerleri incelendiğinde II-c bileşiği için biraz farklı olmakla birlikte birbirine yakın değerler olarak bulunmuştur. Kinolin'in su içinde ölçülen pKa değerinin 4,85 olduğu göz önüne alınırsa sentezlenen II. seri bileşiklerin çok daha bazik olduğu gözlenmektedir. Özellikle II-c (pKa:8,08) ve II-f (pKa:8,36) bileşiklerinin daha bazik olmaları donör grupların kinolin azotu üzerindeki elektron yoğunluğunu artırdıklarını ve moleküldeki yük transfer yönünün kinolin halkasına doğru olduğunu desteklemektedir. Bu sonuç, absorbsiyon maksimumlarındaki değişim ile uyumludur.

III. seri bileşiklerin içinde en bazik olanı 4-morfolino sübstitüe bileşik olan III-g bileşiğidir (pKa:7,56). Bu bileşiklerde protonlanacak olan merkez donör grup amin azotudur. Protonlanma merkezi olan amin azotlarının pKa değerleri incelendiğinde en az elektron yoğunluğu III-c bileşiğinde gözlenmekte olup pKa değeri 4,60 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar da pirimidintrion halkasının elektron çeken olarak davrandığını desteklemektedir. Ancak, pKa değerleri ile absorbsiyon maksimumlarını daha güvenli karşılaştırabilmek için aynı çözücü içinde belirlenen değerlerin karşılaştırılması gereklidir. Çünkü pKa değerleri çözücü ile değişmektedir.

Çizelge 5.4. Bileşiklere ait pKa değerleri

Bileşik	pKa Değeri
II-a	7,2±0,1
II-b	7,70±0,2
II-c	8,08±0,1
II-d	Çözünmedi
II-e	7,60±0,2
II-f	8,36±0,2
II-g	7,10±0,1
III-a	6,75±0,2
III-b	Çözünmedi
III-c	4,60±0,2
III-d	Çözünmedi
III-e	4,81±0,2
III-f	6,57±0,2
III-g	7,56±0,1

6. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KOLORİMETRİK PROBLARDA POTANSİYEL OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ

Son yıllarda merkapto biyomoleküllerin tanınması amacıyla yapılan çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Benzer molekül yapısına ve düşük molekül ağırlığına sahip olan sistein, homosistein ve glutation gibi biyolojik öneme sahip tiyoller, hücre büyümesi ve redoks homeostazi (organizma iç ortamında normal dengelerin korunması hali) gibi biyolojik süreçlerde önemli rol oynarlar. Hücre içerisindeki tiyollerin seviyelerindeki değişiklikler Alzheimer hastalığında, Osteoporoz, Kardiyovasküler hastalıklar ve AIDS gibi hastalıkların varlığının belirlenmesinde etkindir.

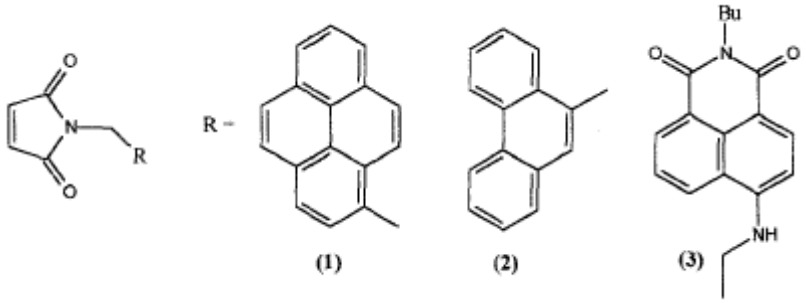
Chen ve diğerleri (2010), sistein, homosistein ve glutationun belirlenmesinde çeşitli geleneksel yöntemler vardır. Bunlardan başlıcaları HPLC, kapiler elektroforez, GC-MS, elektrokimyasal yöntemlerdir. Bu yöntemlerin gerek zaman açısından gerekse ekonomik açıdan büyük dezavantajlara sahip olması nedeniyle kolorimetrik probların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur.

Chen ve diğerleri (2010), tiyollerin belirlenmesi için kullanılabilecek olan problar için iki önemli karakteristik özellik söz konusudur. Bunlardan birincisi tiyollerin güçlü nükleofilik etkisi, ikincisi ise metal iyonlarına yüksek bağlanma ilgisidir. Tiyollerin belirlenebilmesi amacıyla geliştirilen kimyasal dozimetre problarında kullanılan bileşiklerle tiyoller arasında gerçekleşebilecek olan bazı reaksiyon türleri; Micheal katılması, aldehit ile halka oluşumu reaksiyonu, tiyoller tarafından sülfonamid ve sülfonat esterlerin bölünmesi, metal kompleksleri ile yükseltgenme indirgenme reaksiyonları şeklindedir.

Langmuir ve diğerleri (1995), beş yeni naftopiranon sentezi gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bu bileşiklerin bir merkaptoamino asit olan glutation ile etkileşiminin absorbsiyon, emisyon ve kuantum verimleri üzerine etkilerini incelemişlerdir.

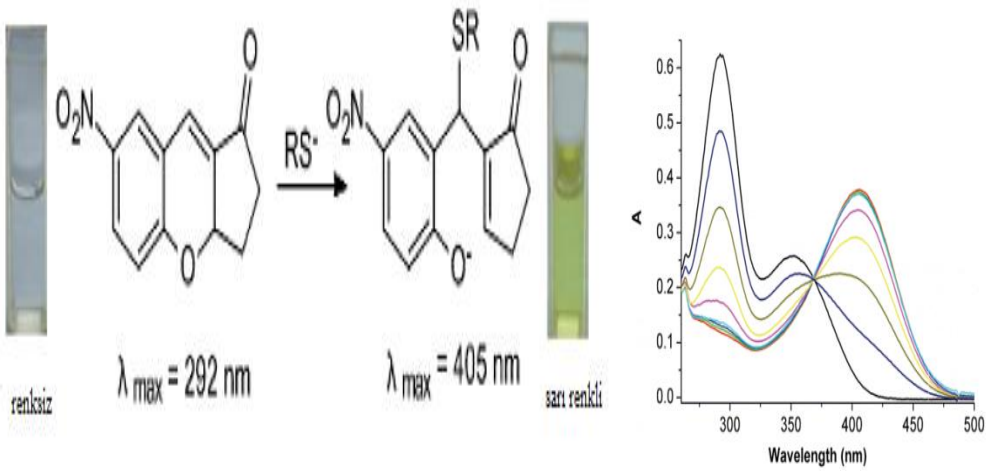
Silva ve diğerleri (2010), aşağıda verilmekte olan üç farklı bileşiğin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Tiyollerin bulunmadığı ortamlarda alken kısmının florofor etki gösterdiğini, ortama tiyollerin ilave edilmesi durumunda bileşiklerin maleimit kısımları ile

tiyol grupları arasında Micheal katılması meydana geldiğini ve bileşiklerin floresans değerlerinin arttığını ifade etmişlerdir.



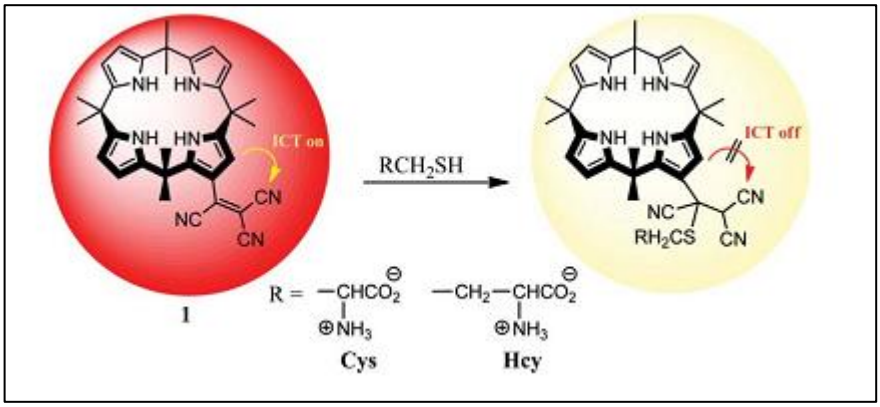
Mare, Penugonda ve Ercal (2005), böbreklerin korunması amacıyla kullanılan MESNA (2-merkaptoetan sülfonat sodyum tuzu) isimli ilacın farmokokinetik olarak incelebilmesi için yeni metotlar geliştirmişlerdir. Bu amaçla maleimid grubu içeren ThioGlo3 yapısı ile MESNA yapısındaki tiyol grubunun etkileşmesini HPLC ile florometrik olarak incelemişlerdir.

Huo ve diğerleri (2009), 5-nitrosalisilik asit ile 2-siklohekzen-1-on bileşiğini etkileştirerek 7-nitro-2,3-dihidro-1H-siklopenta[b]kromen-1-on bileşiğini sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin tiyol grubu içeren sistein, homosistein ve glutation ile sulu çözelti içerisinde etkileşerek renksiz olan çözeltinin sarı renge döndüğünü gözlemişlerdir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. 7-nitro-2,3-dihidro-1H-siklopenta[b]kromen-1-on bileşiğinin tiyol grubu içeren aminoasitlerle etkileşmesi ve absorbsiyon spektrumunun değişimi (Huo ve diğerleri, 2009)

Garg ve Ling (2013), trisiyanovinil bağlı kaliks[4] pirol bileşiği ile bir seri amino asit üzerinde çalışma yapmışlardır. Çalışma sonucunda sistein ile yapılan çalışmada çözeltinin renginin turuncudan sarıya dönmesine karşılık, homosistein ile yapılan çalışmada çözelti tamamen renksizleşmiştir. Diğer aminoasitlerle ise çözeltinin rengi değişmemiştir (Şekil 6.2).

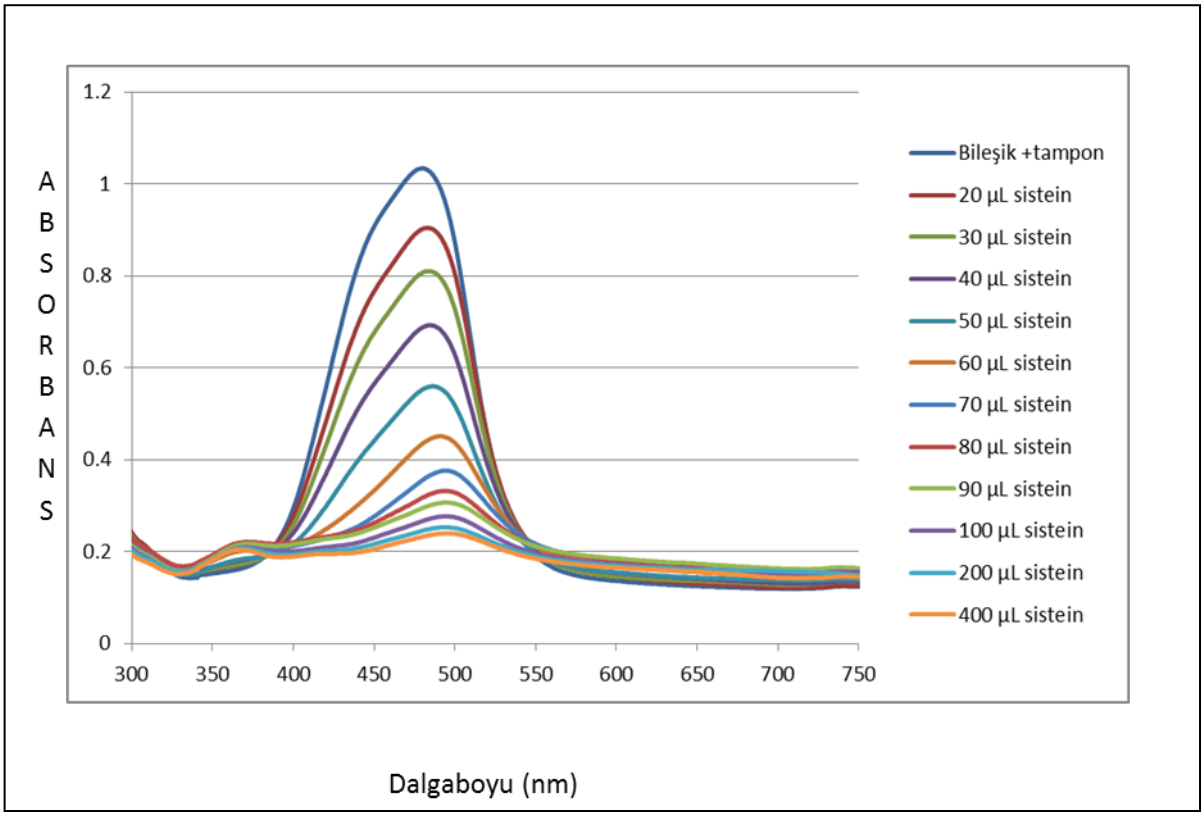


Şekil 6.2 Trisiyanovinilkaliks[4]pirol bileşiğinin sistein ve homosistein ile reaksiyonuna önerilen mekanizma (Garg ve Ling, 2013)

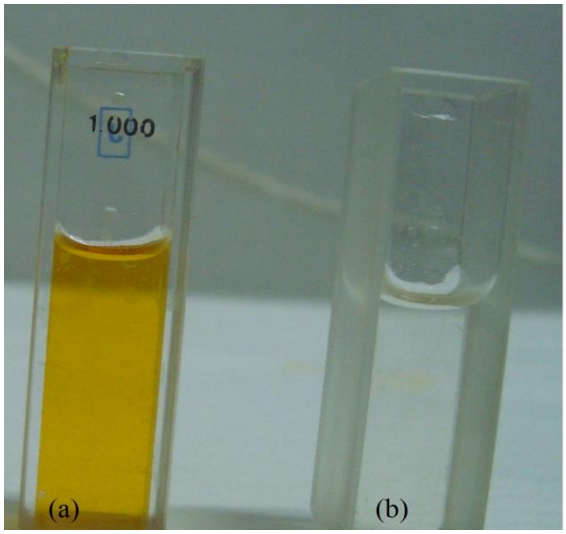
Literatürde verilen bilgiler ışığında sentezlenen III-a bileşiği sulu çözeltiler içerisinde bir seri amino asit ile etkileştirimiştir. Yapılan çalışmalar Bölüm 6.1-Bölüm 6.5'de verilmiştir.

6.1.1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-a) Bileşiğinin Sisteinle Etkileşimi

1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)- pirimidintrion bileşiğinin metanol içinde 5.10^{-2} M lık çözeltisi hazırlandı, bu çözelti üzerine Tris-HCl tamponu ilave edilerek 5.10^{-3} M lık çözelti hazırlandı. Bu çözeltiden 1 ml alınarak UV küveti içerisine konuldu üzerine belirli hacimlerde L-sistein çözeltisi ilave edildi. Her ilave işleminden sonra çözeltinin UV spektrumu alındı (Şekil 6.3.). UV spektrumu incelendiğinde sistein ilavesine bağlı olarak çözeltinin renginin kaybolduğu gözlendi (Resim 6.1).



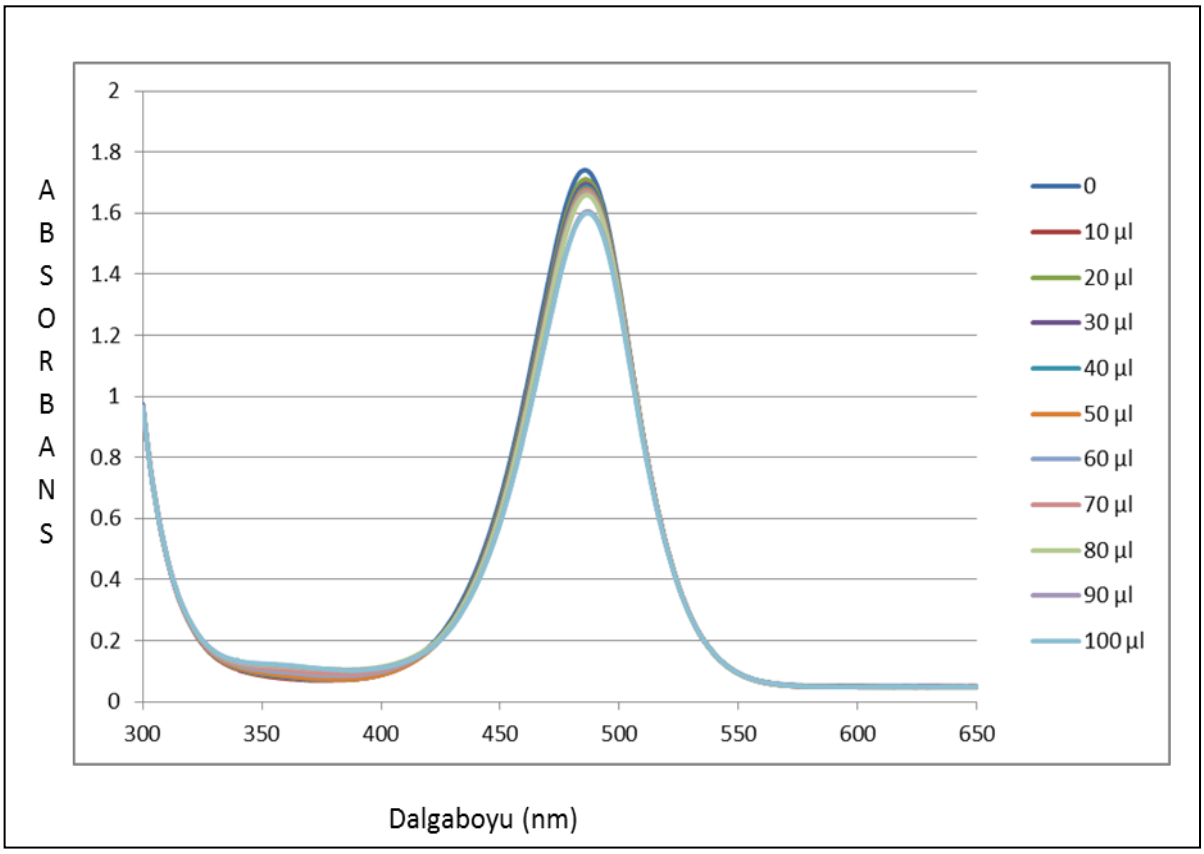
Şekil 6.3. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiğinin Tris-HCl tamponu içerisindeki çözeltisi üzerine sistein ilave edilmesi sonucu absorbsiyon spektrumunun değişimi



Resim 6.1. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiğinin Tris-HCl tamponu içerisinde (a)sistein ilave edilmeden önce, (b) 400 µL sistein ilave edildikten sonra

6.2.1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-a) Bileşiğinin Alanin ile Etkileşimi

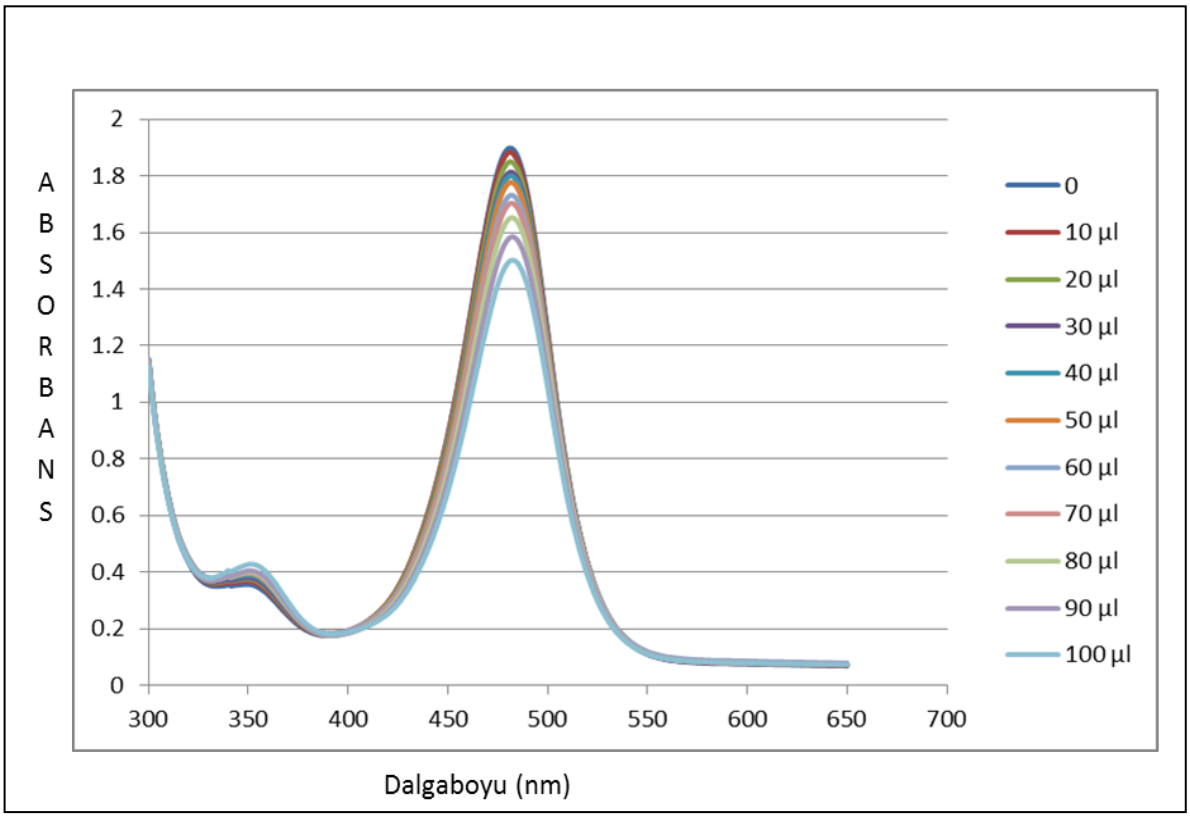
1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)- pirimidintrion bileşiğinin metanol içinde 5.10^{-2} M lık çözeltisi hazırlandı, bu çözelti üzerine Tris-HCl tamponu ilave edilerek 5.10^{-3} M lık çözelti hazırlandı. Bu çözeltiden 1 ml alınarak UV küveti içerisine konuldu üzerine belirli hacimlerde L-alanin çözeltisi ilave edildi. Her ilave işleminden sonra çözeltinin UV spektrumu alındı (Şekil 6.4.). UV spektrumu incelendiğinde L-alanin ilavesine bağlı olarak çözeltinin absorbansında önemli bir değişme olmadığı görülmektedir.



Şekil 6.4. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiği üzerine alanin eklenmesi sonucu absorbsiyon spektrumunun değişimi

6.3.1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-a) Bileşiğinin Glisin ile Etkileşimi

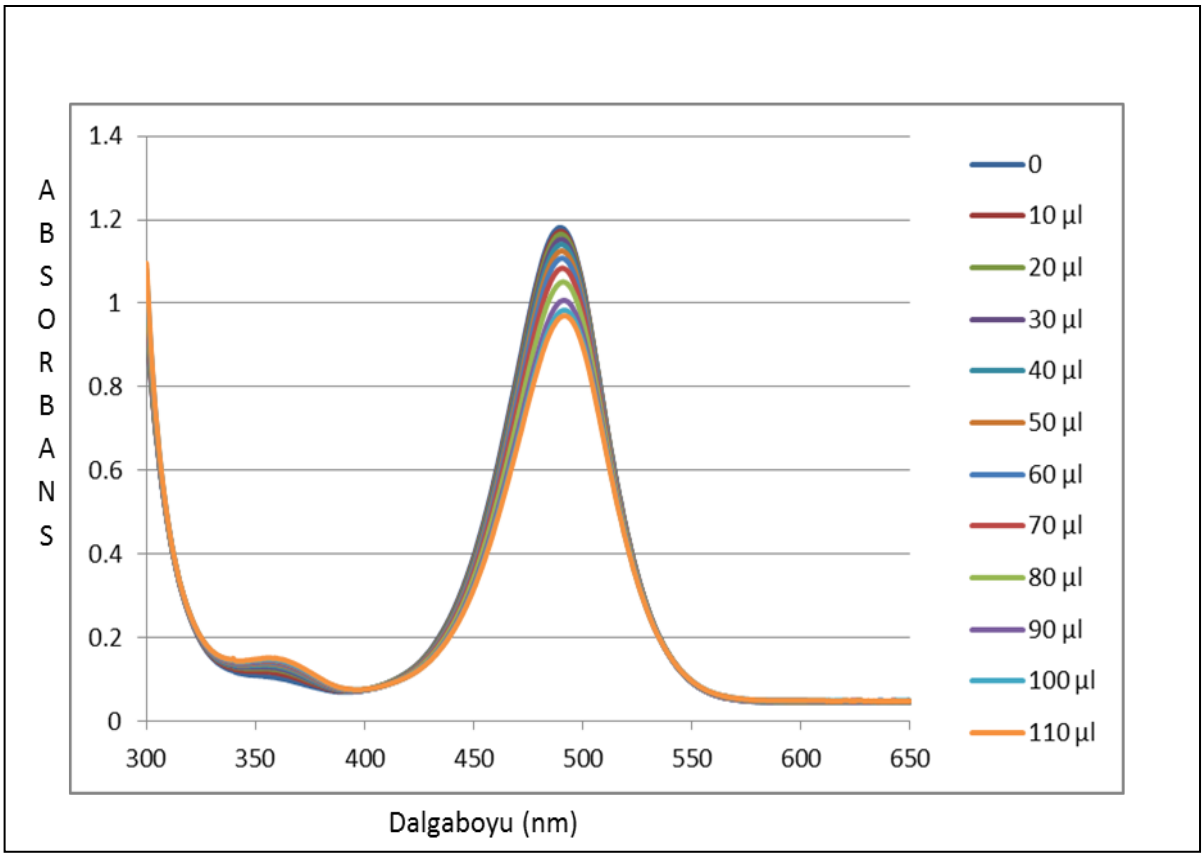
1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)- pirimidintrion bileşiğinin metanol içinde 5.10^{-2} M lık çözeltisi hazırlandı, bu çözelti üzerine Tris-HCl tamponu ilave edilerek 5.10^{-3} M lık çözelti hazırlandı. Bu çözeltiden 1 ml alınarak UV küveti içerisine konuldu üzerine belirli hacimlerde glisin çözeltisi ilave edildi. Herbir ilave işleminden sonra çözeltinin UV spektrumu alındı (Şekil 6.5.). UV spektrumu incelendiğinde glisin ilavesine bağlı olarak çözeltinin absorbansında önemli bir değişme olmadığı görülmektedir.



Şekil 6.5.1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiği üzerine glisin eklenmesi sonucu elde edilen absorbsiyon spektrumunun değişimi

6.4.1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-a) Bileşiğinin Triptofan ile Etkileşimi

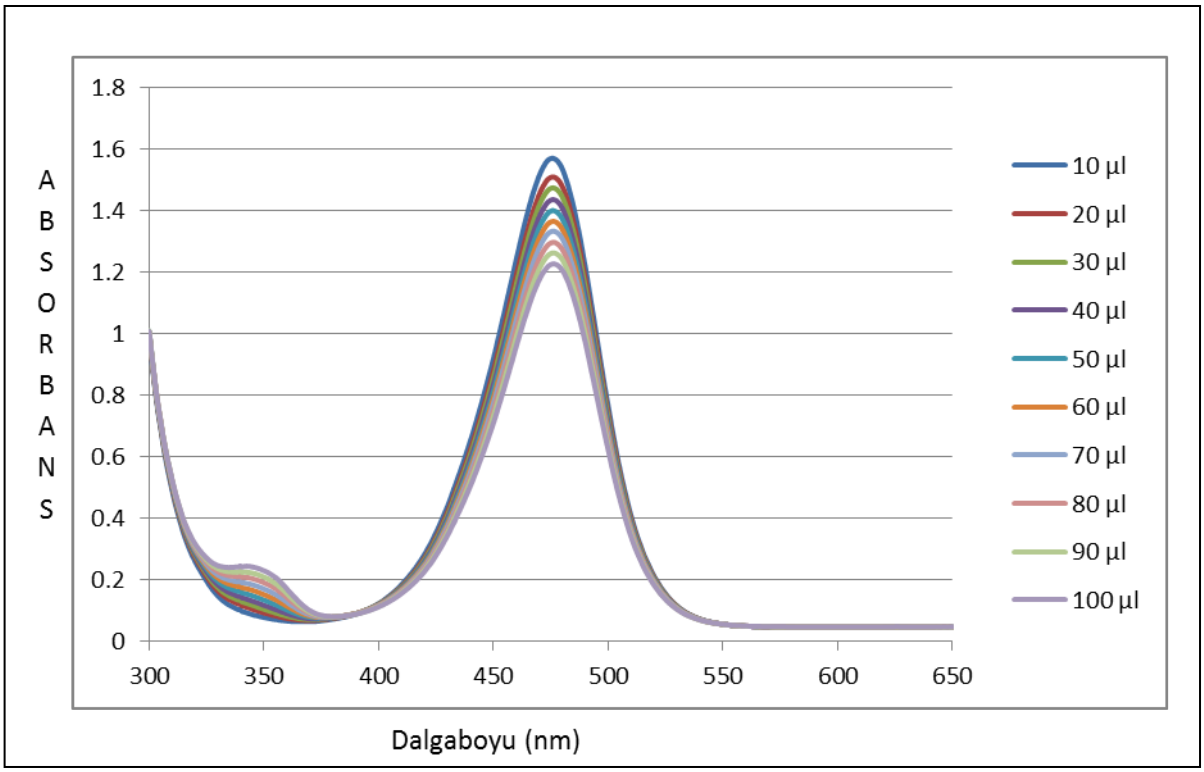
1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)- pirimidintrion bileşiğinin metanol 5.10^{-2} M lık çözeltisi hazırlandı, bu çözelti üzerine Tris-HCl tamponu ilave edilerek 5.10^{-3} M lık çözelti hazırlandı. Bu çözeltiden 1 ml alınarak UV küveti içerisine konuldu üzerine belirli hacimlerde triptofan çözeltisi ilave edildi. Her ilave işleminden sonra çözeltinin UV spektrumu alındı (Şekil 6.6.). UV spektrumu incelendiğinde triptofan ilavesine bağlı olarak çözeltinin absorbansında önemli bir değişme olmadığı görülmektedir.



Şekil 6.6.1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiği üzerine triptofan eklenmesi sonucu elde edilen absorbsiyon spektrumunun değişimi

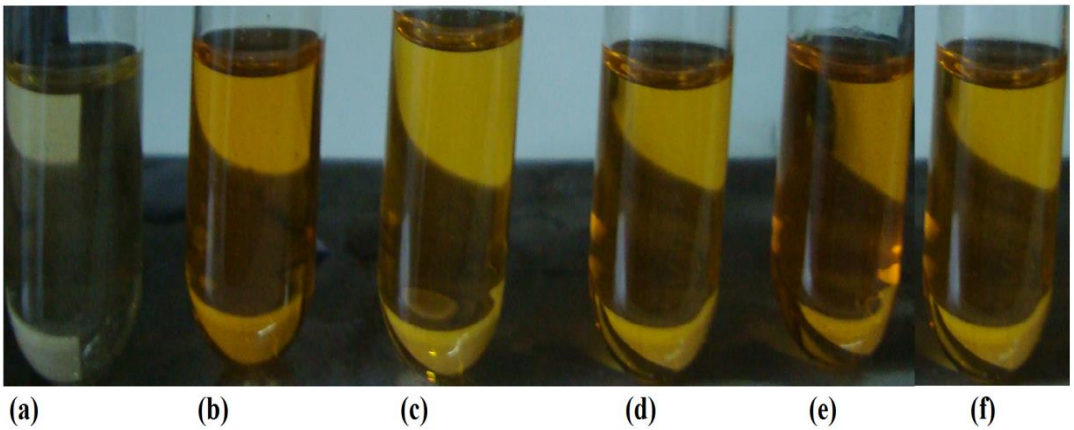
6.5.1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-a) Bileşiğinin Glutamik Asit ile Etkileşimi

1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)- pirimidintrion bileşiğinin metanolden 5.10^{-2} M lık çözeltisi hazırlandı, bu çözelti üzerine Tris-HCl tamponu ilave edilerek 5.10^{-3} M lık çözelti hazırlandı. Bu çözeltiden 1 ml alınarak UV küveti içerisine konuldu üzerine belirli hacimlerde glutamik asit çözeltisi ilave edildi. Herbir ilave işleminden sonra çözeltinin UV spektrumu alındı (Şekil 6.7.). UV spektrumu incelendiğinde glutamik asit ilavesine bağlı olarak çözeltinin absorbansında önemli bir değişme olmadığı görülmektedir.



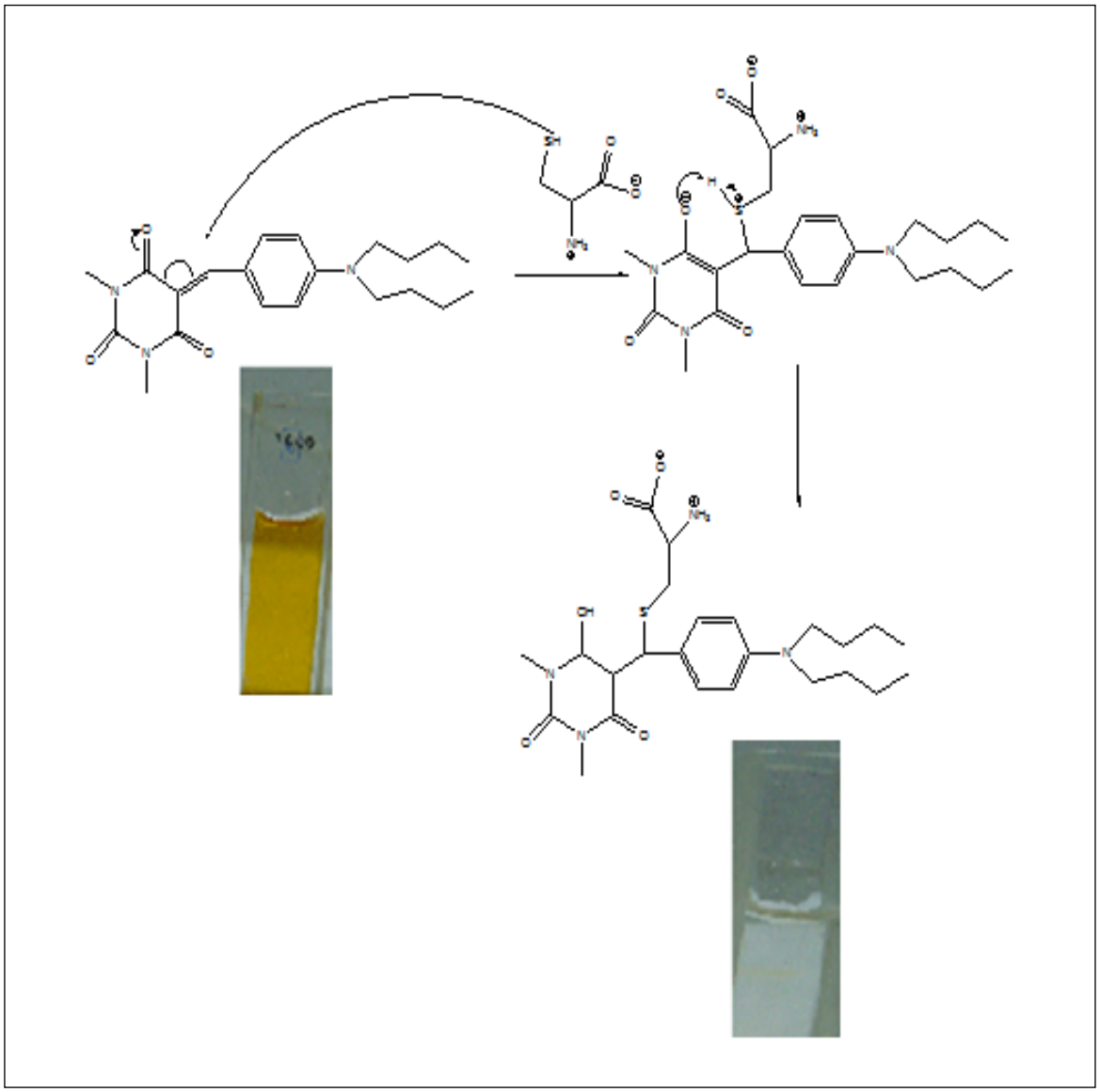
Şekil 6.7. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiği üzerine glutamik asit eklenmesi sonucu absorbsiyon spektrumunun değişimi

1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)- pirimidintrion bileşiğinin Tris-HCl tamponu içerisinde hazırlanmış olan çözeltisi üzerine sistein, alanin, triptofan, glisin ve glutamik asit eklenmesiyle gözlenen renk değişimleri Resim 6.2'de verilmektedir.



Resim6.2.1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiğinin (a)sistein eklenmesi sonucunda, (b)alanin eklenmesi sonucunda, (c)triptofan eklenmesi sonucunda, (d)glisin eklenmesi sonucunda, (e)glutamik asit eklenmesi sonucunda ve (f) Tris-HCl tamponu içerisindeki renkleri

Yapılan çalışmalar sonucunda III-a bileşiğinin tiyol grubu içeren sistein eklendikten sonra sarı renkli olan çözeltinin renksizleştiği görülmüştür. Burada Silva ve arkadaşları ile Garg ve arkadşlarının yaptığı çalışmalara paralel olarak bileşiğin tiyollerle Micheal katılması tepkimesi verdiği buna bağlı olarak monometin köprüsü üzerindeki konjugasyonun kaybolmasıyla çözeltinin renksizleştiği düşünülmektedir. Reaksiyonun aşağıda verilen mekanizma üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir (Şekil 6.8).



Şekil 6.8. 1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiğinin sisteinle reaksiyonuna ait önerilen mekanizma

KAYNAKLAR

Adrien A., Serjeant, E.P. (1984). The Determination of Ionization Constants. ***Chapman and Hall Ltd***. 44-64.

Hegedus,A., Zoltan H.,(2007). A new, simple synthesis of 1,2-dihydroquinolines via cyclocondensation using zeolite catalyst. ***Catalysis Letters***, 117(3–4):99-101.

Ahlam M.A. Helmy, M.A. Migahed, Morsi M.A.(1995). Electrochemical behaviour of some pyrimidine derivatives:polarographic reduction of 1,3-dimethyl-2,4,6(lH,3H,5H) pyrimidinetrione and its substituted 5-phenylazo derivative. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 388:109 -114.

Amaresh M., Rajani K., Pradipta K. B., Bijaya K. M., and Gopa B. B.(2000). Cyanines during the 1990s: A Review, ***Chem. Rev.,*** 100:1973-2011.

Andrew E D.(1997). Modern NMR Techniques for Chemistry Research. ***Pergamon***, 245-257.

Antonio R. da C., Evandro L. D., M. Teresa L., Kaline C.(2014), Protonation /deprotonation process of Emodin in aqueous solution and pK a determination: UV/Visible spectrophotometric titration and quantum/molecular mechanics calculations. ***Chemical Physics*** 440:69–79.

Avetisyan A. A., Aleksanyan I. L. ve Ambartsumyan L. P., (2010). Synthesis and Some Transformations of 6(8)-Substituted 4-Hydrazino-2-methylquinolines. ***Russian Journal of Organic Chemistry*****,** 46(3): 427–431.

Bach G. ve Siegfried D., (1997) "Cyanıne Dyes And Related Compounds", Second Supplements to the 2nd Edition of Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Vol.IV *B*, ***Elseiver***, 383-481.

Bhaskar G. ve Yong-Chien L.,(2013). Tricyanovinyl substituted calix[4]pyrrole: an old yet new potential chemosensor for biothiols. ***RSC Adv.,*** 3:10150–10153.

Beata J., Janina K., Marek P., Jerzy P., Hemicyanine dyes: synthesis, structure and photophysical Properties. ***Dyes and Pigments***, 58: 47–58.

Bohlander P. R. ve Hans Achim W., (2013). Synthesis and evaluation of cyanine–styryl dyes with enhanced photostability for fluorescent DNA staining. ***Org. Biomol. Chem***., 11:7458–7462.

Burkinshaw S.M., Gordon P.F., Gregory P., Griffiths J., ve ark. (1994). The Chemistry and Application of Dyes. ***Plenum Press***. 17-40.

Carlos H. Ríos M. ve Christophe D. (2013). Rapid Determination of Ionization Constants (pKa) by UV Spectroscopy Using 96-Well Microtiter Plates. ***Med. Chem. Lett.*** 4: 142-145.

Cha S., Myung G.C., Hye R.J. ve Suk K.C., (2011). Negative solvatochromism of merocyanine dyes: Application as water content probes for organic solvents. ***Sensors and Actuators B,*** 157: 14–18.

Chen X., Ying Z., Xiaojun P. ve Juyoung Y., (2010). Fluorescent and colorimetric probes for detection of thiols. ***Chem. Soc. Rev.***, 39: 2120–2135.

Christian W., ve Rachel L.,(2003). Use of Highly Active Palladium-Phosphinous Acid catalysts in Stille, Heck, Amination, and Thiation Reactions of Chloroquinolines. ***J. Org. Chem.,*** *68*:7077-7084.

Chuanxiang Q., Xiaomei W., Jian-Jun W., Jiayuan M.,, Junyi Y., Lixing D. ve Guoqiang C.,(2009) The synthesis and photo-physical properties of a hemicyanine dye. ***Dyes and Pigments,*** 82(3):329-335.

Chung C. L., Andrew T. H., (2003). Synthesis and optical recording properties of some novel styryl dyes for DVD-R. ***Dyes and Pigments,*** 59: 63–69.

Dahne S. Radeglia R. (1971). Revision der Lewis-Calvin-Regel zur charakterisierung vinyloger. Polyen- und polymethinähnlicher verbindungen. ***Tetrahedron,*** 27:3673.

Du-Xia C., Zhi-Qiang L., Guo-Hui Z., Feng-Xia C., Hong-Yu C. ve Guo-Zhong L., (2008). Synthesis, structure and photophysical properties of three new hemicyanine dyes. ***Dyes and Pigments*** 76:118-124.

El-Aal A. R.M., Koraiem A.I.M., Khalil Z.H., El-Kodey A.M.M., (2005). The use of oxonium salts in the synthesis of mono-, β-substituted dimethine and styryl cyanine dyes., ***Dyes and Pigments,*** 66(3):201-209.

Eberhard B. Ve Maier V., (1978). 13 C NMR Spectroscopy. ***Verlag Chemie Weinhein*** New York, 67-215.

Emi H., Kazuko S., Masaru M. ve Masaki M.,(2002). Syntheses and spectral properties of non-planar bis(styryl)diazepine fluorescent dyes and related derivatives. ***Dyes and Pigments***, 53(1):45-55.

Emerson T. da S., ve L. S. Lima., (2003). Reaction of 1,3-dimethyl-5-acetyl-barbituric acid (DAB) with primary amines. Access to intermediates for selectively protected spermidines" ***Tetrahedron Letters***, 44 : 3621–3624.

Emrah G.,, Arif N. ve Nil O. (2014). 1,3-Dimethyl-5-(3,4,5-tris(alkoxy)benzoyl) barbituric acid derivatives and their liquid crystalline difluoroboron complexes: Synthesis, characterization and comparative investigations of mesomorphic, thermotropic and thermo-morphologic properties. ***Journal of Molecular Structure,*** 1056–1057 : 246–253.

Ertan N., ve Gürkan P., (1997). Synthesis and Properties of some Azo Pyridone Dyes and their Cu(ll) Complexes. ***Dyes and Pigments*** ,33(2):137-147.

Fa´bio A. S., Vladimir A. K. ve Iouri E. B., (2003), Spectroscopic studies of the interaction of bichromophoric cyanine dyes with DNA. Effect of ionic strength. ***Biochimica et Biophysica Acta,*** 1621: 183– 191.

Fatih U., Adnan S., İzzet K., ve Fati K., (2008). Investigation of ground state tautomeric form of a heterocyclic disazo dye derived from barbituric acid by ab initio Hartree–Fock and density functional theory calculations. ***Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*****,** 868: 94–100.

Ferenc B., Andras S.,Yaroslav S., (2011). Vibrational spectroscopic study on 2-[2-(4-dipropylamino-phenyl)-vinyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium chloride. ***Spectrochimica Acta Part A*** ,78:967–980.

Ferretti M.D., Neto A.T., Morel A.F., Kaufman T.S. ve Larghi E.L., (2014). Synthesis of symmetrically substituted 3,3-dibenzyl-4-hydroxy-3,4-dihydro-1H-quinolin-2-ones, as novel quinoline derivatives with antibacterial activity. ***European Journal of Medicinal Chemistry***, 81:253–266.

Fıcken G.E., (1971). Cyanine Dyes. The Chemistry of Synthetic Dyes, ***Academic Press INC***. Vol V: 211-340.

Gadjev N. I., Deligeorgiev T. G., Seok H. K., (1999). Preparation of monomethine cyanine dyes as noncovalent labels for nucleic acids. ***Dyes and Pigments***, 40(2–3):181-186.

Garg H. G. ve Sharma R. A., (1970). New compounds: Potential antineoplastics VI: 2,4-diamino-6-hydroxy-5-arylazopyrimidines and 1,3-dimethyl-5-arylhydrazonoalloxans. ***Journal of Pharmaceutical Sciences***, 59(11): 1691–1693.

Gordon P.F., Gregory P., (1983). Organic chemistry in colour. ***Springer – Verlag***, New York, 226-242.

Gup R., Giziroğlu E. ve Kırkan B., (2007). Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. ***Dyes and Pigments*** 73: 40-46.

Jae-yun J., Masaru M., Koushi F., (1997). Syntheses and characterization of new styryl fluorescent dyes from DAMN. Part II., ***Dyes and Pigments***, 34(4):255-266.

Jun-Jie S.,, Lan Y. W., Xiang Han Z., Yi Le Fu, Y. Huang ve Wei Y. S., (2011). Synthesis, Absorption and Fluorescence Spectral Characteristics of Trinucleus Dimethine Cyanine Dyes as Fluorescent Probes for DNA Detection. ***J. Braz. Chem. Soc.,*** 22(1): 73-79.

Karcı F., Karcı Fati., (2008). "The synthesis and solvatochromic properties of some novel heterocyclic disazo dyes derived from barbituric acid", ***Dyes and Pigments***, 77: 451 – 456.

Kaylene J. R., Paul A. S., Paul M. O., Kevin P. ve Stephen A. W., (1999). New 4-Aminoquinoline Mannich Base Antimalarials. 1. Effect of an Alkyl Substituent in the 5'-Position of the 4'-Hydroxyanilino Side Chain" ***J. Med. Chem.,*** 42 (15):2747–2751.

Kelly C., John R. M., Margaret B., Donelly van S. ve Peter J. S., (2000). New amine and urea analogs of ferrochloroquine: synthesis, antimalarial activity in vitro and electrochemical studies. ***Tetrahedron Letters*** 41(32):6231-6235.

Khouzani H. L., Sabzyan H. ve Pooranari A. R., (2008). Synthesis and structure of a-azo-2-ketomethylquinolines., ***Dyes and Pigments*** 76 : 447-454.

Kim S.H., Jian Z.C., Jin Y.P., Eun M.H. ve Su M.P., (2003) "Light emitting properties of diheteryl-substituted styryl dyes", ***Dyes and Pigments***, 59(3):245-250.

Koraiem A.I.M., Girgis M.M., Khalil Z.H., Abu El-Hamd R.M., (1991). Electronic absorption studies on new dimethine cyanine dyes. ***Dyes and Pigments***, 15:89-105.

Kulinich A. V., Derevyanko N. A. ve Ishchenko A. A., (2006). Synthesis, Structure, and Solvatochromism of Merocyanine Dyes Based on Barbituric Acid. ***Russian Journal of General Chemistry***, , 76(9): 1441-1457.

Kumar P. D., Debashis B. ve Sanjib B., (2007). Spectroscopic study of association of a hemicyanine dye in mixed aqueous binary solvents. ***Spectrochimica Acta Part A***, 67:225–229.

Lan Y. W., Xiao G. Z., Ya-Peng S. ve Zu X. Z., (2004). Microwave-assisted solvent-free synthesis of some hemicyanine dyes. ***Dyes and Pigments*** 62: 21–25.

Lan Y. W., Xiao G. Z., Ying Q. J., Zu X. Z., (2003). Solvent-free Rapid Synthesis of Styryl Dyes with Benzimidazole Nucleus Using Microwave Irradiation. ***Chinese Chemical Letters***, 14(11): 1116-1118.

Le Fu Y., Wei H., Chun L.L., Lan Y.W., Yong S.W., Yi H., Xiang H.Z., Zhen Y.W., Zu X.Z., (2009). Monomethine cyanine dyes with an indole nucleus: Microwave-assisted solvent-free synthesis, spectral properties and theoretical studies. ***Dyes and Pigments***, 82(3): 409-415.

Li Q., Guo L. Bi X. P., Zheng X. L., (1998). Synthesis, characterization and photographic properties of some new styryl cyanine dyes. ***Dyes and Pigments***,38(4):211-218.

Li V.M., Gavrishova T.N. ve Budyka M.F.,(2012). Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of 2-Styrylquinolines in the Presence of Zinc Chloride. ***Russian Journal of Organic Chemistry***, 48(6): 823–828.

Liu Q., Xue W., L. Y Wang, Yi Le F., Xiang H. Zhang, (2011). The synthesis, spectroscopic properties and crystal structures of some rhodanine merocyanine dyes for optical recording with a blue diode laser. ***Dyes and Pigments***, 91(3):370-377.

Maja E., Fredrik W., Merima M., Per L., Gunnar W., Anette L. ve Björn A., (2006). Comparing mono- and divalent DNA groove binding cyanine dyes—Binding geometries, dissociation rates, and fluorescence properties. ***Biophysical Chemistry*** 122: 195–205.

Malik W.U., Goyal R.N. ve Dua P.N., (1982). Polarographic reduction of aryl hydrazono alloxans. ***Electrochimica Acta***, 27(1):25-31.

Marcos C. Rezende, Paola C., Elsa A., Jean K., (2001). Merocyanine-type dyes from barbituric acid derivatives. ***Spectrochimica Acta Part A***, 57:1183–1190.

Marcos C. Rezende, Patricio F., Juan G. ve Luis V., (2004). An NMR study of merocyanine-type dyes derived from barbituric acid. ***Spectrochimica Acta Part A,*** 60: 1637–1640.

Mariusz M., Maged H., (2008). Synthesis of Cyanine Dyes. ***Heterocycl. Chem.*** 14:1–9.

Mare S., Suman P. ve Ercal N., (2005). High performance liquid chromatography analysis of MESNA (2-mercaptoethane sulfonate) in biological samples using fluorescence detection. ***Biomed. Chromatogr***. 19: 80–86.

Mazières M.R., C. Duprat, J. Bellan, J.G. Wolf., (2007). Synthesis and characterisation of new phosphonate labelled cyanines. ***Dyes and Pigments***, 74(2):404-409.

Maria A. Salvador, Lucinda V. R., Paulo A. ve Paulo F. S. (2008). Delocalized cationic azo dyes containing a thiazole moiety. ***Tetrahedron*** 64: 299-303.

Matsui M., Kazuna N., Yasuhiro K., Kazumasa F., (2010). Fluorescence properties of novel 6-butyl-2,3-dicyano-7-methyl-6H-1,4-diazepine styryl dyes containing ethyleneglycol units, ***Tetrahedron***, 66(48):9396-9400.

Matsui M., Kohtaro O., Ayumi O., Yasuhiro K., Kazumasa F., Hiroyasu S., (2013). Solid-state fluorescence of pyridinium styryl dyes. ***Dyes and Pigments***, 99(3):916-923.

Nikolai T., Fritz D., Anela I. ve Klaus M., (1999). Structure and properties of new classes of coupled polymethine dyes. ***Dyes and Pigments,*** 42: 215-222.

Peters A.T., Freeman H.S., (1992). Modern Colorants: Synthesis and Structure. ***Blackie Acedemic – Professional***, 44-55.

Pilyugin G.T., Gutsulyak B.M., (1963).“Advances in the preparation investigation, and use of quinolinium compounds” ***Russian Chemical Reviews***, 32(4):167-188.

Radeglia R., Leupold D. ve Dahne S., (1996). ***Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*** 70:1167.

Rajesh K., Huajin D., Kumar A., Dodia N., Xiuguo Z., Ting C. C., Te C. L., Anamik S. ve Tsann L. S., (2010). Potent DNA-directed alkylating agents: Synthesis and biological activity of phenyl N-mustard–quinoline conjugates having a urea or hydrazinecarboxamide linker. ***Bioorganic & Medicinal Chemistry***, 18(6):2285–2299.

Saçmacı M., Çavuş H. K., Arı H., Şahingöz R., Özpozan T., (2012). Novel acid mono azo dye compound: Synthesis, characterization, vibrational,optical and theoretical investigations of 2-[(E)-(8-hydroxyquinolin-5-yl)-diazenyl]-4,5-dimethoxybenzoic acid. ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***, 97 : 88–99.

Saylam A.,, Seferoğlu Z., Ertan N. (2014). Azo-8-hydroxyquinoline dyes: The synthesis, characterizations and determination of tautomeric properties of some new phenyl- and heteroarylazo-8-hydroxyquinolines. ***Journal of Molecular Liquids***, 195 : 267–276.

Schmidt R., Christine F. B., Matej B., Arno K. ve Achim S., (2015). Effect of Reaction Parameters on the Synthesis of 5‑Arylidene Barbituric Acid Derivatives in Ball Mills. ***Org. Process Res. Dev.*** 19: 427−436.

Sekar N., Prashant G. U., Vikas S. P., Rajratna P. T., Ponnadurai R., (2014). Synthesis of novel styryl derivatives from 4-chloro-2-(morpholin-4-yl)-1,3-thiazole-5-carbaldehyde, study of their photophysical properties and TD-DFT computations, ***Journal of Luminescence***, 150: 8-18

Sertova N., J.-M. Nunzi, I. Petkov, T. Deligeorgiev., (1998). Photochromism of styryl cyanine dyes in solution. ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry***, 112(2-3):187-190.

Shakir T. A.H., Mohamed K.A., (2009). Solvatochromism, molecular and electronic structures of trans and cis isomers of a typical styryl pyridinium cyanine dye. ***Journal of Molecular Structure***, 920(1-3):332-341.

Sheng Wang, Sung H.K. (2009). New solvatochromic merocyanine dyes based on Barbituric acid and Meldrum's acid. ***Dyes and Pigments***, 80 : 314–320.

Shigemitsu Y., Manabu S., Sachiko I., Kaori K., Yoshinori T., (2003). Synthesis and electronic spectra of novel merocyanine dyes bearing a maleimide ring incorporated into the methine chains. ***Dyes and Pigments***, 56:167–179.

Shindy H.A., El-Maghraby M.A., Fayez M. E., (2006). Cyanine dyes of new heterocyclic ring systems: Synthesis and structure-spectra studies. ***Dyes and Pigments***, 68:11-18.

Sunanda B. Phadtare, Krishna J. Jarag, Ganapati S. Shankarling., (2013). Greener protocol for one pot synthesis of coumarin styryl dyes. ***Dyes and Pigments,*** 97(1):105-112.

Sung H. K., (2006). Functional Dyes. ***Elsevier"***47-84.

Şanlı S., (2013). UV Spectroscopic Method for Determining pKa Values of Some Antipsychotic Drugs in Water and Acetonitrile–Water Binary Mixtures. ***J.Solution Chem.,*** 42:967–978.

Tanaka K., Cheng X., Kimura T., Yoneda F., (1986). Mild oxidation of allylic and benzylic alcohols with 5-arylidene barbituric acid derivatives as a model of redox coenzymes. ***Chemical & Pharmaceutical Bulletin,*** 34(9):3945-3948.

Timtcheva I., Maximovab V., Deligeorgievc T., Zaneva D. ve Ivanovd I., (2000). New asymmetric monomethine cyanine dyes for nucleic-acid labelling: absorption and fluorescence spectral characteristics. ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*** 130 :7–11.

Timtcheva I., Maximova V., Deligeorgiev T., Gadjev N., Drexhage K.H. ve Petkova I., (2000). Homodimeric monomethine cyanine dyes as fluorescent probes of Biopolymers. ***Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*** 58:130–135.

Thomas G. ve Sepehr S., (2008). "Substituted Indoles" ***PCT***, US2007/081977.

Thomas Weaver, (1991). Direct Positive Dimethine Cyanine Dyes Containing 1-aryl-2-heteroaryl indole Nucleus. ***United States Patent***, 5004812.

Todor G. Deligeorgiev, Daphinka A.Z., Seok H.K., Ram W.S., (1998). Preparation of monomethine cyanine dyes for nucleic acid detection. ***Dyes and Pigments***, 37(3):205-211.

Todor G. Deligeorgiev, Nikolai I. G., Aleksey A.V., Vera A.M., Iliana I. T., Haralambos E.K., George K.T., (2007). Synthesis and properties of novel asymmetric monomethine cyanine dyes as non-covalent labels for nucleic acids. ***Dyes and Pigments***, 75(2): 466-473.

Todor Deligeorgiev, Aleksey V., Teodora T., Karl H.D., (2007). Synthesis of novel monomeric asymmetric tri- and tetracationic monomethine cyanine dyes as fluorescent non-covalent nucleic acid labels. ***Dyes and Pigments***, 75(3): 658-663.

Todor Deligeorgiev, Stefka K., Aleksey V., (2011). A novel general method for preparation of neutral monomethine cyanine dyes. ***Dyes and Pigments***, 90(2):170-176.

Todor G. Deligeorgiev, Nikolai I. G., (2000). Synthesis of homodimeric monomethine cyanine dyes as noncovalent nucleic acid labels and their absorption and fluorescence spectral characteristics. ***Dyes and Pigments***, 44:131-136.

Van Uitert, L. G. Haas, C. G., (1953). Studies on Coördination Compounds. V. The Effects of Salt Anion and of Solvent upon the Chelation of β-Diketones. ***J.Am. Chem. Soc.,*** 75:2739-2741.

Wahnert M., Dahne S., (1977). The effect of solvents on the electronic structure of symmetetrical polymethinecyanines ^{1}H- and ^{13}C-NMR Spectroscopic investigations. ***Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes***,11(3-4):263-282.

Zhang X.H., Lan Y.W., Zhi X.N., Shi H.T. ve Zu X.Z., (2008) Microwave-assisted solvent-free synthesis and spectral properties of some dimethine cyanine dyes as fluorescent dyes for DNA detection. ***Dyes and Pigments***, 79(5):202-209.

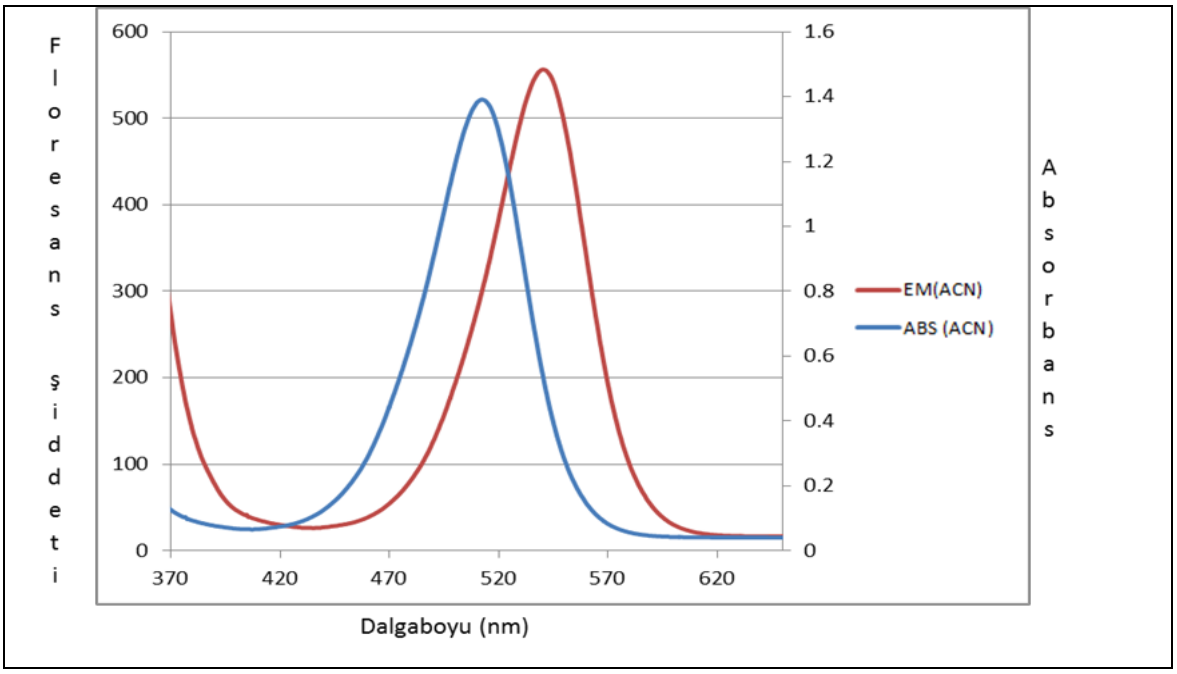
Zhang X.H., Lan Y.W., Gao H.Z., Zhen Y.W. ve Zu X.Z., (2007) Microwave-assisted Solvent-free Synthesis of Some Dimethine Cyanine Dyes, Spectral Properties and TD-DFT/PCM Calculations. ***Bull. Korean Chem. Soc***., 28(12):2382 -2388.

Zhen-Quan Liu, Shi-Tian Zhuo, Jia-Heng Tan, Tian-Miao Ou, Ding Li, Lian-Quan Gu, Zhi-Shu Huang., "Facile syntheses of disubstituted is(vinylquinolinium)benzene derivatives as G-quadruplex DNA binders" *Tetrahedron*, 69:4922-4932 (2013).

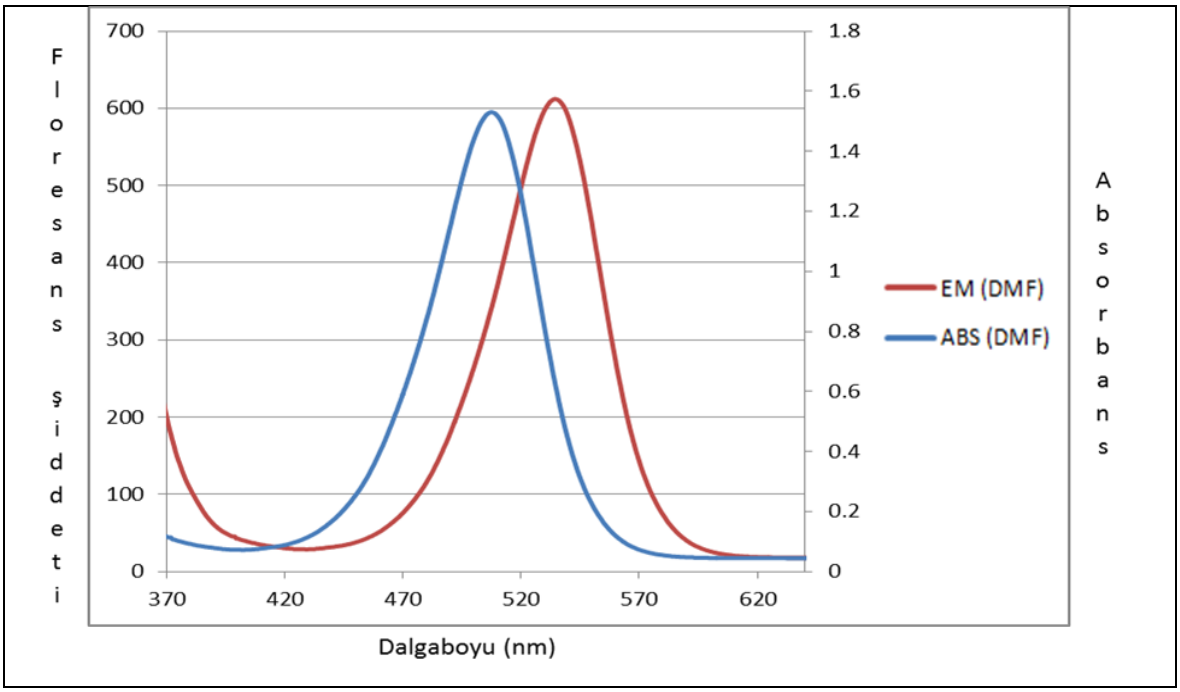
Zollinger H., “Polyene and Polymethine Dyes”, Colour Chemistry, *Wiley – VCH*, 67-87, (2003).

EKLER

EK-1. I-a bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

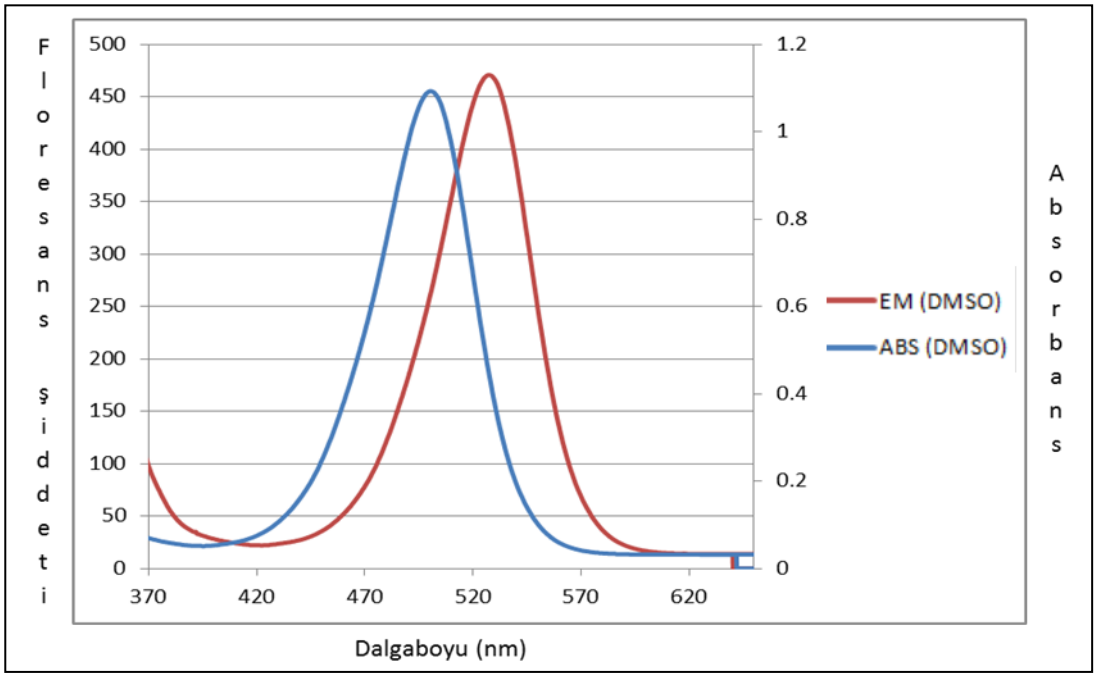


Şekil 1.1. I-a bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

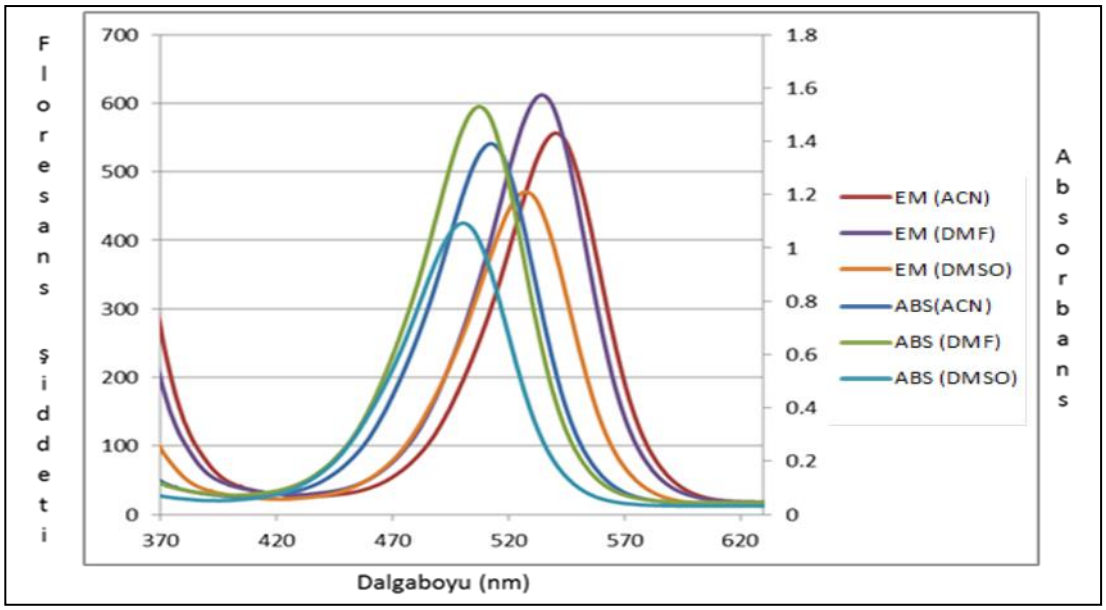


Şekil 1.2. I-a bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-1 (devam). I-a bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

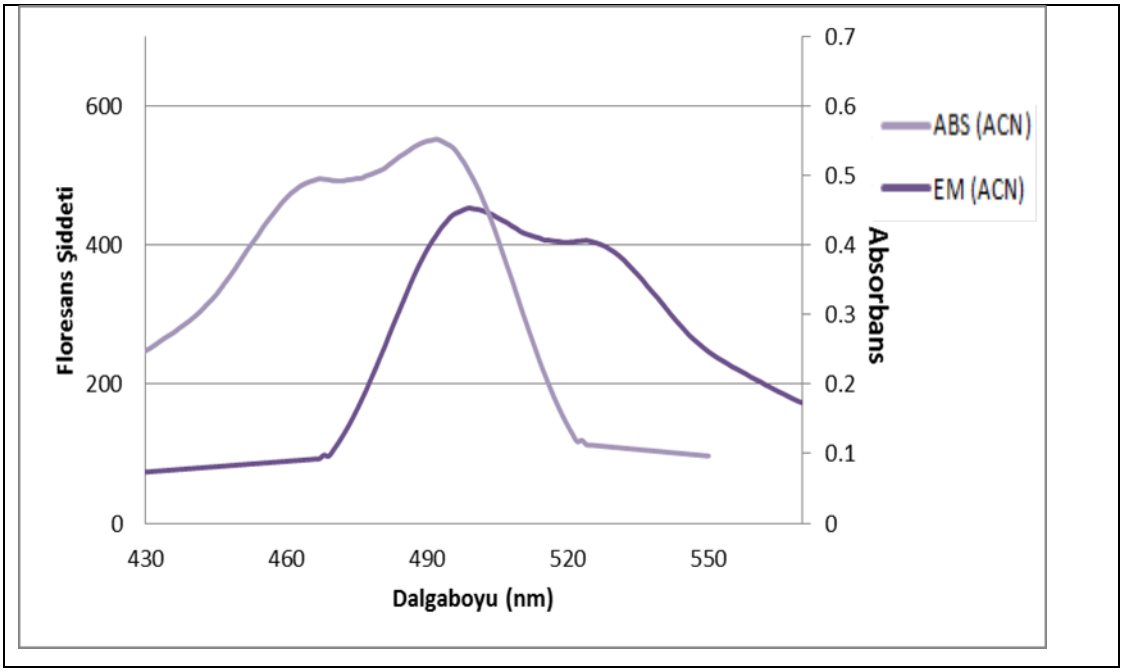


Şekil 1.3. I-a bileşiğinin DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

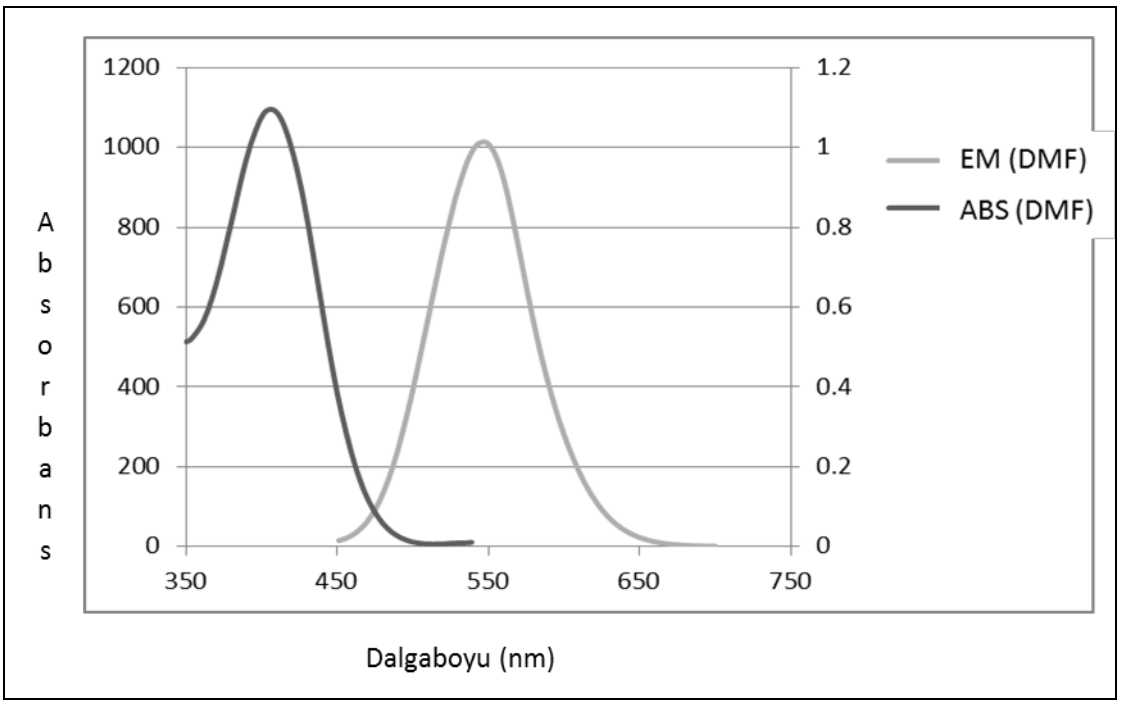


Şekil 1.4. I-a bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-2. I-b bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

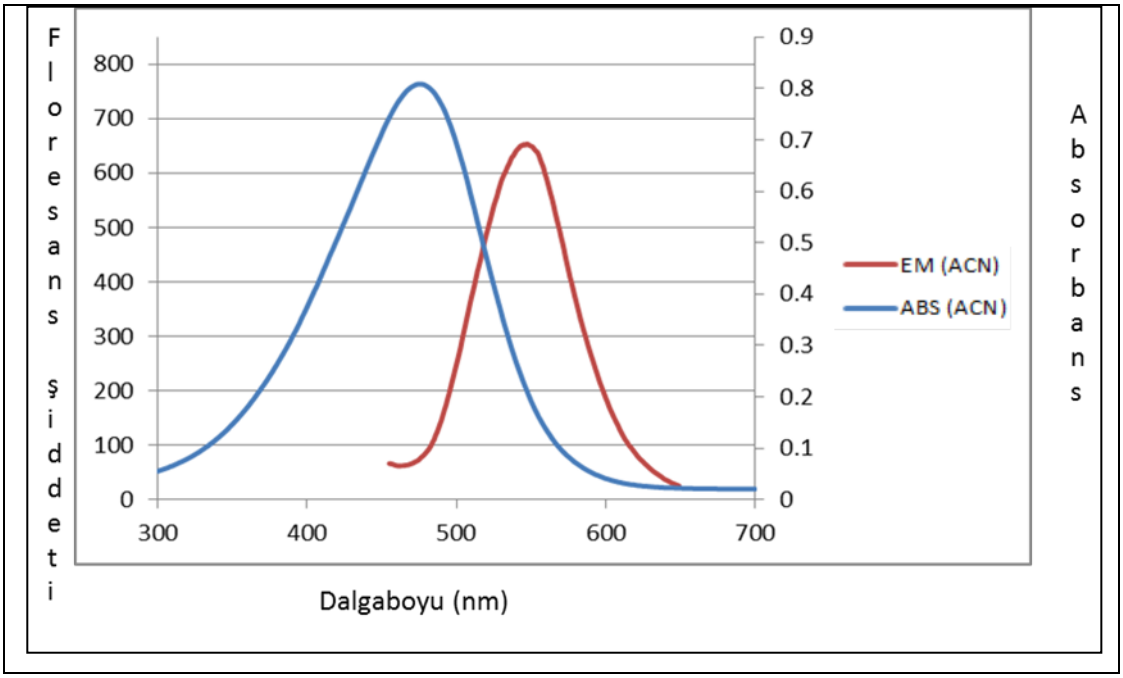


Şekil 2.1. I-b bileşiğinin asetonitril içindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

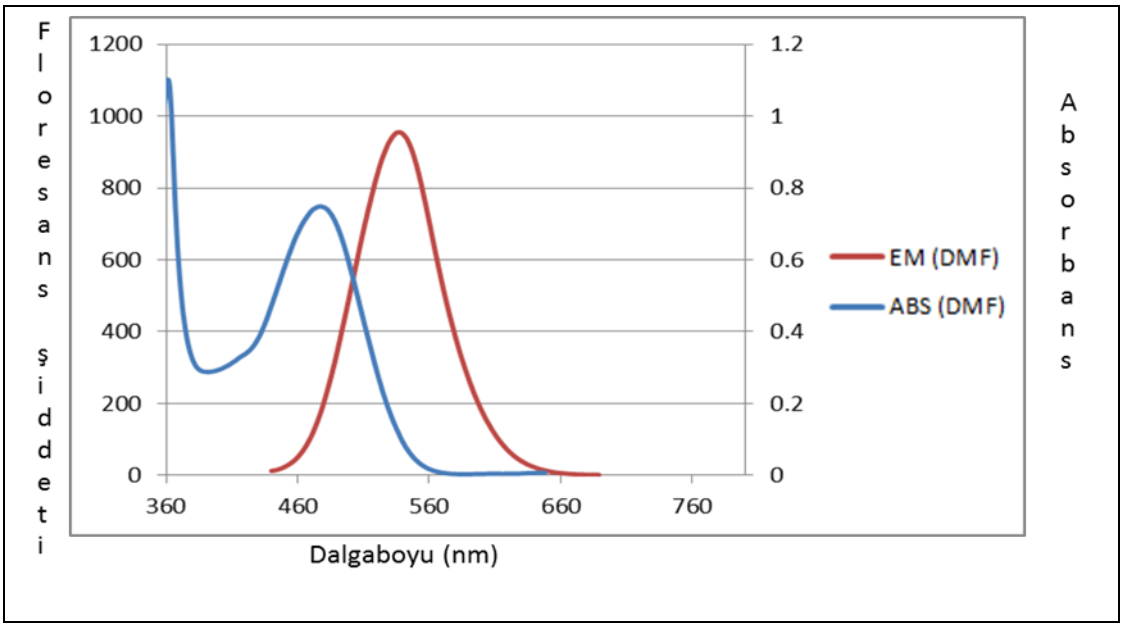


Şekil 2.2. I-b bileşiğinin DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-3. I-c bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

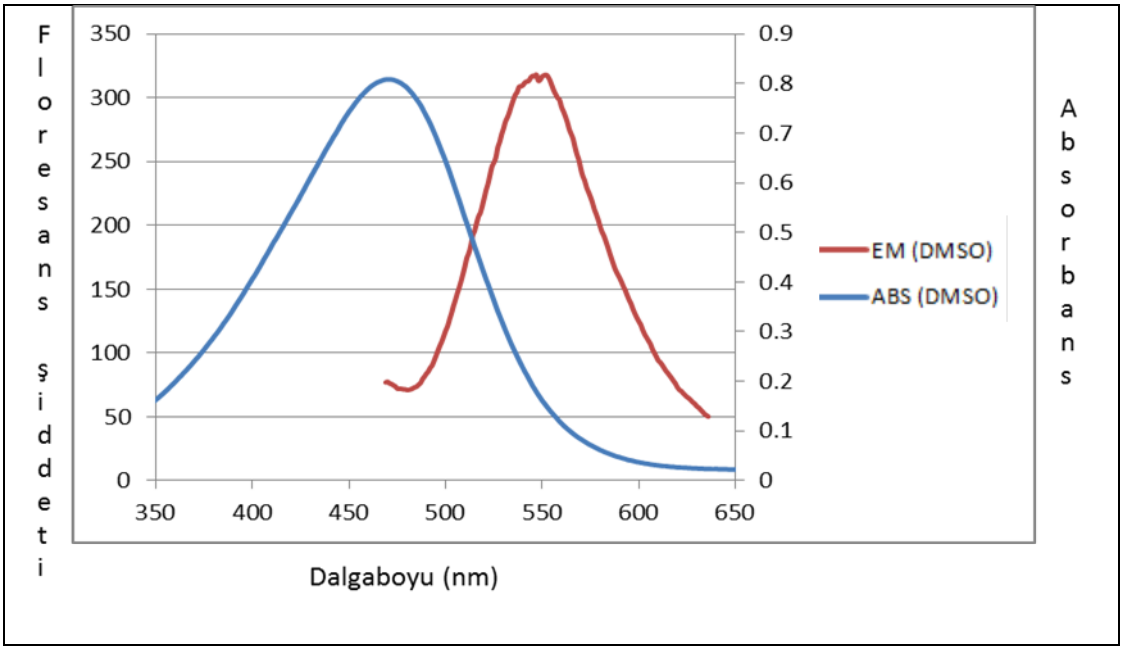


Şekil 3.1. I-c bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

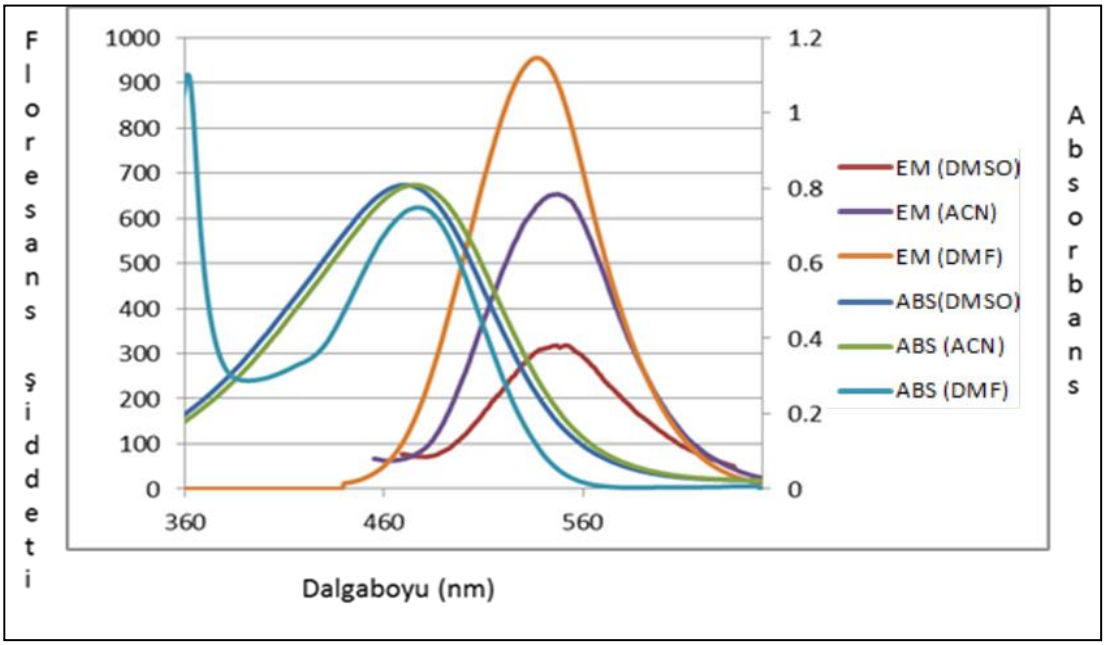


Şekil 3.2. I-c bileşiğinin dimetilformamit içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-3(devam). I-c bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

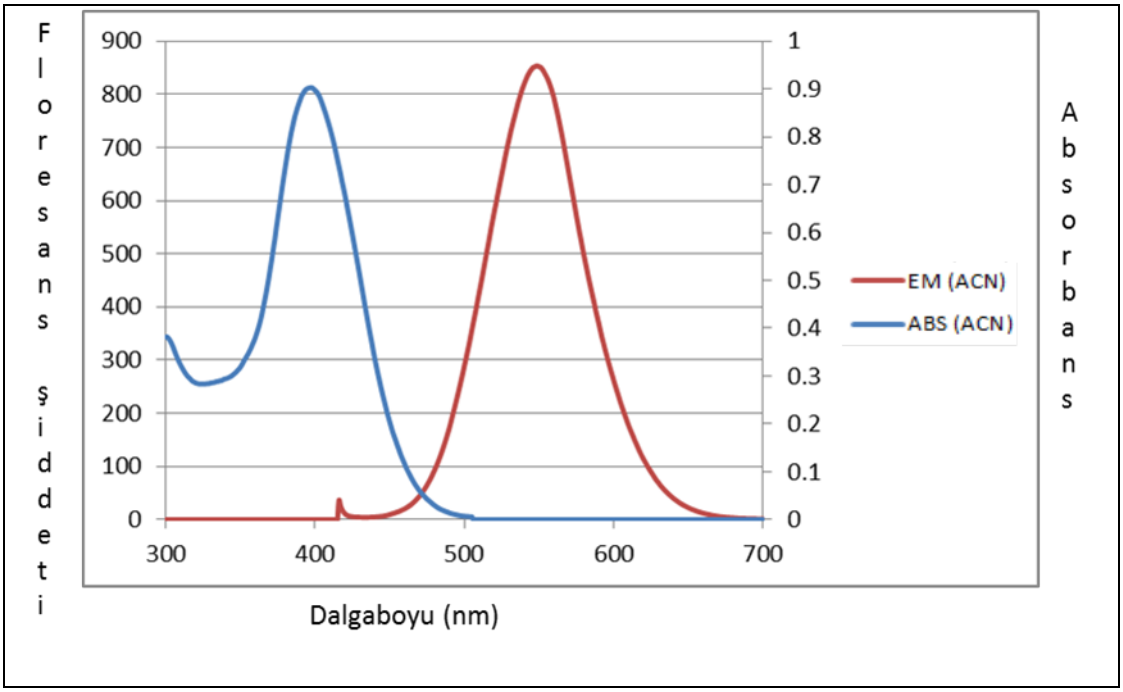


Şekil 3.3. I-c bileşiğinin dimetilsülfoksit içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

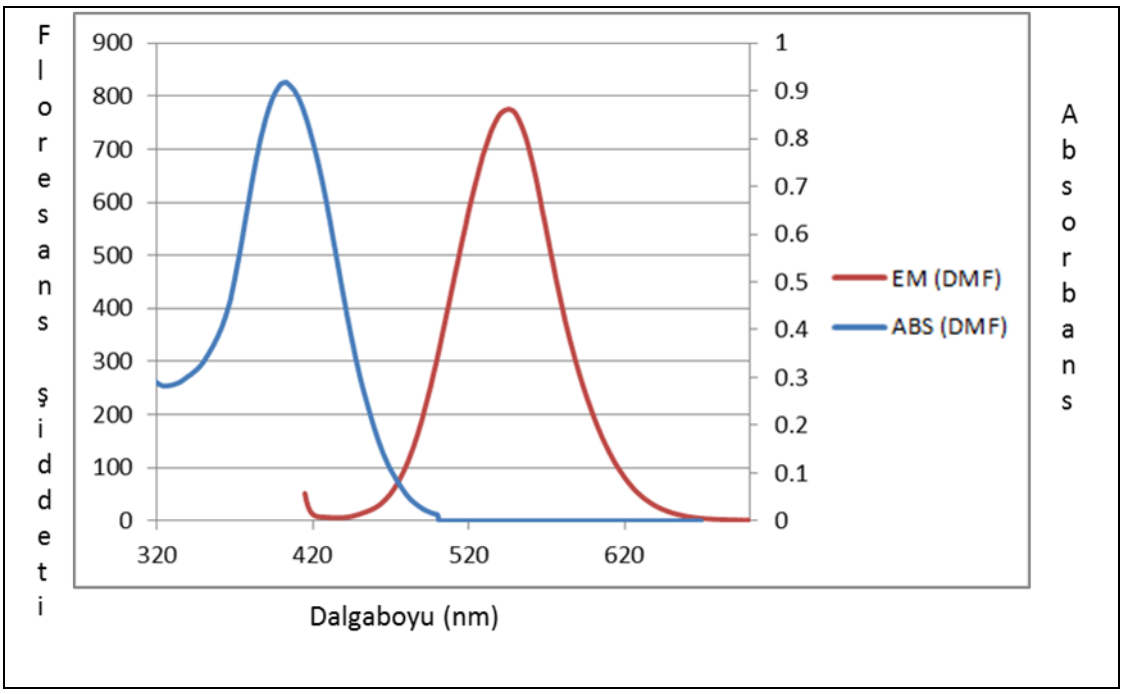


Şekil 3.4. I-c bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-4. I-d bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

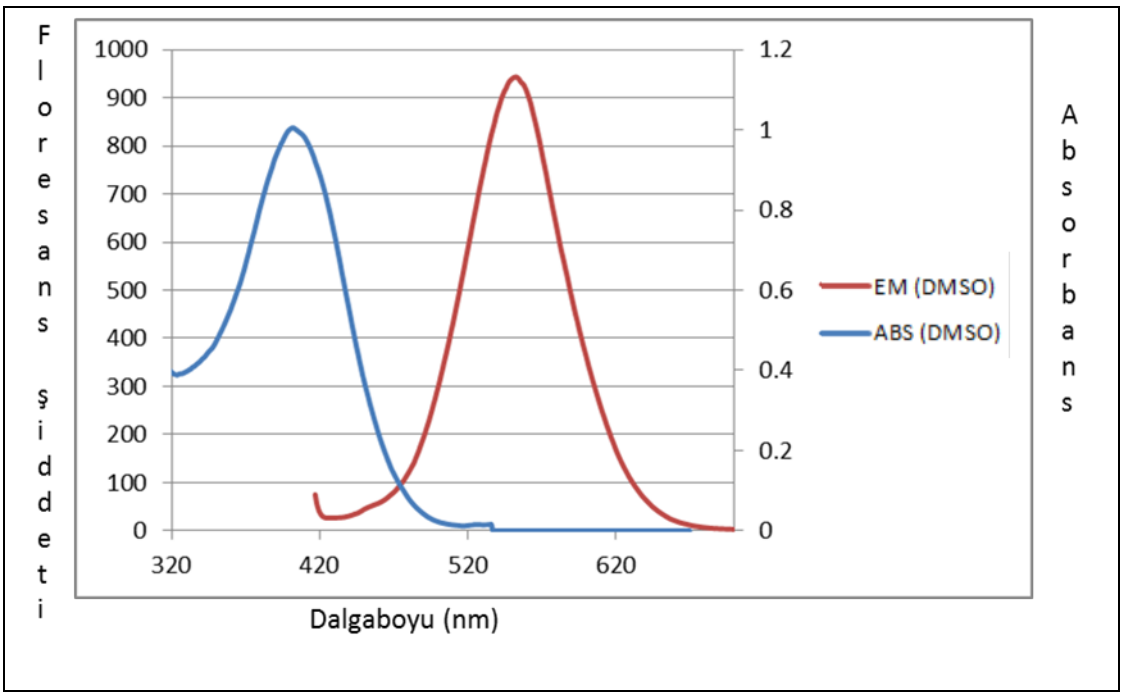


Şekil 4.1. I-d bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

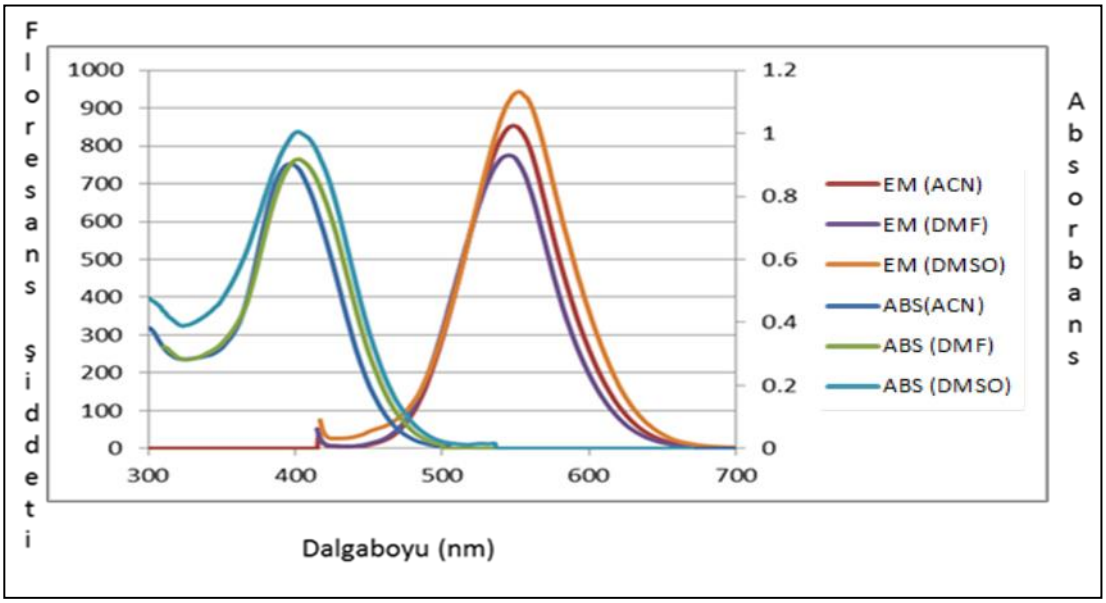


Şekil 4.2. I-d bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-4 (devam). I-d bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

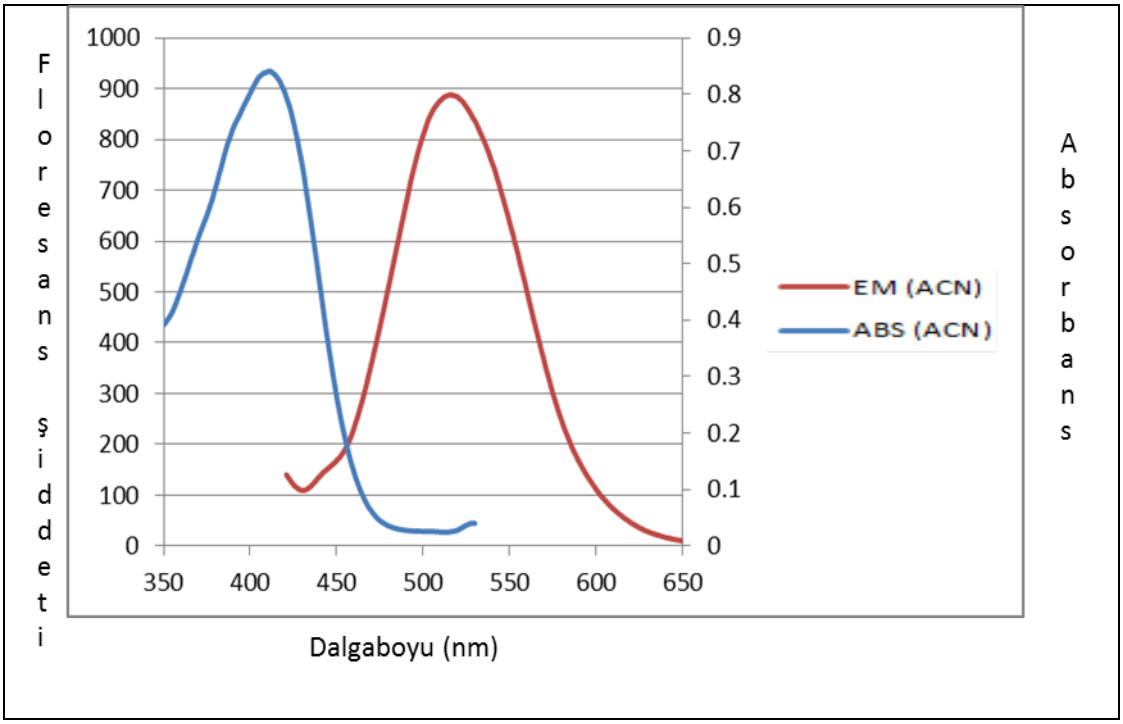


Şekil 4.3. I-d bileşiğinin DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

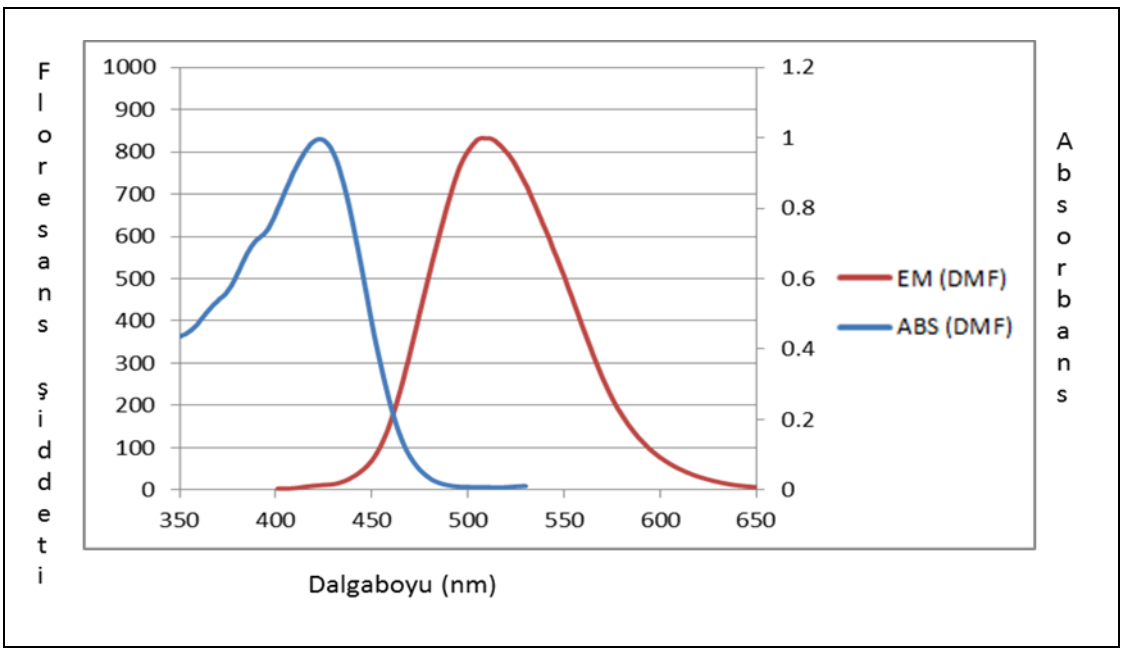


Şekil 4.4. I-d bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-5. II-a bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

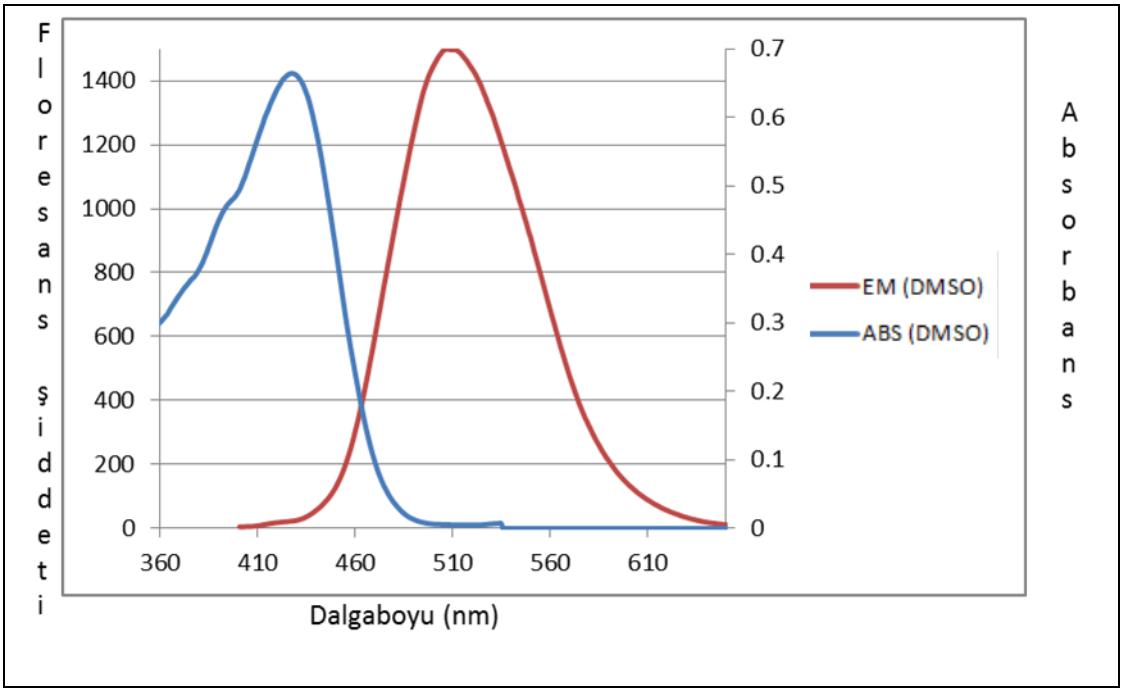


Şekil 5.1. II-a bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

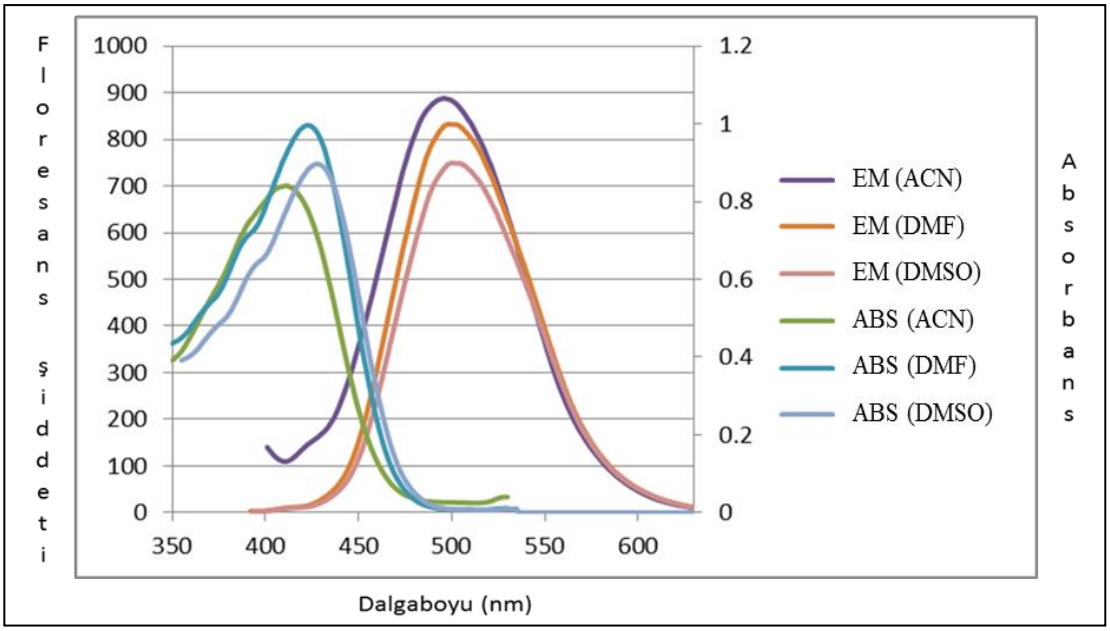


Şekil 5.2. II-a bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-5 (devam). II-a bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

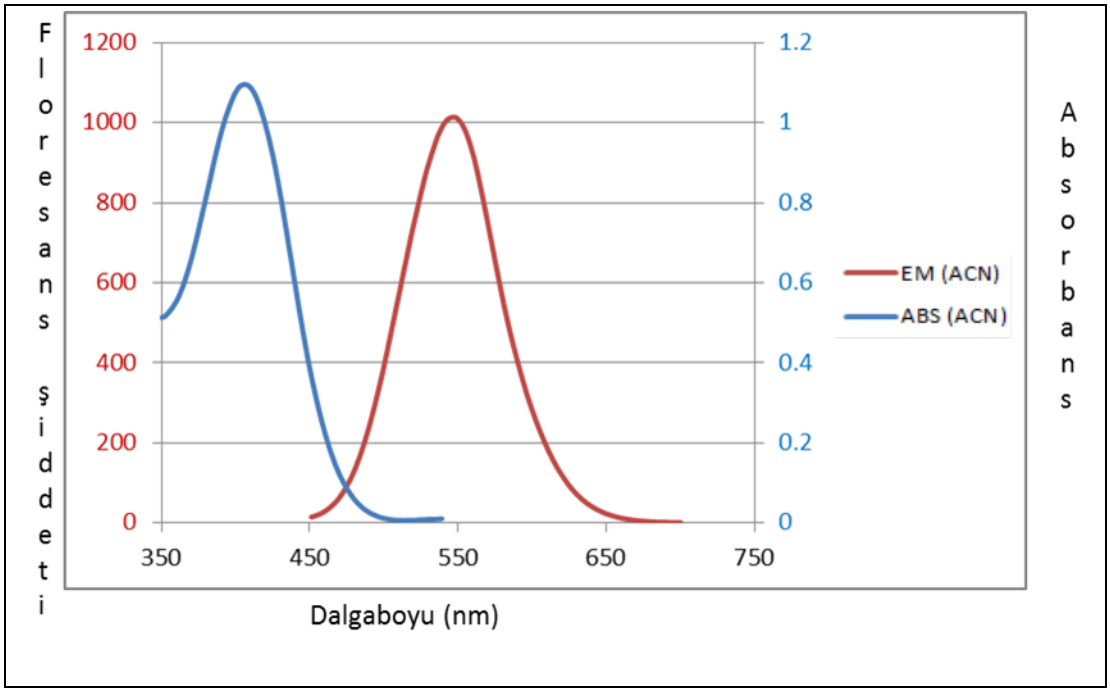


Şekil 5.3. II-a bileşiğinin DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

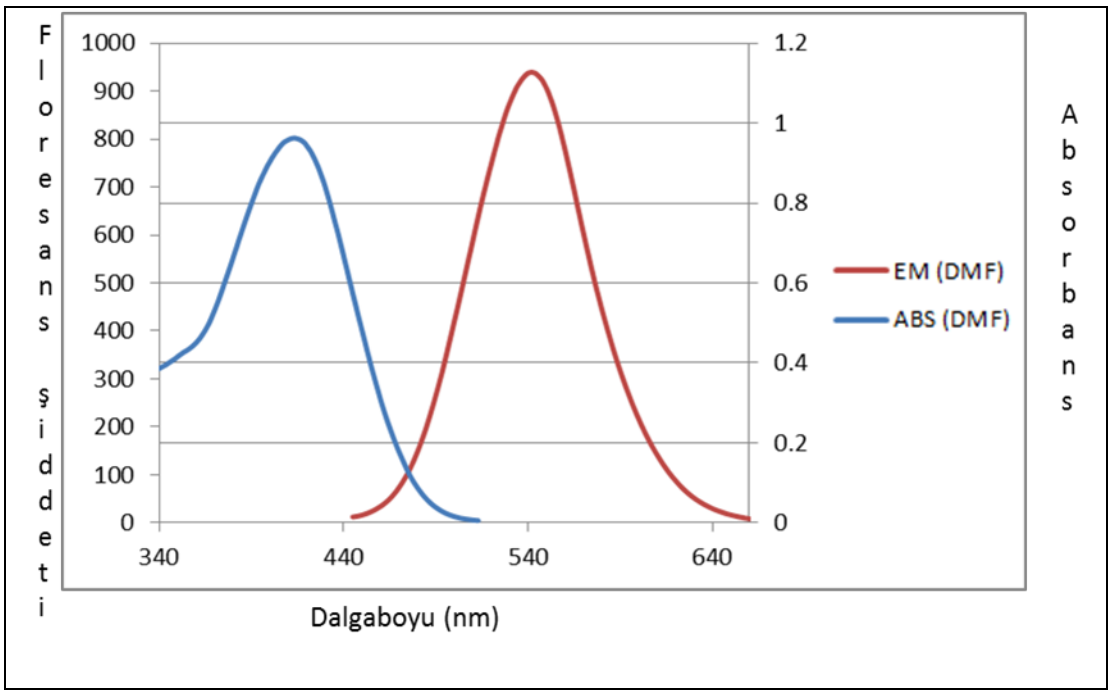


Şekil 5.4. II-a bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-6. II-b bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

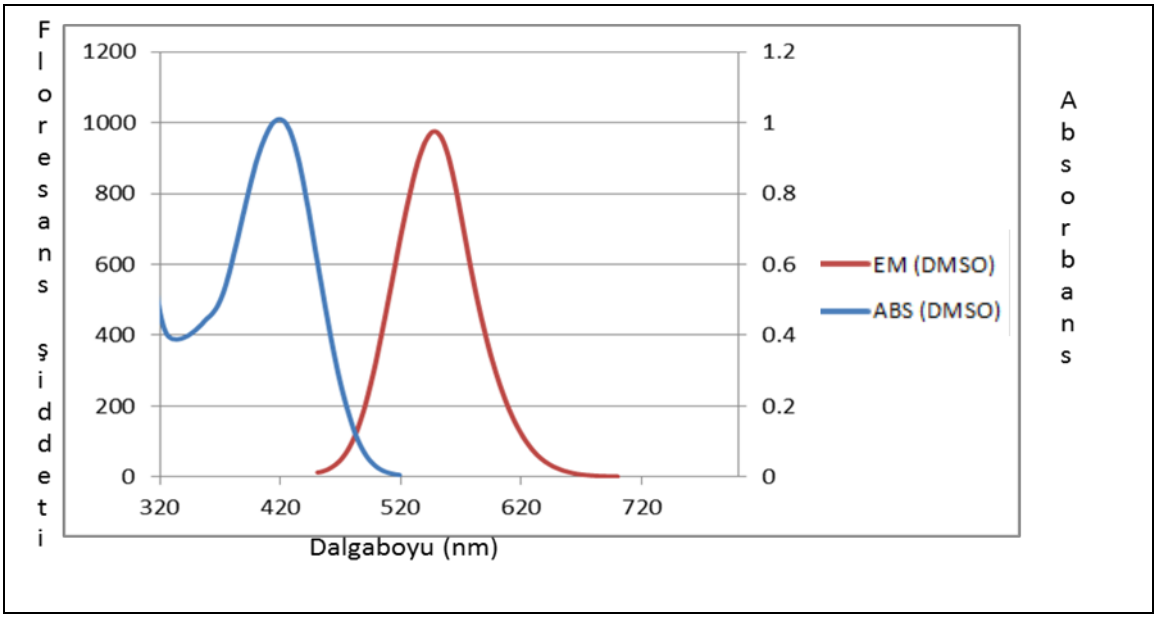


Şekil 6.1. II-b bileşiğinin asetonitril çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

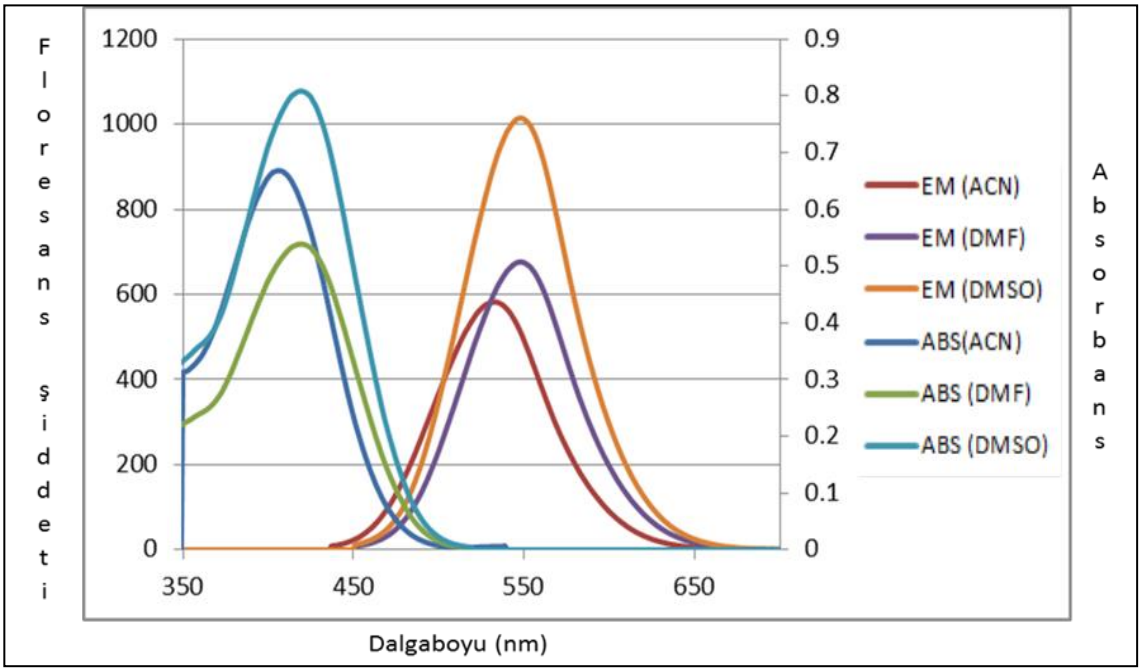


Şekil 6.2. II-b bileşiğinin DMF çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-6 (devam). II-b bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

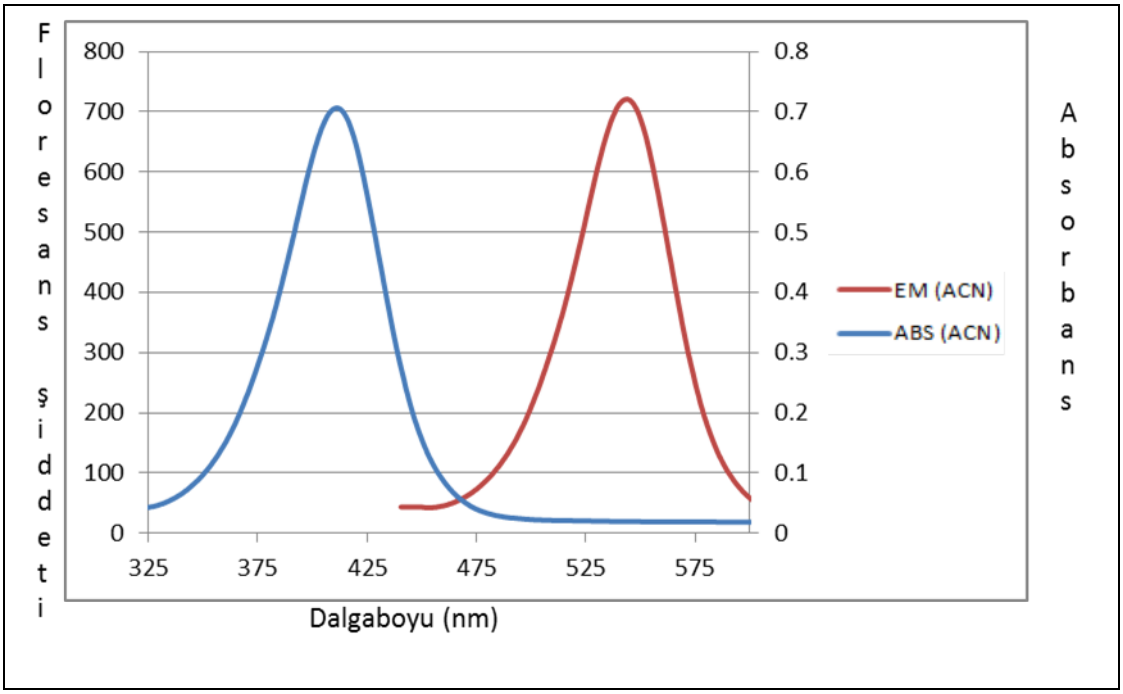


Şekil 6.3. II-b bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

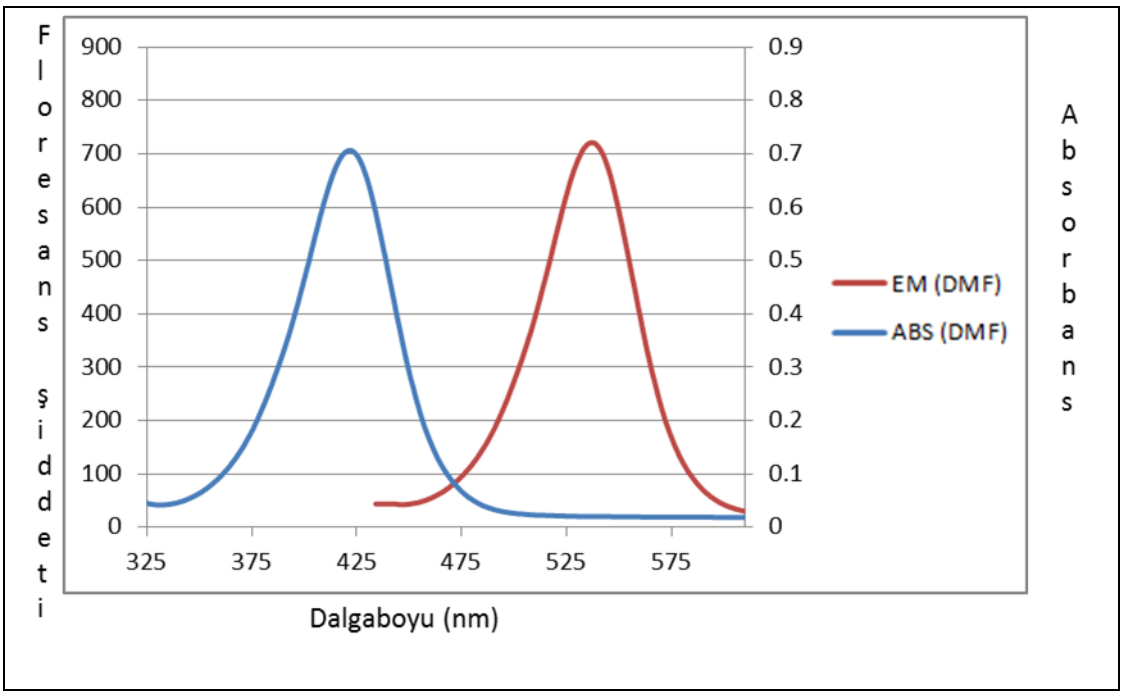


Şekil 6.4. II-b bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-7. II-c bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

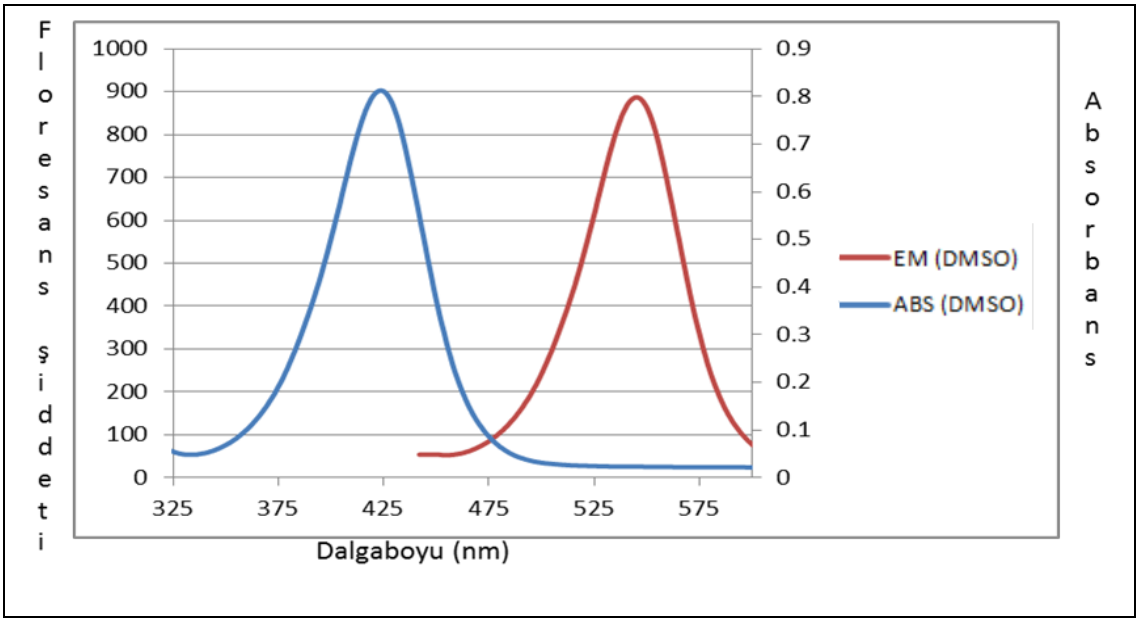


Şekil 7.1. II-c bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

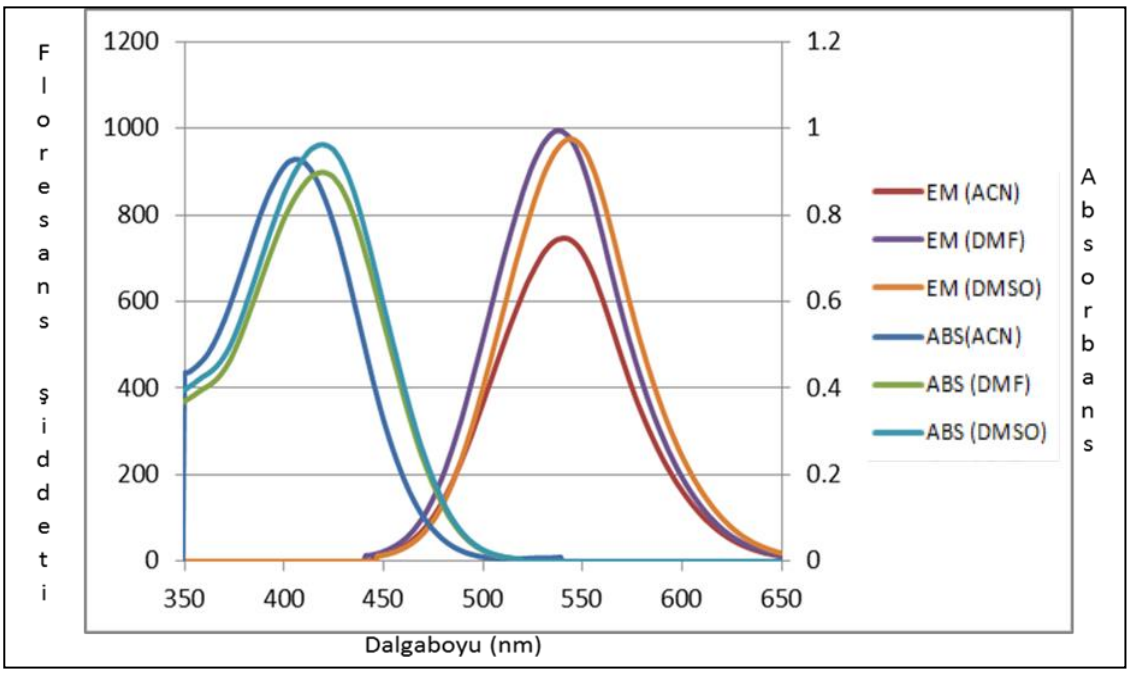


Şekil 7.2. II-c bileşiğinin DMF çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-7 (devam). II-c bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

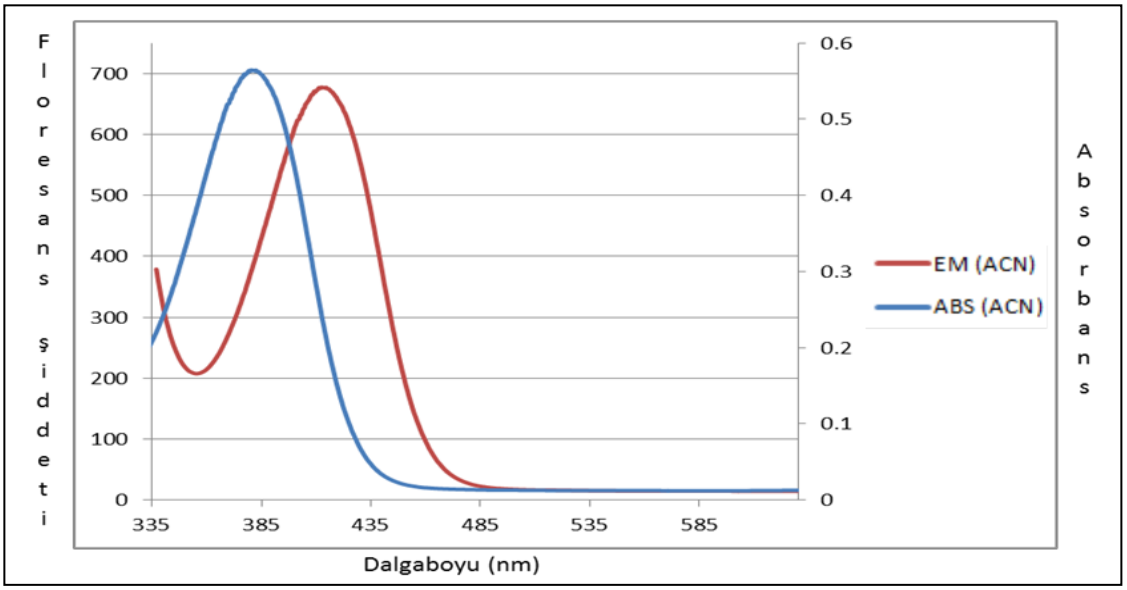


Şekil 7.3. II-c bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

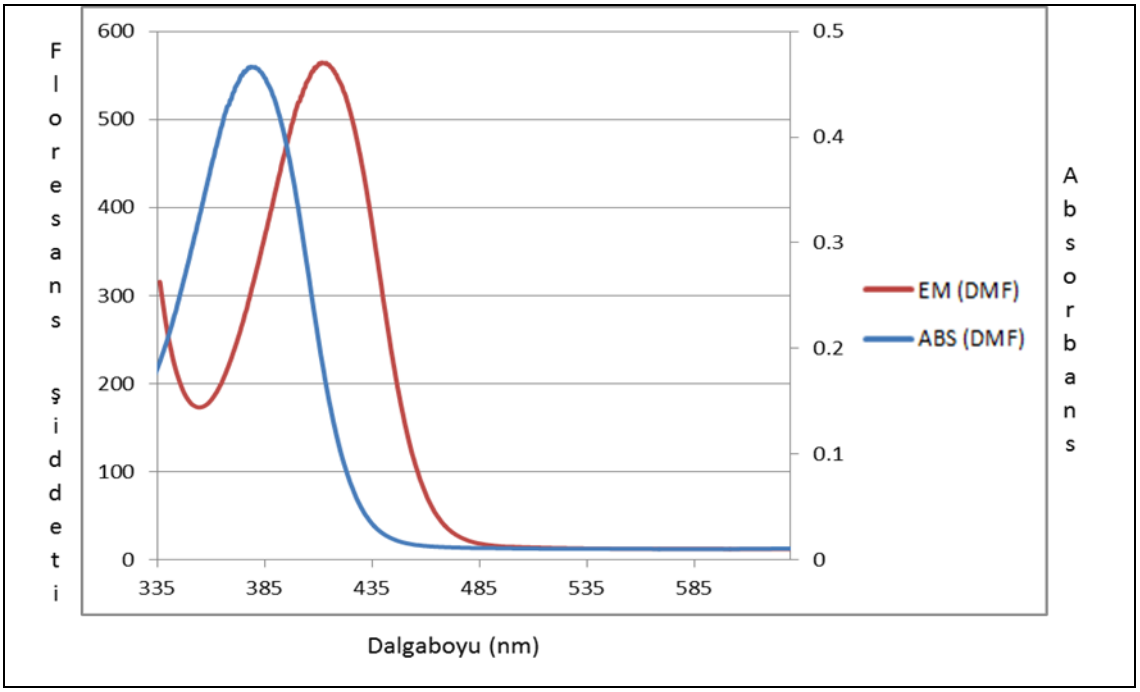


Şekil 7.4. II-c bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-8 . II-d bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

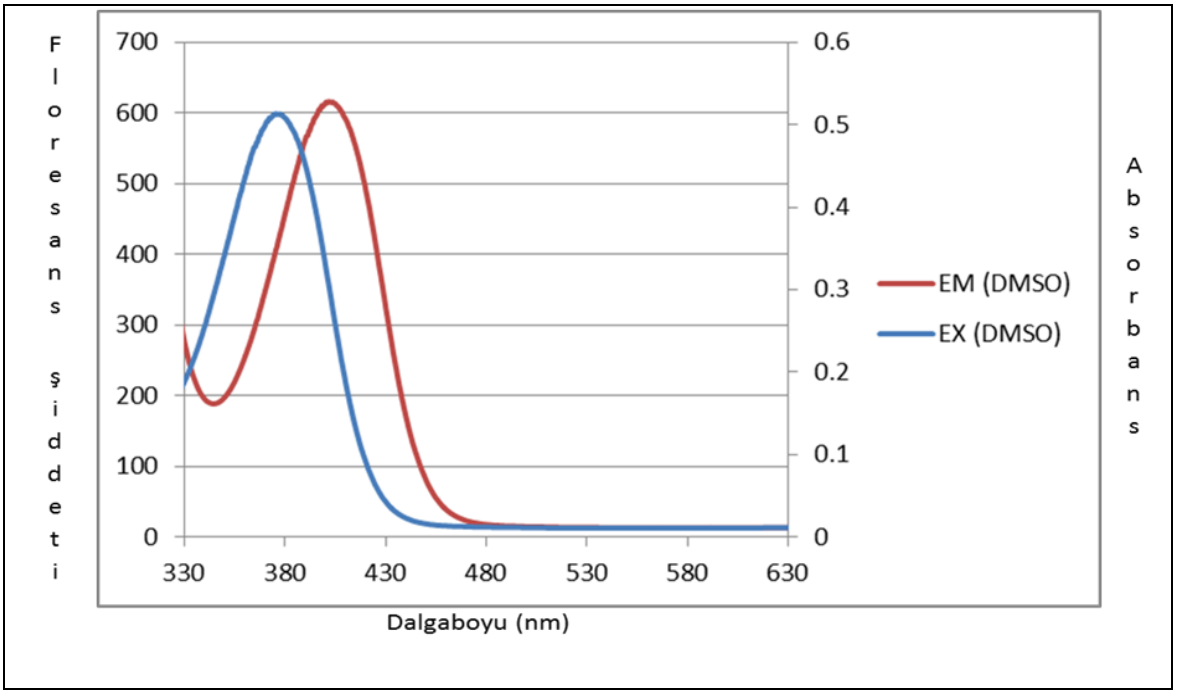


Şekil 8.1. II-d bileşiğinin asetonitril çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

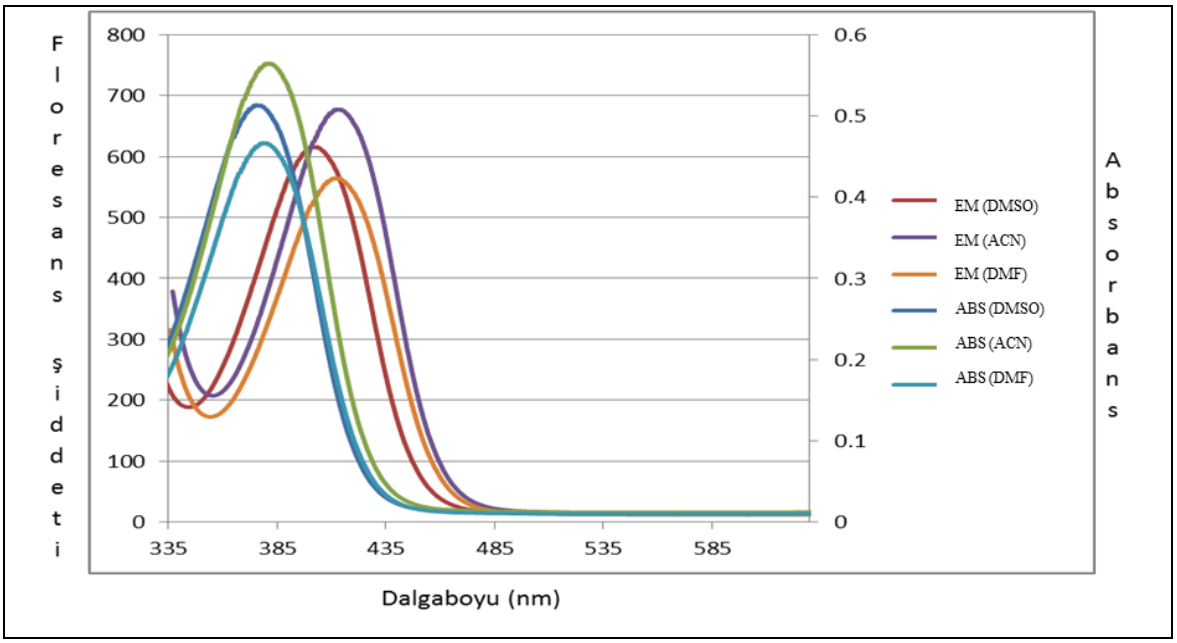


Şekil 8.2. II-d bileşiğinin DMF çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-8 (devam). II-d bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

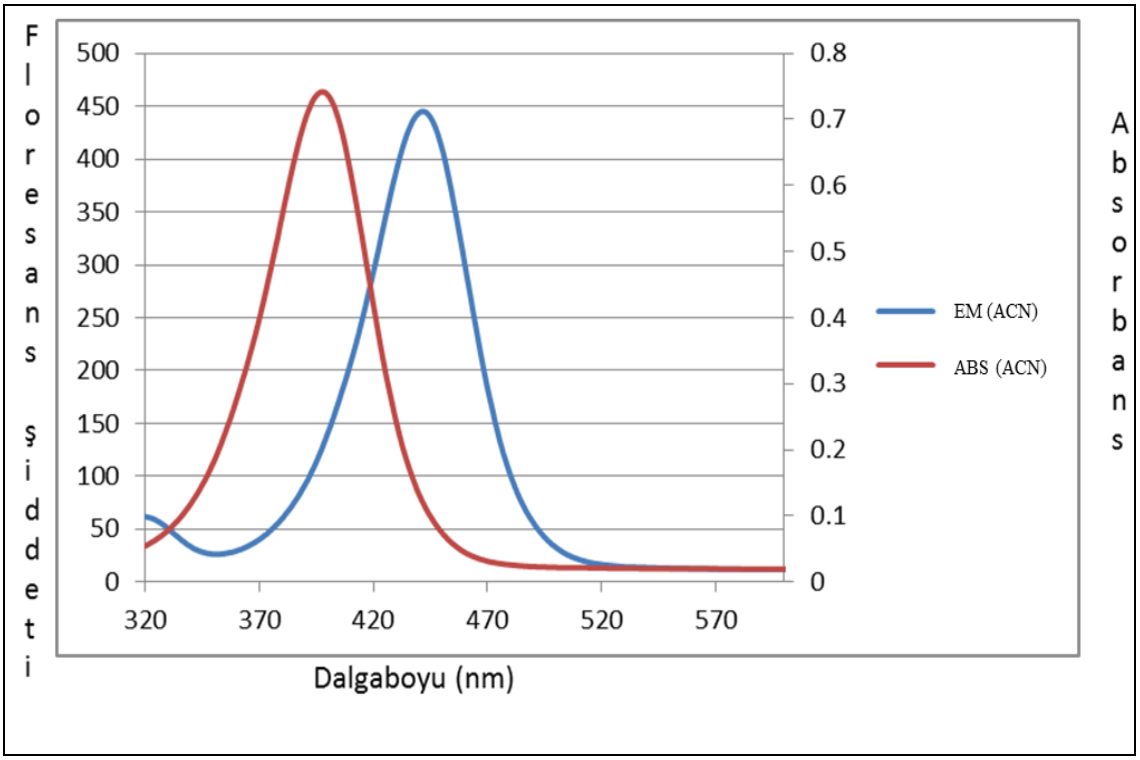


Şekil 8.3. II-d bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

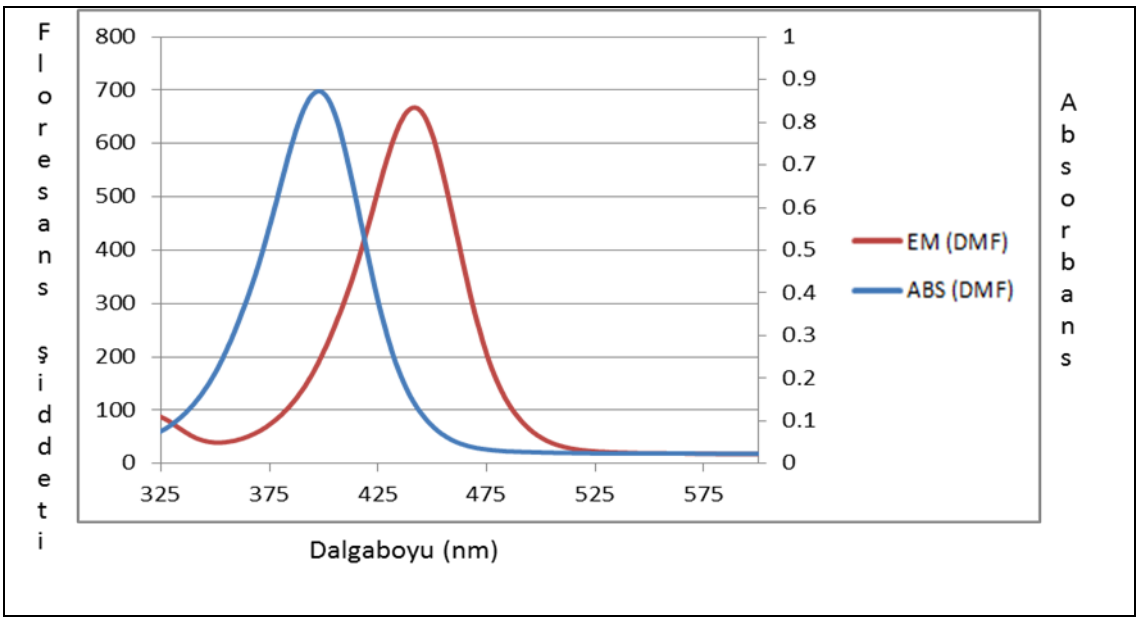


Şekil 8.4. II-d bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-9. II-e bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

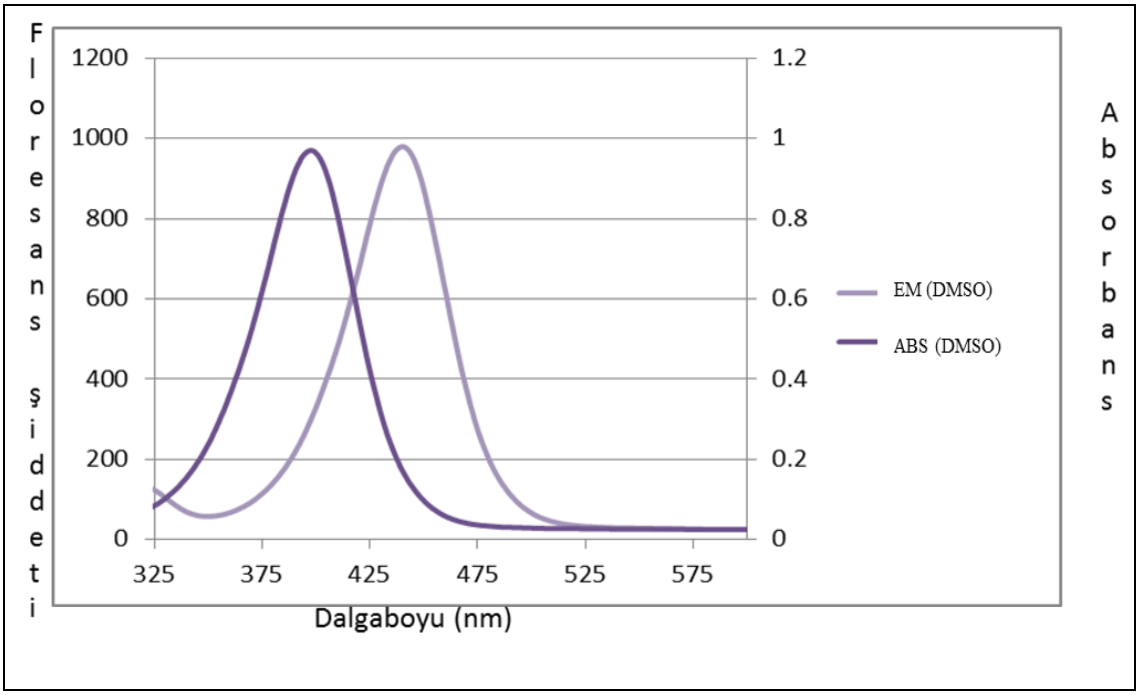


Şekil 9.1. II-e bileşiğinin asetonitril çözücüsü içerisindeki uyarılma ve emisyon spektrumları

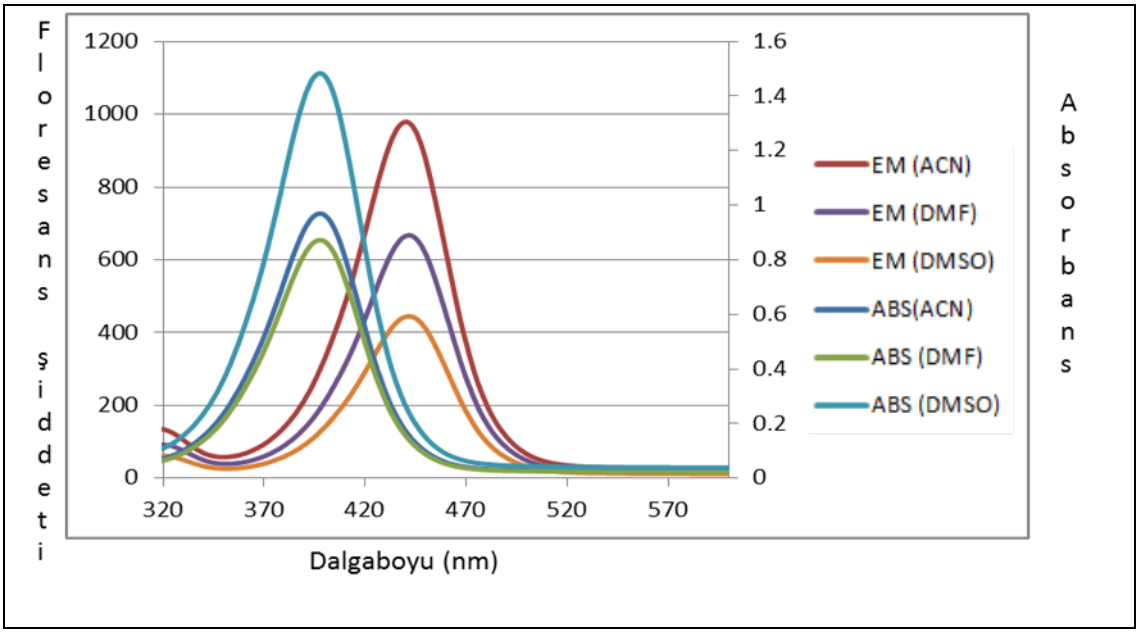


Şekil 9.2. II-e bileşiğinin DMF çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-9 (devam). II-e bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

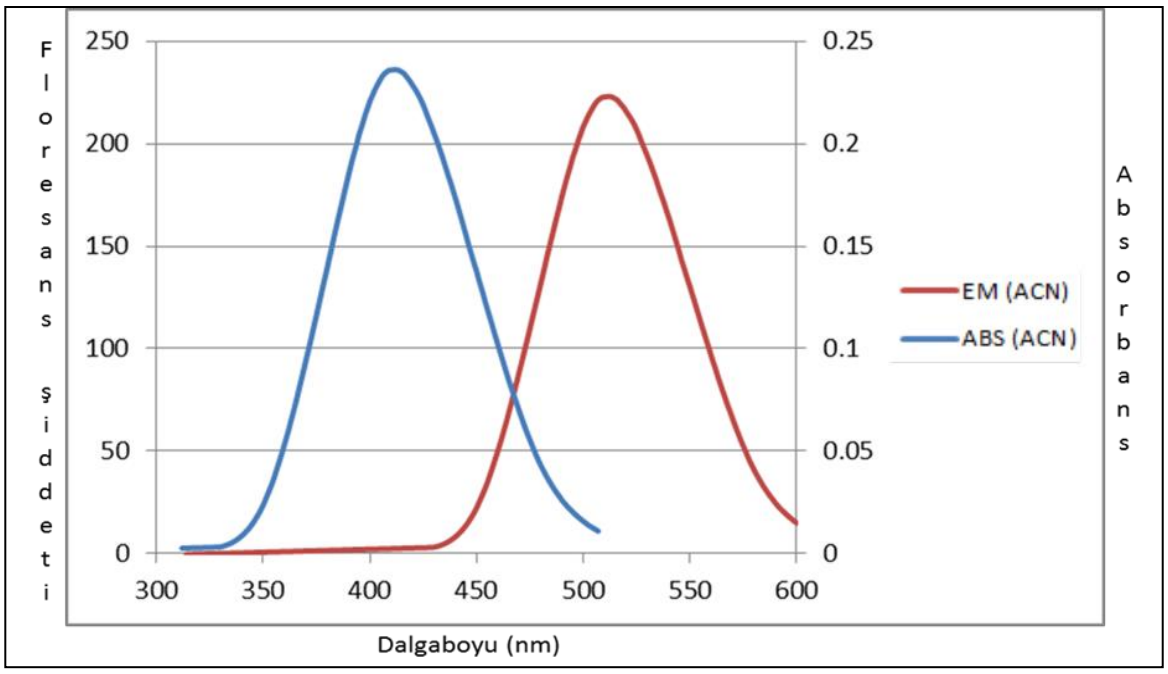


Şekil 9.3. II-e bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

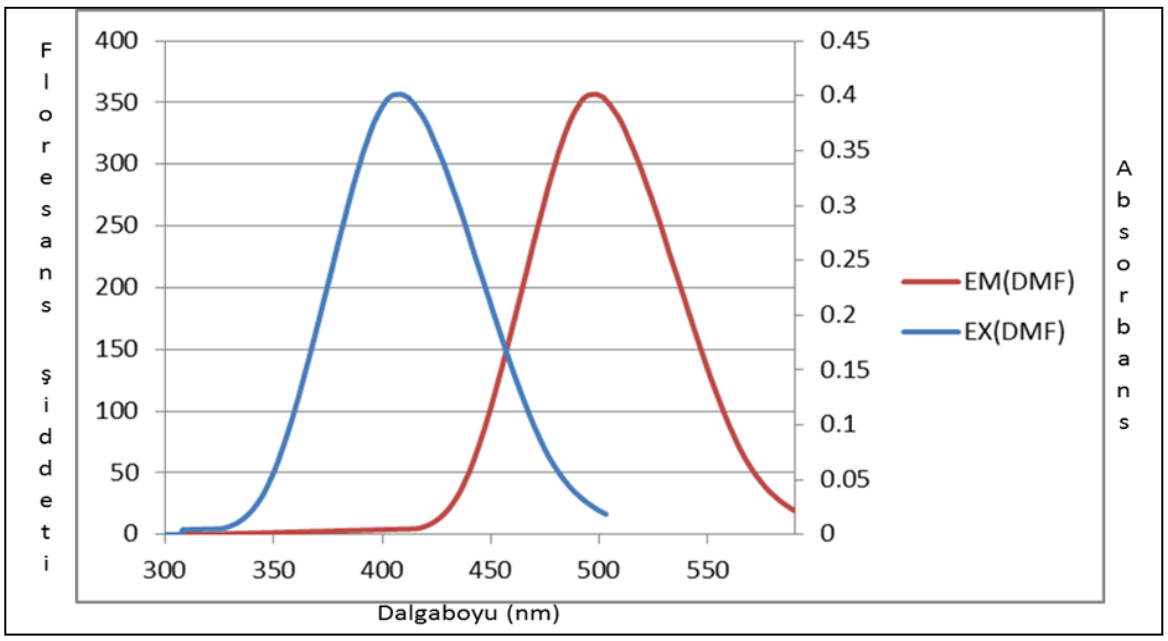


Şekil 9.4. II-e bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-10. II-f bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

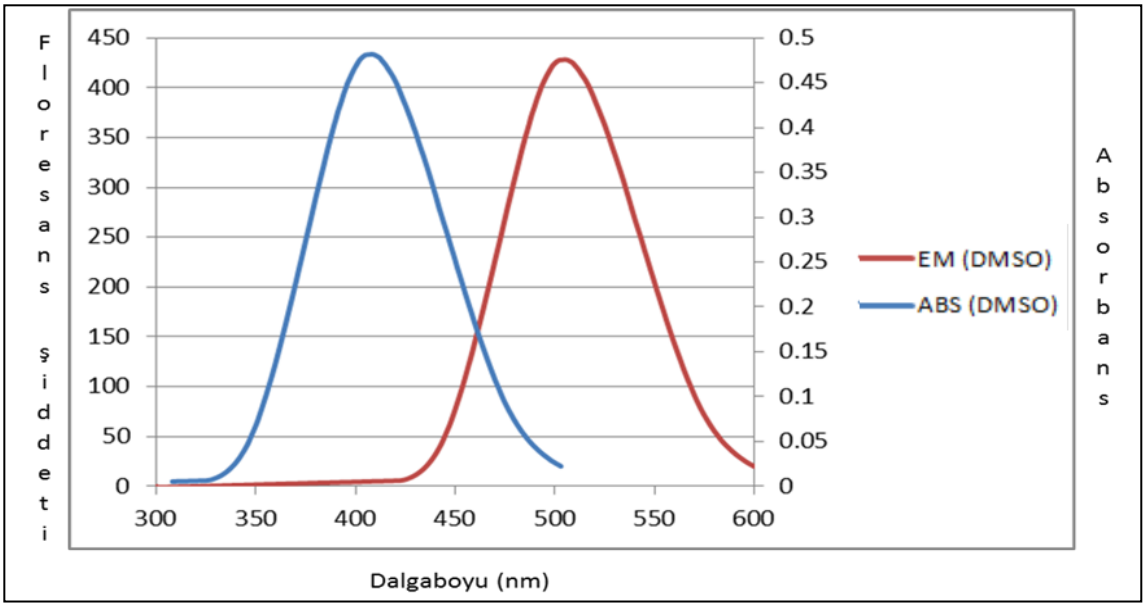


Şekil 10.1. II-f bileşiğinin asetonitril çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

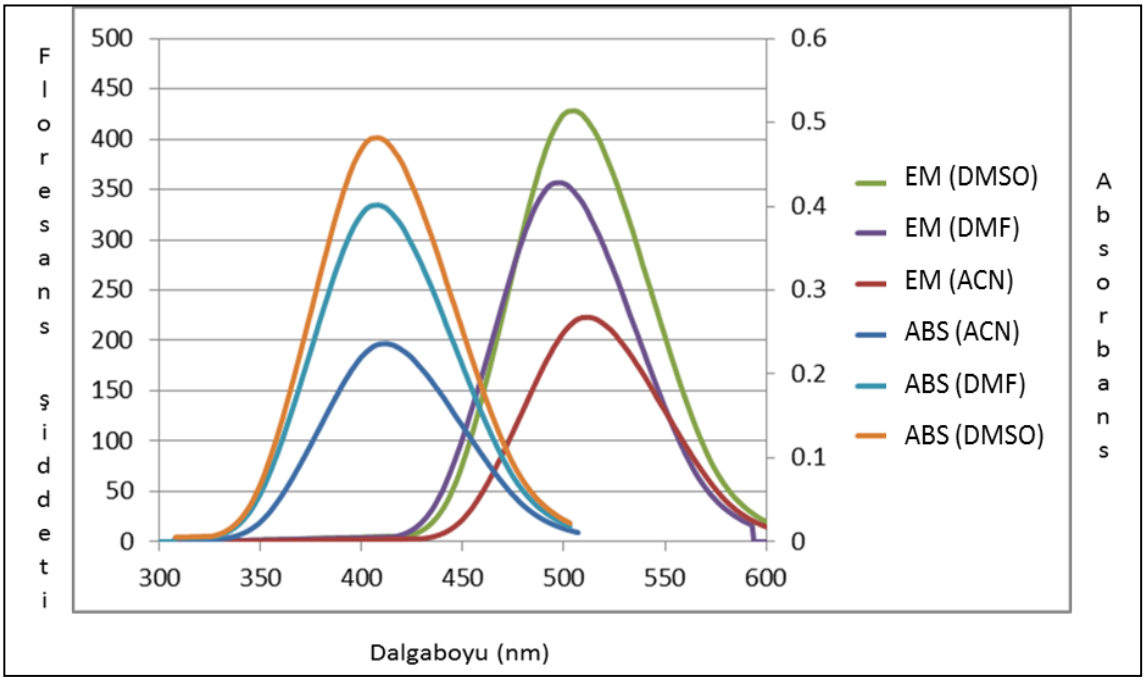


Şekil 10.2. II-f bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-10 (devam). II-f bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

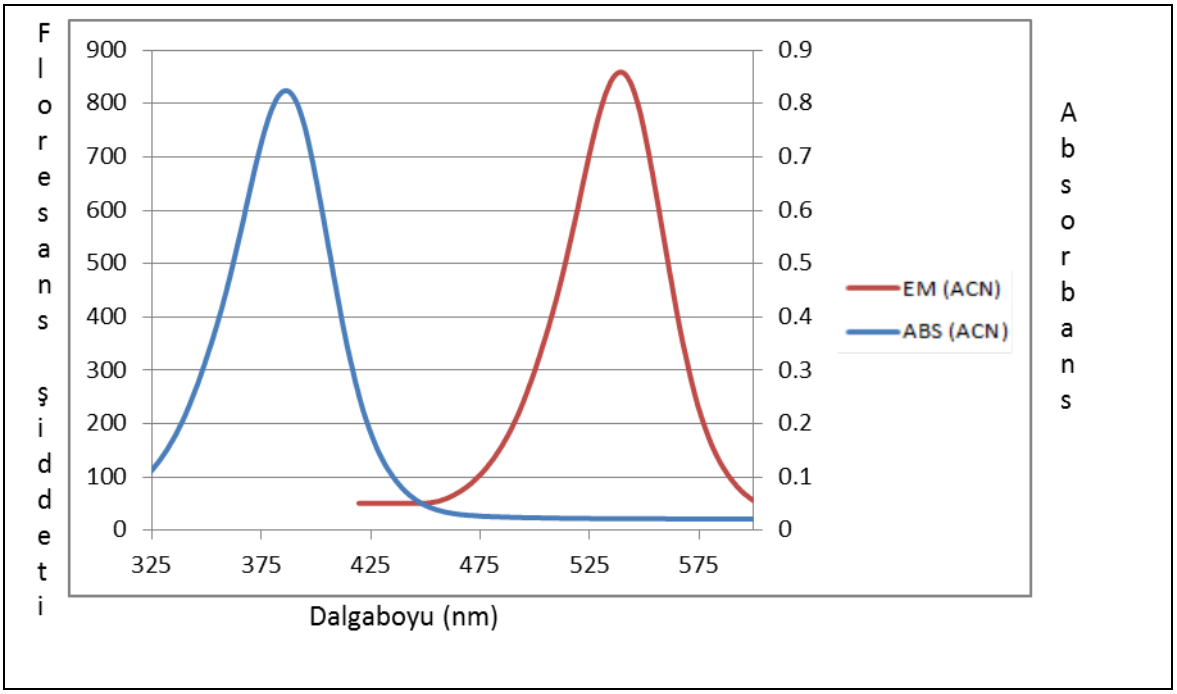


Şekil 10.3. II-f bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

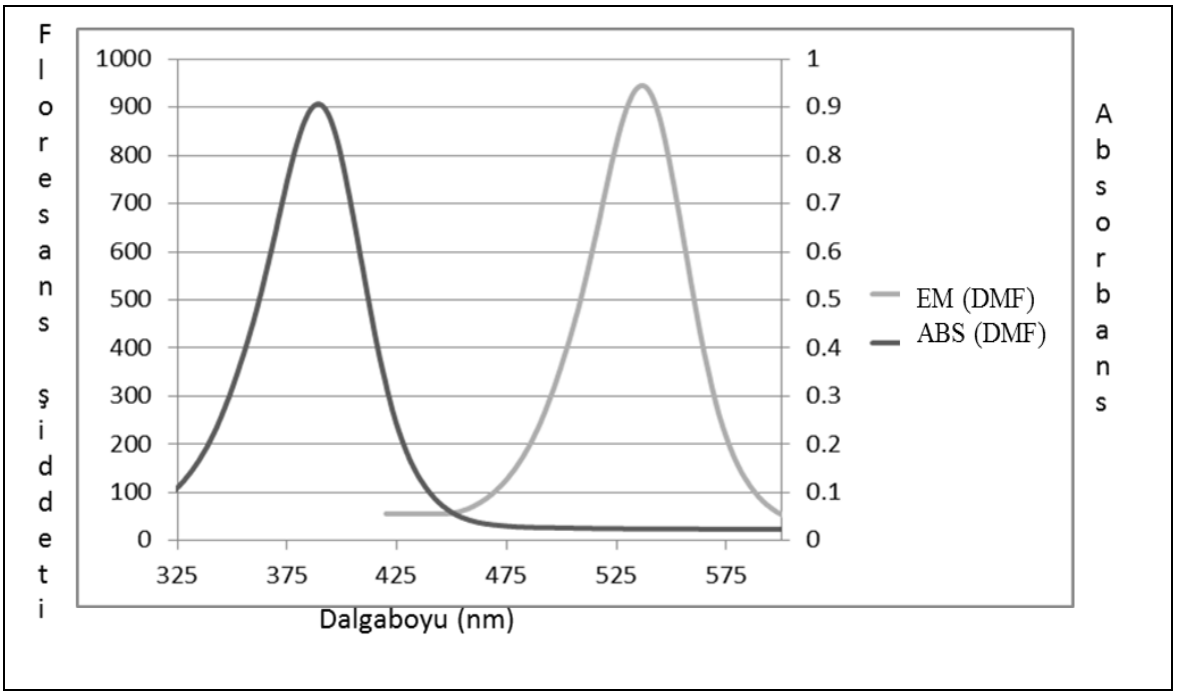


Şekil 10.4. II-f bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-11. II-g bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

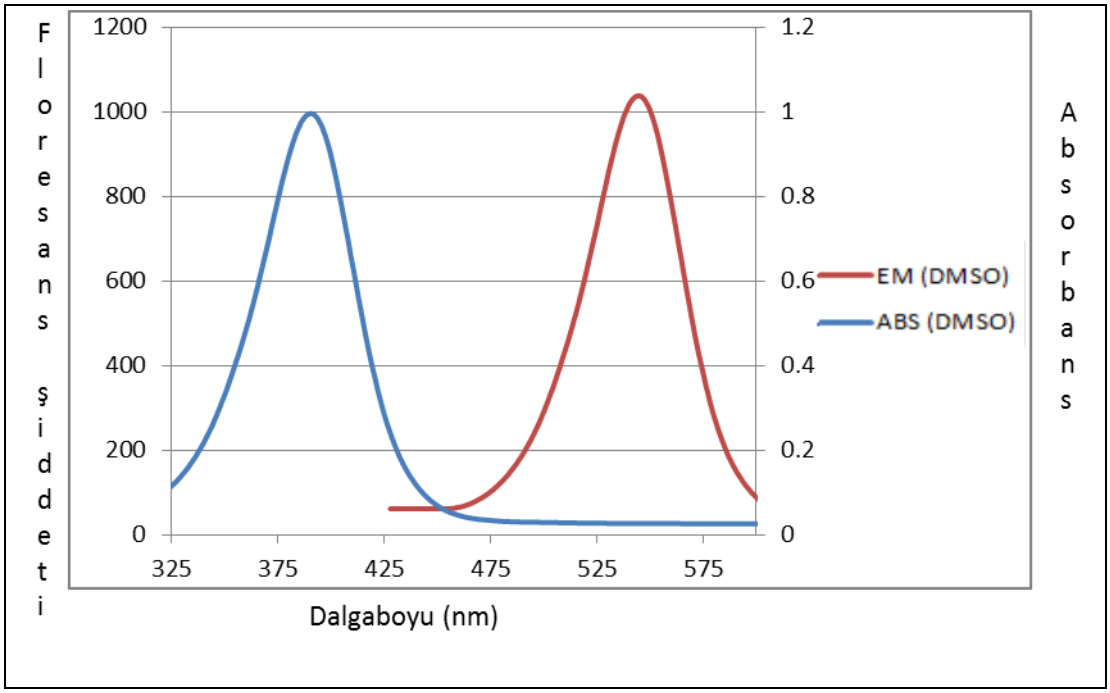


Şekil 11.1. II-g bileşiğinin asetonitril çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

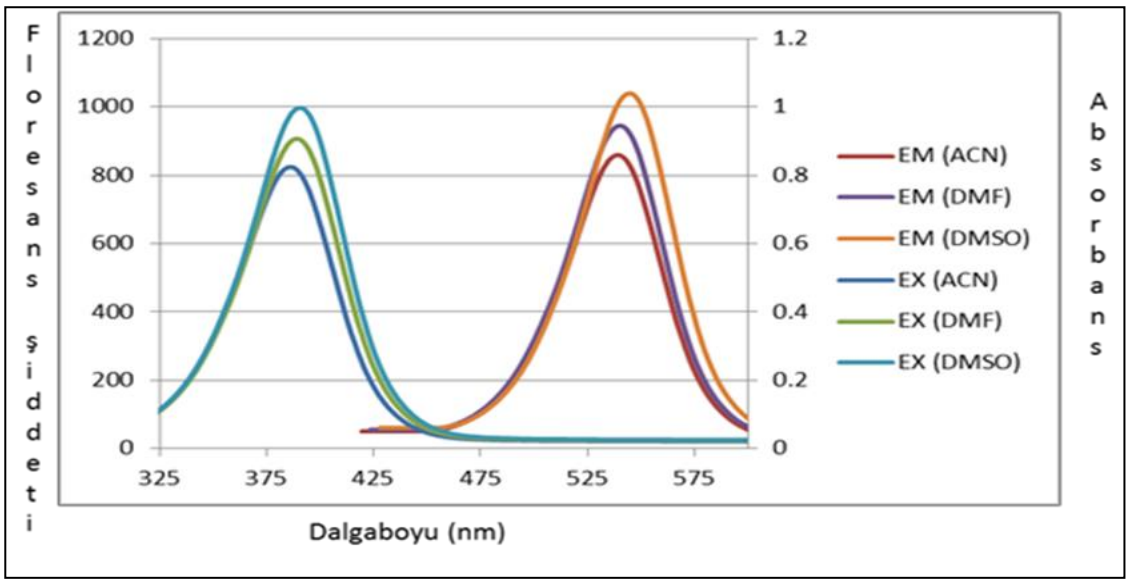


Şekil 11.2. II-g bileşiğinin DMF çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-11 (devam). II-g bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

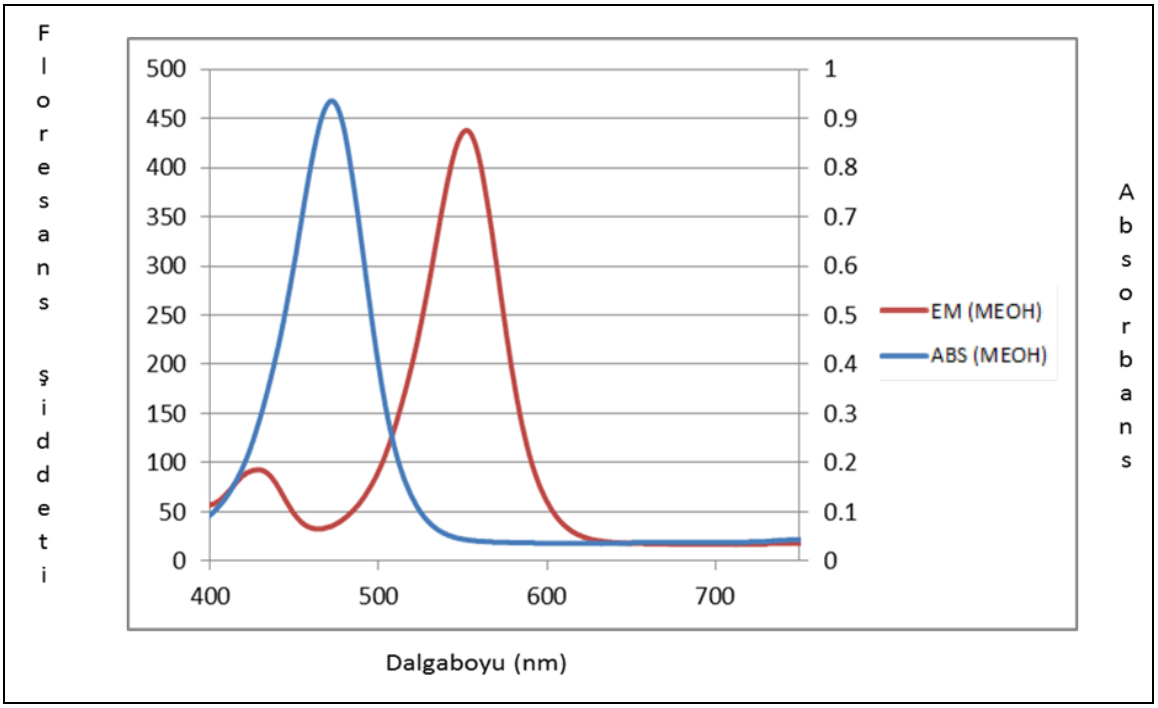


Şekil 11.3. II-g bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

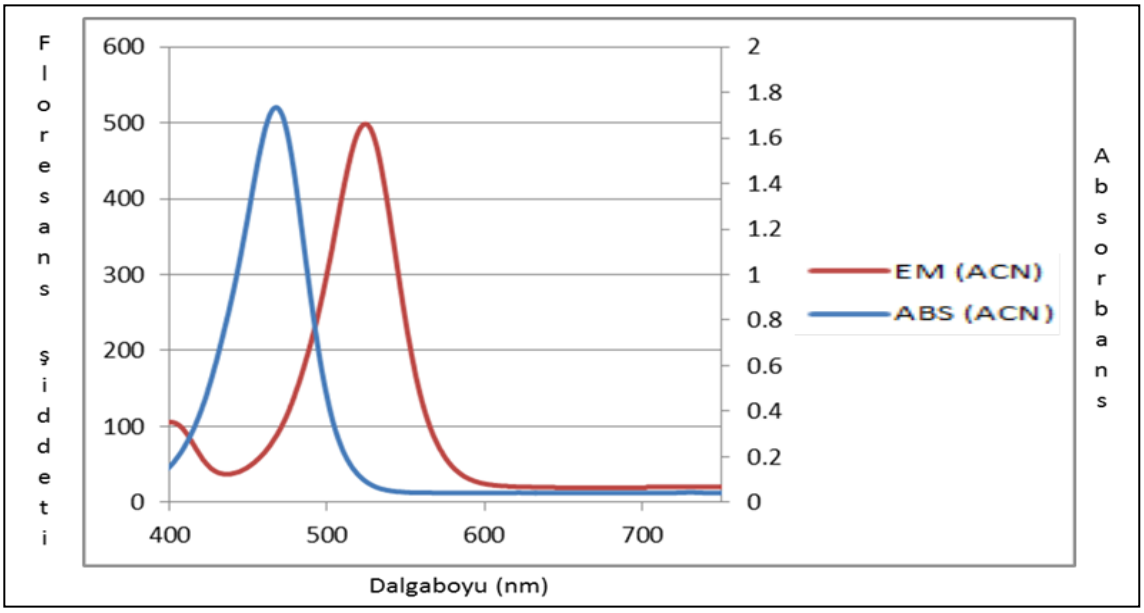


Şekil 11.4. II-g bileşiğinin asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-12. III-a bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

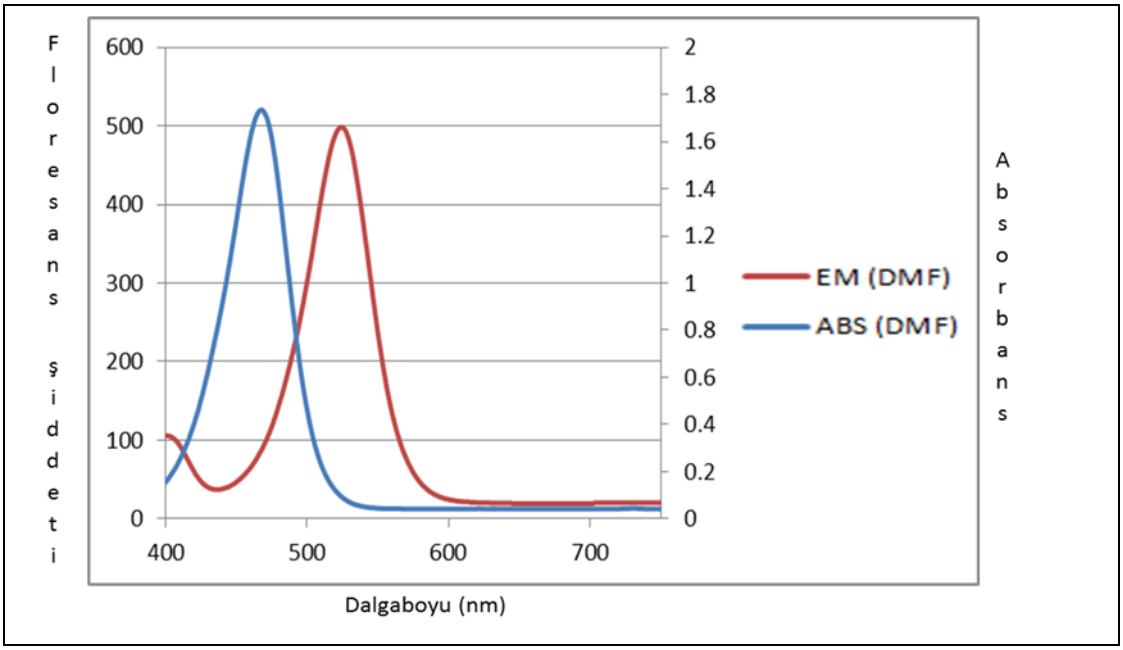


Şekil 12.1. III-a bileşiğinin metanol içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

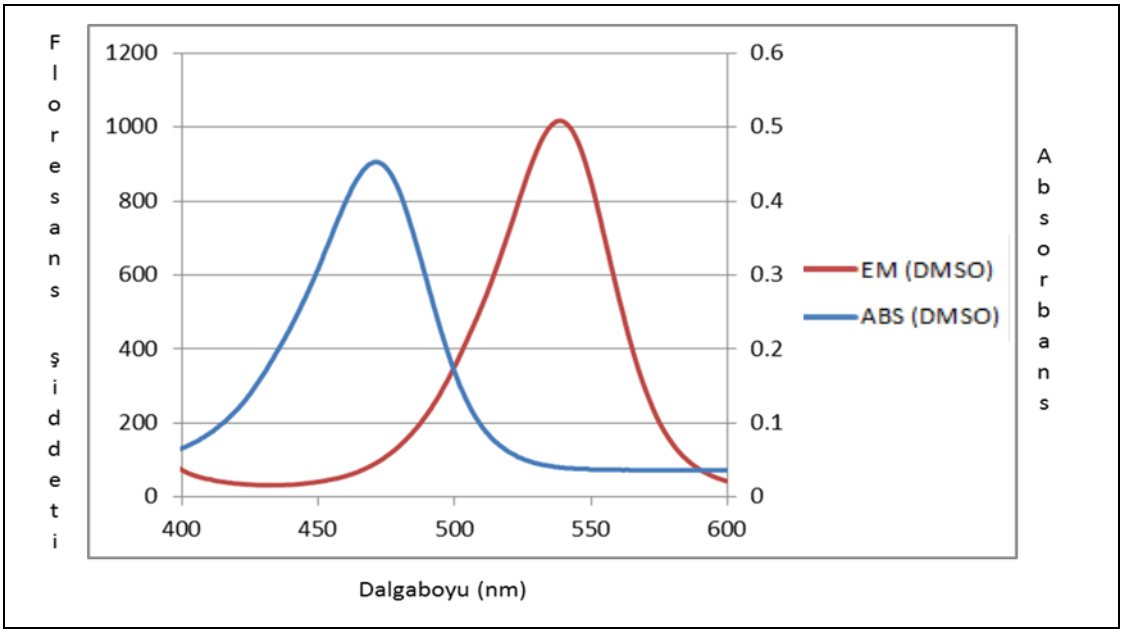


Şekil 12.2. III-a bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-12 (devam). III-a bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

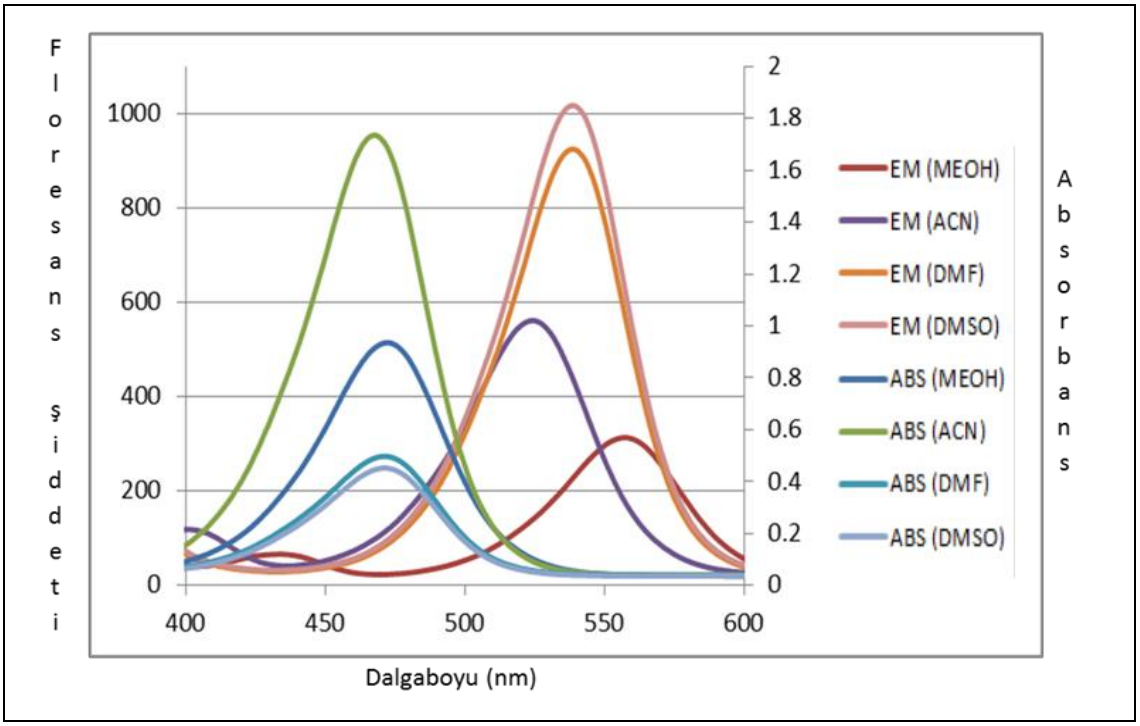


Şekil 12.3. III-a bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları



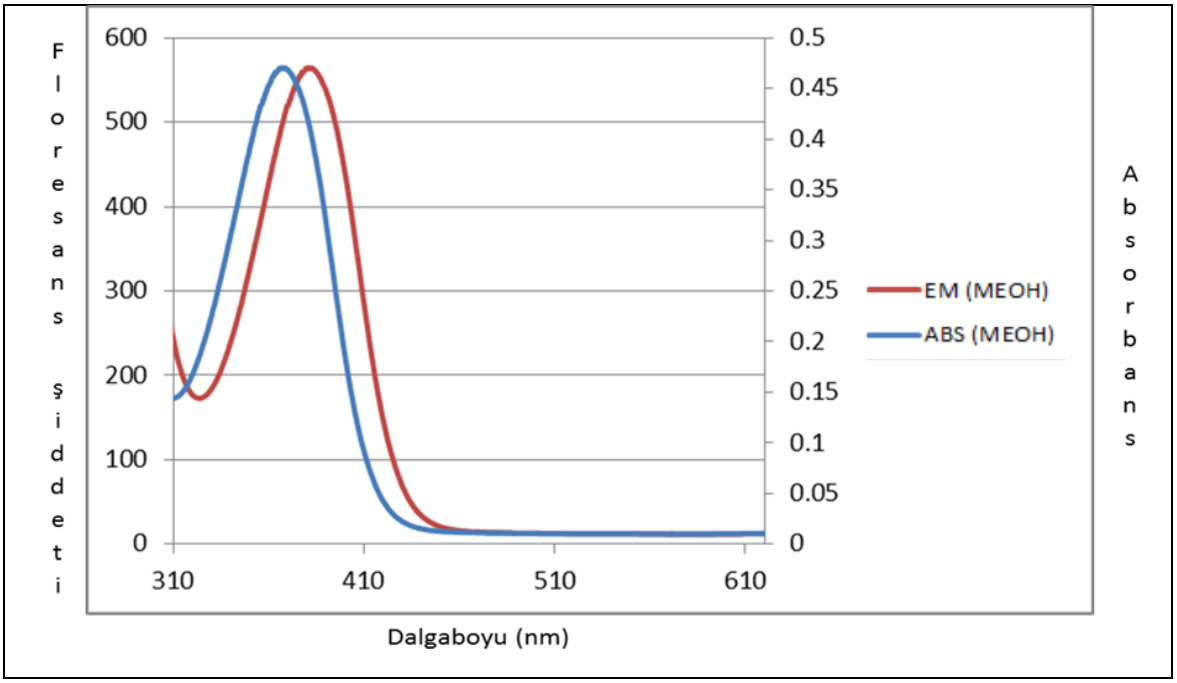
Şekil 12.4. III-a bileşiğinin DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-12 (devam). III-a bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

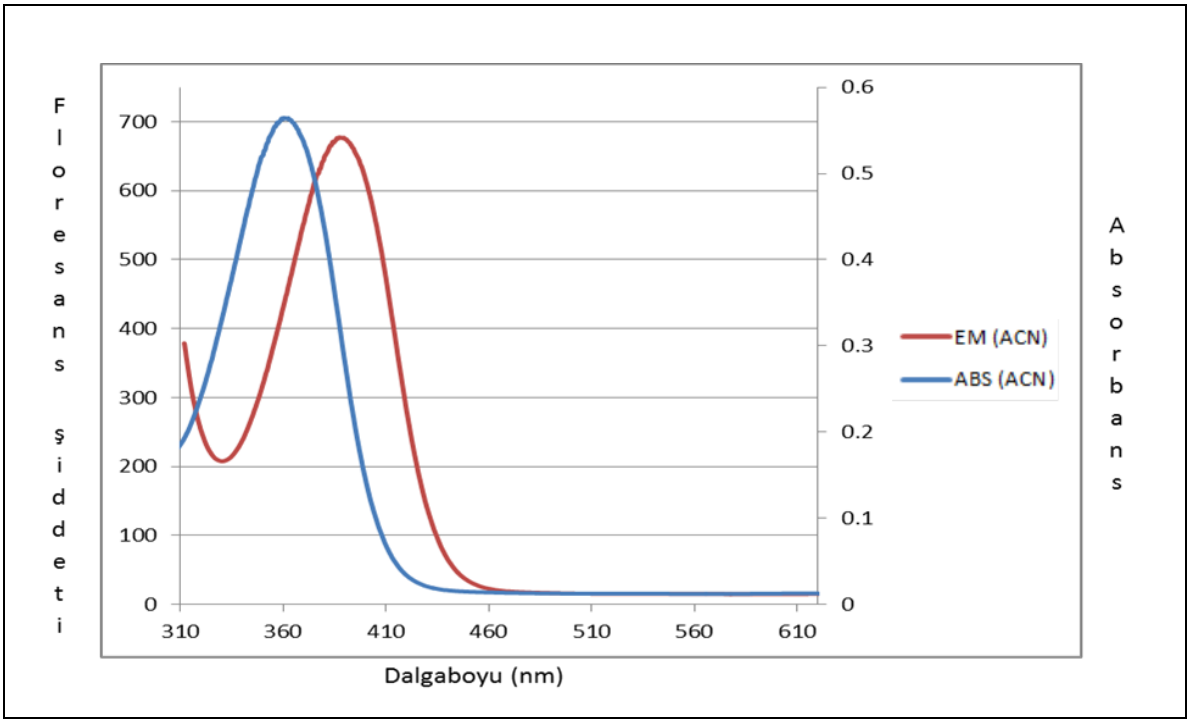


Şekil 12.5. III-a bileşiğinin metanol, asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-13. III-b bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

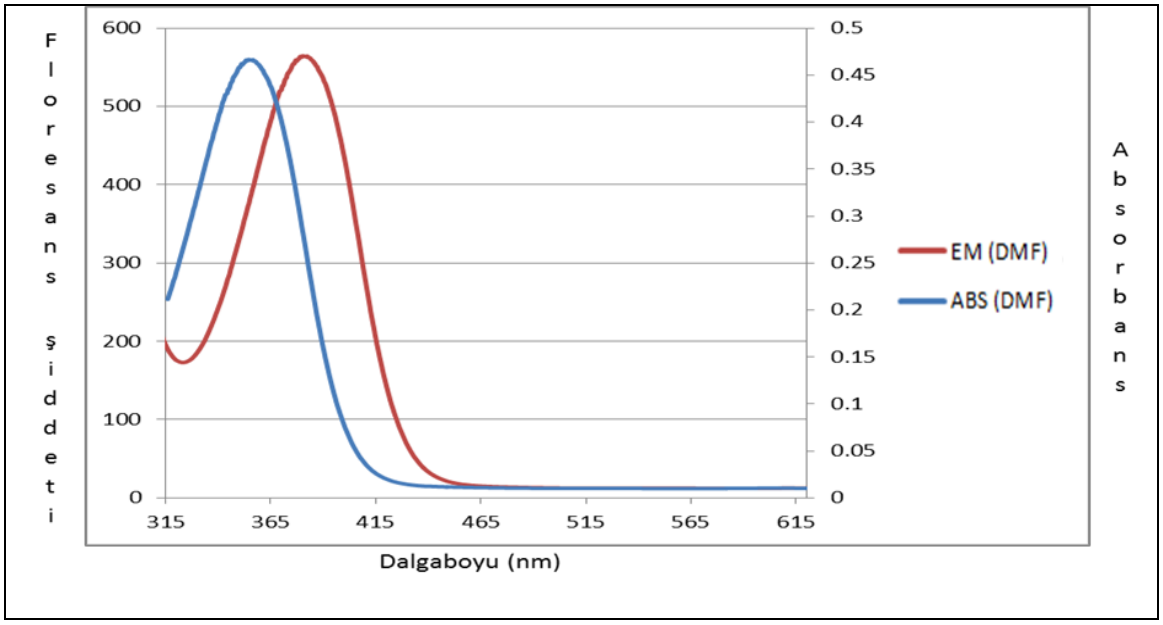


Şekil 13.1. III-b bileşiğinin metanol içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

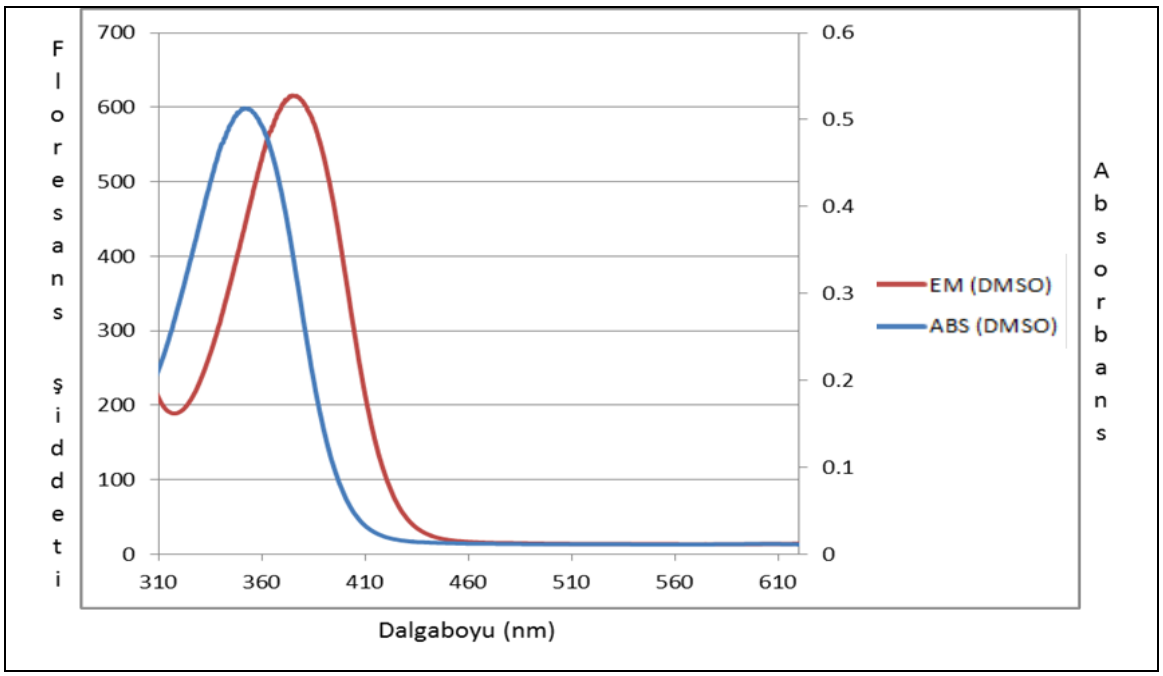


Şekil 13.2. III-b bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-13 (devam). III-b bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

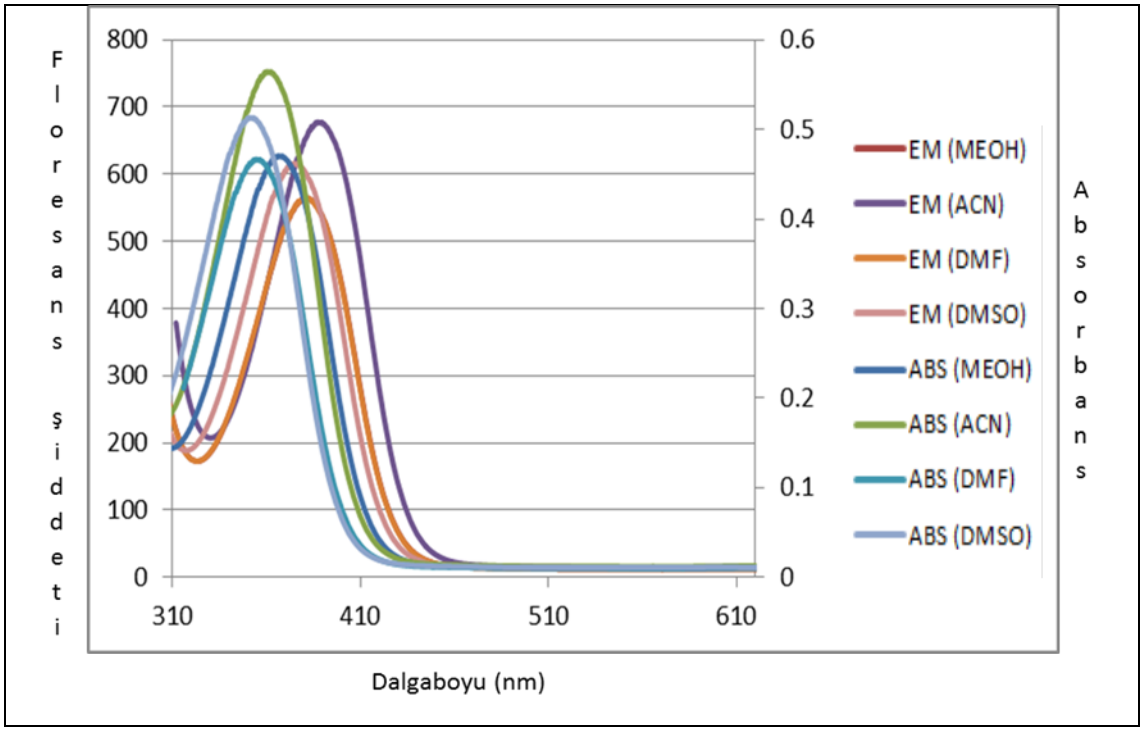


Şekil 13.3. III-b bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları



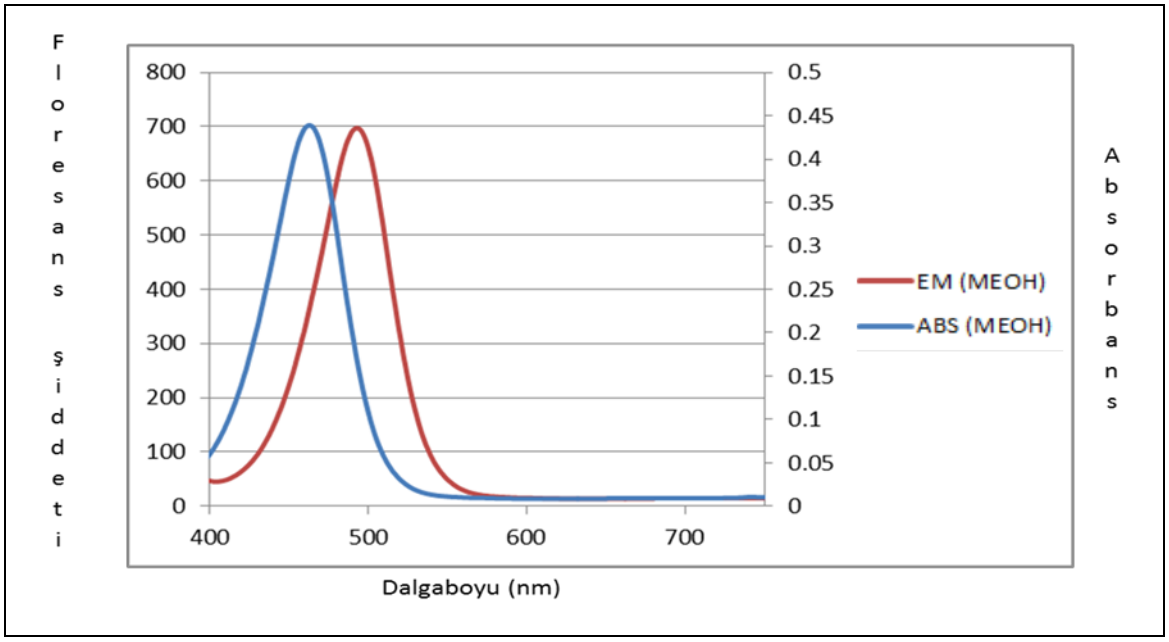
Şekil 13.4. III-b bileşiğinin DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-13 (devam). III-b bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

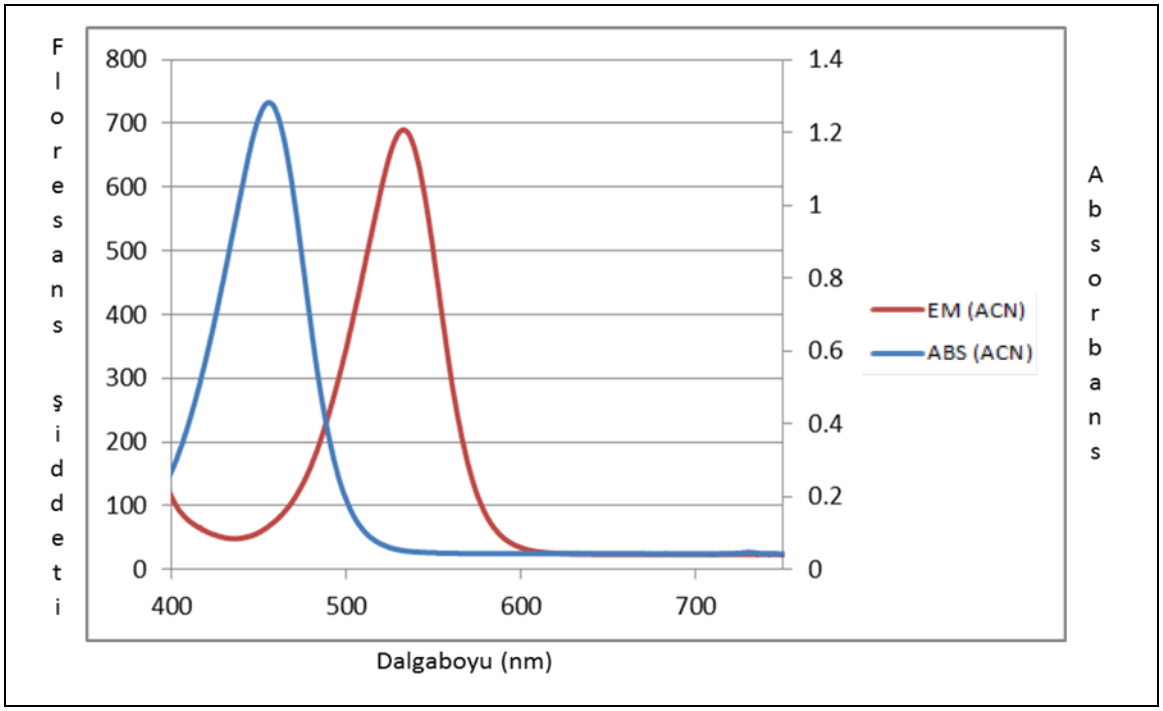


Şekil 13.5. III-b bileşiğinin metanol, asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-14. III-c bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

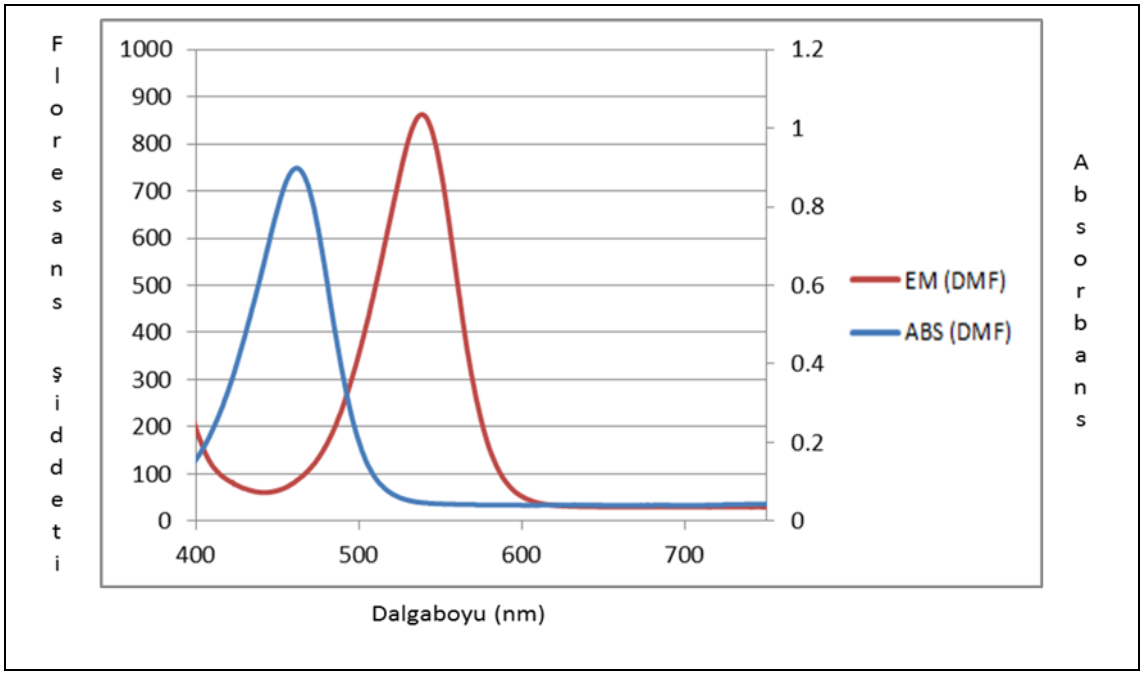


Şekil 14.1. III-c bileşiğinin metanol içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

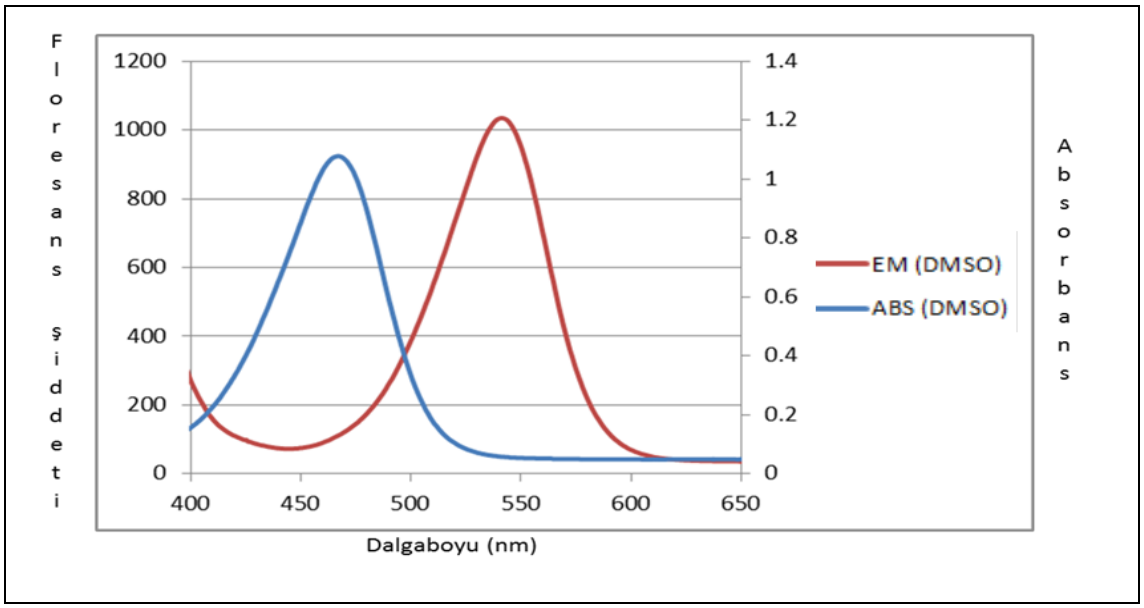


Şekil 14.2. III-c bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-14 (devam). III-c bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

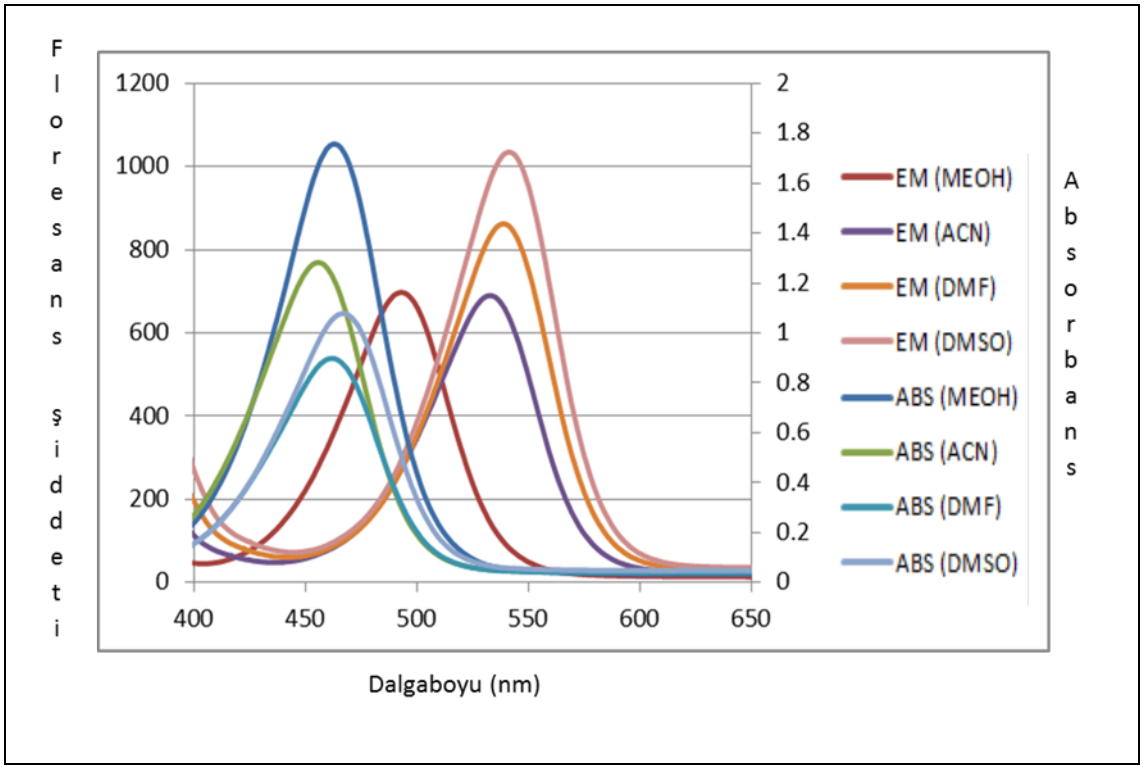


Şekil 14.3. III-c bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları



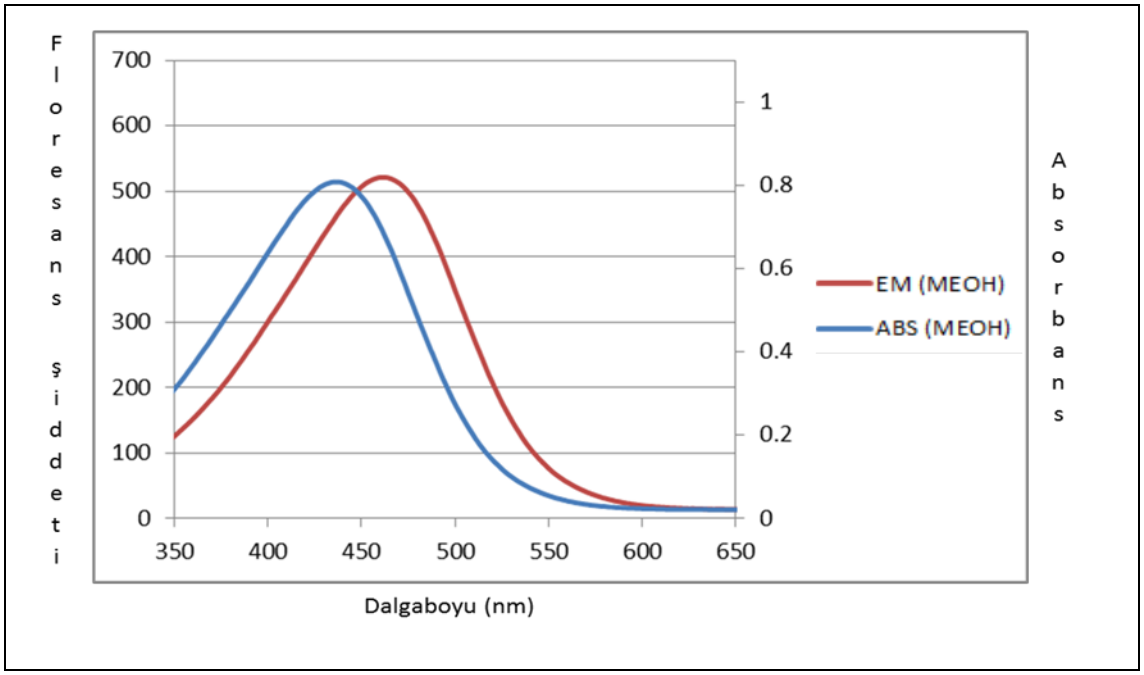
Şekil 14.4. III-c bileşiğinin DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-14 (devam). III-c bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

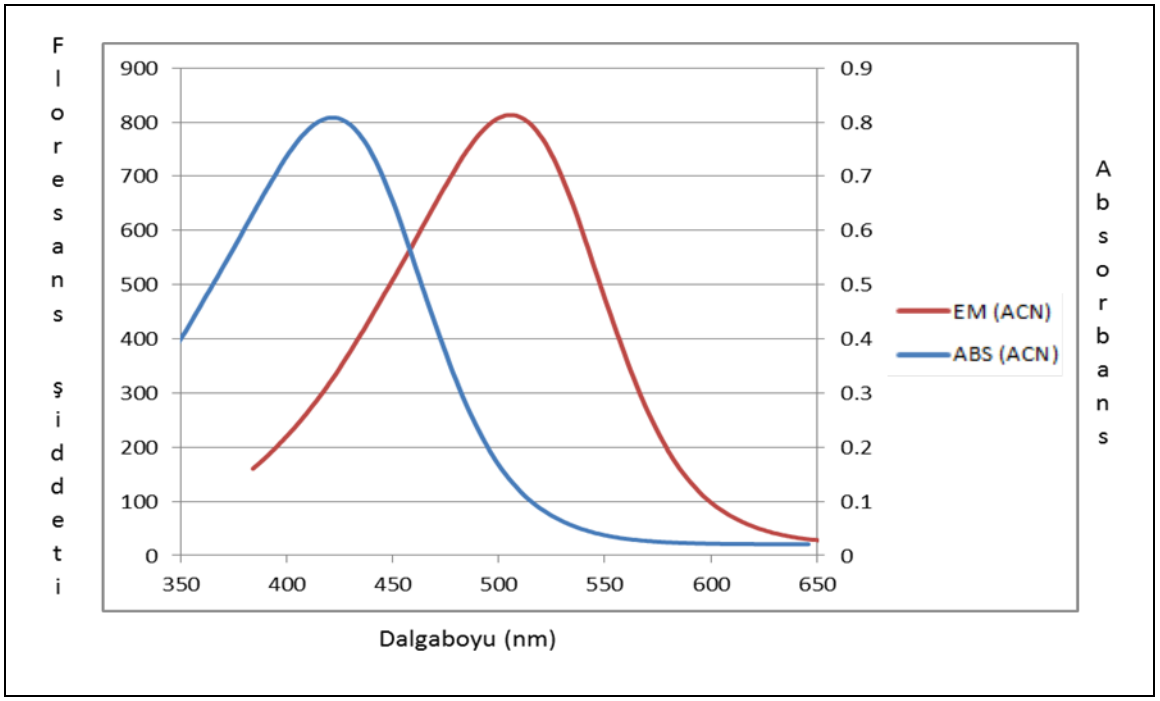


Şekil 14.5. III-c bileşiğinin metanol, asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-15. III-d bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

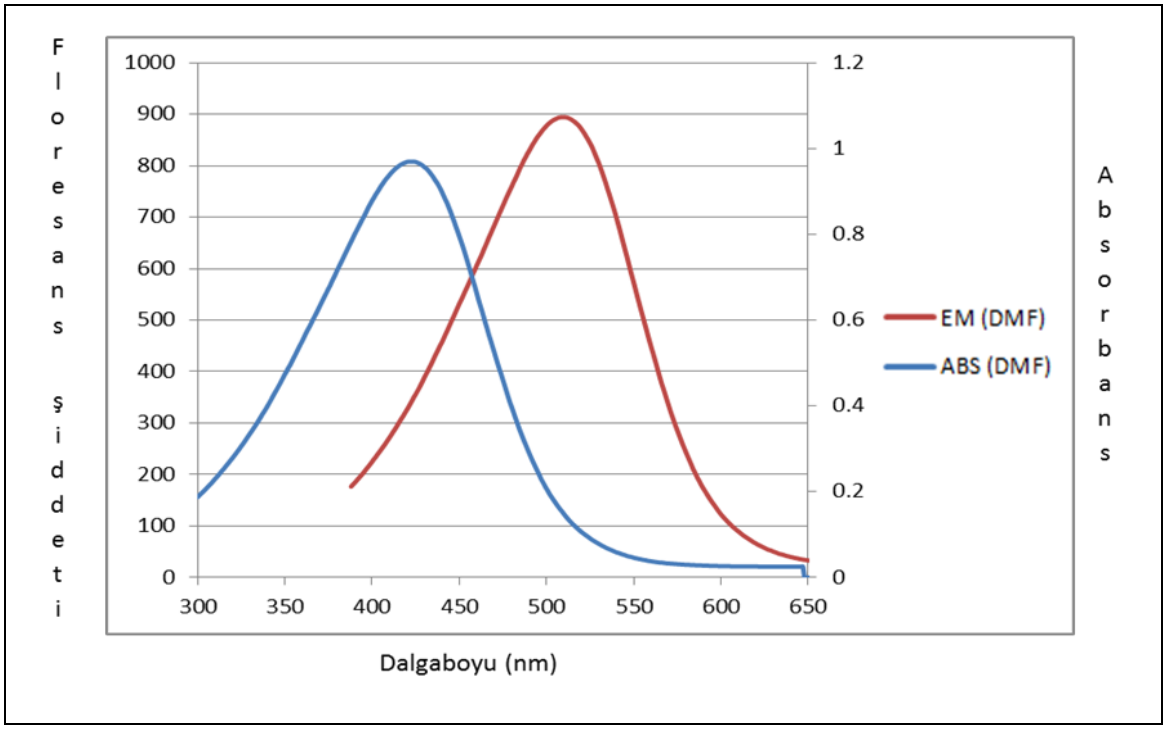


Şekil 15.1. III-d bileşiğinin metanol içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

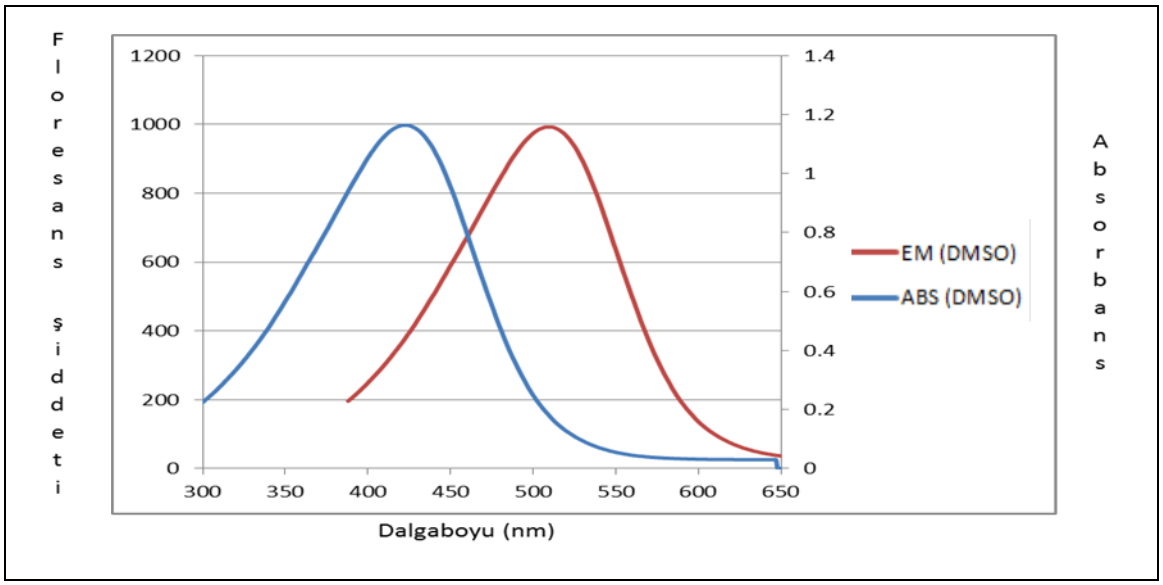


Şekil 15.2. III-d bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-15 (devam). III-d bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

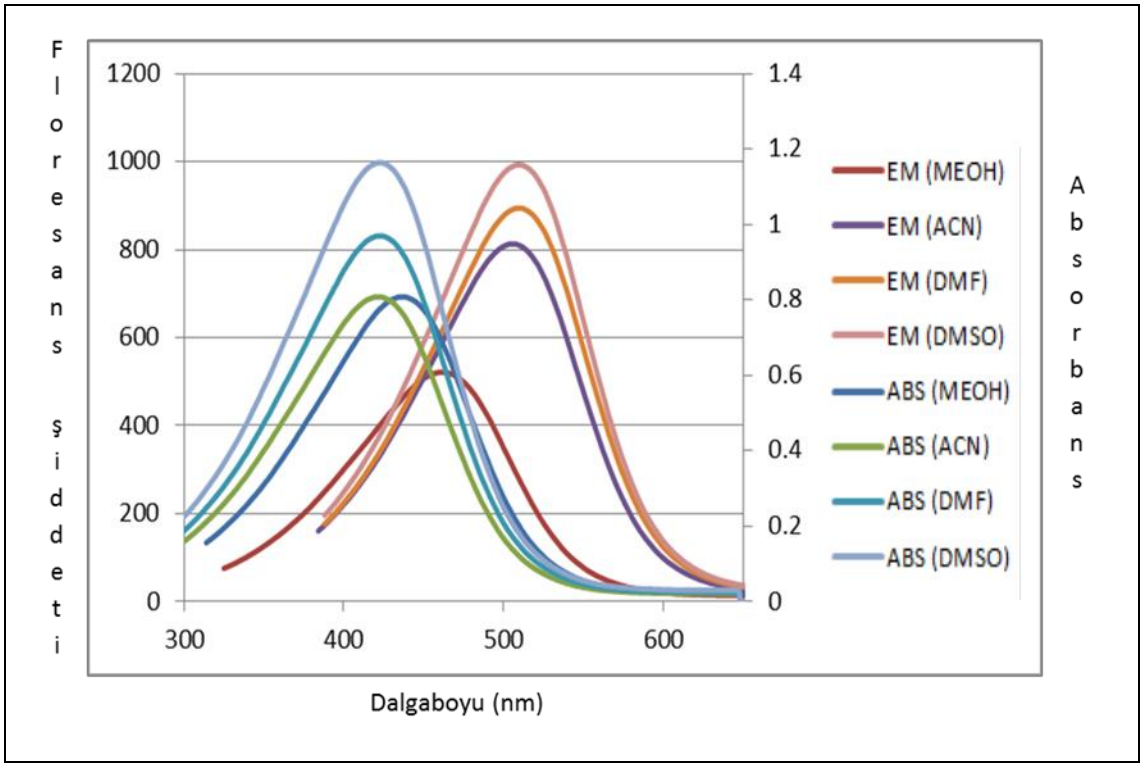


Şekil 15.3. III-d bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları



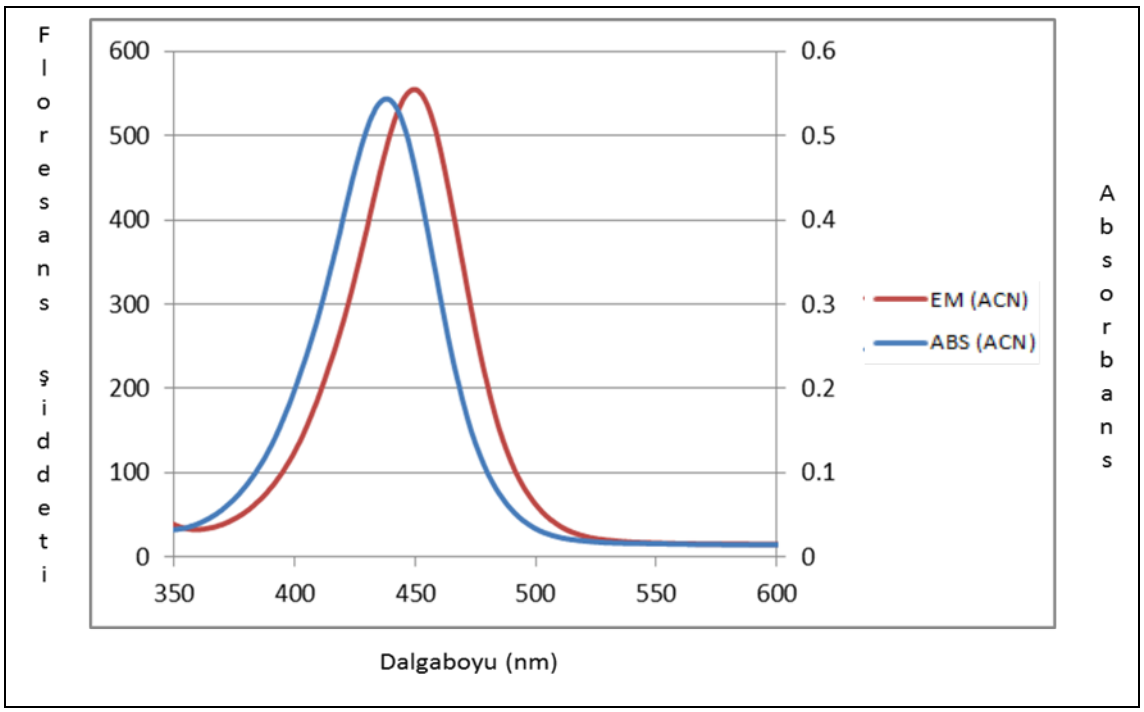
Şekil 15.4. III-d bileşiğinin DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-15 (devam). III-d bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

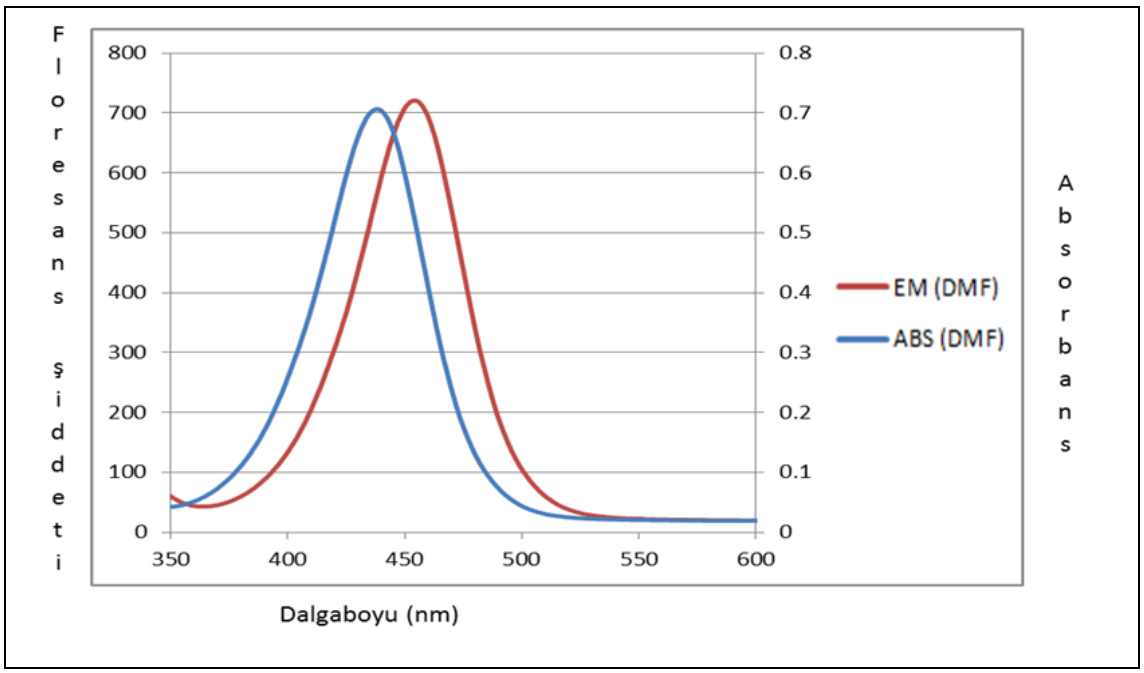


Şekil 15.5. III-d bileşiğinin metanol, asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-16. III-e bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

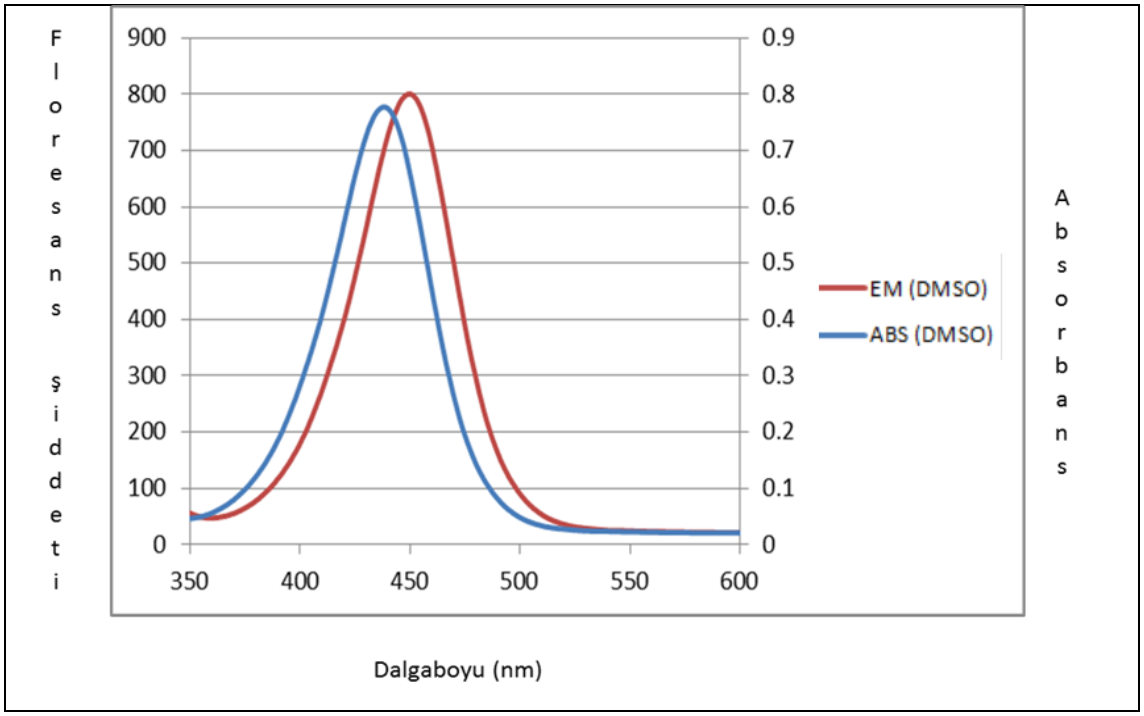


Şekil 16.1. III-e bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

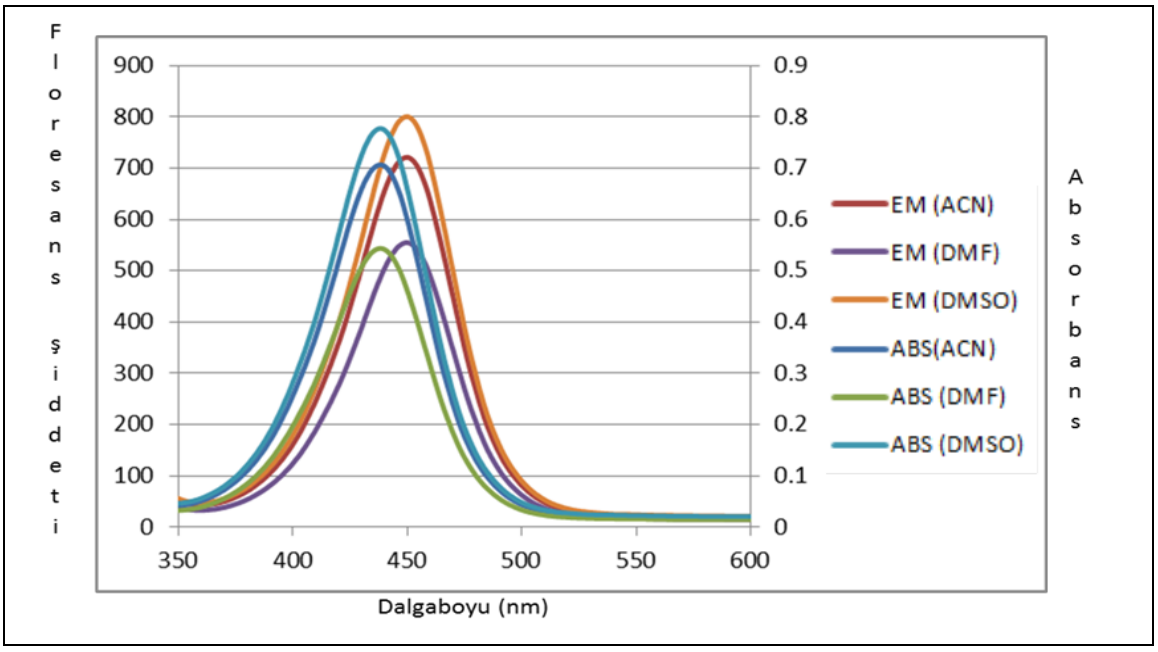


Şekil 16.2. III-e bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-16 (devam). III-e bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

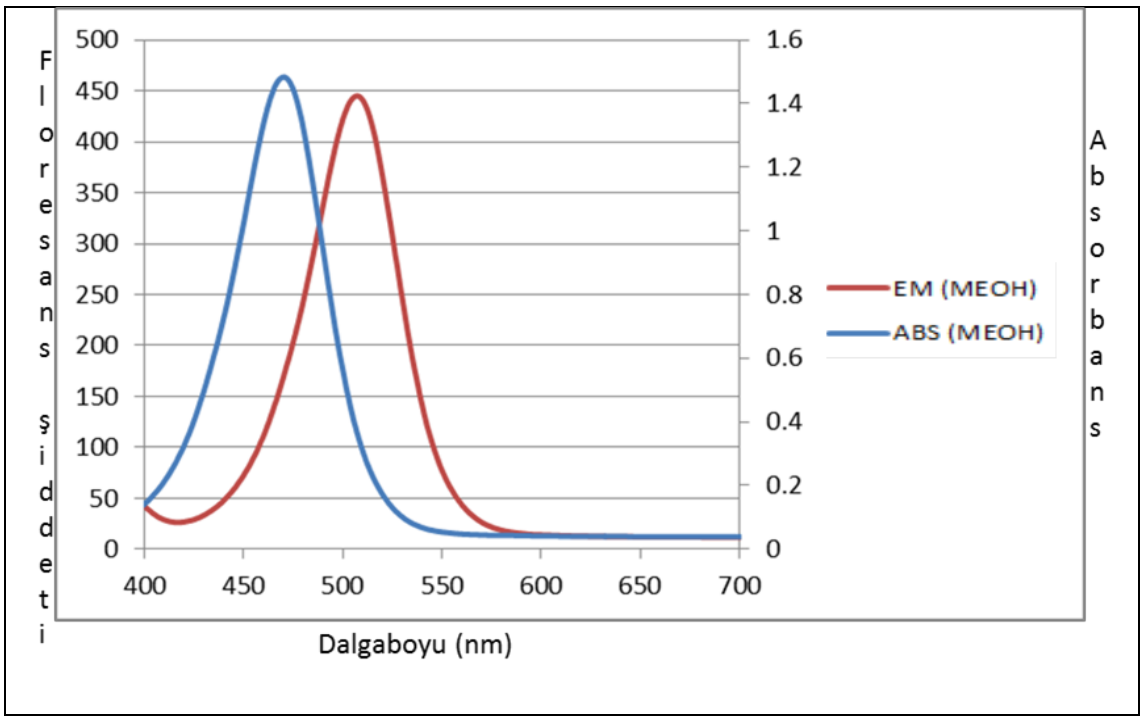


Şekil 16.3. III-e bileşiğinin DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

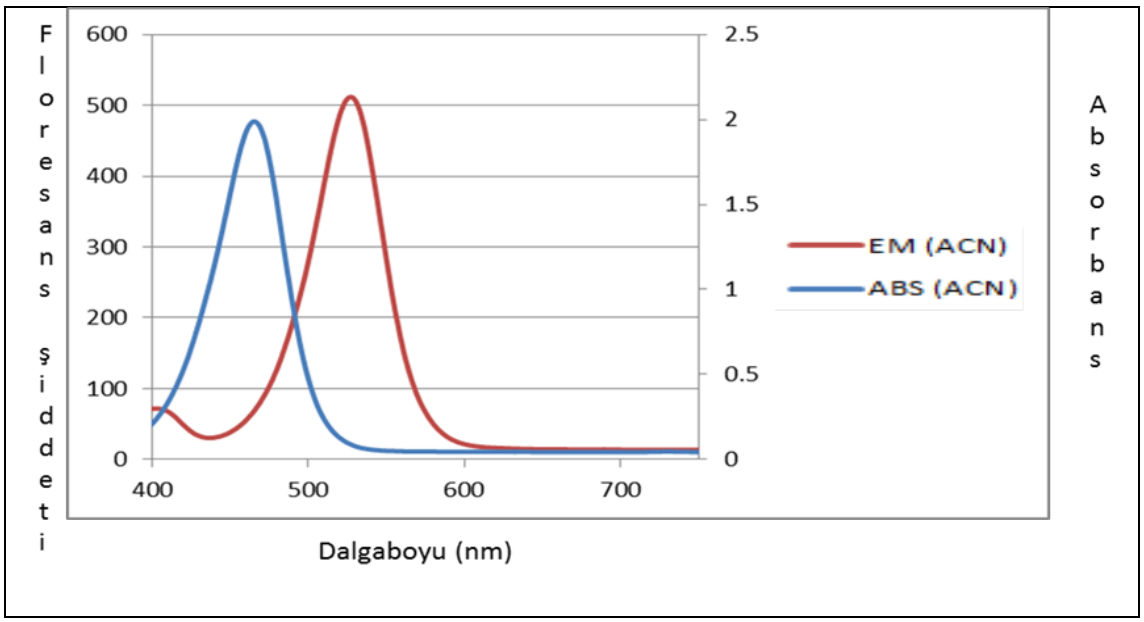


Şekil 16.4. III-e bileşiğinin DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-17. III-f bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

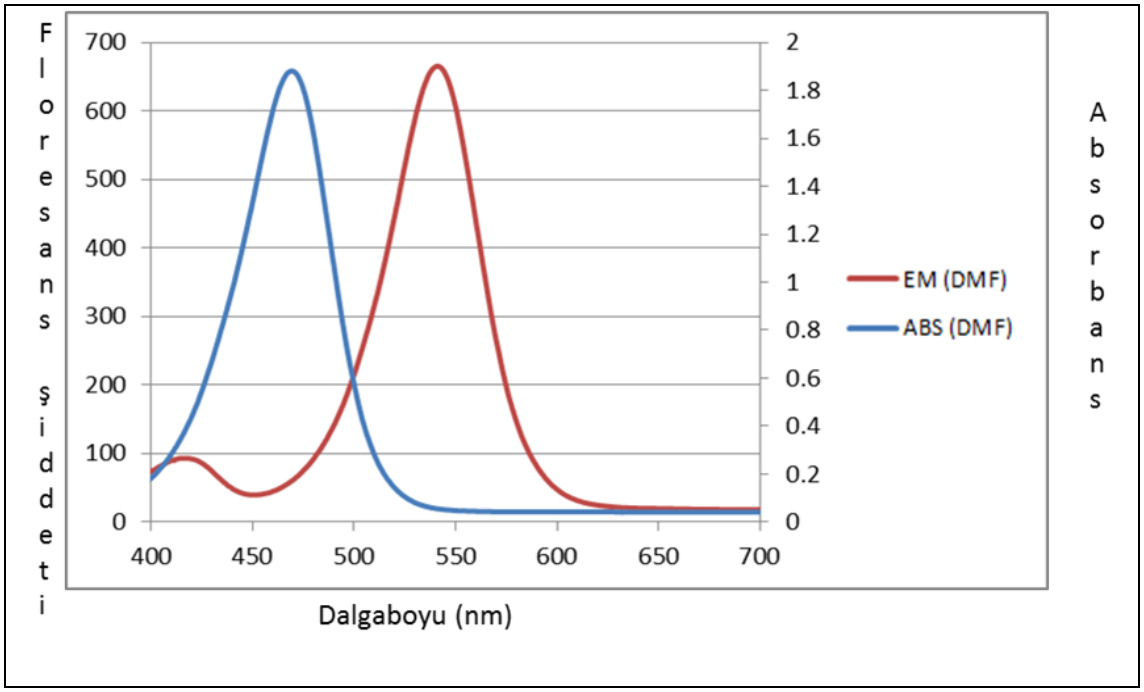


Şekil 17.1. III-f bileşiğinin metanol içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

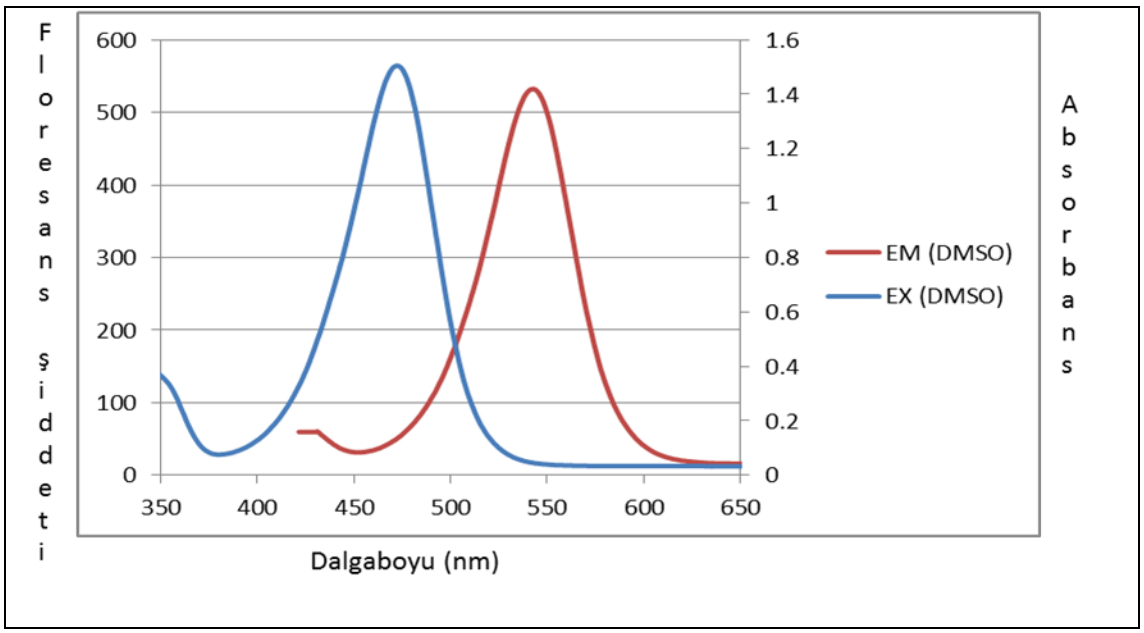


Şekil 17.2. III-f bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-17 (devam). III-f bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

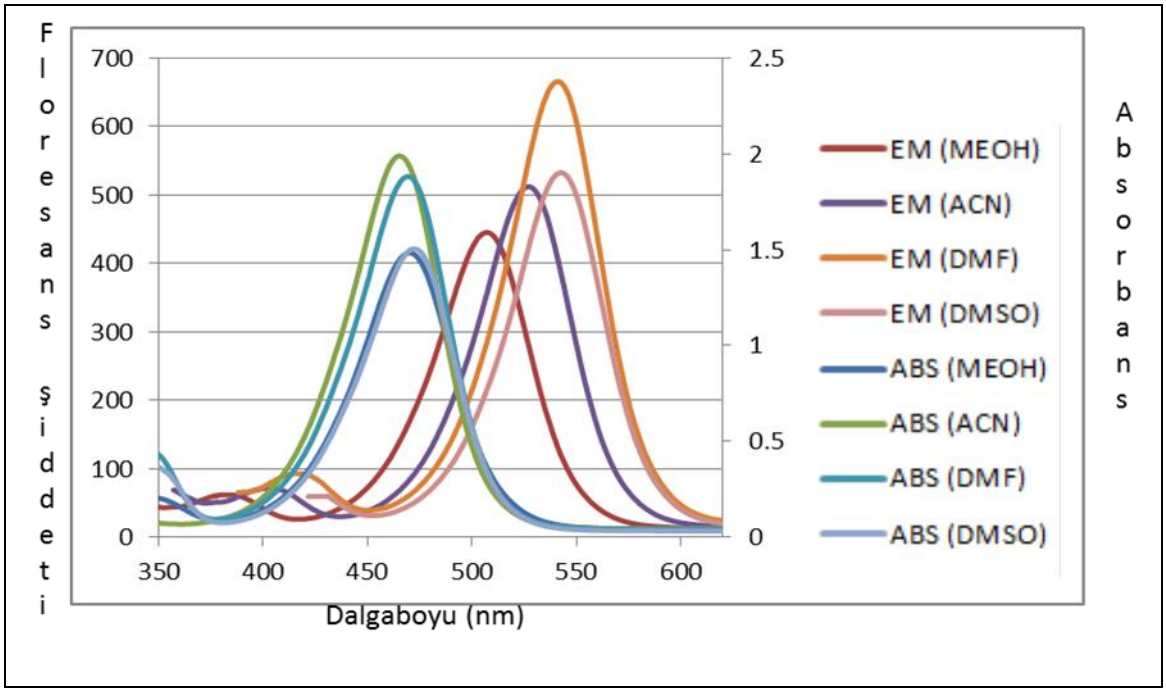


Şekil 17.3. III-f bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları



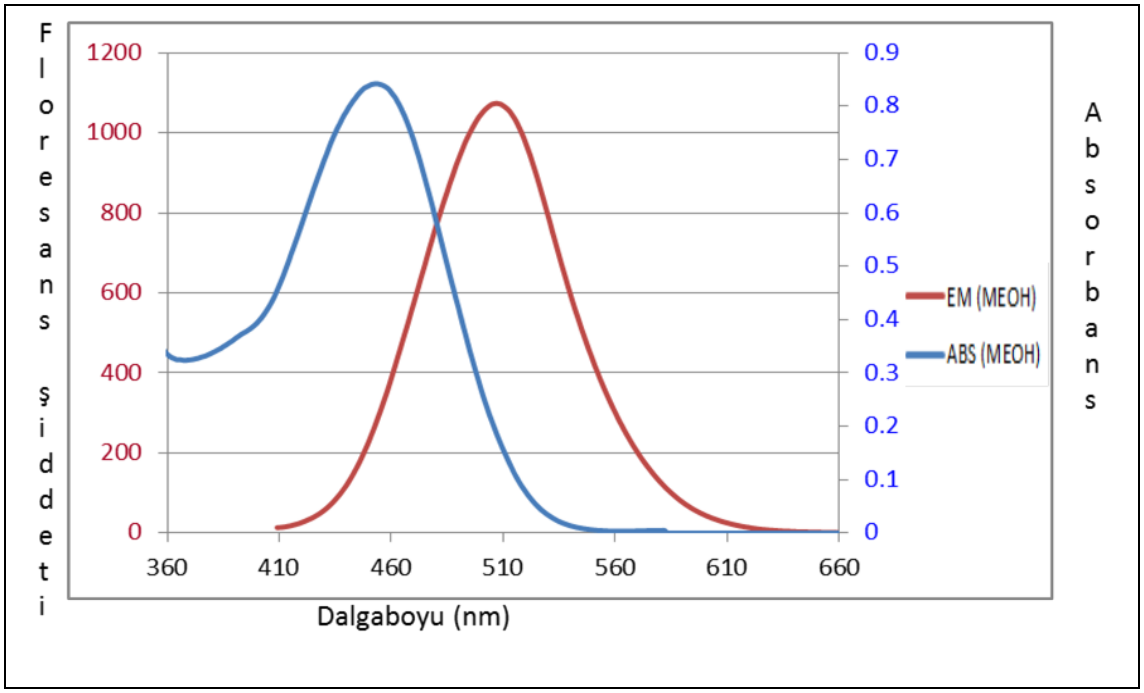
Şekil 17.4. III-f bileşiğinin DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-17 (devam). III-f bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

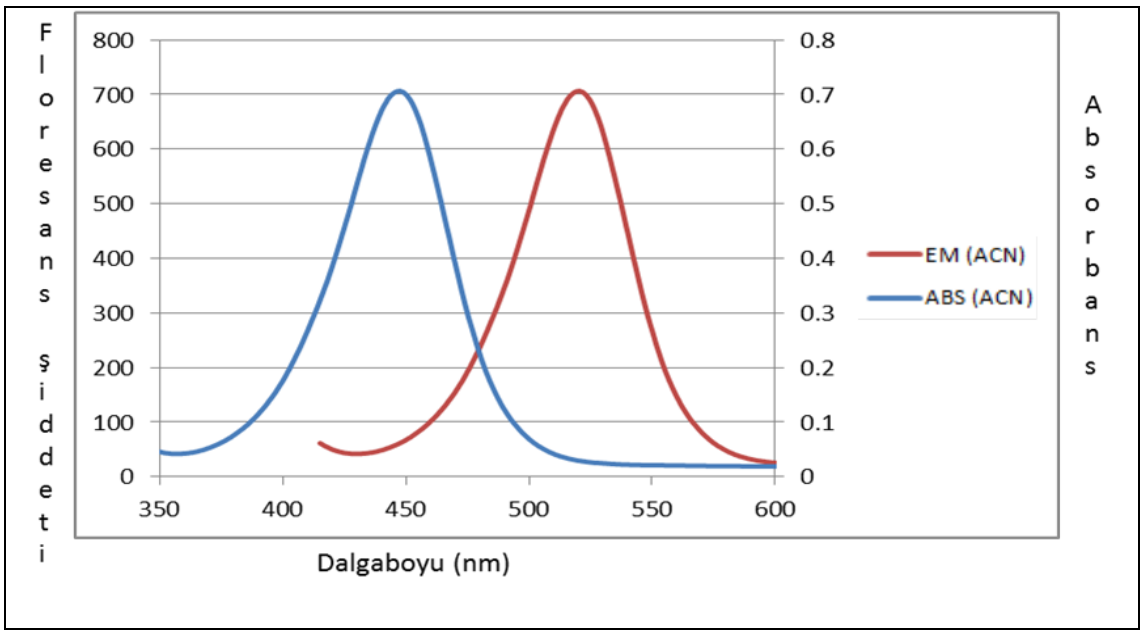


Şekil 17.5. III-f bileşiğinin metanol, asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-18. III-g bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

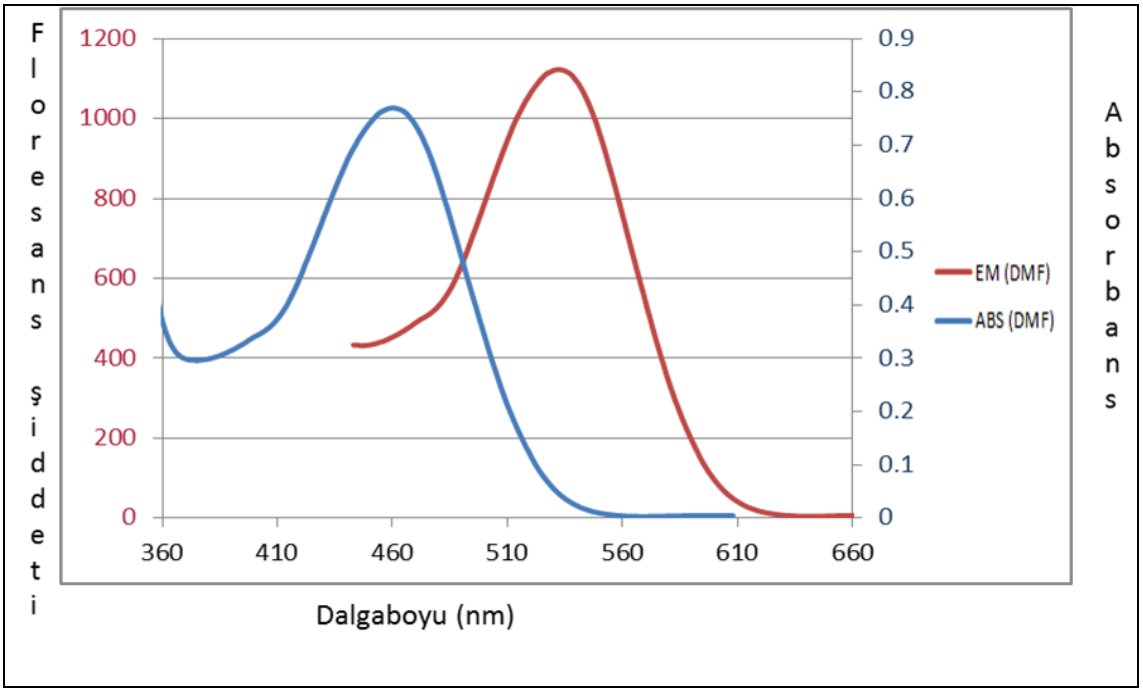


Şekil 18.1. III-g bileşiğinin metanol içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

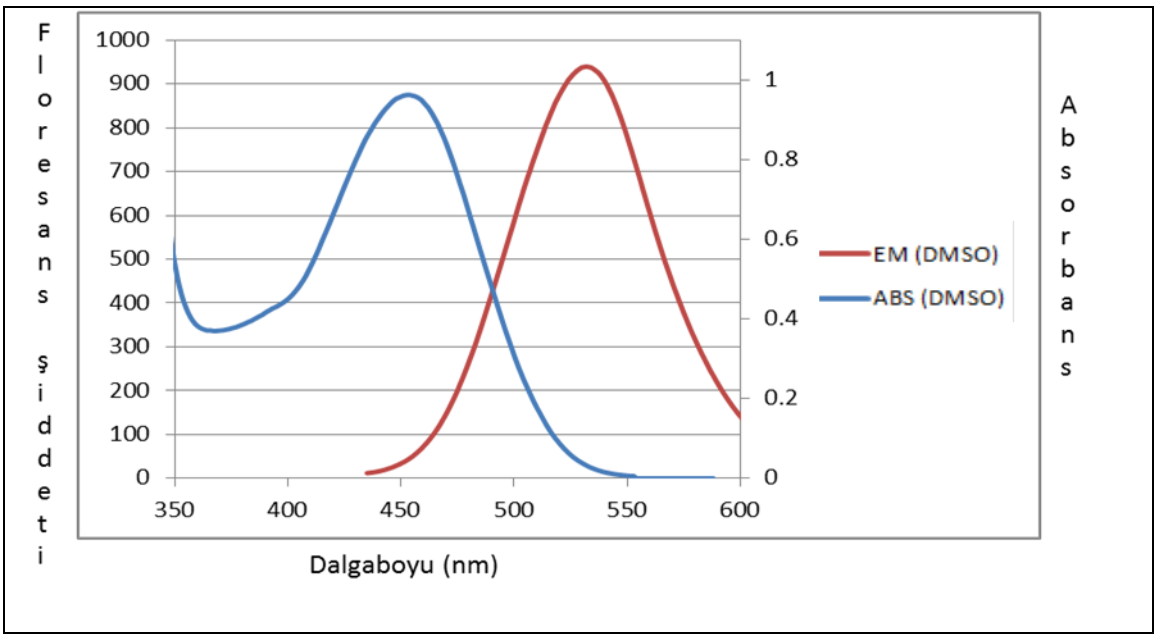


Şekil 18.2. III-g bileşiğinin asetonitril içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-18 (devam). III-g bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları

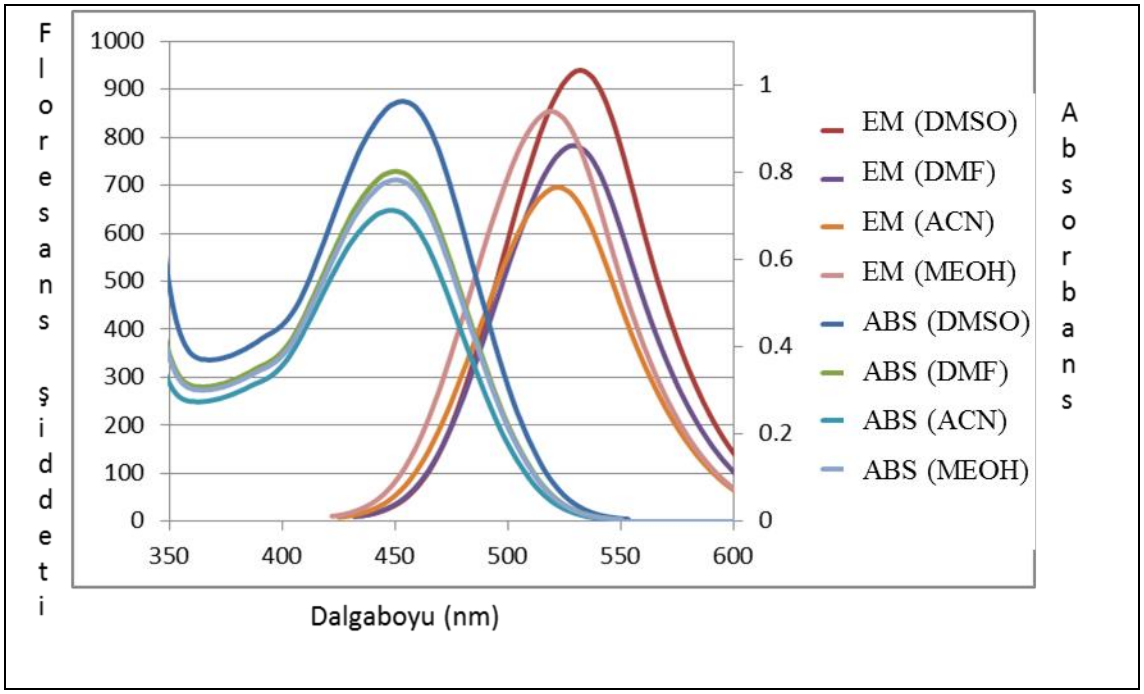


Şekil 18.3. III-g bileşiğinin DMF içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları



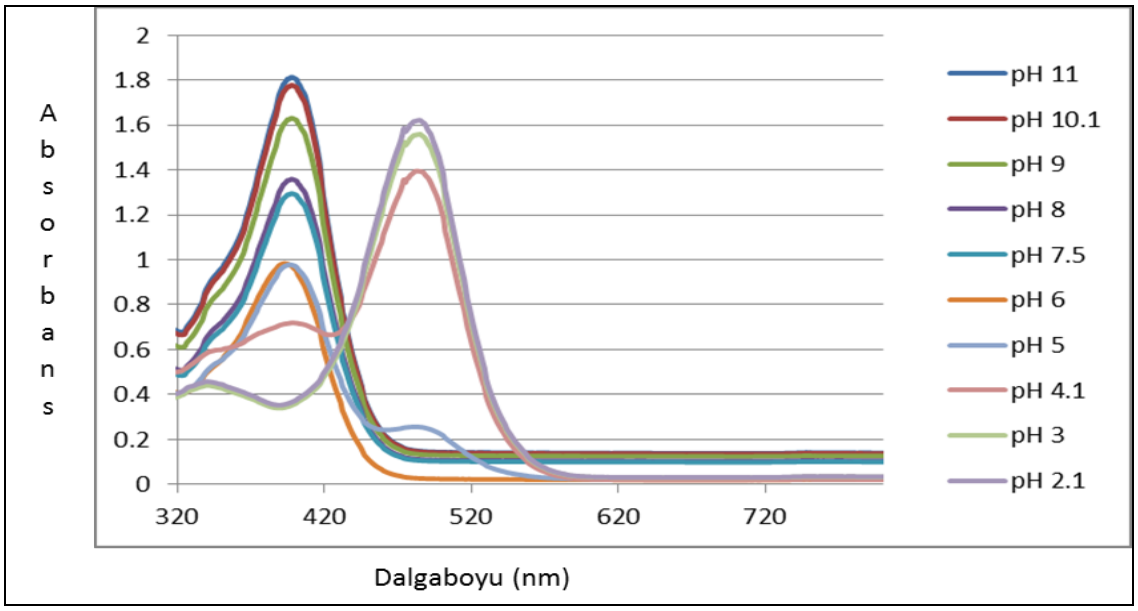
Şekil 18.4. III-g bileşiğinin DMSO içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-18 (devam). III-g bileşiğinin absorbsiyon ve emisyon spektrumları



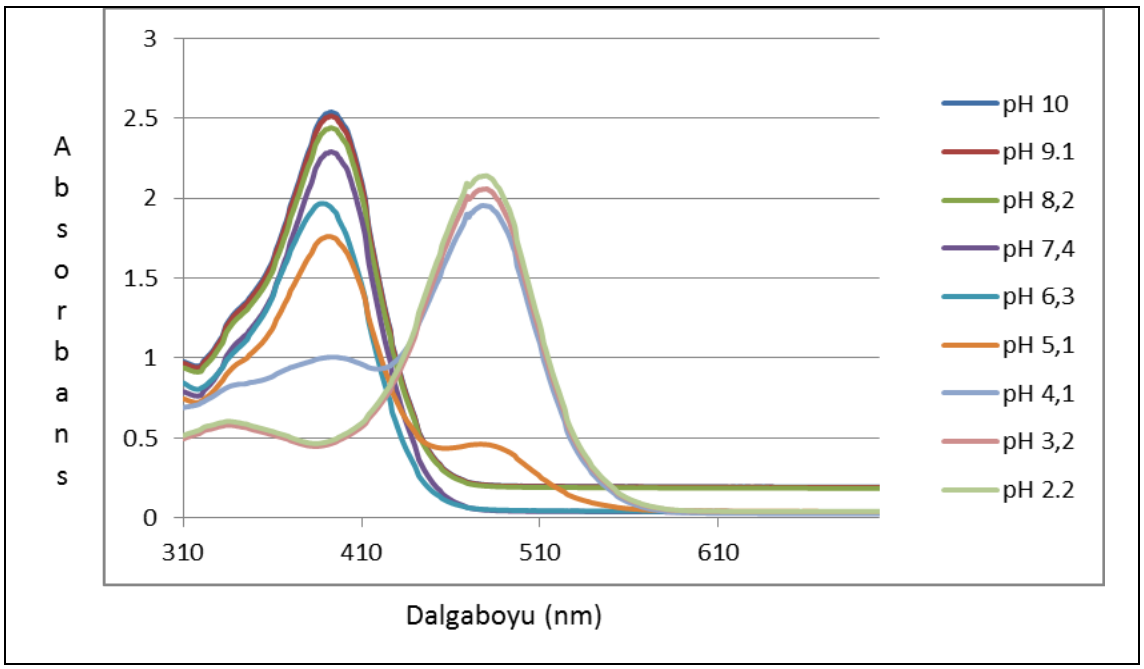
Şekil 18.5. III-g bileşiğinin metanol, asetonitril, DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki absorbsiyon ve emisyon spektrumları

EK-19. 4-kloro-2-[2-[4-(dimetilamino)fenil]etenil]kinolin (II-b) bileşiğinin pKa tayini



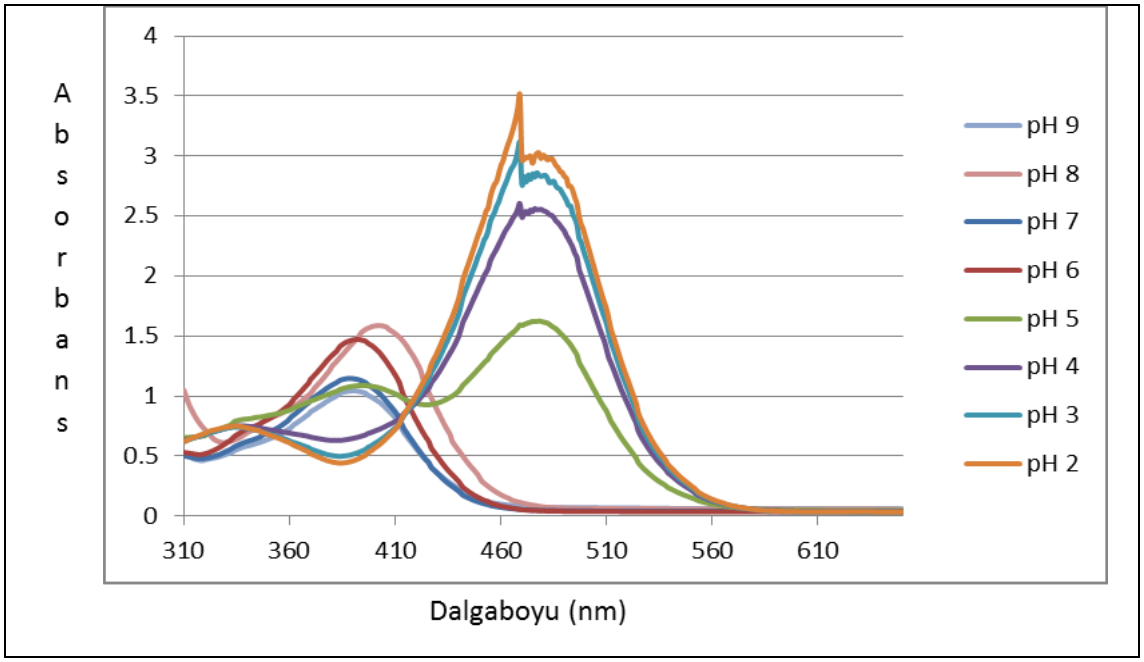
Şekil 19.1. II-b bileşiğinin farklı pH değerinde ölçülen absorbsiyon spektrumları

EK-20. 4-kloro-2-[2-[4-(dietilamino)fenil]etenil]kinolin (II-c) bileşiğinin pKa Tayini



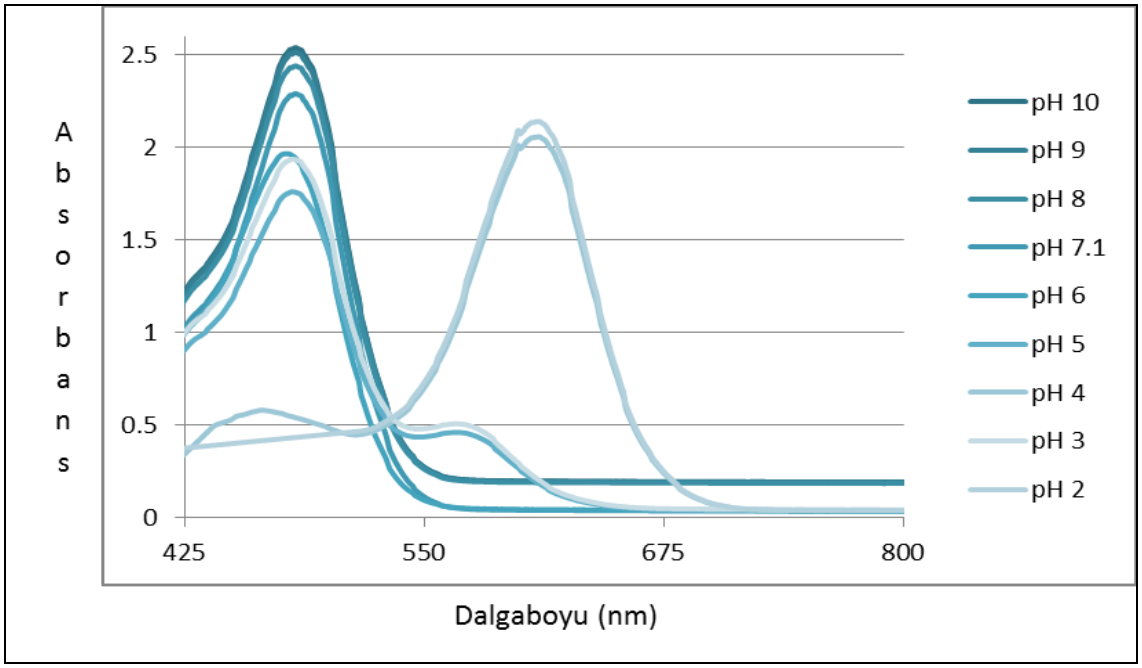
Şekil 20.1. II-c bileşiğinin farklı pH değerinde ölçülen absorbsiyon spektrumları

EK-21. 4-kloro-2-[2-[N-metilpirolil]etenil]kinolin (II-f) bileşiğinin pKa tayini



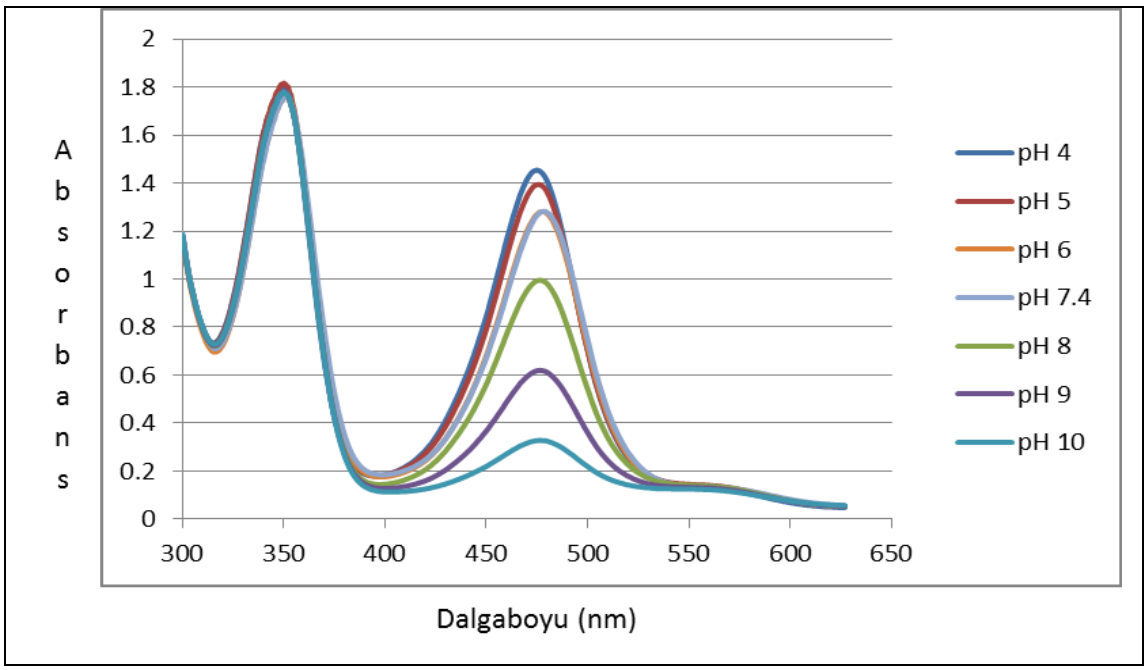
Şekil 21.1. II-f bileşiğinin farklı pH değerinde ölçülen absorbsiyon spektrumları

EK-22. 4-kloro-2-[2-[4-(morfolino)fenil]etenil]kinolin (II-g) bileşiğinin pKa tayini



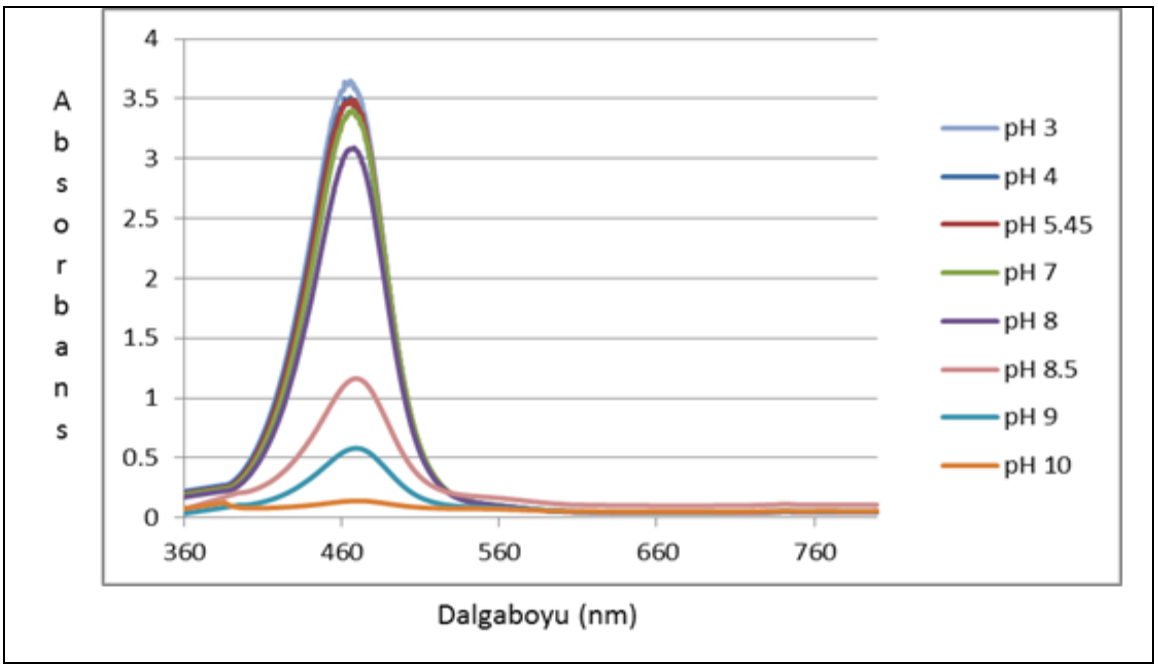
Şekil 22.1. II-g bileşiğinin farklı pH değerinde ölçülen absorbsiyon spektrumları

EK-23.1,3-dimetil-5-[[4-(N,N-dibutilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion (III-a) bileşiğinin pKa tayini



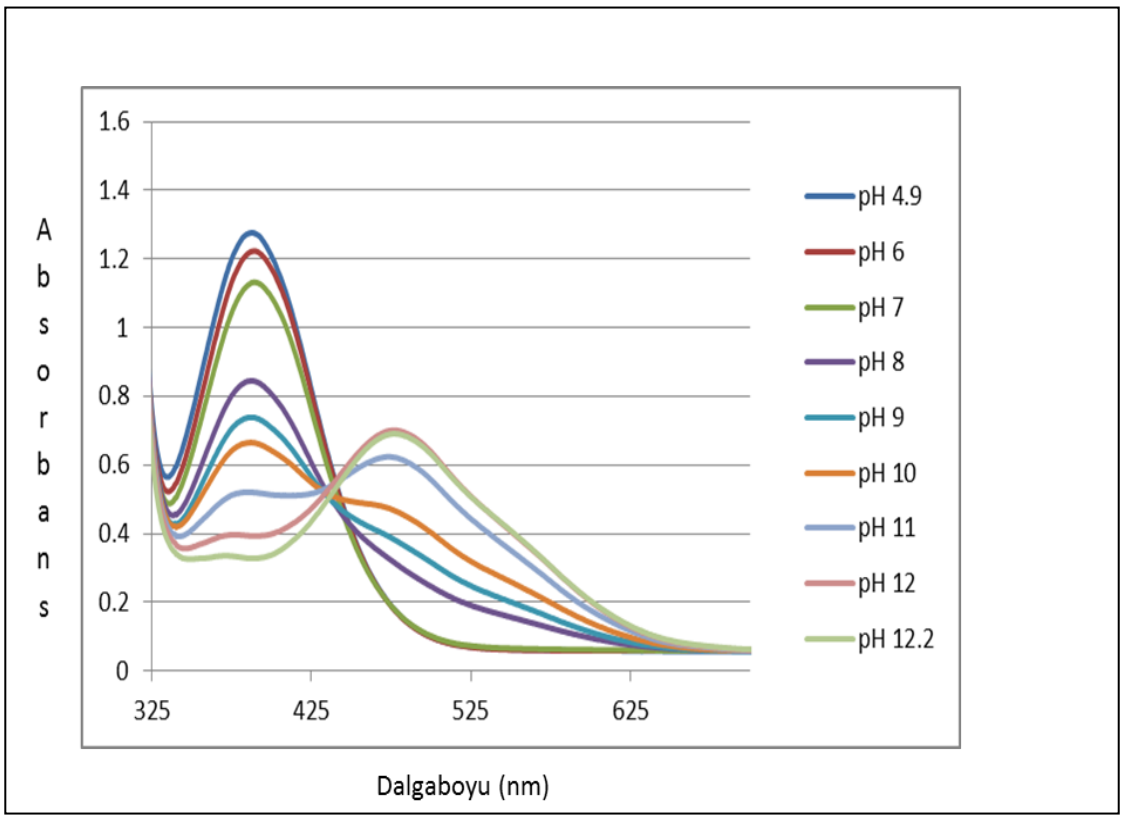
Şekil 23.1. III-a bileşiğinin farklı pH değerinde ölçülen absorbsiyon spektrumları

EK-24.1,3-dimetil-5-[[4-(N-metil-N-hidroksietilamino)fenil]metilen]-2,4,6(1H, 3H,5H)-pirimidintrion (III-c) bileşiğinin pKa tayini



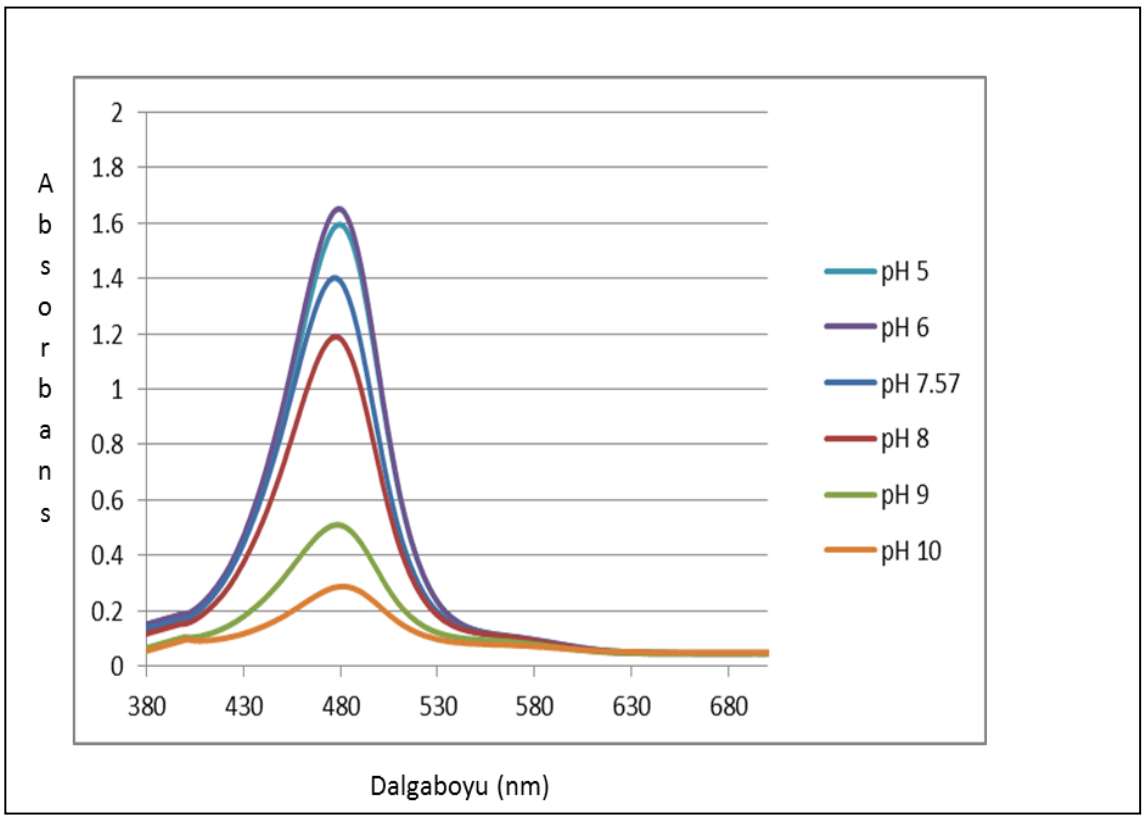
Şekil 24.1. III-c bileşiğinin farklı pH değerinde ölçülen absorbsiyon spektrumları

EK-25.1,3-dimetil-5-[[4-(2-piridino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiğinin (III-e) pKa tayini



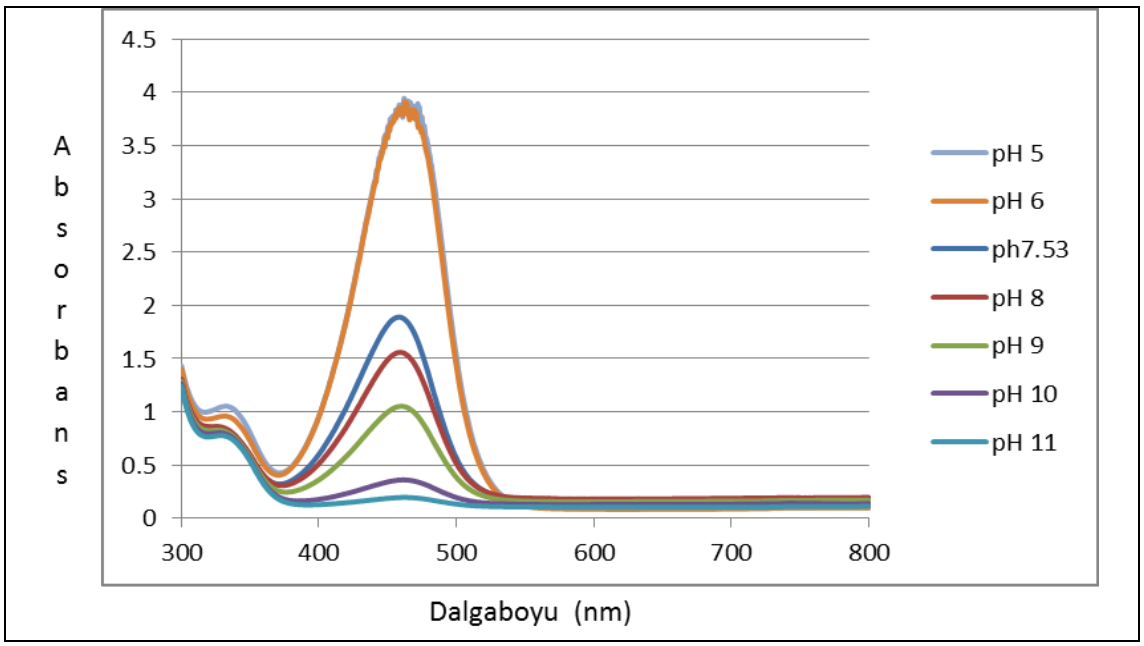
Şekil 25.1. III-e bileşiğinin farklı pH değerinde ölçülen absorbsiyon spektrumları

EK-26. 1,3-dimetil-5-[[4-(1-piperidinil)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiğinin (III-f) pKa Tayini



Şekil 26.1. III-f bileşiğinin farklı pH değerinde ölçülen absorbsiyon spektrumları

EK–27. 1,3-dimetil-5-[[4-(morfolino)fenil]metilen]-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidintrion bileşiğinin (III-g) pKa Tayini



Şekil 27.1. III-g bileşiğinin farklı pH değerinde ölçülen absorbsiyon spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: ÇELİK, Mehmet Emin
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 1983 / Muğla
Medeni hali	: Evli
Telefon	: -
Faks	: -
e-posta	: mecelik@gazi.edu.tr

Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet yılı
Doktora	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2008
Lisans	Kafkas Üniversitesi/Kimya Bölümü	2004

İş Deneyimi, Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2006- 2013	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2013-Devam Ediyor	Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu	Kimyager

Yabancı Dili

İngilizce

Yayınlar

1. Seferoğlu Z., Hökelek T., Şahin E., Çelik M.E. and Ertan N (2006) "1,3-dimethyl-5-(thiazol-2-yldiazenyl)pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione" *Acta Crystall*. *Section E*, E62(o5855-o585).

2. Mehmet Emin Çelik, Nermin Ertan, "Bazı Dimetinsiyanin Boyarmaddelerinin Sentezlenmesi Ve Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumlarının İncelenmesi" Uluslararası Katılımlı 25. Ulusal Kimya Kongresi, 27.06/02.07.2011, Atatürk Üniversitesi, ERZURUM.

3. Mehmet Emin Çelik, Zeynel Seferoğlu, Nermin Ertan, 1,3-dimetilbarbitürik asitin bir seri heterosiklik aminlerle kenetlenmesinden oluşan azo dispers boyarmaddelerinin absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi, XX. Ulusal Kimya Kongresi Erciyes Üniversitesi

4. Mehmet Emin Çelik, Zeynel Seferoğlu and Nermin Ertan, Synthesis and investigation of the absorption spectra of hetarylazo and phenylazo disperse dyes derived 1,3-dimethylbarbituric acid, International Conference on Organic Chemistry Atatürk Üniversitesi Erzurum.

5. H. B. Özgün, M. E. Çelik, M. Canbulat, Assessment of trace metal contamination of Ankara watercourse and drinking water springs in Ayaş"; 4th International Symposium on Trace Elements and Minerals in Medicine and Biology, 4th International Symposium on Trace Elements and Minerals in Medicine and Biology Saint Petersburg, Russia

6. Mehmet Emin ÇELİK ve Nermin ERTAN, "Bazı Aromatik Heterohalka İçeren Asimetrik Dimetinsiyanin Boyarmaddelerinin Sentezlenmesi ve Farklı Çözücüler İçerisindeki Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi" , 24 – 26 Eylül 2014, 2.Ulusal Organik Kimya Kongresi, Bilkent Üniversitesi, ANKARA.

Hobiler

Kitap okuma, Müzik dinleme

GAZİ GELECEKTİR...