

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FLORESAN AZOBENZENLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yağmur GÜNEY

**Danışman
Prof. Dr. Tahir TİLKİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2023**



© 2023 [Yağmur GÜNEY]

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ii
ÇİZELGELER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	v
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Renk	5
2.2. Boyarmadde.....	6
2.3. Floresans	7
2.4. Lüminesans	9
2.5. Floresansı Etkileyen Faktörler	11
2.5.1. Moleküler Katılık.....	11
2.5.2. Yapısal Faktörler	11
2.5.3. Çözücü	12
2.5.4. pH.....	12
2.5.5. Sıcaklık ve Viskozite.....	13
2.5.6. Çözünmüş Oksijen, Paramanyetikler ve Ağır Atomlar	13
2.6. Floresan Problemlerin Kullanım Alanları	13
2.7. Azobenzen Esaslı Floresan Bileşikler.....	16
2.8. BF ₃ Kompleksli Floresan Bileşikleri	18
2.9. Hidrojen Bağlı Floresan Bileşikleri	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1. Kullanılan Kimyasallar, Araç-Gereçler ve Cihazlar	28
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	28
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	28
3.2. Deney Prosedürü.....	29
3.2.1. 4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzen-1,3-diol Sentezi	30
3.2.2. 4-((4-metoksifenil)diazenil)benzen-1,3-diol Sentezi	30
3.2.3. 4-((4-metoksifenil)diazenil)-5-metilbenzen-1,3-diol Sentezi.....	31
3.2.4. 4-((3-ethylfenil)diazenil)-5-metilbenzen-1,3-diol Sentezi.....	32
3.2.5. 4,6-bis((E)-(4-ethylfenil)diazenil)benzen-1,3-diol Sentezi	33
3.2.6. 3-((3-ethylfenil)diazenil)naftalin-2-ol Sentezi	34
3.2.7. 4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzen-1,3-diol (1) Bileşiğinin Bor Kompleksinin Sentezi	35
3.2.8. 4-((4-metoksifenil)diazenil)benzen-1,3-diol (2) Bileşiğinin Bor Kompleksinin Sentezi.....	35
3.2.9. 4-((4-metoksifenil)diazenil)-5-metilbenzen-1,3-diol (3) Bileşiğinin Bor Kompleksinin Sentezi	36
3.2.10. 4-((3-ethylfenil)diazenil)-5-metilbenzen-1,3-diol (4) Bileşiğinin Bor Kompleksinin Sentezi	36
3.2.11. 4,6-bis((E)-(4-ethylfenil)diazenil)benzen-1,3-diol (5) Bileşiğinin Bor Kompleksinin Sentezi	37

3.2.12. 3-((3-etilfenil)diazenil)naftalin-2-ol (6) Bileşığının Bor Kompleksinin Sentezi.....	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	39
4.1 Bileşiklerin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları	39
4.2. (5) Numaralı Bileşiğe Ait LC-MS Spektrumu.....	52
4.3. FT-IR Spektrumları	52
4.4. UV Spektrumları.....	59
4.5. Bileşiklerin UV ve Floresan Spektrumları.....	60
4.6. Bileşiklerin Floresan Spektrumları.....	66
4.7. Bileşiklerin 365 nm deki Davranışları.....	70
5. SONUÇLAR VE YORUM	72
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ.....	77



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FLORESAN AZOBENZENLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yağmur GÜNEY

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof Dr. Tahir TİLKİ

Floresan bileşikler, önemli optik özelliklere sahip ve ışığı emerek daha uzun dalga boylarında (düşük enerjili) ışık yayabilen bileşiklerdir. Azobenzenler, foto-uyarılmış halde verimli bir şekilde fotoizomerizasyona uğrarlar. Ancak bu fotoizomerizasyon durumu bu bileşiklerin floresan olmalarını engellemektedir. Foto-uyarılmış azobenzenlerde fotoizomerizasyon işlemi çok verimli olduğu için daha yavaş olan ışımsal deaktivasyon işlemleri rekabetçi değildir. Bu nedenle, azobenzenin kendisi neredeyse ışık yaymamaktadır. Fotoizomerizasyon, bir azot atomunun ortaklaşmamış elektron çiftinin yönündeki değişikliğe eşlik etmektedir. Ortaklaşmamış çiftin yön değiştirmesini kısıtlamak, fotoizomerizasyonun önüne geçmektedir. Bu nedenle, azobenzenlerde fotoizomerizasyon hareketinin bastırılması, onlara floresan bir yapı sağlamak için bir anahtar olarak kabul edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, 2-naftol, orsinol ve resorsinol kenetleme bileşiklerini kullanarak azobenzen esaslı bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bileşikler bor ile koordine edilerek floresan özellikleri ve buna bağlı olarak lüminesans davranışları araştırıldı. Sentezlenen bileşikler, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$, LC-MS, FT-IR ve floresan spektroskopisi ve elemental analiz ile karakterize edildi.

Normal şartlar altında floresan özellik göstermeyen $-\text{N}=\text{N}-$ çifte bağı içeren azo bileşiklerinin, uygun moleküler tasarımı ile molekül içi hidrojen bağı oluşumunun sağlanması ile floresans şiddetinin, bor koordine analoglarına göre daha yüksek olduğu tespit edildi. Molekül içi hidrojen bağı, elektronların molekül içinde enerji transferini kolaylaştırarak bu, uyarılan elektronların enerjisini floresan emisyonuna daha verimli bir şekilde aktarmalarına yardımcı oldu. Hidrojen bağı, elektronların daha hızlı ve daha etkili bir şekilde enerji transferi yapmasını sağlayarak, floresans şiddetini artırması ile sonuçlandı. Bor ile koordine olan azo bileşiklerini elektronik yapısı gereği d-orbitali olmadığından, d-d geçişlerine dayanan tipik geçiş metalleri komplekslerinin aksine, farklı bir mekanizma ile lüminesans davranış sergiledi.

Sonuç olarak, azo bileşiklere uygun moleküler tasarımı ile hidrojen bağı sistemlerin bir bor kompleksine kıyasla daha şiddetli floresans davranışa sahip olduğunu gösteren bir dizi deneysel veriler sunuldu. Geniş stokes kaymasına

sahip bu tür bileşikler, floresan boya, lazerler, optik sensörler ve görüntüleme sistemlerinde çeşitli uygulamalar için kullanılabilir ve ayrıca azobenzenlerin floresans davranışlarının daha iyi anlaşılması için bir rehber olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Floresan, Bor Kompleksi, Azobenzen, Hidrojen Bağı

2023, 77 sayfa



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FLUORESCENT AZOBENZENES

Yağmur GÜNEY

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. Tahir TILKI

Fluorescent compounds are compounds with important optical properties and can absorb light and emit light at longer wavelengths (low energy). Azobenzenes undergo efficient photoisomerization in the photoexcited state. However, this photoisomerization prevents these compounds from fluorescing. Since the photoisomerization process is very efficient in photoexcited azobenzenes, the slower radiative deactivation processes are not competitive. Therefore, the azobenzene itself emits almost no light. Photoisomerization is accompanied by a change in the orientation of the unshared electron pair of a nitrogen atom. Restricting the directional change of the unshared pair prevents photoisomerization. Therefore, suppression of the photoisomerization movement in azobenzenes is considered as a key to provide them with a fluorescent structure.

In this thesis, azobenzene based compounds were synthesized using 2-naphthol, orsinol and resorcinol chelating compounds. The synthesized compounds were coordinated with boron and their fluorescence properties and consequently luminescence behaviors were investigated. The synthesized compounds were characterized by ^1H -NMR and ^{13}C -NMR, LC-MS, FT-IR and fluorescence spectroscopy and elemental analysis.

It was found that the fluorescence intensity of azo compounds containing -N=N- double bonds, which do not show fluorescence under normal conditions, was higher than their boron-coordinated analogs with the formation of intramolecular hydrogen bonds with appropriate molecular design. Intramolecular hydrogen bonding facilitated the energy transfer of electrons within the molecule, which helped the excited electrons to transfer their energy more efficiently to fluorescence emission. Hydrogen bonding allowed electrons to transfer energy faster and more efficiently, resulting in increased fluorescence intensity. Since azo compounds coordinated with boron do not have a d-orbital due to their electronic structure, they exhibited luminescence behavior by a different mechanism, unlike typical transition metal complexes based on d-d transitions.

In conclusion, we have presented a series of experimental data showing that hydrogen-bonded systems with molecular design suitable for azo compounds have more intense fluorescence behavior compared to a boron complex. Such compounds with large stokes shift can be used for various applications in fluorescent dyes, lasers, optical sensors and imaging systems and can also be used as a guide for a better understanding of the fluorescence behavior of azobenzenes.

Keywords: Fluorescence, Boron Complex, Azobenzene, Hydrogen Bonding

2023, 77 pages



TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren ve her zaman teşvik eden, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan, desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Tahir TİLKİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Aynı zamanda literatür araştırmalarımnda, tezimin her aşamasında beni destekleyip yardımcı olan değerli hocam Arş. Gör. Dr. Barış Sezgin'e çok teşekkür ederim.

FYL-2022 8825 Proje No'lu Proje ile tezimi destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bünyelerinde bursiyerleri olarak yer aldığım TÜBİTAK-BİDEB'e desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Tezimin ve hayatımın her aşamasında beni yalnız bırakmayan, her konuda destekleyen aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Yağmur GÜNEY
ISPARTA, 2023

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Jablonski Diyagramı	2
Şekil 1.2. Azobenzenlere floresan özellik kazandırmak için gereken moleküler tasarım	3
Şekil 1.3. Floresan olmayan n- π^* geçişinden güçlü floresans emisyonu elde etmek için yöntem	4
Şekil 2.1. Işığın Renk Tayfı	5
Şekil 2.2. Stokes kayması	9
Şekil 2.3. Floresin ve fenolftalein	11
Şekil 2.4. Dr. Bin Liu ve arkadaşları tarafından yapılan floresan prob	14
Şekil 2.5. Floresan sensör için önerilen mekanizma	15
Şekil 2.6. Kumarin ile kenetleme reaksiyonu (I) ve Bor ile koordine olmuş bileşik (II) için literatürde belirtilen yöntem	16
Şekil 2.7. 1-fenilazonaftalen-2-ol bileşiğinin difloroboran sentezi (IV) için literatürde belirtilen yöntem	17
Şekil 2.8. Li ve diğerleri tarafından yapılan difloroboran sentezi için literatürde belirtilen yöntem	18
Şekil 2.9. Bor ile koordine olmuş bileşik (IX) için literatürde belirtilen yöntem	19
Şekil 2.10. Önerdikleri BF ₃ kompleks sentez şeması	20
Şekil 2.11. Motverov ve arkadaşları tarafından sentezlenen BF ₃ kompleksi	20
Şekil 2.12. Solomon ve arkadaşları tarafından sentezlenen BF ₃ kompleksi	21
Şekil 2.13. Büyükpolat ve arkadaşları tarafından sentezlenen BODIPY bileşiği	21
Şekil 2.14. Zhao ve arkadaşları tarafından önerilen sentez şeması	22
Şekil 2.15. Önerdikleri ACQ kaynaklı mekanizma	24
Şekil 2.16. Molekül içi proton transferi için önerdikleri mekanizma	25
Şekil 2.17. Flavonoid bileşiğinin proton transferi için önerdikleri mekanizma	26
Şekil 2.18. Laurdan molekülünün kimyasal yapısı	27
Şekil 3.1. Genel Azobenzen için Orsinol ve Resorcinol ile Kenetleme Sentez Şeması	29
Şekil 3.2. Azobenzenin 2-naftol ile kenetlenme reaksiyonu	33
Şekil 3.3. Genel Floresan Azobenzen Sentez Şeması	34
Şekil 3.4. (E)-3-((3-etilfenil)diazenil)naftalin-2-ol bileşiğinin floresan azobenzen sentez reaksiyonu	38
Şekil 4.1. (3) Numaralı bileşiğe ait ¹ H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl ₃)	41
Şekil 4.2. (4) numaralı bileşiğe ait ¹ H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl ₃)	43
Şekil 4.3. (4) Numaralı bileşiğe ait ¹³ C-NMR Spektrumu (APT, 125 MHz, DMSO)	44
Şekil 4.4. (5) Numaralı bileşiğe ait ¹ H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl ₃)	46
Şekil 4.5. (5) Numaralı bileşiğe ait ¹³ C-NMR Spektrumu (APT, 125 MHz, CDCl ₃)	47
Şekil 4.6. (6) Numaralı bileşiğe ait ¹ H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl ₃)	49
Şekil 4.7. (6) Numaralı bileşiğe ait ¹³ C-NMR Spektrumu (APT, 125 MHz, CDCl ₃)	50
Şekil 4.8. (5) Numaralı bileşiğe ait LC-MS Spektrumu	52

Şekil 4.9. (1) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu	53
Şekil 4.10. (2) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu	53
Şekil 4.11. (3) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu	54
Şekil 4.12. (4) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu	54
Şekil 4.13. (5) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu	55
Şekil 4.14. (6) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu	55
Şekil 4.15. (1B) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu	56
Şekil 4.16. (2B) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu	56
Şekil 4.17. (3B) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu	57
Şekil 4.18. (4B) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu	57
Şekil 4.19. (5B) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu	58
Şekil 4.20. (6B) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu	58
Şekil 4.21. Azobenzen bileşiklerinin (1-6) UV spektrumları	59
Şekil 4.22. Borlu bileşiklerin (1B-6B) UV spektrumları	59
Şekil 4.23. (1) numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu	60
Şekil 4.24. (2) numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu	61
Şekil 4.25. (3) numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu	61
Şekil 4.26. (4) numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu	62
Şekil 4.27. (5) numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu	62
Şekil 4.28. (6) numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu	63
Şekil 4.29. (1B) numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu	63
Şekil 4.30. (2B) numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu	64
Şekil 4.31. (3B) numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu	64
Şekil 4.32. (4B) numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu	65
Şekil 4.33. (5B) numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu	65
Şekil 4.34. (6B) numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu	66
Şekil 4.35. (1) ve (1B) bileşiklerinin floresan spektrumları	67
Şekil 4.36. (2) ve (2B) bileşiklerinin floresan spektrumları	67
Şekil 4.37. (3) ve (3B) bileşiklerinin floresan spektrumları	68
Şekil 4.38. (4) ve (4B) bileşiklerinin floresan spektrumları	68
Şekil 4.39. (5) ve (5B) bileşiklerinin floresan spektrumları	69
Şekil 4.40. (6) ve (6B) bileşiklerinin floresan spektrumları	69
Şekil 4.41. Bileşiklerin 365 nm'deki UV altında görüntüleri	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Renkler ve Dalga Boyları.....	6
Çizelge 2.1. Lüminesans Çeşitleri ve Uyarma Yöntemleri.....	10
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasallar	28
Çizelge 4.1. Elde edilen bileşiklere ait ^1H -NMR spektrum verileri	51
Çizelge 4.2. Bileşiklere ait stokes kayma değerleri ve lüminesans davranışları.	71



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ACQ	Agresyon Kaynaklı Söndürme
AIE	Agresyon-İndüklenmiş Emisyon
AIEGens	Agresyon- İndüklenmiş Emisyon Lüminogeni
BODIPY	Boron-Dipyrromethene
CDCl ₃	Dötero Kloroform
CT	Enerji Transferi
DA	Dopamin
e.n.	Erime Noktası
FT-IR	Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
ICT	Molekükl İçi Yük Transferi
LOD	Algılama Limiti
LUMO	En Düşük Dolu Olmayan Moleküler Orbital
MLCT	Metal Ligand Enerji Transferi
OLED	Organik Işık Yayan Diyot
RISC	Sistemler Arası Geçiş Engelleme
TRII	Zaman Çözümlü Lüminesans Görüntüleme

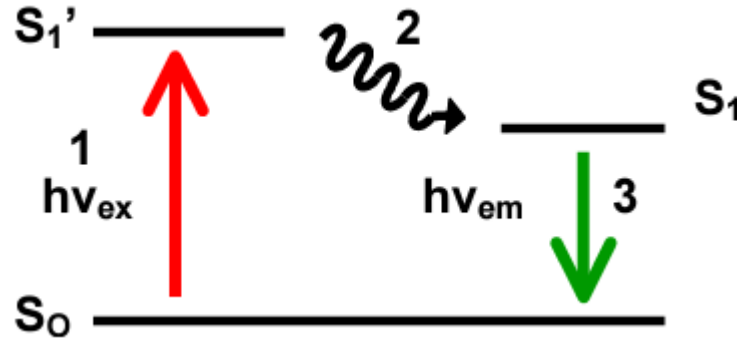
1. GİRİŞ

Boya, cisme güzel görünüm kazandırmak ve aynı zamanda da cismin yüzeyini dış etkenlerden korumak için kullanılan maddelerdir. Boyanan cismin yüzeyi kalın tabaka ile kaplanarak örtme işlemi yapılır. Boyalar sadece uygulandıkları yüzeyin görüntüsünü değiştirir. Boyarmadde ise uygun reaksiyonlarda gerçekleşen maddelerin afinitesi olan ve de yüzeye kendiliğinden renk veren maddelerdir. Boyar maddeler, kimyasal bileşikler olup bütün boyar maddeler organik bileşiklerden oluşmaktadır. Boyar maddeler, muamale edildiği cisme renk kazandırmaktadır. Boya ve boyar maddeler birbirlerinden farklı kavramlardır. Tek ortak özellikleri, her ikisinin de renk verici maddeler olmasıdır. Boyaların yüzeyi bir katmanla kaplanırken boyar madde yüzeyele arasında bağ yapmaktadır bu sebepten dolayı iki kavram birbirinden ayrılmaktadır.

Endüstride kullanılan boyarmaddelerin %80'inde azo grubu bulunmakta olup kükürt ve küpe boyarmaddeleri dışında tüm boyar maddelerin yapısında azo grubu bulunmaktadır. Köprü görevi ile konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor grupları sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomları arasında görev görür. Azo grubunun kenetlenen bileşikler ve farklı sayıda azo grubunun bulunması çeşitliliği arttırır. Azo boyarmaddeleri, azot atomlarının çift bağ ile birbirine bağlanması ve azot atomunda bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri nedeni ile *cis* ve *trans* izomerlerine sahip olurlar(Çanakçı D., 2010).

Herhangi bir kaynaktan yayılan ışınının absorplanması sonucu uyarılan bir maddenin, kendisini uyaran ışımaya enerjisinden daha düşük enerjili bir ışın yayarak temel hale dönmesi olayına **floresan** denir. Her madde kendine özgü dalga boyunda ışımaya yapar. Floresansta uyarılmış singlet hal $\rightarrow$ singlet hal geçişleri görülmektedir. Gerçekleşen bu geçişler hızlı olduğu için floresan olayı çok kısa sürede meydana gelir ($\sim 10^{-5}$ s). Uyarıcı kaynak kesilince floresans da kesilir. Floresans yapan bileşiklerin çoğu için, hangisinin daha düşük enerjili olduğuna bağlı olarak, $n \rightarrow \pi$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenir ve bu sayede uyarılma gerçekleşmiş olur. Bu uyarılma olayından sonra gerçekleşen floresans emisyonuna sahip olan ışımaya daha düşük olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanır.

Bir molekülün floresan olabilmesi için $S_0 \rightarrow S_1$ enerjisi absorbe ederek dönüşmesi gerekmektedir. Molekül enerjisinin bir kısmını bırakarak S_1 'e geçmesi gerekmektedir. Molekül geri kalan enerjisini serbest bırakarak temel hale dönerek floresan olayını tamamlamış olur. Bu olay oldukça hızlı bir şekilde birkaç nanosaniyede gerçekleşmektedir (Şekil 1.1.).

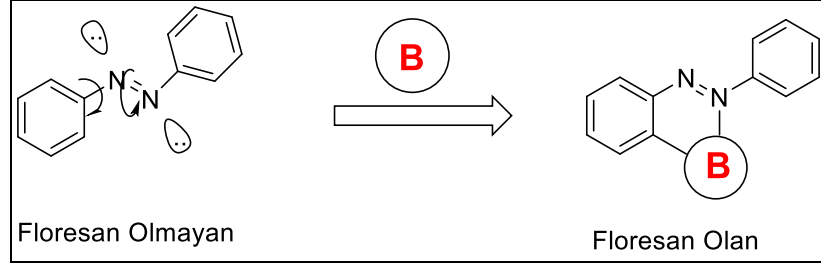


Şekil 1.1. Jablonski Diyagramı (Behlke M. A., 2005).

$S_1 \rightarrow S_0$ salınım eşlik eden foton emisyonu floresans olarak adlandırılır. Bununla birlikte, floresans spektrumu, titreşimsel salınım nedeniyle uyarılmış durumdaki enerji kaybına sebep olur bu olay da absorpsiyon spektrumundan daha yüksek dalga boylarında (daha düşük enerji) emisyon göstermesiyle sonuçlanır. Stokes kaymasının olabilmesi için bir floresan emisyonunun dalga boyu her zaman absorpsiyonunkinden daha yüksek olmalıdır. Ancak çoğu durumda, absorpsiyon spektrumu floresans spektrumuyla kısmen örtüşür, yani ışığın bir kısmı absorbe edilen ışıktan daha kısa dalga boylarında yayılır.

Azobenzenler, foto-uyarılmış halde verimli bir şekilde fotoizomerizasyona uğrarlar. Ancak bu fotoizomerizasyon durumu bu bileşiklerin floresan olmalarını engellemektedir. Foto-uyarılmış azobenzenlerde fotoizomerizasyon işlemi çok verimli olduğu için daha yavaş olan ışınsal deaktivasyon işlemleri rekabetçi değildir. Bu nedenle, azobenzenin kendisi neredeyse ışık yaymamaktadır. Fotoizomerizasyon, bir azot atomunun ortaklaşmamış elektron çiftinin yönündeki değişikliğe eşlik etmektedir. Ortaklaşmamış çiftin yön değiştirmesini kısıtlamak, fotoizomerizasyonun önüne geçmektedir. Bu nedenle, azobenzenlerde fotoizomerizasyon hareketinin bastırılması, onlara floresan bir

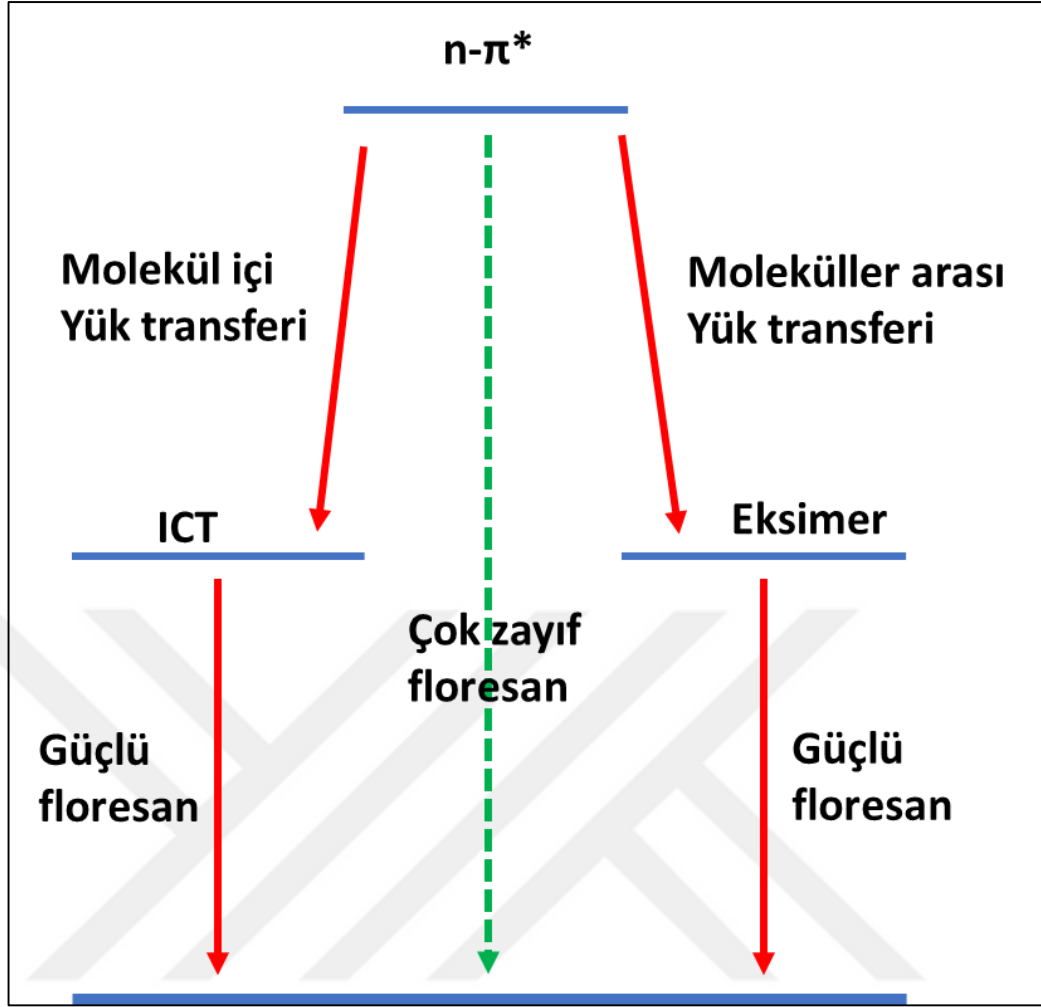
yapı sağlamak için bir anahtar olarak kabul edilmektedir. Floresan malzemeler yaygın olarak kullanılmasın rağmen floresan azobenzen bileşikleri oldukça az sayıdadır.



Şekil 1.2. Azobenzenlere floresan özellik kazandırmak için gereken moleküler tasarım

Bor triflorür ile koordine olan organik bileşikler, bor koordinasyonu tarafından desteklenen sağlam π -konjugasyonundan kaynaklanan yoğun lüminesans gösterir. Bor kompleksleri, kimyasal modifikasyon ile yüksek stabilite ve özelliklerinin ayarlanabilirliği nedeniyle π -konjuge malzemelerin tasarımı ve sentezi için bir yapı taşı olarak kabul edilir.

Hidrojen bağının, temel durumda elektron verici ve elektron alıcı grupları arasında büyük bir bükülme açısını koruyarak molekül içi yük transfer sürecini kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle, ICT emisyonu polarite, viskozite ve hidrojen bağlama kapasitesi gibi etkenlere duyarlıdır. ICT etkisi çözücülerin polaritesiyle doğrudan ilişkilidir. Daha polar çözücülerdeki büyük floresans spektral kayması, temel duruma kıyasla uyarılmış durumda donör bölgeden alıcı kısma verimli bir yük transferini gösterir. Hidrojen bağlayıcı çözücülerdeki uyarılmış durum özellikleri, diğer çözücülerden önemli ölçüde farklıdır. Buna bağlı olarak da elektron verici bölge ve ICT ile moleküller arası hidrojen bağı oluşumunun olası rekabetini gösterir.



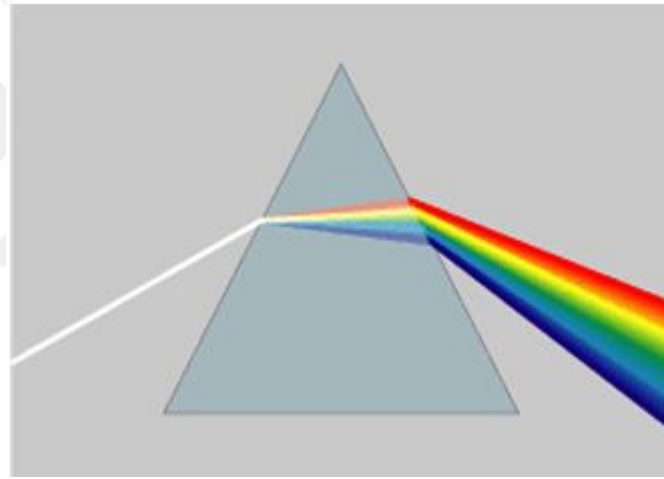
Şekil 1.3. Floresan olmayan $n-\pi^*$ geçişinden güçlü floresans emisyonu elde etmek için yöntem (Jhun vd., 2016).

Bu tez çalışmasında, resorsinol, orsinol ve 2-naftolün kenetleme bileşikler olarak kullanıldığı azo bileşikler ve bu bileşiklerin bor komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşikler $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis, IR spektroskopisi ve floresan spektroskopisi gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. Yapı-floresan özellik arasındaki ilişki detaylı olarak incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Renk

Renk, bir cismin ya da ışık kaynağının gözümüzde yarattığı etkidir. Diğer bir deyişle renk, ışık enerjisinin dahil olduğu fiziksel bir optik görüntüye insan gözünün verdiği tepki olarak da ifade edilebilir. Boyanmış bir tekstil ürününe ışık geldiğinde çeşitli dalga boylarında absorbe edilen ışınlar da farklı oranlardadır. Bu olay, boyarmaddenin yapısına ve aynı zamanda da ışık absorpsiyon karakteriyle ilişkilendirilir. Işık, gözle görülebilen bir enerji biçimi olmasına rağmen insan gözü sadece mor altından kırmızı ötesine kadar var olan (380 nm ile 750 nm arasındaki) bölümü görülebilmektedir (Çanakçı D., 2010).



Şekil 2.1. Işığın Renk Tayfı

Prizmadan geçen renklerin birbirlerinden farklı dalga boyları bulunmaktadır. Bunlardan en uzun dalga boyuna (700nm) sahip kırmızı görülemeyen kızılötesi ışınlar ve mor ise en kısa dalga boyuna sahip (410nm) X-ray ışınlarıdır. Tayf 180 renk tonuna ayrılmasına rağmen göz sadece mor, mavi, yeşil, sarı, turuncu ve kırmızı olarak renkleri tanımlayabilmektedir (Danger, 1987).

Çizelge 1.1. Renkler ve Dalga Boyları (Çanakçı D., 2010)

Renk	Dalga Boyu (λ)	Frekans (Hertz)
Mor	380-430	760-800 milyar
Mavi	450-480	650-60 milyar
Yeşil	490-530	590-650 milyar
Sarı	550-580	520-590 milyar
Turuncu	590-640	470-520 milyar
Kırmızı	650-800	400-470 milyar

2.2. Boyarmadde

Günümüzde kullanılan boyarmaddeler petrol ya da kömür katranından sentezlenir. Buna ek olarak da el sanatları, hobi ve ilkel kültürlerde aynı zamanda bitkisel veya hayvansal kaynaklardan da elde edilen boyarmaddeler de oldukça fazla kullanılmaktadır. Boyarmaddeler, uygulanan cisimlerde renk dağılımının daha düzgün ve iyi sonuçlar verebilmesi için genellikle süspansiyon çözeltiler hazırlanarak uygulanır. Bunlar da kağıt, saç ve deri gibi yüzeylerde kullanılabilen bir tekniktir. Pigmentlere oranla boyar maddelerin büyük bir kısmı çözünebilen yapıya sahiptir. Bu özelliği de daha kolay yüzeye bağlanma ve renk çeşitliliğinin artmasına katkıda sağlar (Başer vd., 1990).

Boyama tekniklerinde yaygın olarak çözeltiler veya süspansiyonlar kullanılır. Boyanan yüzey yıkama, ıslatma ve de sert cisimlerle kazıma gibi işlemlerden sonra başlangıçtaki hallerine dönmezler (Schwander, 1982, Karcı vd., 2006).

Boyarmaddelerde renkliliği yaratan gruplar kromofor, oksokrom ve polarize olan gruplar şeklinde ayrılır. Kromofor gruplar boyarmaddelerin renkliliğinden sorumlu ve genel olarak elektron alan (nükleofil) gruplardır. Oksokrom gruplar ise yapısında ortaklaşmamış elektron çiftleri bulunduğundan elektron veren gruplardır ve renk oluşumunda kromofor grupların tamamlayıcısıdır. Aynı zamanda sudaki çözünürlükten ve boyarmaddenin reaktivitesinden sorumludur.

Oksokrom grupların renk üzerine etkisi bunların cinsine, moleküldeki yerine ve sayısına bağlıdır (Benkhaya vd., 2020).

2.3. Floresans

Floresan özellik gösteren molekülü tanımlamada kullanılan florofor kavramı, uyarıldığı herhangi bir elektronik enerji seviyesinin (0,1,2....vb.) birinde bulunmaktadır. $S_1 \rightarrow S_0$ geçişi zıt yönelimli elektronların yönelimleri sabit kalırken triplet durumda bunun olması şarttır. Uyarılmış triplet durumda elektronların herhangi birinin spin yönü değişir bu yüzden de iki elektron aynı orbitalde yer almayacağından yeni bir orbitale yükselir. Aynı zamanda uyarılmış triplet durumda elektronların spin yönelimi aynı yöndedir. Molekül ve de dış koşullara bağlı olarak temel duruma dönmesi radyasyonsuz ve radyasyon yayarak iki şekilde gerçekleşir. Radyasyon yayarak gerçekleştiğinde floresans ya da fosforesans yayma gerçekleşir. Molekül temel hale geçerken uyarılmış halin en kısa sürede gerçekleştiği durumu tercih eder. Bu da floresans yayma deaktivasyon işlemi radyasyonsuz durumdaki süreye kıyasla daha kıyasla daha hızlı gerçekleşiyorsa molekül floresans yaymaktadır (G.W. Ewing, 1985 ,Swinney, T.C., vd., 1993).

Radyasyonsuz yol daha hızlı sürede gerçekleşiyor ise, ışın yayma ya çok az ya da hiç yoktur. Fakat uyarılmış singlet hal daha zayıf ise molekül $S_0 \rightarrow S_1$ haline dönüşü genellikle radyasyon yaymadan gerçekleşir.

Uyarılmış singlet durum düşük konsantrasyonlarda, yoğun çözücülerde ve düşük sıcaklıkta gerçekleşirse daha uyarılmış singlet durum daha dayanıklı durumu getirilebilir. Bu sayede çarpışmayla enerji kaybını minimuma indirerek floresan yayma özelliği arttırılabilir. (Bennek, E., vd. , 1997).

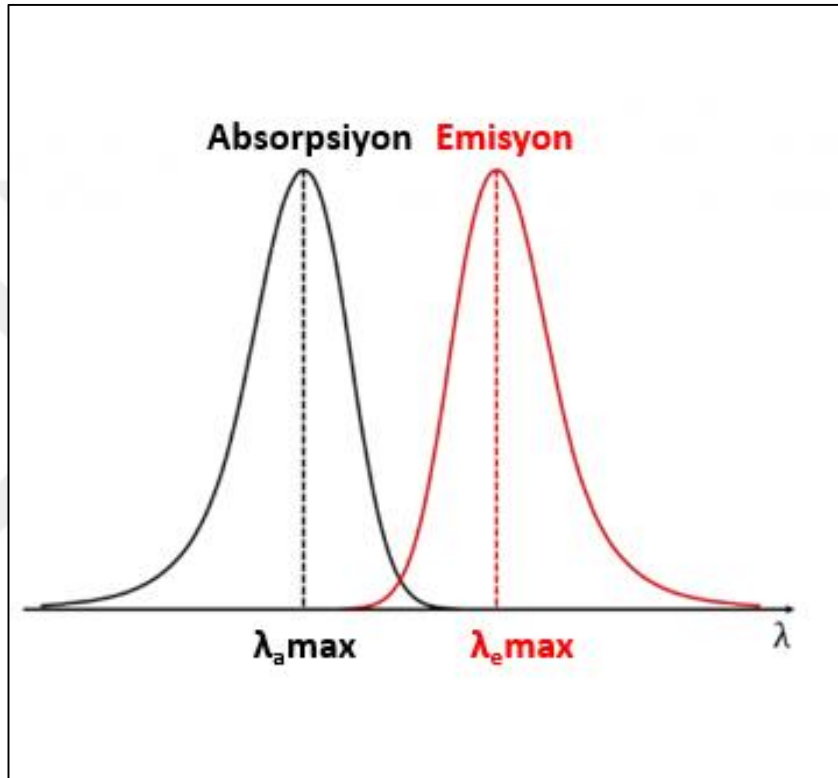
Bir molekül ışığı absorbe ettiğinde, bunu bağlı olarak adlandırılan ayrı enerji miktarlarında ışığı yayar. Temel halindeki (S_0) en düşük titreşim seviyesinden (en kararlı hali), (S_1^*) bir titreşim seviyesine uyarılır. Organik floresan boyalar söz konusu olduğunda, bu genellikle yaklaşık 10^{-15} saniye içinde çok hızlı

gerçekleşen bir $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişidir. Bu elektronik enerji geçişinin enerjisi (ΔE), en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkı, h 'nin Planck sabiti, ν ve λ 'nın sırasıyla emilen ışığın frekansı ve dalga boyu ve c 'nin ışık hızı olduğu Planck ilişkisine uygun olarak, emilim dalga boyu (λ) cinsinden ışık emiliminden kaynaklanan rengi belirler. ΔE ve λ arasındaki ters ilişki nedeniyle, enerji farkı (ΔE) ne kadar yüksekse, emilen ışığın dalga boyu (λ) o kadar kısadır. Molekülün uyarılmış durumda geçirdiği süre boyunca, enerji en düşük titreşim seviyesine ulaşılan kadar, tipik olarak 10^{-10} - 10^{-12} saniyelik (pikosaniye) bir zaman dilimi içinde daha yüksek titreşim seviyelerine (titreşimsel gevşeme veya iç dönüşüm) geçer. Floresans, eğer molekül daha sonra ışık bu seviyeden çeşitli titreşim seviyelerine geri dönerken durumu ($S_1^* \rightarrow S_0$), 10^{-7} - 10^{-9} s (nanosaniye) zaman dilimi içinde gerçekleşir.

Işınımsal olmayan süreçler ya da diğer moleküllerle çarpışmada enerji transferi gerçekleşmesinden kaynaklı uyarılmış durumda enerji dağılımına neden olur, bu ikinci söndürme etkisi olarak bilinir. Bu süreçlerin floresans ile ne ölçüde rekabet ettiği floresansın yoğunluğunu belirler. Ticari olarak satılan boyaların çoğu floresans göstermezler. Söndürme olayının gerçekleşmesi için , boyanın floresan yoğunluğunun önemli ölçüde dış faktörlerin etkisi altında kaldığı anlamına gelir. Floresan söndürmeyi etkileyen faktörler oldukça fazladır. Bunlar, çözücü veya kimyasal yapısı, derişimi ve saflığı yer almaktadır. Örneğin, moleküler oksijen ve bazı iyonlar floresan söndürmeye büyük ölçüde neden olabilir. Bu foto başlatılmış süreçte meydana gelebilecek bir başka süreç de singlet uyarılmış durumdan (S_1^*) uyarılmış triplet duruma (T_1^*) sistemler arası geçiştir. **Fosforesans** olayının gerçekleşmesi için triplet durumdan ($T_1^* \rightarrow S_0$) daha sonra ışık emisyonu gerçekleşmesi gereklidir ve 10^{-1} - 10^{-2} s süren daha uzun süreli bir ışık emisyonu olayıdır.

Floresans olayından önce uyarılmış halde titreşim enerjisi kaybedildiğinden ve Planck ilişkisinden yola çıkarak elektronik geçiş enerjisi (ΔE) ve dalga boyu (λ) arasında ters orantı gerçekleşmesinden ötürü, emisyon genellikle absorpsiyondan daha uzun dalga boylarında oluşur. Floresan bir boyanın

absorpsiyon ve emisyon spektrumları, Şekil 2.2 de gösterildiği gibi genellikle birbirlerinin ayna görüntülerine yaklaşır. Maksimum dalga boyunda emisyon ve absorpsiyon arasındaki fark **stokes kayması** olarak adlandırılır. Floresan bir boyadan gelen ışık emisyonunun yoğunluğu oranı olarak tanımlanan kuantum verimi (η) ile karakterize edilir. Yayılan kuantum ile soğurulan ışık kuantumu arasında bir fark vardır. Böylece, floresan olmayan bir malzemenin kuantum verimi 0 iken, mükemmel bir floresan kuantum verimi 1 dir (Stokes, 1852).



Şekil 2.2. Stokes kayması(Stokes, 1852).

2.4. Lüminesans

Işıldayan bir malzeme absorpladığı enerjisinden bir miktar ışık olarak IR, görünür ve UV de yeniden yaymaktadır, bu olay **lüminesans** olarak adlandırılmıştır. Lüminesans bir malzemenin enerji emilimi veya uyarımı farklı şekillerde gerçekleştirilebilir o yüzden lüminesans çeşidi oldukça fazladır. Işık emisyonu kimyasal reaksiyonlardan, kristalleşme veya çözelti gibi fiziksel süreçlerden kaynaklanabilir. Çizelge 2.1 de farklı lüminesans olaylarının daha ayrıntılı bir listesini sunmaktadır(Capelletti, 2005).

Çizelge 2.1. Lüminesans Çeşitleri ve Uyarma Yöntemleri (Tugay, 2008).

Lüminesans Olayı	Uyarma Yöntemleri
Biolüminesans	Biyokimyasal reaksiyonlardan olan enerji
Katodolüminesans	Katot Işınları
Kemilüminesans	Kimyasal reaksiyonlardan olan enerji
Elektrolüminesans	Elektrik alanı
Fotolüminesans	Optiksel fotonlar (UV, görünür ve infrared ışığı)
Piezolüminesans	Basınç (10 ton m ⁻²)
Tribolüminesans	Sürtünme
Radyolüminesans	İyonlaştırıcı radyasyon
Sonolüminesans	Ses Dalgası
Floresans	İyonlaştırıcı radyasyon, UV, görünür ışık
Fosforesans	İyonlaştırıcı radyasyon, UV, görünür ışık
Termolüminesans	İyonlaştırıcı radyasyon, UV, görünür ışık

Bir başka ayrım da uyarma ile ışık emisyonu arasında geçen süreden kaynaklanır, yani uyarma sona erdiğinde emisyon da duruyorsa floresans söz konusudur, uyarmadan sonra az ya da çok uzun bir süre devam ediyorsa fosforesans (ya da artçı ışım) söz konusudur. Aslında, yayılan ışığın rengi malzemenin içsel özelliklerine, safsızlık ve kusur içeriğine, sıcaklığa, uygulanan dış alanlara (şiddet, manyetik ve elektrik) ve parçacığın boyutuna bağlıdır. Katı hal lazeri işlemi (örneğin yakut) fotolüminesansa (uyarılmış emisyon) dayanmaktadır. Çamaşır deterjanlarına ve kağıtlara eklenen fosforlar beyaz tekstil ürünlerini ve kağıtları daha parlak hale getirir, çünkü güneş ışığının UV ucu beyaz yansıyan ışığa eklenen soluk mavi bir lüminesansı uyarır.

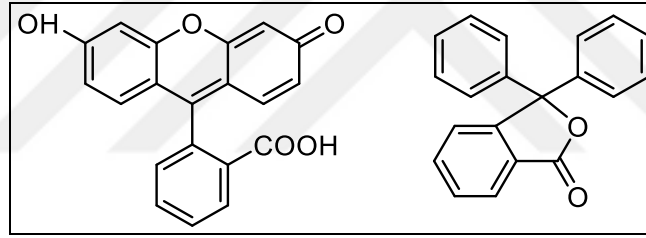
Fotolüminesans; floresans (hızlı bozunan lüminesans), ve fosforesans (uzun süreli lüminesans) olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Bu olayların oluşum mekanizmaları birbirinden farklıdır ve bu farklılığı ise uyarılmış halin yaşam süresi gözlenerek anlaşılabilir. Floresans, fosforesanstan çok daha hızlı oluşur ve uyarılma anından sonra maksimum 10⁻⁵ saniye süre içinde tamamlanır. Fosforesans emisyonu, ışın absorpsiyonundan sonra 10⁻⁵ saniyede sonra başlar ve uzun süre devam edebilmektedir (Capelletti, 2005)

2.5. Floresansı Etkileyen Faktörler

Bir bileşiğin floresans özellik gösterip göstermemesi ve floresans ışını şiddeti hem molekülün yapısına hem de kimyasal çevreye bağlı olmaktadır. Bunları; moleküler katılık, yapısal faktörler, çözücü, pH, sıcaklık ve viskozite çözünmemiş oksijen, paramanyetikler ve ağır atomlar şeklinde sınıflandırılır.

2.5.1. Moleküler Katılık

Moleküler katılık, moleküllerin hareketlerini sınırlandırmasından dolayı, triplet arası moleküler geçişler ve moleküler arası çarpışmalar azalır. Bu da ışın yaymadan geçiş olasılığını azaltmaktadır. Örneğin, benzer yapılara sahip olan floresin ve fenolftalein bileşiklerinden, floresin daha kuvvetli floresans göstermektedir çünkü fenolftalein moleküler katılık göstermemektedir.



Şekil 2.3. Floresin ve fenolftalein

2.5.2. Yapısal Faktörler

Molekülün floresan gösterebilmesi için görünür alanda ve UV de radyasyon absorblaması gerekmektedir. En düşük enerjiye sahip olan molekülün elektronik geçişin $\pi \rightarrow \pi^*$ olması durumunda hem ϵ değeri hem de floresan etkinliği yüksek olmaktadır. Düzlemsel ve katı yapıda olan moleküllerin floresan etkinliği daha fazladır. Ketonlar, aldehitler, amidler, esterler, karboksilli asitler gibi π bağlı heteroatom içeren ve de en düşük enerji geçişi $n \rightarrow \pi^*$ olan bileşikler az floresan özellik gösterir. Bunun sebebi absorpladıkları enerjiyi iç dönüşüm şeklinde harcamasıdır. Aynı zamanda basit alifatik yapılu bileşikler de floresan özellik göstermemektedir.

Benzenin kendisi zayıf floresan özellik gösterirken, bağlı oldukları süstitüe gruplar bu bileşiklerin floresansını da etkilemektedir. Orta veya para yönlendiriciler (-OH, NH₂- NHR, -NRR', -OR) floresan şiddetini arttırlar ya da etkili olmazlar iken meta yönlendiriciler (-COOH, -NO, RCO.- CHO, -N=N, -I,-Br,-Cl) floresan şiddetini azaltmaktadır (Swinney, T.C., vd., 1993).

2.5.3. Çözücü

Kullanılan çözücüler sadece floresan şiddetini değil aynı zamanda floresanın görüldüğü dalga boyundaki değişmeye de neden olmaktadır. Çözücü genellikle uyarılmış durumdaki moleküller ile floresan şiddetini azaltmaktadır. Bunun sebebi hidrojen bağı oluştururken temel hale dönüşümünü arttırmasından kaynaklanmaktadır. Bir ya da daha fazla sayıda ağır atom içeren çözücüler, sistemler arası elektron geçiş olasılığını arttırmasından dolayı floresansı azaltırlar. Çözücünün uyarılmış durumdaki moleküller ile hidrojen bağı oluşturması temel hale dönüş hızını arttırır bu da floresan şiddetinde azalmaya neden olur. Aynı zamanda da polaritenin artmasıyla birlikte floresans emisyonunun maksimumu daha uzun dalga boyun kayar (Rendell, D., 1987).

2.5.4. pH

Nötr ortamda fenol ve metoksibenzen bileşikleri floresan özellik göstermektedir. Bazik ortamda fenol, anyonik haline dönüşerek floresans göstermez iken metoksibenzende böyle bir şey söz konusu değildir. Anilin çözeltisi de yalnızca nötr ve bazik ortamda floresan gösterir, çözelti asit olduğu zaman floresan özelliğini kaybeder. Aynı zamanda anilin pH'dan bağımsız UV altında floresans göstermektedir. Anilin, asidik çözeltide azot atomu pozitif yük ile yüklenir ve anilinyum iyonu oluşur. Bu durumda anilinyum iyonunu rezonans sınır yapıları benzeninki ile aynı olmaktadır. Nötr ve bazik ortamda anilinin rezonans yapıları ve uyarılmış singlet durumu sebebiyle daha uzun dalga boyuna kayar. Buna bağlı olarak ortamın pH'ına bağlı olarak floresan özellik gösteren bileşikler titrasyonlarda indikatör olarak da kullanılabilir (Adzet, T. , vd. , 1988 ; Klymchenko A.S., vd. , 2001 ; G.W. Ewing, 1985).

2.5.5. Sıcaklık ve Viskozite

Sıcaklık artmasıyla bileşiklerin floresansı azalmaktadır. Düşük sıcaklıkta ve yüksek viskozitede floresans artmaktadır (Adzet, T., vd., 1988 ; Klymchenko A.S., vd., 2001 ; G.W. Ewing, 1985).

2.5.6. Çözünmüş Oksijen, Paramanyetikler ve Ağır Atomlar

Floresans şiddeti çözünmüş halde bulunan oksijenin etkisiyle azalmaktadır. Oksijenden başka Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} gibi dış d orbitali tam dolmamış geçiş elementleri de floresansı azaltmaktadır. Paramanyetik yapı uyarılmış durumda moleküller arası triplet duruma geçmelerine neden olmasından dolayı floresans azalmaktadır. Diyamanyetik ağır atomlar (Hg^{2+} , Au^+ , Tl^{3+} vb.) sistemler arası geçişi hızlandırdıkları için floresansı azaltırken diyamanyetik hafif metaller (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) floresan şiddetini değiştirmemektedirler (Bauer, H.H., Christian, G.D., vd., 1978).

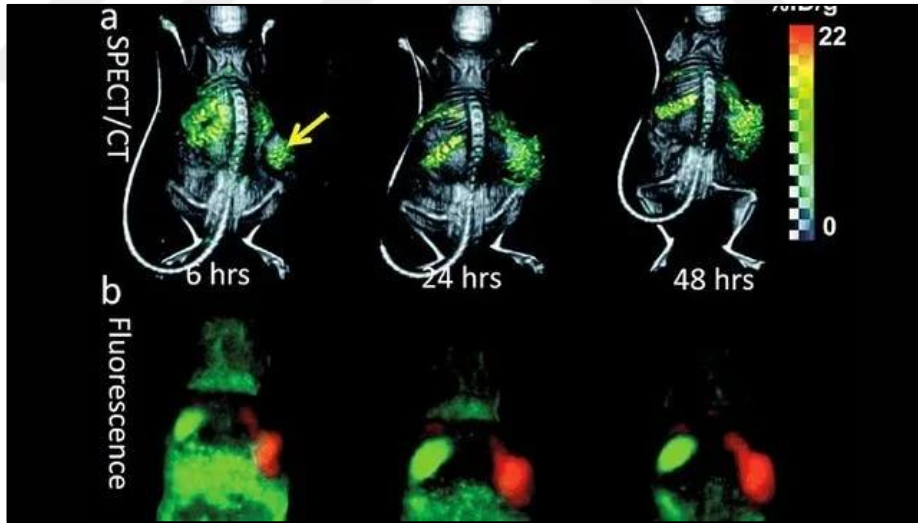
2.6. Floresan Probların Kullanım Alanları

Floresan problar, fiziksel veya kimyasal olarak floresan bileşiği ile bir kompleks oluşturmak için birleştirildiği bir süreçtir. Floresan işaretleyici teknolojisi, çevresel kirleticiler, ilaçlar, amino asitler, kiral moleküller, hücre içi ve dışı nükleotidler gibi çeşitli maddeleri belirlemek için kullanılabilir. Ayrıca hastalıkların erken evre teşhisini vb. belirlemek ve hastalık sürecini tespit etmek için de kullanılabilir.

Bunlara ek olarak floresan problar, floresans ömrünü arttırma, moleküllerin hidrofobik bağlanma etkileşimlerini incelemek, aromatik grupların birbirleri arasındaki uzaklıklarını, floresans kuantum verimine ve molar absorpsiyona bağlı olarak hassasiyeti arttırmak, aromatik grupların arasındaki uzaklıklarını, uyarılmış hal durumundaki enerji transferini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Aromatik heterosiklik bileşikler genelde floresans problardır. Bunların suda zayıf çözünürlüklerine ve de hidrofobik bağlanma bölgeleriyle

ilişkilidir. Proteinler, sıvı-sıvı ve katı-sıvı yüzeyler, biyomembranlar ve onların fofolipid modelleri, miseller ve ince filmler gibi heterojen sistemleri incelemek için kullanılmaktadır(Demchenko, A.P., 1994).

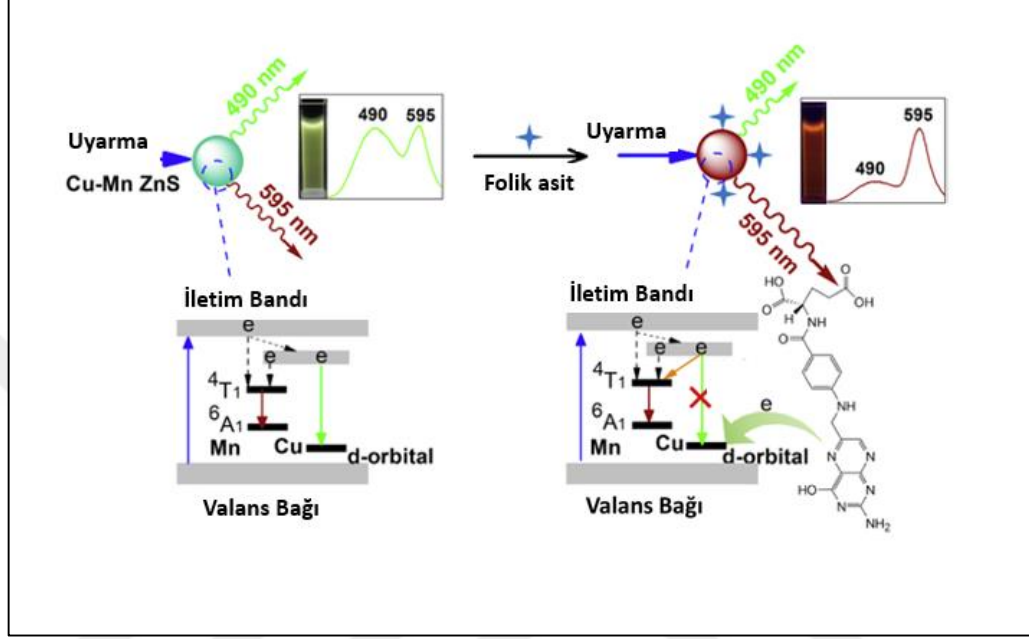
2014 yılında Yuan ve arkadaşları altın nanopartiküller üzerinde kendi kendine birleşen polimerlere dayalı yeni bir floresan prob geliştirdi. Veriler asidik koşullar altında, örneğin tümör hücrelerinin yakınında, pH ~6.5'te prob yüzey kimyasallarından elde edildi. Araştırmacılar, pH kontrollü çözeltilerde flüoresansın açma-kapama mekanizmasını doğruladıktan sonra, probu test etmek için kültürlenmiş hücreleri, probu tümör taşıyan farelere enjekte ederek ve parlak ışık altında aydınlatarak kullandılar. Farelere enjeksiyondan yirmi dört saat sonra, tüm vücut görüntülemesi veya kesilen organların incelenmesi, yalnızca tümör taşıyan dokuda net, iyi tanımlanmış floresans gösterdi. Tümör floresansının canlı farelerde non-invaziv bir tüm vücut görüntüleme yöntemi kullanılarak gözlemlenebilmesi, nanoprobaların hastalarda klinik olarak kullanılabileceğini göstermektedir(Yuan vd., 2014).



Şekil 2.4. Dr. Bin Liu ve arkadaşları tarafından yapılan floresan prob (Yuan vd., 2014).

2019 yılında Wang ve arkadaşları, kolay bir katı ısı yöntemiyle glisin ve üre kullanılarak parlak mavi floresanslı yeni bir nitrojen katkılı karbon kuantum noktaları (N-CQD'ler) hazırlandı. Hazırlanan N-CQD'ler nispeten yüksek bir kuantum verimine (QY = %21.04), mükemmel ışıkla ağartma direncine, asit ve alkali direncine sahipti. Ayrıca, yüksek seçicilik ve düşük tespit limiti (LOD =

0.0972 μM) ile dopamin (DA) tespiti için floresan prob olarak kullanılmıştır. Ek olarak, bu floresan probu, tatmin edici geri kazanımlarla (%98,24 – %107,86) insan serumunda ve sıçan serumunda dopaminin belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmışlardır(Wang vd., 2020).



Şekil 2.5. Floresan sensör için önerilen mekanizma (Wang vd., 2020)

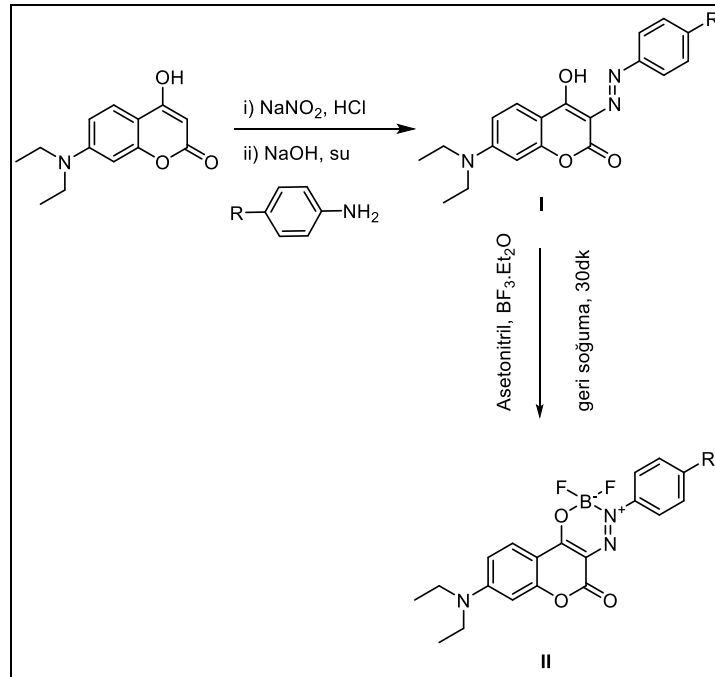
Son yıllarda, floresana dayalı DA'nın saptanması için oldukça çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Niu ve ark. CQD'leri gömülü moleküler olarak baskılı polimer silika nanoküreler hazırladı ve DA floresan opto-sensörü oluşturmak için bir moleküler tanıma elemanı olarak uygulandı ve insan idrar numunelerinde dopaminin saptanması için kullanıldı (Lin vd., 2019).

Son zamanlarda, tek nano maddenin kuantum noktaları, biyolojik moleküllerin ve metal iyonlarının saptanması için floresan prob olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Buna ek olarak, yarı iletken kuantum noktaları, ağır metal kadmiyum içerir. Bu yüzden çevresel ve biyolojik olarak tehlikelidir. Bu nedenle, bir floresan prob olarak çevre dostu ve biyoyumlu bir nano-malzeme bulmak çok önemlidir (Xu vd., 2016).

2.7. Azobenzen Esaslı Floresan Bileşikler

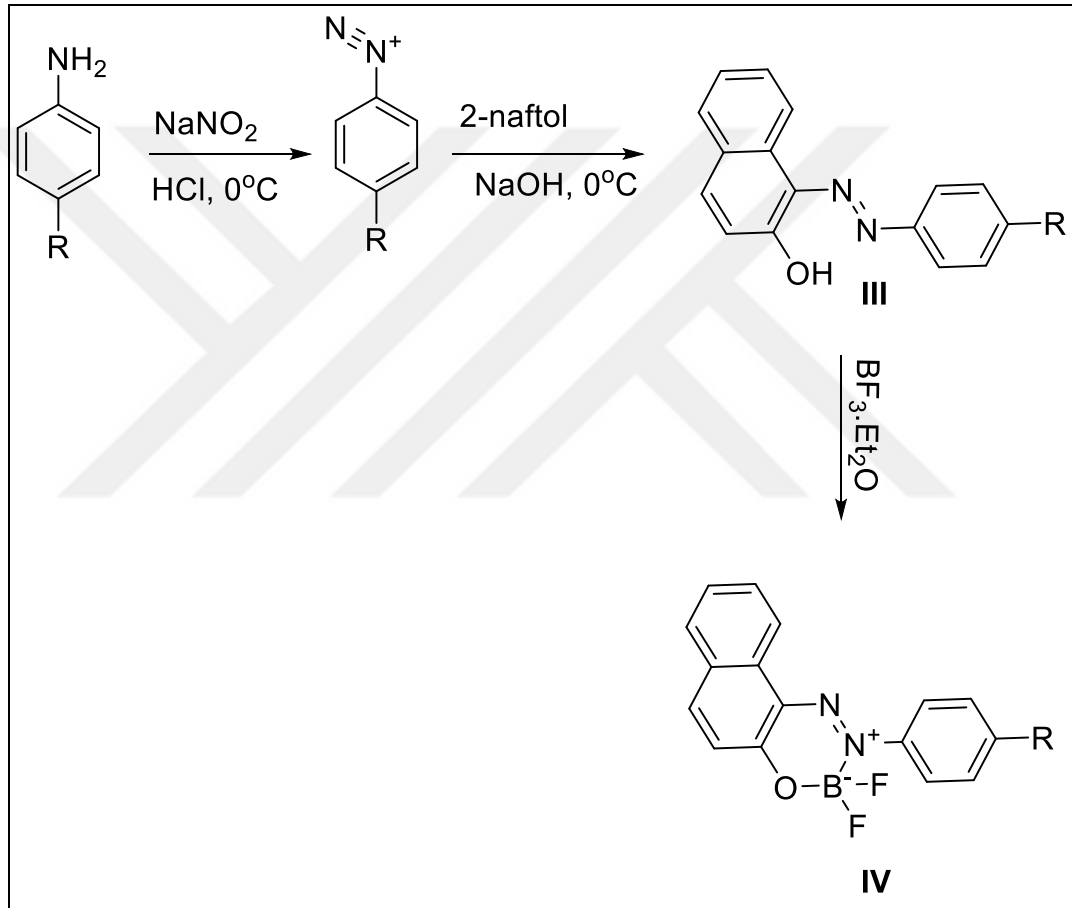
Bu bölümde çalışma konum olan azobenzen esaslı floresan bileşiklere ait yapılmış olan çalışmalardan bahsedilmiştir. -N=N- *cis* veya *trans* formundan dolayı oldukça hareketli bir molekül formundadır. Bunun önüne geçmek için azobenzen bileşiğinin hareketinin bastırılması gerekmektedir. Bunun için yapılan çalışmalarda bor ile koordinasyon sağlayarak azot-bor etkileşimi gerçekleştirilmiştir.

2016 yılında Tahte ve arkadaşları kumarin molekülleri 7-(N,Ndietilamino) sübstitüsyonlu ve aril azo (Ar-N=N-) ile sentezlemişlerdir. Çeşitli sübstitüe aminler ve 7-(N, N-dietilamino)-4-hidroksi ile bazık koşullar altında kumarin diazonyum tuzunun reaksiyona sokulmasıyla sentezlenmişlerdir. Azo grubunun varlığına rağmen floresan oldukları bulunmuşlardır. Azo grubu rotasyonu -BF₂ ile kompleks oluşturularak bloke edilerek kırmızı bir absorpsiyonda kayma gözlemlemişlerdir. Azo moleküllerinin yük transferi gösterdiğini BF₂-komplekslerinin ise bunu yapmadığını tespit etmişlerdir. NLO özelliklerini solvatokromik yöntemle hesaplamışlardır(Tathe vd., 2016).



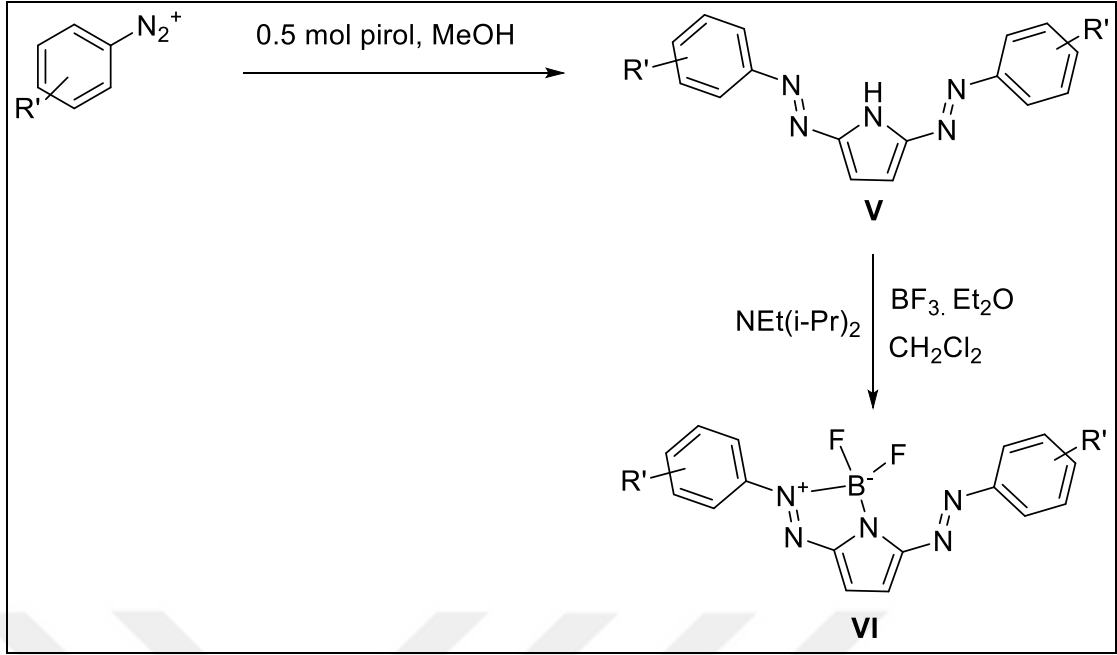
Şekil 2.6. Kumarin ile kenetleme reaksiyonu (I) ve Bor ile koordine olmuş bileşik (II) için literatürde belirtilen yöntem

2021 yılında Skotnicka ve arkadaşları 1-fenilazonaftalen-2-ol türevlerinin difloroboran kompleksleri gibi yeni floresan boyalar başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir ve 1-fenilazonaftalen-2-ol türevlerinin etkisine odaklanılarak karakterize etmişlerdir. Absorpsiyon ve emisyon özelliklerini sentezlenen bileşiklerin farklı polaritedeki çözücülerde incelenmiştir. Bulundukları azo grubunun varlığına rağmen floresan gösterdiklerini tespit etmişlerdir. Azo grubunun hareketliliğini $-BF_2$ ile kompleks oluşturularak engellenmiştir (Skotnicka A. , vd., 2021).



Şekil 2.7. 1-fenilazonaftalen-2-ol bileşiğinin difloroboran sentezi (IV) için literatürde belirtilen yöntem

2009 yılında Li ve arkadaşları simetrik 2,5-bisazopirol ile bazik ortamında pirol kullanarak diazonyumu gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra elde edilen bileşiğe bor kompleksi oluşturarak N-B koordinasyonunu sağlamışlardır. Yakın kızıl ötesi tasarımlar için de önem arz ettiğini vurgulamışlardır (Li Y.2, vd., 2009).

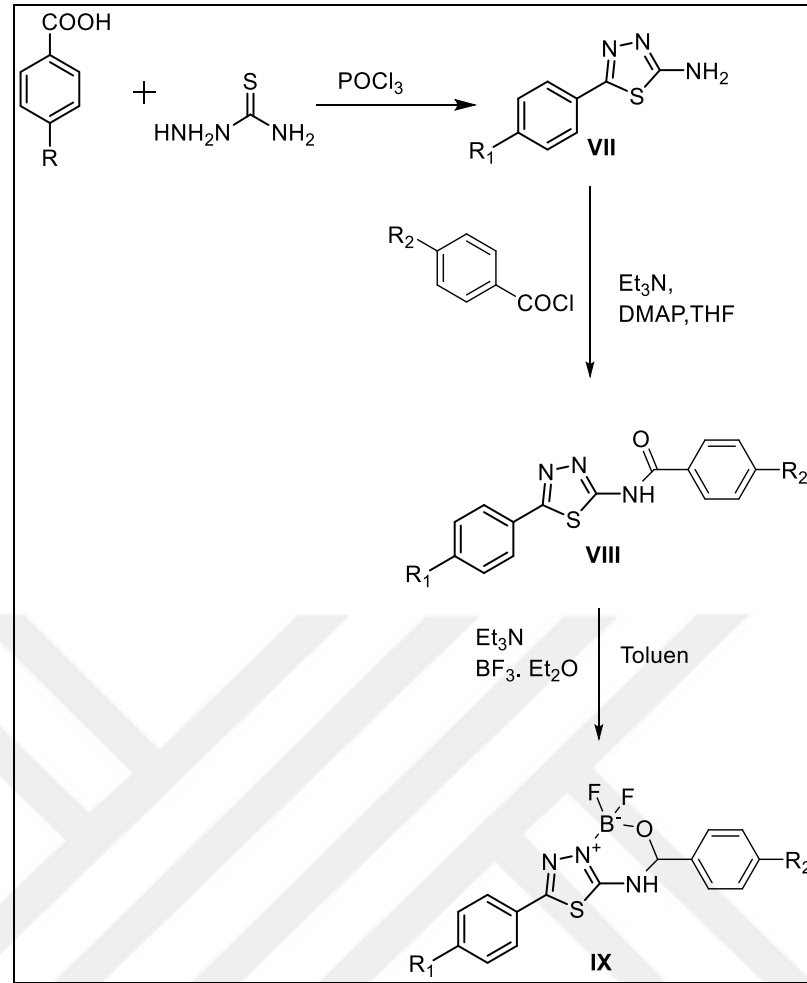


Şekil 2.8. Li ve diğerleri tarafından yapılan difloroboran sentezi için literatürde belirtilen yöntem

2.8. BF₃ Kompleksli Floresan Bileşikleri

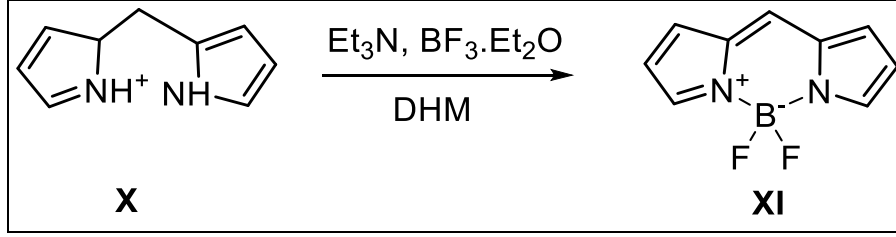
BF₃ kompleksli floresan bileşiklerin azobenzen tabanlı floresan bileşiklerine kıyasla oldukça fazla örneği ve yapılan sentezleri vardır. Bunlar arasında başta BODIPY, ESIPT gelmektedir.

2018 yılında Zhang ve arkadaşları bir dizi N-(5-fenil-1,3,4-tiyadiazol-2-il)benzamid türevlerini sentezlemiş ve bu bileşikleri BF₂ komplekslerini oluşturmuşlardır. Aynı zamanda bu bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini belirlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin, büyük Stokes kayma değerlerini, katı hal floresansını ve agregasyon kaynaklı emisyon etkisi (AIEE) incelemişlerdir. Buna bağlı olarak verimli bir fotofiziksel özelliğe sahip olduklarını tespit etmişlerdir (Zhang vd., 2018).



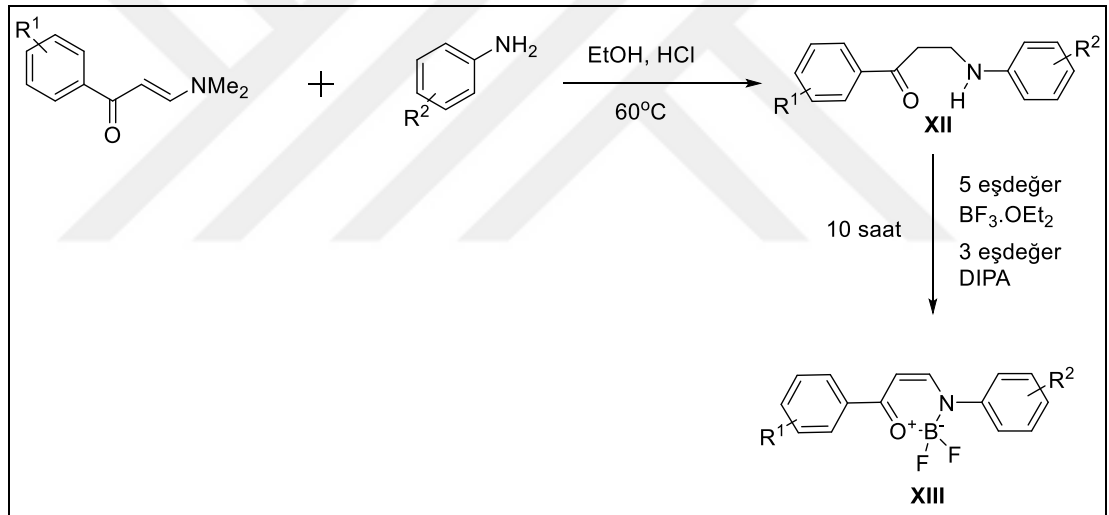
Şekil 2.9. Bor ile koordine olmuş bileşik (IX) için literatürde belirtilen yöntem

2022 yılında Berezin ve arkadaşları simetrik olmayan süstitüe bor(III) ve çinko(II) dipirometenatlar yüksek verimlerde sentezlemişler ve fiziko-kimyasal olarak incelemişlerdir. Çeşitli organik çözücülerde lüminesans özelliklerinin kıyaslamışlardır. Moleküler yapıyı hem foto hemde termal kararlılık olarak incelemişlerdir. İlk kez, pirol parçalarından birinin α -, β - veya β' -pozisyonunda metil grubunun varlığını ve komplekslerinin özelliklerini farklı şekilde değiştirdiği tespit etmişlerdir. Bir piroün α - veya β -pozisyonunun maksimumunun hipokromik kaymasına ve serbest β' -pozisyonunun batokromik kaymaya yol açtığını tespit etmişlerdi. Sentezledikleri BODIPY'nin floresan kuantum veriminin %99 olduğunu ve çözücü etkisine çok az bağlı olduğunu tespit etmişlerdir (Berezin vd., 2022).



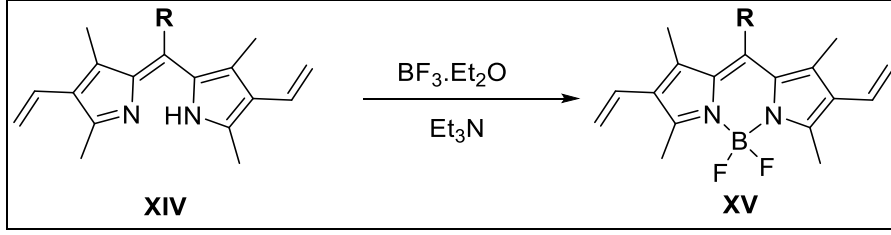
Şekil 2.10. Önerdikleri BF₃ kompleks sentez şeması

2022 yılında Motverov ve arkadaşları değişken yapılaraya sahip yeni N,O-bor komplekslerinin kuantum kimyasal hesaplamalarını yapmışlardır. %29'a varan kuantum verimi elde etmişlerdir. Renkli emisyonlar, iyi fotostabilite ile agregasyon kaynaklı emisyon artışı (AIEE) etkisi göstermişlerdir. Lazer tespiti, bu komplekslerin canlı hücrelere nüfuz edebileceğini ve endoplazmik retikulumda birikebileceğini ortaya koymuşlardır (Motverov vd., 2022).



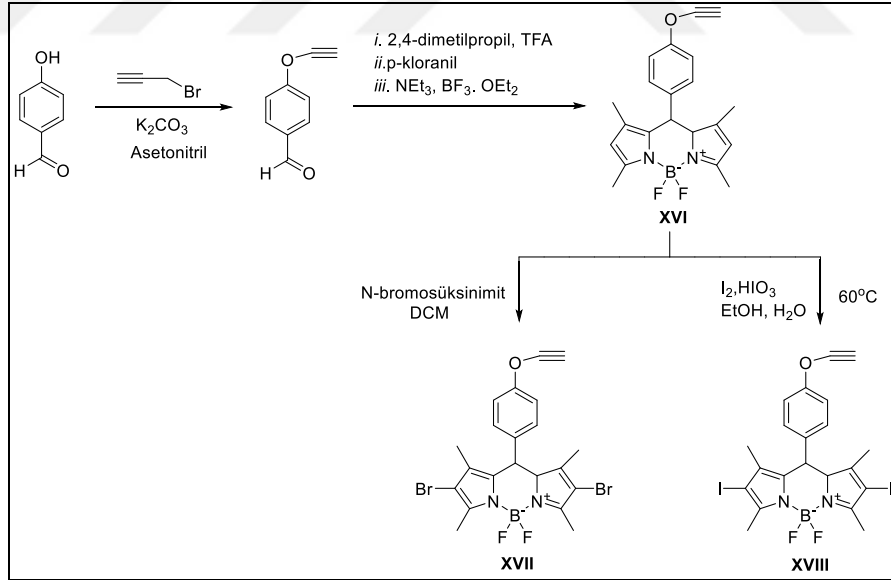
Şekil 2.11. Motverov ve arkadaşları tarafından sentezlenen BF₃ kompleksi

2022 yılında Solomonov ve arkadaşları tarafından Triton-X grubu yüzey aktif maddelere dayanan, kendi kendine monte edilmiş Triton-X tabanlı misel koordinasyon kümelerinin (MCC'ler) içinde kapsüllenmiş bir dizi mezo ve tetra süstitüe boron-dipirrin (BODIPY) kompleksinin optik karakterizasyonu hakkında ayrıntılar sunmuşlardır. THF:H₂O ikili karışımında ve Triton TX-114 ile titre edilmiş sığır serum al-bumin ile etkileşim üzerine BODIPY komplekslerinin optik özelliklerindeki değişiklikler değerlendirmişlerdir. (Solomonov vd., 2022).



Şekil 2.12. Solomon ve arkadaşları tarafından sentezlenen BF_3 kompleksi

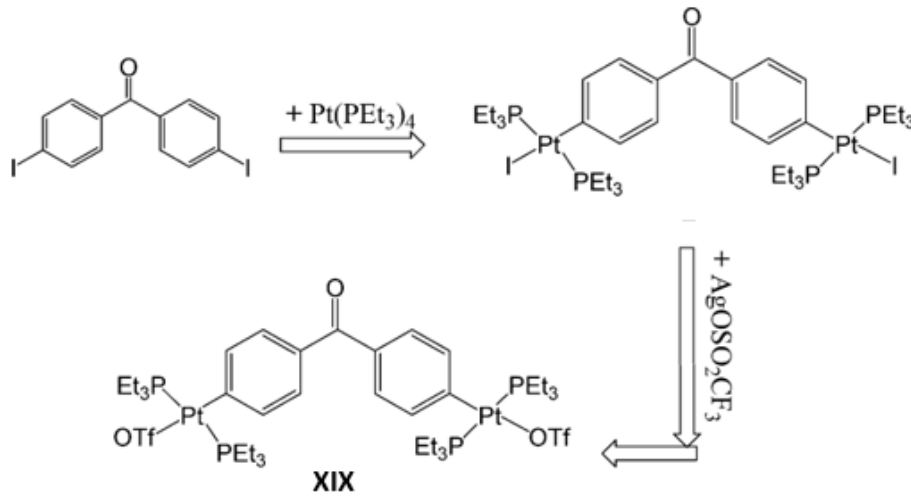
2023 yılında Büyükpolat ve arkadaşları, borondipirrometen (BODIPY) olağanüstü fotofiziksel ve kimyasal özelliklere sahip seçkin bir kromofor olarak uygulanabilir bir foto duyarlılığı ortaya çıkarmak için üç yeni NDI-BODIPY 'ı karakterize etmişlerdir. Aynı zamanda da singlet oksijen üretimi ve 1,5-oksidasyonunun verimliliklerini araştırmak için dihidroksinaptalenin görünür ışık altında juglona dönüşmesini kullanmışlardır. Ayrıca, NDI brom ve iyot atomları taşıyan BODIPY boyaları ile aktivitelerin oldukça aktif fotokatalizörler olduğu göstermişlerdir. Bu çalışmada, NDI-BODIPY bazlı triadların fotokatalizör olarak uygulanmasının organik dönüşüm için iyi bir örneğini vurgulamışlardır(Büyükpolat vd., 2023).



Şekil 2.13. Büyükpolat ve arkadaşları tarafından sentezlenen BODIPY bileşiği (Büyükpolat vd., 2023).

2.9. Hidrojen Bağlı Floresan Bileşikleri

2010 yılında Zhao ve arkadaşları, bimetalik platin komplekslerinin hidrojen bağı üzerinde floresan etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada ise , bir bimetalik platin bileşiği 4,4'-bis (trans - molekül içi yük transferi (ICT) floresansı üzerindeki önemli moleküller arası hidrojen bağı etkilerini araştırmak için kararlı durum ve zamana bağlı spektroskopik deneylerin yanı sıra kuantum kimyası hesaplamalarını belirtmişlerdir. Pt(PEt₃)₂ OTf benzofenon içinde. Bileşik XIX'un floresan durumunun bir metal-ligand yük transferi ile gerçekleşebileceğini öne sürmüşlerdir. Ayrıca, moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumunun, heksan çözücüsüne karşı kıyaslamışlardır. XIX'un floresans ömrünü etkili bir şekilde uzatabildiği gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, hidrojen bağı çözücüler ve hidrojen bağı olmayan çözücülerdeki XIX'un farklı floresans emisyonları göstermektedir (Zhao vd., 2010).



Şekil 2.14. Zhao ve arkadaşları tarafından önerilen sentez şeması (Zhao vd.,2010).

2022 yılında Li ve arkadaşları tarafından, moleküllerdeki intramoleküler hidrojen bağına dayanan fonksiyonel floresan Schiff bazlarının tasarımı için bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. C=N yönelimiyle ayırt edilen üç çift Schiff bazı izomeri, C=N üzerindeki agregasyon kaynaklı emisyon lüminojenlerinin (AIEgens) ve fenol gruplarının konumunu düzenleyerek sentezlenmiştir. İki

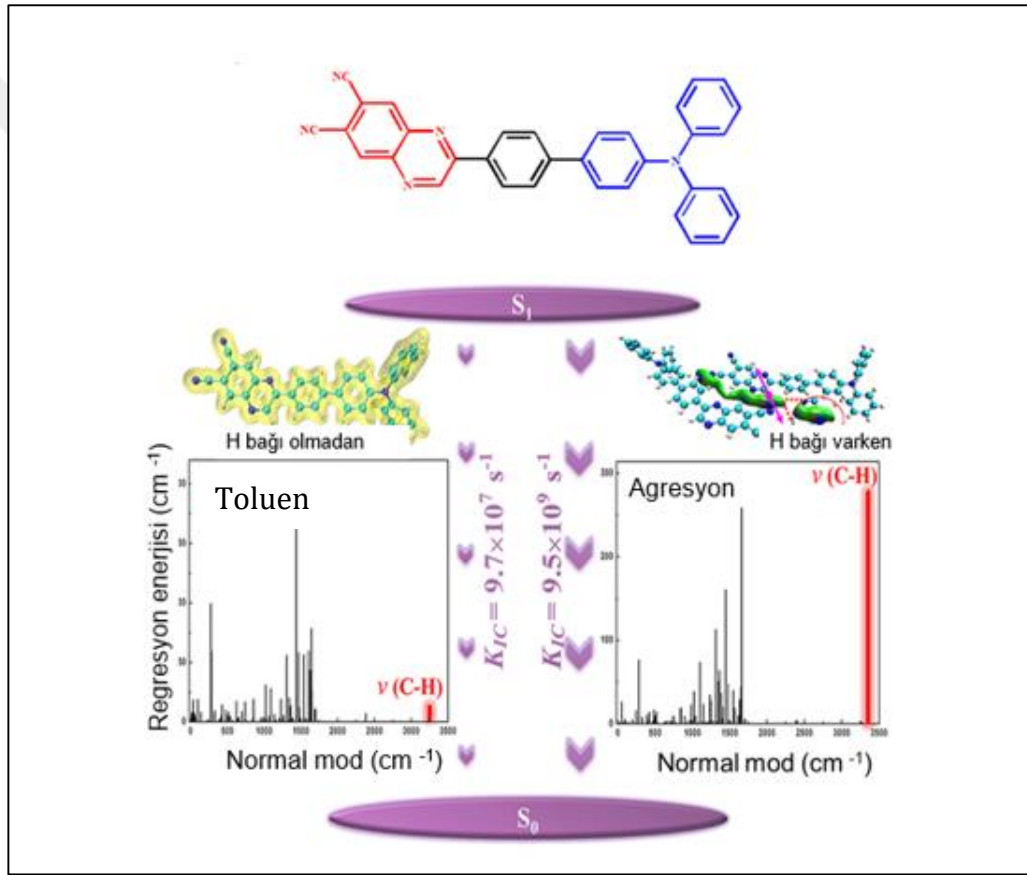
grubu yer deşiştirdiğinde, moleköl içi hidrojen bağı içermeyen Schiff bazları, agrega ve katı halde floresanı azalttığını tespit etmişlerdir. Fakat belirgin şekilde farklı lüminesans özellikler sergilediklerini tespit etmişlerdir. Önemli ölçüde farklı floresan özelliklerine sahip C=N yönelimli ters konjenerler yapısal olarak benzer olduğunu ifade etmişlerdir(Da Li vd. ,2022).

Son derece verimli OLED'lerin geliştirilmesinin yanı sıra, termal olarak gecikmeli etkileşen floresans (TADF) , molekülleri fotokatalizör ve biyolojik uygulamalarda da umut vericidir. Bu uygulamalar için ideal bir floresan probun suda yüksek oranda çözünür halde olması gerekmektedir. TRLI'nin çoğu, hidrofobiklik nedeniyle suda çözünür bir nanoparçacık içinde kapsüllenmiş proba ile TADF moleküllerini kullanarak çalışmalarına rağmen bazı suda çözünür TADF malzemeleri de tanımlanmıştır. Örneğin, en bilinen TADF molekölü olan 4CzIPN'nin fotolüminesans kuantum verimleri ,polar etanol de daha az polar olan toluen çözücüsünde çok daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu olay oldukça karmaşıktır çünkü uyarılmış durumdaki enerji seviyelerini değiştiren ve kararlı konformasyonları dönüştüren polaritedeki bir değişiklik ve hidrojen bağının oluşumu gibi çeşitli etkilerden dolayı olmaktadır..Aslında, konformasyonel değişiklikler, RISC süreci için çok önem taşımaktadır. Aksine, konak malzemelerdeki TADF yayıcı katkılı filmler, çevreleyen ortamın özellikleri değişirken moleküler konformasyonu kısmen sabit tutabilmektedir (Mamada vd., 2023).

Mamada ve arkadaşları ise çalışmalarında TADF ve H₂O moleküllerini kristal kullanarak hidrojen bağının etkisini tartışmışlardır. TADF malzemesi 4Cz2BN kristalinin, yüksek vakum (10⁻² Pa) altında süblimasyon yoluyla kristal hazırlığına rağmen H₂O molekülleri içerdiğini tespit etmişlerdir, bu da H₂O moleküllerinine havaya maruz kaldıktan sonra klatrat oluşumunu göstermiştir (Mamada vd., 2023).

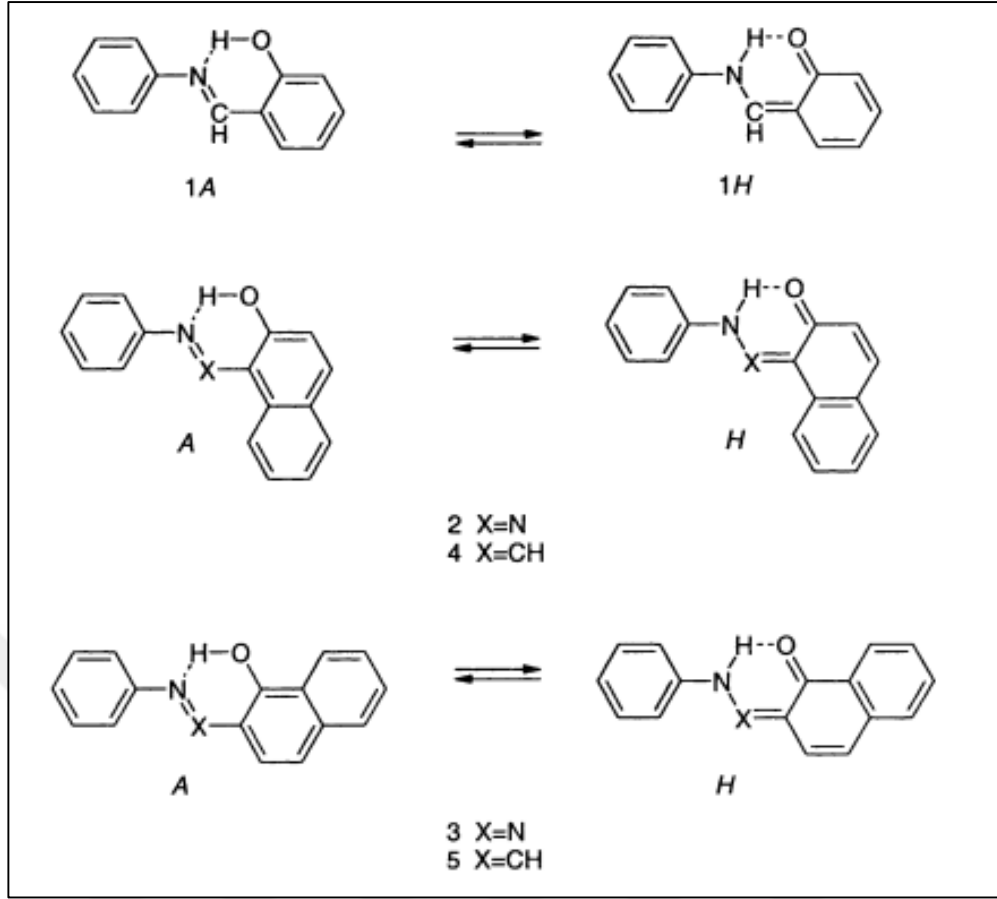
Agregasyon kaynaklı söndürme (ACQ) uzun zamandır organik ışık yayan diyotlarda, özellikle de yakın kızılötesi (NIR) malzemelerde organik ışık yayan malzemelerin uygulanmasını engelleyen bir sorun haline gelmiştir. Zhang ve

arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, termal olarak aktive edilmiş gecikmeli floresansa (TADF) sahip bir NIR molekülü (TPA-QCN), hem toluen hem de agregasyon durumundaki hesaplamaları hem de uyarılmış durumda incelenmişlerdir. Hidrojen bağının C-H gerilme titreşim modlarından yeniden yapılanma enerjisine daha fazla katkı sağlayacağını ve bu sayede toluene göre agregasyon durumunda daha büyük bir nonradyatif oran sağlayacağını tespit etmişlerdir. Önerdikleri ACQ mekanizması gelişmiş floresan verimliliğine sahip yeni tip NIR-TADF moleküllerinin tasarımına ışık tutmasını hedeflemişlerdir (Zhang vd., 2019).



Şekil 2.15. Önerdikleri ACQ kaynaklı mekanizma (Zhang vd., 2019).

2022 yılında Joshi ve arkadaşları tarafından bazı azobenzen bileşiklerinin tautomerik durumlarından kaynaklı ve Schiff bazlarında uyarılmış molekül içi transfer üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında bileşiklerinin proton transfer mekanizmasının daha ayrıntılı fotofiziksel, fotokimyasal ve kuantum kimyasal çalışmaları için hedef gösteren mekanizma (Şekil 2.15) tasarlamışlardır(Joshi vd., 2002).

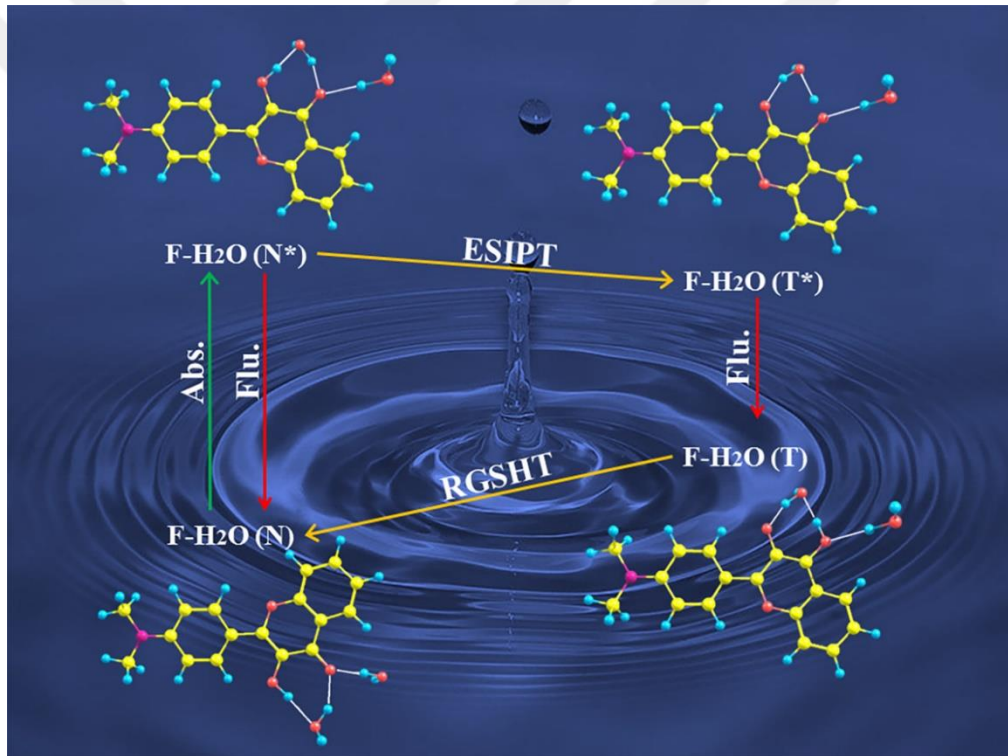


Şekil 2.16. Molekül içi proton transferi için önerdikleri mekanizma (Joshi vd., 2002).

ESIPT'nin verimliliği üzerindeki süstitüent etkileri açıklamışlardır. Buna ek olarak bu bileşikler, uyarılmış molekülün deaktivasyon işlemi proton transfer sistemlerinin varlığına bağlıdır. Floresansın sadece kinon bileşiğinin hidrazon formundan dolayı olduğunu tespit etmişlerdir. Enol formunda ise molekül uyarılmış durum da ICT etkisinde olur.(ESIPT) uyarılmış H-formu ile sonuçlanır. Bileşikler, oda sıcaklığına maruz kaldıklarında düşük kuantum verimlerine sahiptir. Düşük sıcaklıklarda kuantum verimleri büyük oranda arttığını ileri sürmüşlerdir. Fenil halkasına bağlı olan para konumunda hem alıcı hem de donör grupların ikamesinin deaktivasyon oranını azalttığını buna bağlı olarak da floresan ömrün uzamasıyla sonuçlandığını göstermektedir(Joshi vd., 2002).

2020 yılında Zhong ve arkadaşları tarafından ICT etkisini incelemek üzere polar çözücülerdeki flavonoidin uyarılmış durumdaki hidrojen bağlama dinamikleri, zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TDDFT) yöntemi kullanılarak

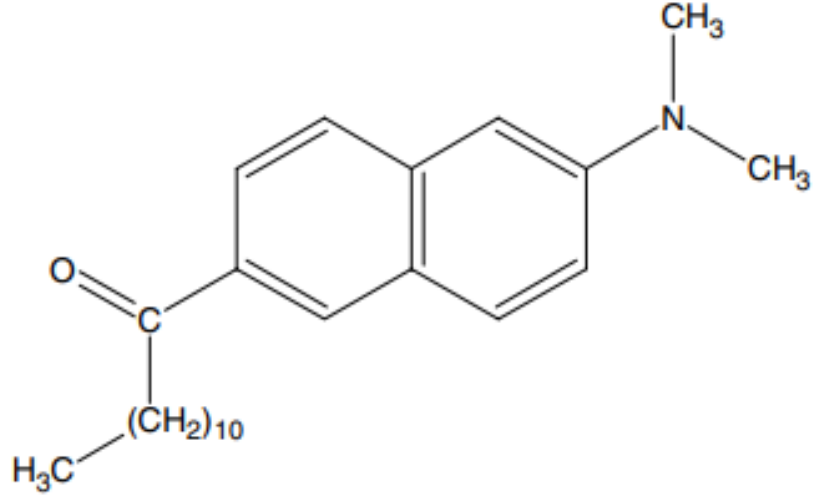
araştırmışlardır. Uyarılmış durumda molekül içi proton transferi (ESIPT) ile radyasyonsuz inaktivasyon durumu sırasında uyarılmış durumda daha sağlamlaşan hidrojen bağının etkisiyle durumu daha basitleştirebilir. Buna bağlı olarak da floresan kaynaklı uyarılmış durum deaktivasyonunun kuantum da gözlenen verimin azaldığını tespit etmişlerdir. Polar çözücülerdeki flavonoidlerin floresansı, hidrojen bağıyla önemli oranda söndürülebilir. Molekül içi proton transferinin ESIPT üzerindeki etkisini incelemek için bir mekanizma önermişlerdir(Şekil 2.16) Su moleküllerinin flavonoidlerle hidrojen bağı oluşturduğu için in vivo araştırmaların geliştirilmesi için önemli ölçüde ışık tutmaktadır(Zhong et al., 2020).



Şekil 2.17. Flavonoid bileşiğinin proton transferi için önerdikleri mekanizma (Zhong et al., 2020).

2005 yılında yapılan bir çalışma da 6-dodekanoil-2-dimetilaminonaftalinin hidrojen bağının ICT etkisini floresan üzerinde incelemişlerdir. Bu çalışmada, Laurdan bileşiğinin temel ve uyarılmış hal süreçleri üzerindeki hidrojen bağı etkilerini araştırmışlardır. Büküm hareketi ile solvent gevşemesi arasındaki eşleşmenin nedenini tespit etmek için çözücü farklılıklarına başvurmuşlardır. Laurdan molekülünün molekül içi yük transferini gerçekleştirirken solvent

etkisini saptamak için laurdan bileşiğinin karışık solventlerdeki floresans özelliklerini araştırmışlardır. Etanol ve metilsikloheksandan oluşan karışık çözücülerdeki absorpsiyon ve emisyon spektrumlarını incelediklerinde, laurdan molekülünün alkol molekülleri ile 1:1 oranda hidrojen bağı kompleksi oluşturduğunu ortaya koymuşlardır.



Şekil 2.18. Laurdan molekülünün kimyasal yapısı

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar, Araç-Gereçler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasallar

S.No	Kimyasal Adı
1	Resorsinol
2	Orsinol
3	2-Naftol
4	Boran triflorür
5	Toluen
6	NaOH
7	HCl
8	NaHCO ₃
9	Etanol
10	Metanol
11	Trietil Amin
12	Kloroform
13	p- anisidin
14	N,N-dimetil p-fenildiamin
15	3-etil anilin
16	4-etil anilin
17	DCM
18	4-bromo anilin
19	4-hidroksi kumarin
20	Etil asetat
21	Benzen boranik asit
22	Bis(trifenilfosfin) paladyum (II) klorür
23	THF
24	Potasyum Karbonat
25	4-piridin boranik asit
26	Na ₂ CO ₃
27	K ₂ CO ₃
28	4-iyodo anilin
29	Hekzan

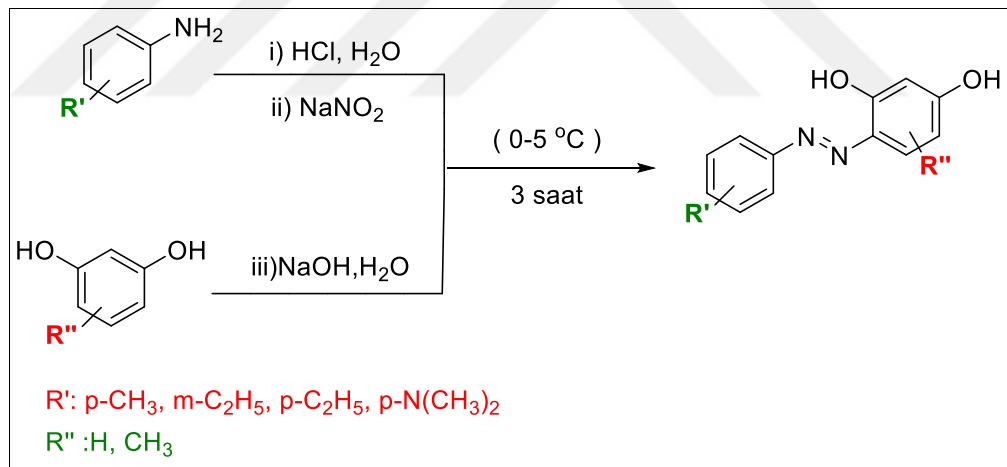
3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- FT-IR spektrumları, Shimadzu IR Prestige-21 Fourier Dönüşümü Kızılötesi cihazı ile KBr kullanılarak diskler hazırlanmış ve verileri kaydedilmiştir.

- UV-Vis spektrumları, PG T80+ çift ışıklı spektrofotometre ile kloroform içerisinde maksimum absorpsiyon dalga boyuna karşılık gelen grafik değerleri tespit edilmiştir.
- ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazı ile dimetilsülfoksit (DMSO-d₆) ve döterokloroform (CDCl_3) içinde referans olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak değerler elde edilmiştir.
- Floresan Spektrumları, Shimadzu RF-5301PC Floresan Spektrofotometresi ile kloroform çözücüsü içerisinde maksimum floresan yoğunluğu dalga boyunda grafik değerleri tespit edilmiştir.

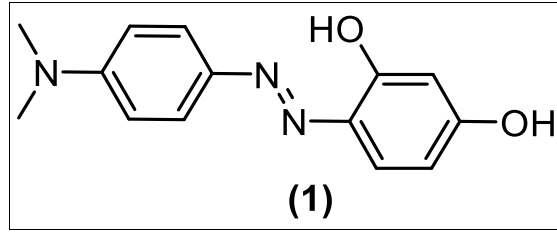
3.2. Deney Prosedürü

Azo bileşiklerinin sentezi Şekil 3.1 de verilen genel sentez şemasına göre sentezlendi.



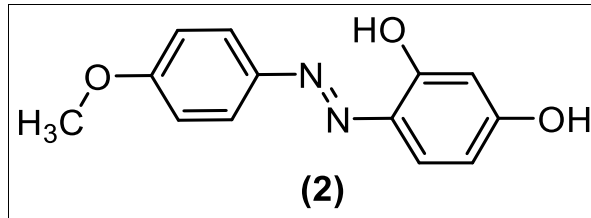
Şekil 3.1. Genel Azobenzen için Orsinol ve Resorcinol ile Kenetleme Sentez Şeması

3.2.1. 4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzen-1,3-diol Sentezi



N,N dimetil *p*-fenilendiamin (17.4 mmol), su (6 mL) içindeki %36'lık hidroklorik asit çözeltisine (4 mL) ilave edildi. Karışım, karıştırıcı altında sodyum klorür içeren buz banyosunda 0-5°C 'yi geçmeyecek şekilde soğutuldu. Karışıma su (10 mL) içindeki soğuk bir sodyum nitrit (17.4 mmol) çözeltisi ilave edildi ve 5°C'yi geçmeyecek şekilde karıştırıldı. Diazotizasyon sırasında, uygun kenetlenme bileşeni olan resorsinol (17.4 mmol), sodyum hidroksitin sulu çözeltisi (1.40 g/300 mL) su (300 mL) içinde çözündü, daha sonra karışım, 5 °C'ye soğutuldu. Ardından kenetlenme bileşeni içeren çözeltiye diazonyum tuzu çözeltisi damla damla ilave edildi. Daha sonra karışıma hidroklorik asit çözeltisi (10 mL) ilave edildi ve oda sıcaklığına kadar ısıtıldı. 1 saat karıştırıldıktan sonra katı, süzülerek izole edildi. Oluşan çökelti, asidik çözeltinin nötralizasyonu için suyla ve daha sonra etanol ile yıkandı ve son olarak ham ürün vakum altında kurutuldu. Etanol ile kristallendirildi. Verim: %81 , molekül ağırlığı: 257.49 g/mol ,renk: kahverengi, e.n : 195.2 – 196 ° C .

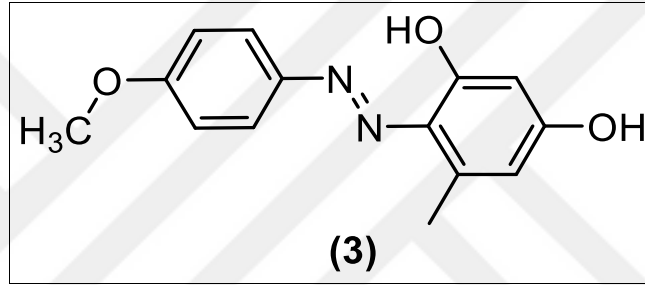
3.2.2. 4-((4-metoksifenil)diazenil)benzen-1,3-diol Sentezi



4- metoksi anilin (17.4 mmol), %36'lık hidroklorik asit çözeltisinin (4 mL) ilave edildi. Karışım, karıştırıcıda sodyum klorür içeren bir buz banyosu kullanılarak 0-5°C ye kadar soğutuldu. Karışıma su (10 mL) içindeki soğuk bir sodyum nitrit (17.4 mmol) çözeltisi ilave edildi ve 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde karıştırıldı. Diazotasyon sırasında, uygun kenetlenme bileşeni olan resorsinol (17.4 mmol),

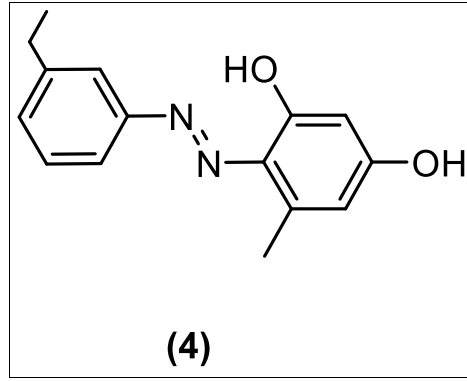
sodyum hidroksitin sulu çözeltisi (1.40 g/300 mL) içinde çözündürüldü . Ardından karışım, 5 °C'ye kadar soğutuldu. Ardından kenetlenme bileşeni içeren çözeltiye diazonyum tuzu çözeltisi damla damla ilave edildi. Daha sonra karışıma hidroklorik asit çözeltisi (10 mL) ilave edildi ve oda sıcaklığına kadar ısıtıldı. 1 saat karıştırıldıktan sonra katı, süzülerek izole edildi. Oluşan çökelti, asidik çözeltinin nötralizasyonu için suyla ve daha sonra etanol ile yıkandı ve son olarak ham ürün vakum altında kurutuldu. Etanolde kristallendirildi. Verim: %74 , renk: kırmızı, molekül ağırlığı: 244. 25 g/mol e.n. : 145-146.8 ° C .

3.2.3. 4-((4-metoksifenil)diazenil)-5-metilbenzen-1,3-diol Sentezi



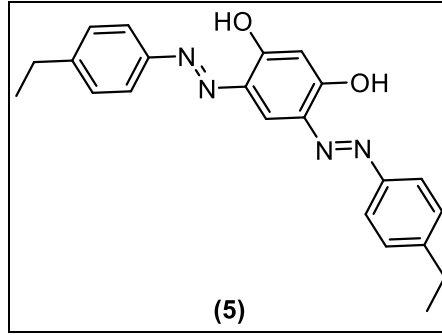
4- metoksi anilin (17.4 mmol), su (6 mL) içindeki %36'lık hidroklorik asit çözeltisine (4 mL) ilave edildi. Karışım, sodyum klorür içeren buz banyosu varlığında 0-5°C ye kadar soğutuldu. Karışıma su (10 mL) içindeki soğuk bir sodyum nitrit (17.4 mmol) çözeltisi ilave edildi ve 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde karıştırıldı. Diazotizasyon sırasında, kenetlenme bileşeni olan orsinol (17.4 mmol), sodyum hidroksitin sulu çözeltisinde (1.40 g/300 mL) çözündürüldü daha sonra karışım, 5 °C'ye soğutuldu. Ardından kenetlenme bileşeni içeren çözeltiye diazonyum tuzu çözeltisi damla damla ilave edildi. Daha sonra karışıma hidroklorik asit çözeltisi (10 mL) ilave edildi ve oda sıcaklığına kadar ısıtıldı. 1 saat karıştırıldıktan sonra katı, süzülerek izole edildi. Oluşan çökelti, asidik çözeltinin nötralizasyonu için suyla ve daha sonra etanol ile yıkandı ve son olarak ham ürün vakum altında kurutuldu. Verim: %76, renk: turuncu, molekül ağırlığı: 258.28 g/mol, e.n. : 117-118° C .

3.2.4. 4-((3-ethylfenil)diazenil)-5-metilbenzen-1,3-diol Sentezi



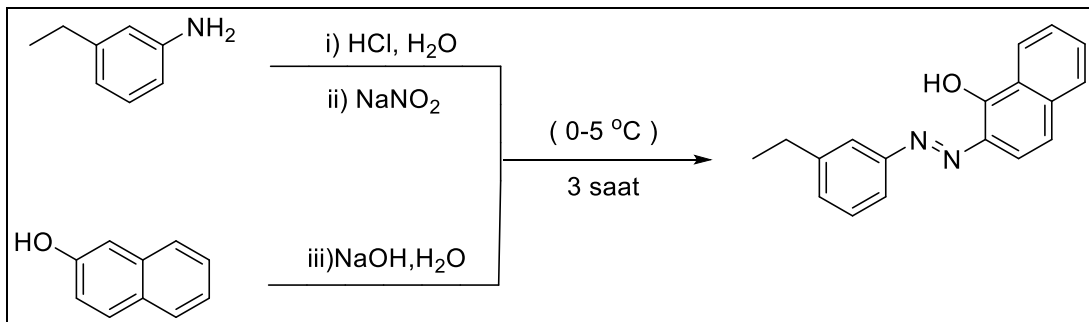
3-etil anilin (17.4 mmol), su (6 mL) içindeki %36'lık hidroklorik asit çözeltisine (4 mL) ilave edildi. Karışım, karıştırıcı altında sodyum klorür içeren bir buz banyosu ile 0-5°C ye kadar soğutuldu. Karışıma su (10 mL) içindeki soğuk bir sodyum nitrit (17.4 mmol) çözeltisi ilave edildi ve 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde karıştırıldı. Diazotizasyon sırasında, kenetlenme bileşeni olan orsinol (17.4 mmol), sodyum hidroksitin sulu çözeltisiyle (1.40 g/300 mL) çözündürüldü ve ardından karışım, 5 °C'ye kadar soğutuldu. Ardından kenetlenme bileşeni içeren çözeltiye diazonyum tuzu çözeltisi damla damla ilave edildi. Daha sonra karışıma hidroklorik asit çözeltisi (10 mL) ilave edildi ve oda sıcaklığına kadar ısıtıldı. 1 saat karıştırıldıktan sonra katı, süzülerek izole edildi. Oluşan çökelti, asidik çözeltinin nötralizasyonu için suyla ve daha sonra etanol ile yıkandı ve son olarak ham ürün vakum altında kurutuldu. Benzende kristallendirildi. Verim: %79, renk: turuncu, molekül ağırlığı: 256.31 g/mol, e.n. 195- 197 ° C.

3.2.5. 4,6-bis((E)-(4-etilfenil)diazenil)benzen-1,3-diol Sentezi



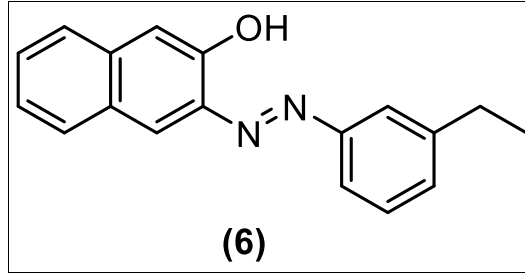
4-etil anilin (17.4 mmol), su (6 mL) içindeki %36'lık hidroklorik asit çözeltisine (4 mL) ilave edildi. Karışım, sodyum klorür içeren bir buz banyosu kullanılarak karıştırıcı yardımıyla 0-5°C 'ye kadar soğutuldu. Karışıma su (10 mL) içindeki soğuk bir sodyum nitrit (17.4 mmol) çözeltisi ilave edildi ve 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde karıştırıldı. Kenetlenme bileşeni olan resorsinol (17.4 mmol), sodyum hidroksitin sulu çözeltisi (1.40 g/300 mL) içinde çözündü ve karışım, 5 °C'ye kadar soğutuldu. Ardından kenetlenme bileşeni içeren çözeltiye diazonyum tuzu çözeltisi damla damla ilave edildi. Daha sonra karışıma hidroklorik asit çözeltisi (10 mL) ilave edildi ve oda sıcaklığına kadar ısıtıldı. 1 saat karıştırıldıktan sonra katı, süzülerek izole edildi. Oluşan çökelti, asidik çözeltinin nötralizasyonu için suyla ve daha sonra etanol ile yıkandı ve son olarak ham ürün vakum altında kurutuldu. Etanolde kristallendirildi. Verim: %78, renk: kırmızı, molekül ağırlığı: 374,17g/mol, e.n. : 173- 175 ° C.

Şekil 3.1 de 3-((3-etilfenil)diazenil)naftalin-2-ol sentezi için önerilen sentez şeması bulunmaktadır.



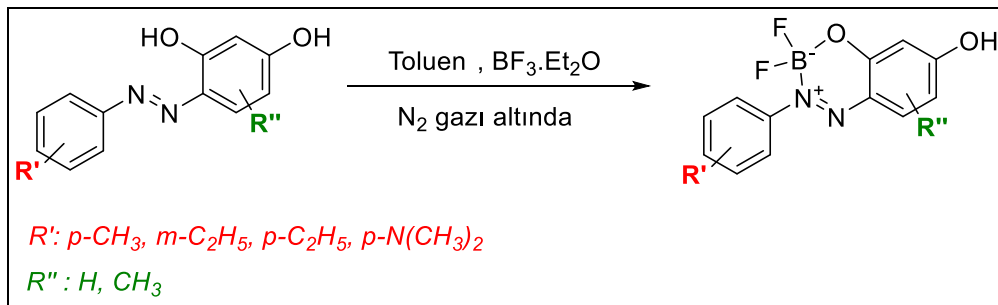
Şekil 3.2. Azobenzenin 2-naftol ile kenetlenme reaksiyonu

3.2.6. 3-((3-etilfenil)diazenil)naftalin-2-ol Sentezi



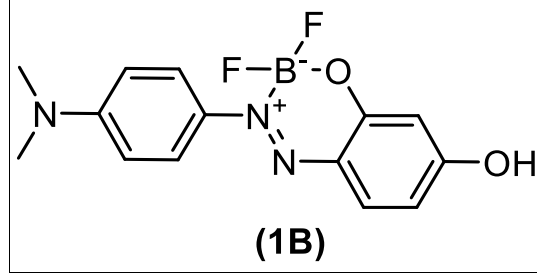
3-etil anilin (17.4 mmol), su (6 mL) içindeki %36'lık HCl çözeltisine ilave edilip karıştırıldı. Karışım, sodyum klorürlü buz banyosunun varlığında 0-5°C'yi geçmeyecek şekilde soğutuldu. Karışıma su (10 mL) içindeki soğuk bir sodyum nitrit (17.4 mmol) çözeltisi ilave edildi ve 0-5 °C'yi geçmeyecek şekilde karıştırıldı. Diazotizasyon sırasında, uygun kenetlenme bileşeni olan 2-naftol (17.4 mmol) ile sodyum hidroksit (1.40 g) içeren 300 mL su içerisinde çözündürüldü. Elde edilen karışım, 5 °C'ye soğutuldu. Ardından kenetlenme bileşeni içeren çözeltiye diazonyum tuzu çözeltisi damla damla ilave edildi. Daha sonra karışıma hidroklorik asit çözeltisi (10 mL) ilave edildi ve oda sıcaklığına kadar ısıtıldı. 1 saat karıştırıldıktan sonra katı, süzülerek izole edildi. Oluşan çökelti, asidik çözeltinin nötralizasyonu için suyla ve daha sonra etanol ile yıkandı ve son olarak ham ürün vakum altında kurutuldu. Metanolden kristallendirildi. Verim: %71, renk: turuncu, molekül ağırlığı: 276.34 g/mol, e.n. 147- 148.3 °C .

Şekil 3.4. de floresan azobenzenlerin sentezi için önerilen sentez şeması göre sentezlenmiştir.



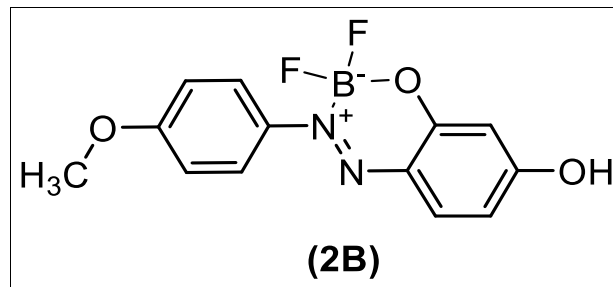
Şekil 3.3. Genel Floresan Azobenzen Sentez Şeması

3.2.7. 4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzen-1,3-diol (**1**) Bileşığının Bor Kompleksinin Sentezi



Kuru toluen (15-20 mL) ve **(1)** numaralı bileşik (1 mmol) karıştırıcı altında çözünene kadar karıştı. Daha sonra $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karanlık ortamda gece boyunca oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon TLC (hekzan: etil asetat (4:1)) ile takip edildi. Reaksiyon kloroform ile iki kez ekstrakte edilerek sonlandırıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve ardından süzüldü. Çözücüsü döner buharlaştırıcı altında buharlaştırıldı. Verim :%56, renk : sarı ,molekül ağırlığı: 305.09 g/mol, e.n. , 188-189 ° C.

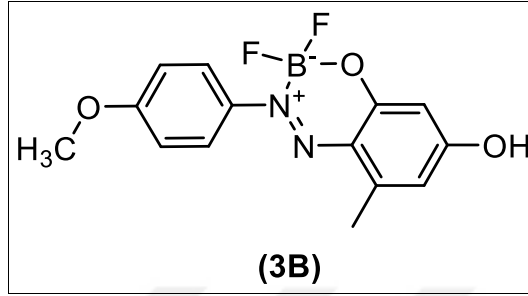
3.2.8. 4-((4-metoksifenil)diazenil)benzen-1,3-diol (**2**) Bileşığının Bor Kompleksinin Sentezi



Kuru toluen (15-20 mL) ve **(2)** numaralı bileşik (1 mmol) karıştırıcı altında çözünene kadar karıştı. Daha sonra $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karanlık ortamda gece boyunca oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon TLC (kloroform) ile takip edildi. Reaksiyon sonunda kloroform ile iki kez ekstrakte edilip organik faz alındı. Organik faz Na_2SO_4 ile

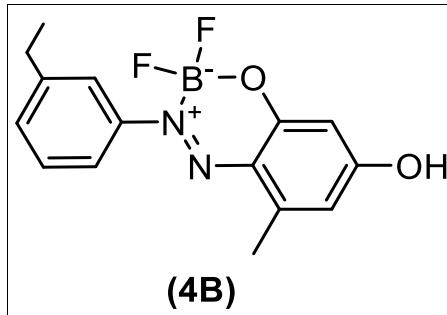
kurutuldu ve süzöldü. Çözöcö döner buharlaştıracı altında buharlaştırıldı. Verim :%48, renk : pembe, molekül ağırlığı: 292.05 g/mol, e.n. , 110-112 ° C.

3.2.9. 4-((4-metoksifenil)diazenil)-5-metilbenzen-1,3-diol (3) Bileşğinin Bor Kompleksinin Sentezi



Kuru tolüen (15-20 mL) ve (3) numaralı bileşik (1 mmol) karıştırıcı altında çözölene kadar karıştı. Daha sonra BF₃.Et₂O (5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karanlık ortamda gece boyunca oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon TLC (hekzan: etil asetat (1:1)) ile takip edildi Reaksiyon sonunda kloroform ile iki kez ekstrakte edilip organik faz alındı. Organiz faz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzöldü. Çözöcö döner buharlaştıracı altında buharlaştırıldı. Verim :%63, renk :siyah, molekül ağırlığı: 306.05 g/mol, e.n. : 135-137 ° C.

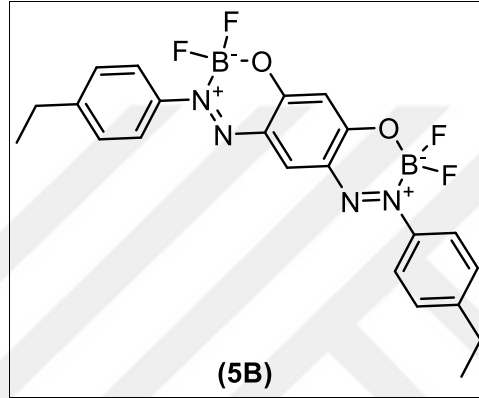
3.2.10. 4-((3-ethylfenil)diazenil)-5-metilbenzen-1,3-diol (4) Bileşğinin Bor Kompleksinin Sentezi



Kuru tolüen (15-20 mL) ve (4) numaralı bileşik (1 mmol) karıştırıcı altında çözölene kadar karıştı. Daha sonra BF₃.Et₂O (5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon

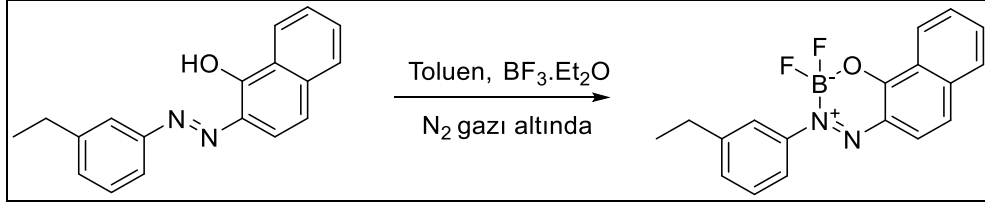
karanlık ortamda gece boyunca oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon TLC (kloroform) ile takip edildi. Reaksiyon sonunda kloroform ile iki kez ekstrakte edilip organik faz alındı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü döner buharlaştırıcı altında buharlaştırıldı. Verim :%57, renk :kırmızı, molekül ağırlığı: 304.10 g/mol, e.n. 119-120 ° C.

3.2.11. 4,6-bis((E)-(4-etilfenil)diazenil)benzen-1,3-diol (5) Bileşiğinin Bor Kompleksinin Sentezi



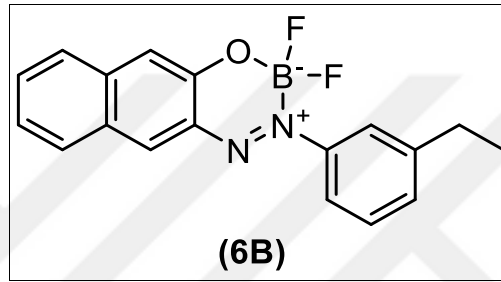
Kuru toluen (15-20 mL) ve **(5)** numaralı bileşik (1 mmol) karıştırıcı altında çözünene kadar karıştı. Daha sonra $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (beş eşdeğer) ilave edildi. Reaksiyon karanlık ortamda gece boyunca oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon TLC(kloroform) ile takip edildi. Reaksiyon sonunda kloroform ile iki kez ekstrakte edilip organik faz alındı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü döner buharlaştırıcı altında buharlaştırıldı. Verim :%51, renk : siyah, e.n. , molekül ağırlığı: 374.04 g/mol, 143-144 °C.

3-((3-etilfenil)diazenil)naftalin-2-ol (6) bileşiğinin bor kompleksinin sentezi Şekil 3.4 de verilen sentez şemasına göre sentezlenmiştir.



Şekil 3.4. (E)-3-((3-etilfenil)diazenil)naftalin-2-ol bileşiğinin floresan azobenzen sentez reaksiyonu

3.2.12. 3-((3-etilfenil)diazenil)naftalin-2-ol (6) Bileşiğinin Bor Kompleksinin Sentezi



Kuru tolüen (15-20 mL) ve **(6)** numaralı bileşik (1 mmol) karıştırıcı altında çözünene kadar karıştı. Daha sonra $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karanlık ortamda gece boyunca oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon TLC (kloroform) ile takip edildi. Reaksiyon sonunda kloroform ile iki kez ekstrakte edilip organik faz alındı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü evaporatör altında buharlaştırıldı Verim :%68, renk : turuncu, molekül ağırlığı: 324.14 g/mol, e.n. , 120-121.9 °

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

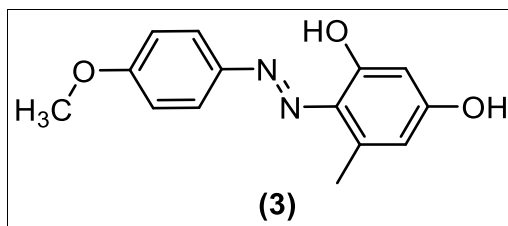
Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonunda ^1H -NMR spektrumları, ^{13}C -NMR spektrumları, FTIR, Floresan Spektroskopisi ve UV spektroskopik yöntemlerinden faydalanılmıştır.

4.1 Bileşiklerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları

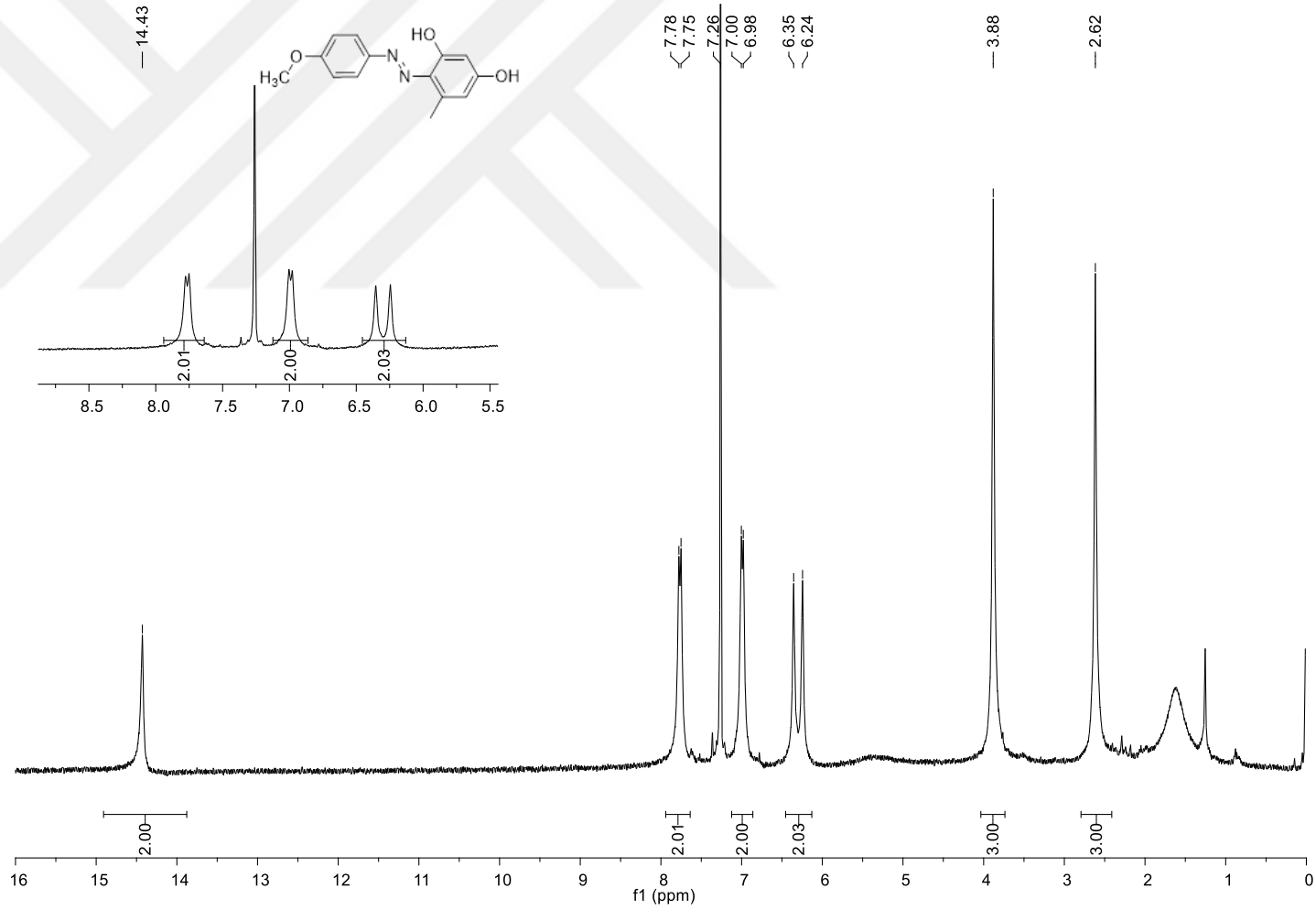
Şekil 4.1 ile Şekil 4.7 arasında sentezlenen azo bileşiklerine ait DMSO ve CDCl_3 içerisinde ^1H -NMR spektrumları ile ^{13}C -NMR spektrumları görülmektedir. Bileşiklerin yapısı NMR sonuçları aydınlatılmış olup molekülün yapısıyla birebir uyum içerisinde dir.

Bileşiklerin ^1H -NMR spektrumlarından yola çıkarak **(3)** numaralı bileşiğe ait aromatik bölgedeki altı proton 7.6- 6.99 ppm aralığında görülmektedir. 2.62 ppm de alifatik CH_3 grubuna ait üç proton bulunurken, 3.88 ppm de metoksi grubuna ait üç proton ve yapıdaki OH 14.43 ppm de rezonans olmuştur. **(4)** numaralı bileşik için aromatik bölgede 7.59-6.23 ppm aralığında altı proton görülmektedir. 2.74-1.30 ppm aralığında alifatik bölgede CH_3 VE CH_2 'ye ait sekiz proton bulunurken , 14.93 ppm de OH grubuna ait iki proton görülmektedir. Bileşik **(5)** için, 7.57-7.18 ppm aralığında altı tane aromatik bölgedeki protonlar bulunmaktadır. 2.07-1.25 ppm de alifatik bölgede on proton bulunmaktadır. 15.74 ppm OH grubuna iki tane proton rezonans olmuştur. **(6)** numaralı bileşik için , 8.56-6.87 ppm aralığında on tane aromatik bölgede proton bulunmaktadır. 2.75-1.32 ppm aralığında alifatik bölgede 5 proton bulunmaktadır. OH grubuna ait proton 16.31 ppm rezonans olmuştur.

Bileşik **(3)** için, Şekil 4.1 de ^1H -NMR spektrumu görülmektedir.

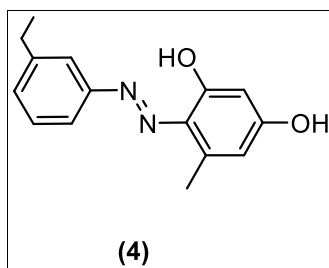


^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ 14.43 (s, 2H), 7.76 (d, J = 10.5 Hz, Ar-2H), 6.99 (d, J = 9.6 Hz, Ar-2H), 6.30 (d, J = 44.0 Hz, Ar-2H), 3.88 (s, 3H), 2.62 (s, 3H).

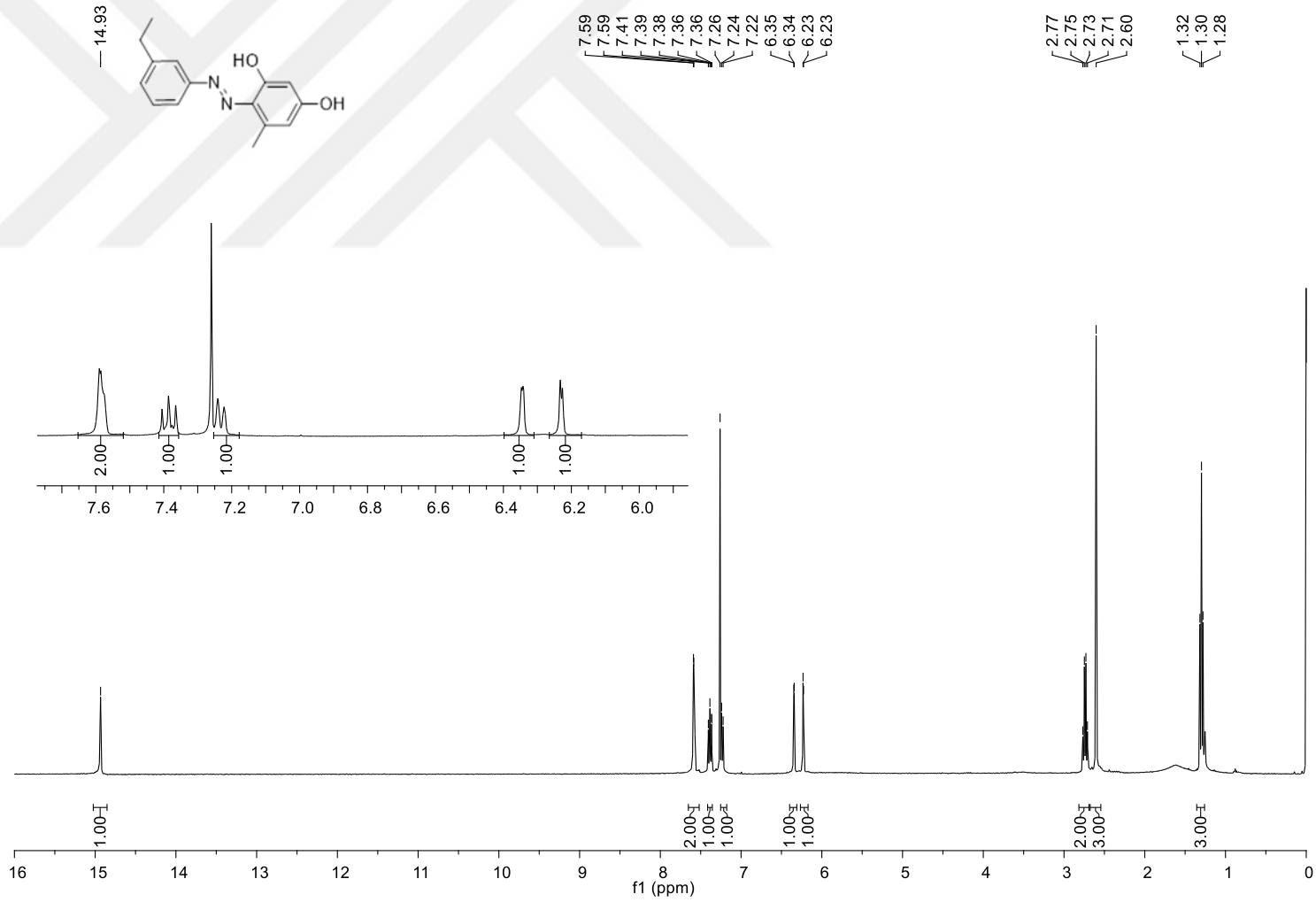


Şekil 4.1. (3) Numaralı bileşiğe ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

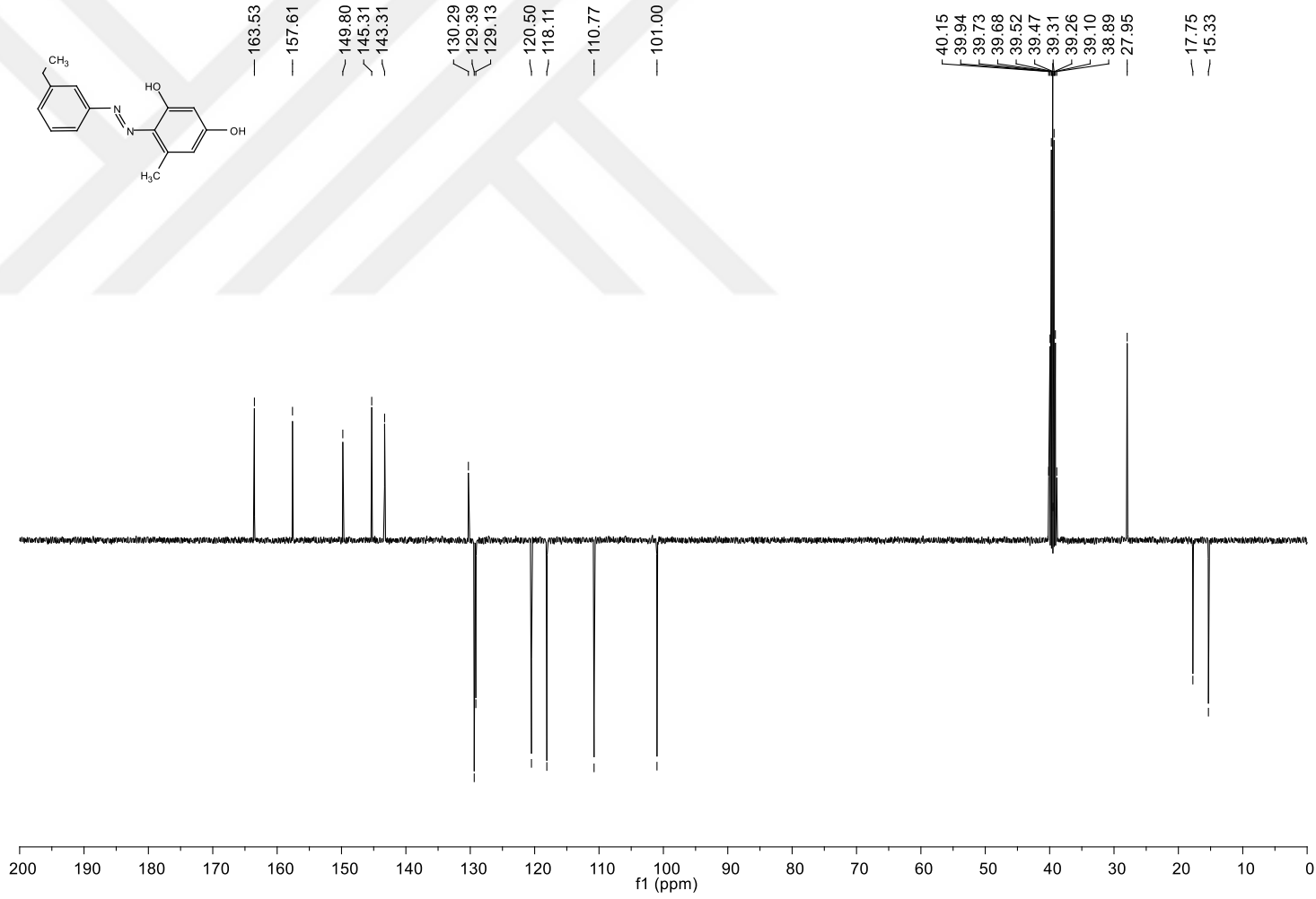
Bileşik **(4)** için, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 de ^1H -NMR ve ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (APT, 125 MHz, DMSO) spektrumları görülmektedir.



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ 14.93 (s, 2H), 7.59 (d, J = 1.8 Hz, Ar-2H), 7.44 – 7.35 (m, Ar-H), 7.23 (d, J = 7.6 Hz, Ar-H), 6.34 (d, J = 1.8 Hz, Ar-H), 6.23 (d, J = 2.5 Hz, Ar-H), 2.74 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 2.60 (s, 3H), 1.30 (t, J = 7.6 Hz, 3H). **^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (APT, 125 MHz, DMSO)** δ 163.53 (C), 157.61 (C), 149.80 (C), 145.31 (C), 143.31 (C), 130.29 (C), 129.39 (CH), 129.13 (CH), 120.50 (CH), 118.11 (CH), 110.77 (CH), 101.00 (CH), 27.95 (CH_2), 17.75 (CH_3), 15.33 (CH_3).

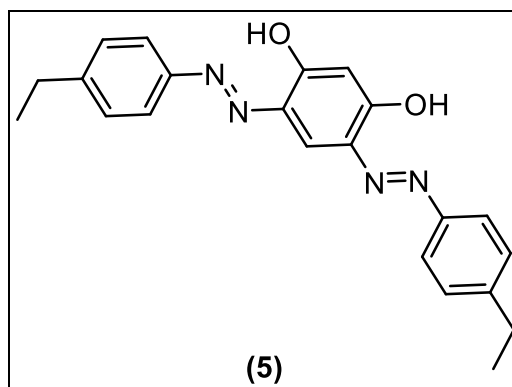


Şekil 4.2. (4) numaralı bileşiğe ait ^1H -NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

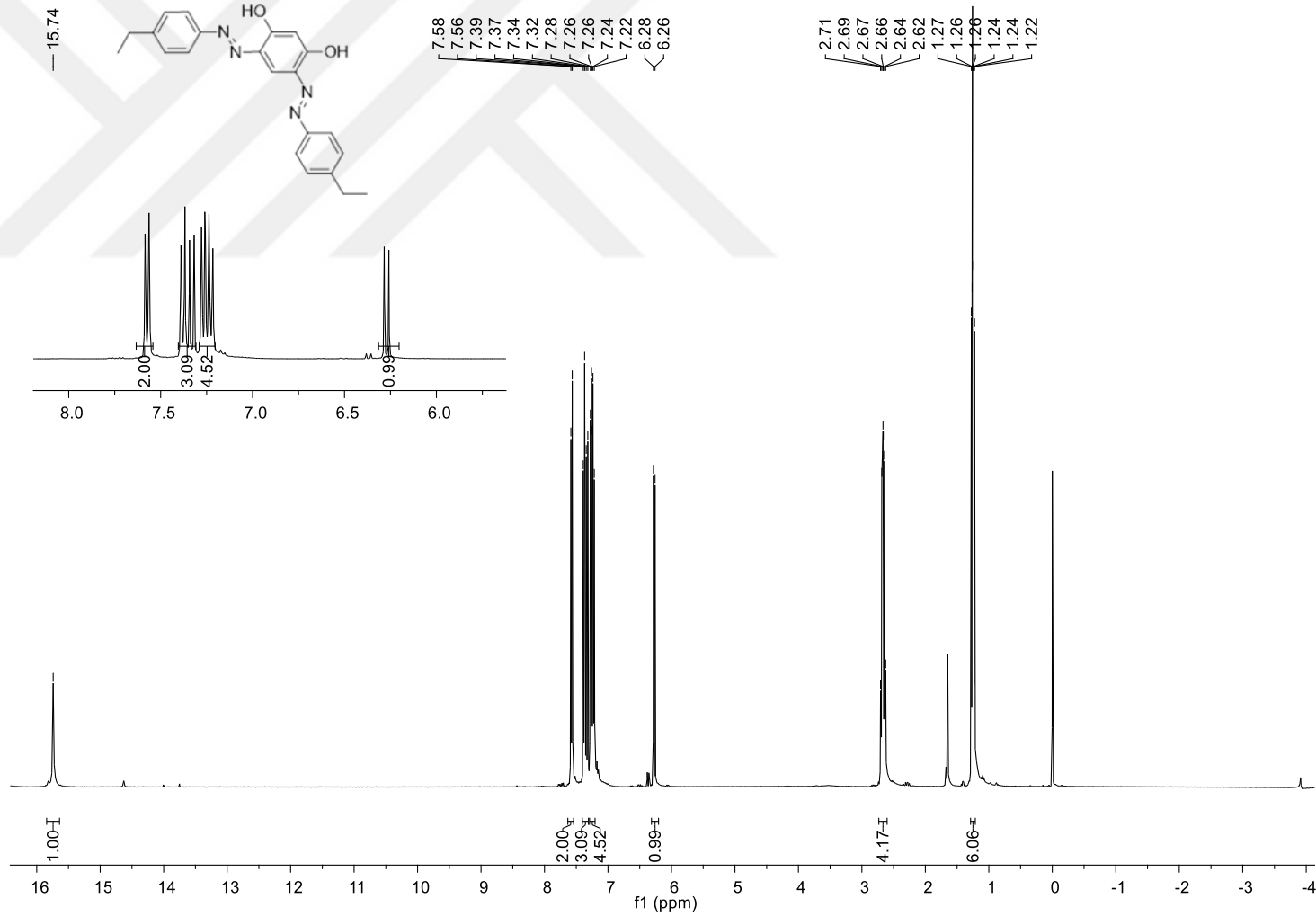


Şekil 4.3. **(4)** Numaralı bileşiğe ait ¹³C-NMR Spektrumu (APT, 125 MHz, DMSO)

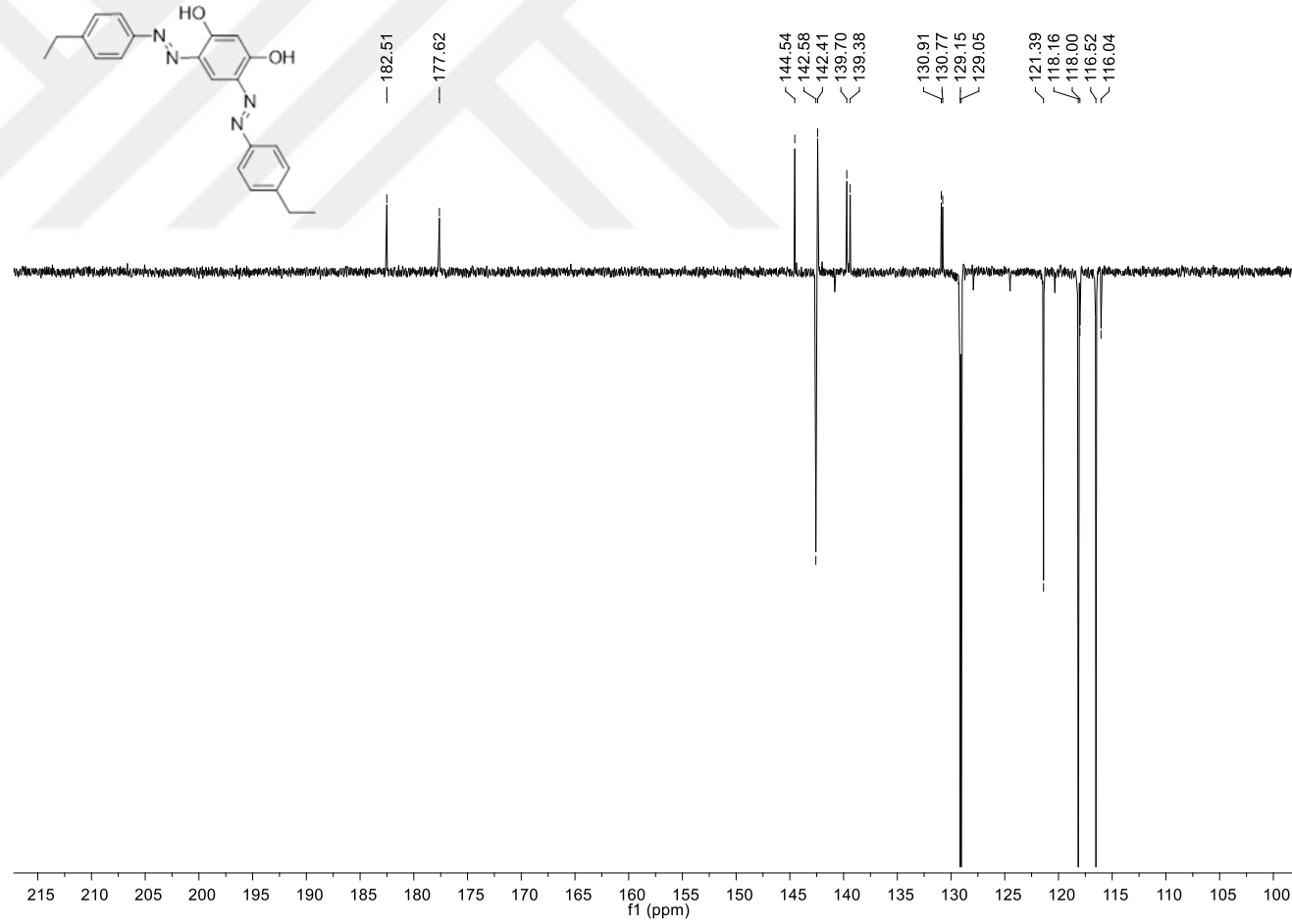
Bileşik **(5)** için , Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları görülmektedir.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ 15.74 (s, 2H), 7.57 (d, J = 8.5 Hz, Ar-2H), 7.35 (dd, J = 19.3, 9.3 Hz, 3H), 7.29 – 7.18 (m, Ar-4H), 6.27 (d, J = 10.0 Hz, Ar-H), 2.67 (dq, J = 15.3, 7.6 Hz, 4H), 1.25 (td, J = 7.6, 4.8 Hz, 6H). **^{13}C { ^1H } NMR (APT, 125 MHz, CDCl_3)** δ 182.51 (C), 177.62 (CH), 144.54 (C), 142.58 (C), 142.41 (C), 139.70 (C), 139.38 (Ar-C), 130.91 (Ar-CH), 130.77 (CH), 129.15 (CH), 129.05 (CH), 121.38 (CH), 118.16 (CH), 116.52 (CH), 28.57 (CH_2), 28.47 (CH_2), 15.50 (CH_3), 15.35 (CH_3).

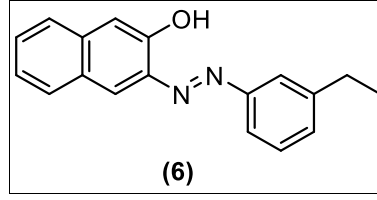


Şekil 4.4. **(5)** Numaralı bileşiğe ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

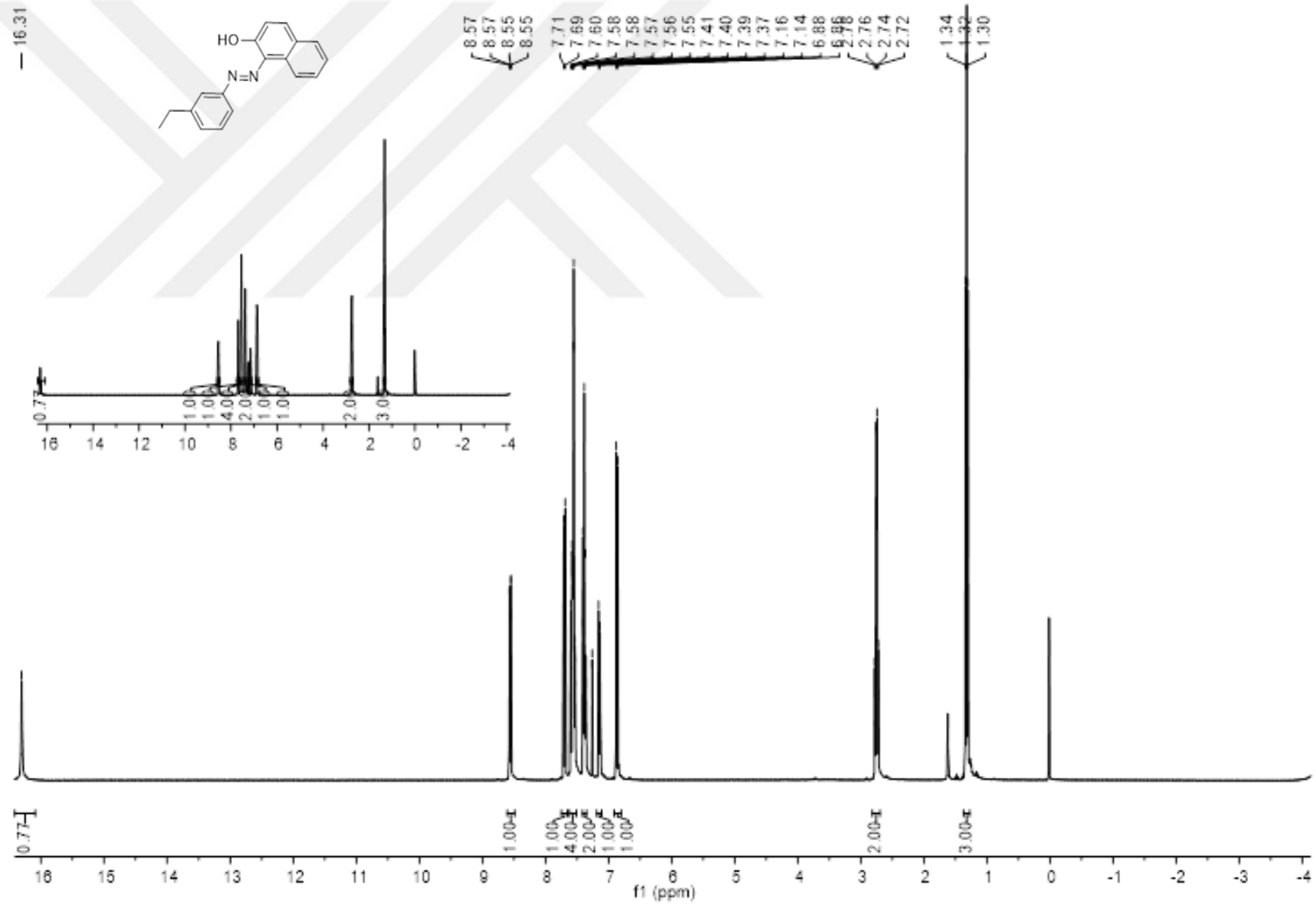


Şekil 4.5. (5) Numaralı bileşiğe ait ¹³C-NMR Spektrumu (APT, 125 MHz, CDCl₃)

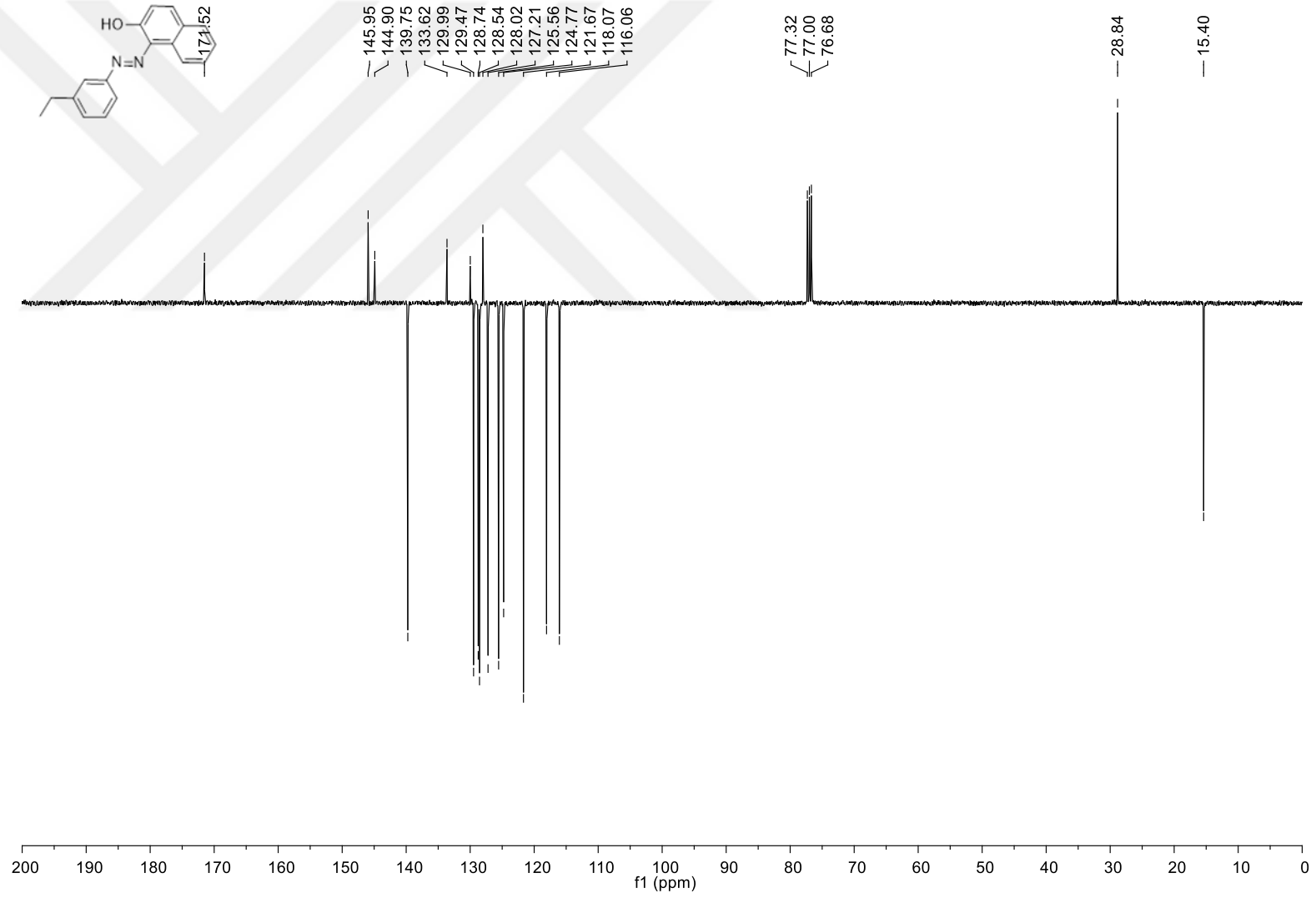
Bileşik **(6)** için, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 de ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları görülmektedir.



Bileşik **(6)** için, ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ 16.31 (s, 1H), 8.56 (dd, J = 8.2, 0.5 Hz, Ar-H), 7.70 (d, J = 9.5 Hz, Ar-H), 7.56 (ddd, J = 9.2, 8.5, 4.4 Hz, Ar-4H), 7.43 – 7.34 (m, Ar-2H), 7.15 (d, J = 7.5 Hz, Ar-H), 6.87 (d, J = 9.4 Hz, Ar-H), 2.75 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 1.32 (t, J = 7.6 Hz, 3H). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (APT, 125 MHz, CDCl_3) (100 MHz, CDCl_3) : δ 171.52 (C), 145.95 (C), 144.90 (C), 139.75 (CH), 133.62 (C), 129.99 (C), 129.47 (CH), 128.74 (CH), 128.54 (CH), 128.02 (C), 127.21 (CH), 125.56 (CH), 124.77 (CH), 121.67 (CH), 118.07 (CH), 116.06 (CH), 28.84 (CH_2), 15.40 (CH_3).



Şekil 4.6. **(6)** Numaralı bileşiğe ait ¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃)



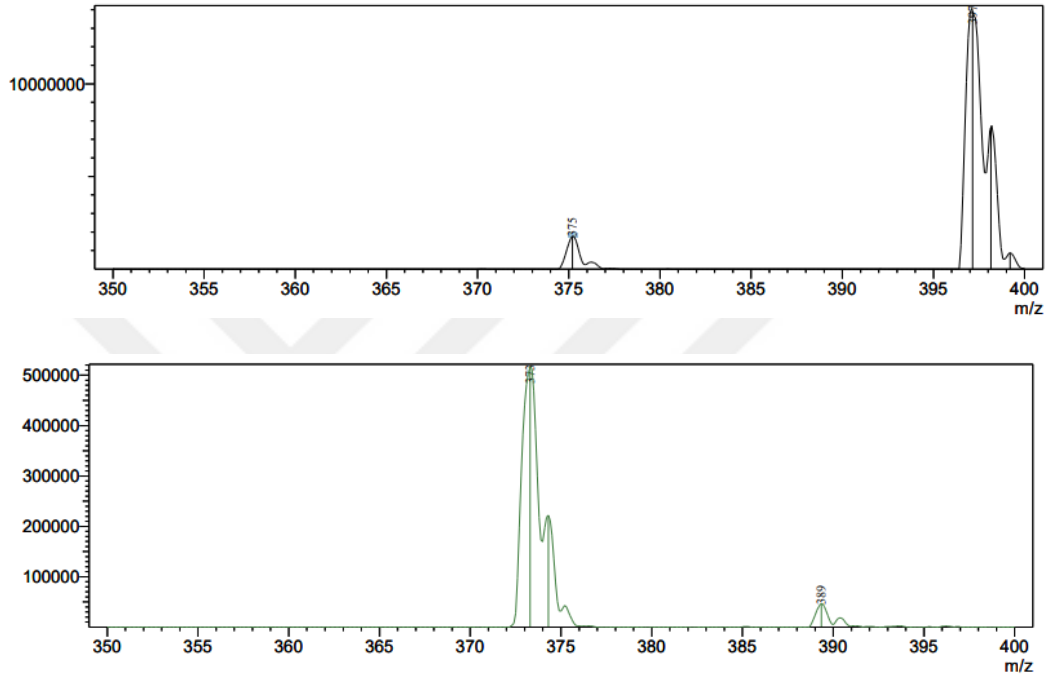
Şekil 4.7. (6) Numaralı bileşiğe ait ^{13}C -NMR Spektrumu (APT, 125 MHz, CDCl_3)

Çizelge 4.1. Elde edilen bileşiklere ait ¹H-NMR spektrum verileri

Molekül	Ar-H	Alip-H	X-H
3	7.6 (d, 2H)	2.62 (s, 3H)	3.88 (s, 3H, O-CH₃)
	6.99 (d, 2H)		14.43 (s, 2H, OH)
	6.30 (d, 2H)		
4	7.59 (d, 2H)	2.74 (q, 2H)	14.93 (s, 2H, OH)
	7.44- 7.35 (m, 1H)	2.60 (s, 3H)	
	7.23 (d, 1H)	1.30 (t, 3H)	
	6.34 (d, 1H)		
	6.23 (d, 1H)		
5	7.57 (d, 2H)	2.07 (dq, 4H)	15.74 (s, 2H, OH)
	7.35 (dd, 3H)	1.25 (td, 6H)	
	7.29- 7.18 (m, 4H)		
6	8.56 (dd, 1H)	2.75 (q, 2H)	16.31 (s, 1H)
	7.70 (d, 1H)	1.32 (t, 3H)	
	7.56 (ddd, 4H)		
	7.43-7.34 (m, 2H)		
	7.15 (d, 1H)		
	6.87 (d, 1H)		

4.2. (5) Numaralı Bileşiğe Ait LC-MS Spektrumu

Şekil 4.8 de (5) numaralı bileşiğe ait LC-MS spektrumu yer almaktadır. Bileşiğin yapısı sentezlenen diğer azobenzen bileşiklerinden farklı olmasından dolayı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile yapısı aydınlatılmış olup LC-MS spektrumu ile doğruluğu hem teorik hem de deneysel moleküler kütleyle birbirini desteklemektedir.



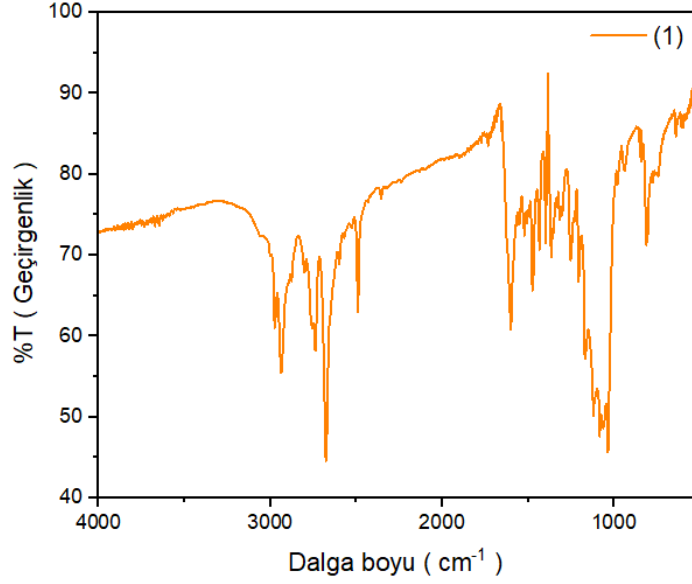
Şekil 4.8. (5) Numaralı bileşiğe ait LC-MS Spektrumu

4.3. FT-IR Spektrumları

Şekil 4.9 ile Şekil 4.20 arasında sentezlenen bileşiklere ait FT-IR spektrumları görülmektedir. Bileşiklerin tamamı KBr içerisinde FT-IR spektrumları alınmıştır. Bileşiklerde O-H $3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki absorpsiyon piklerinde görülmektedir. Bileşiklerin benzen halkası $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki absorpsiyon pikleri göstermektedir. Molekülerdeki alifatik C-H titreşimleri $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede görülmektedir.

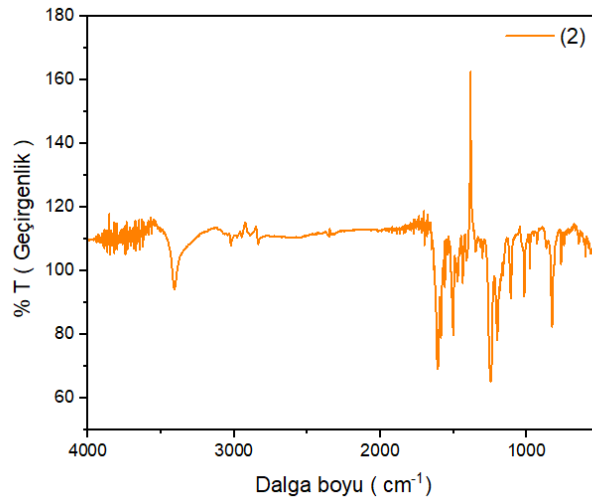
(1) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu şekil 4.27 da verilmiştir. 3200 cm^{-1} 'de görülen bantlar O-H gerilme titreşimlerine aittir. 3000 cm^{-1} 'de görülen bantlar

aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1450 cm^{-1} ' de görülen bantlar ise bant ise -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



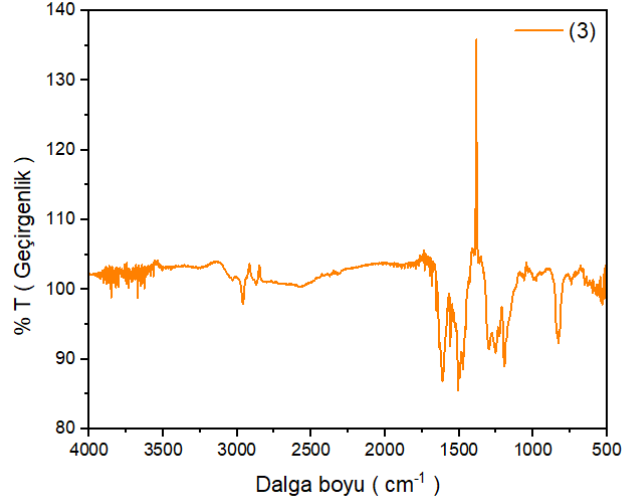
Şekil 4.9. **(1)** numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

(2) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu şekil 4.10 da verilmiştir. 3400 cm^{-1} de görülen bantlar O-H gerilme titreşimlerine aittir. 3000 cm^{-1} de görülen bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1420 cm^{-1} de görülen bantlar ise bant ise -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



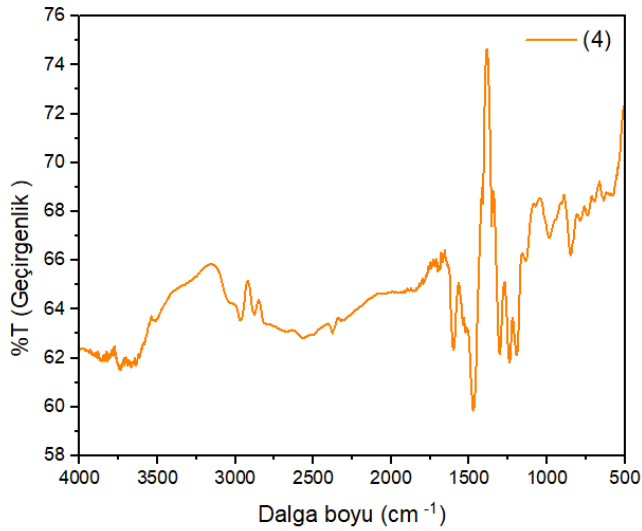
Şekil 4.10. **(2)** numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

(3) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu şekil 4.11 de görülmektedir. 3500 cm^{-1} de görülen bantlar O-H gerilme titreşimlerine aittir. 3000 cm^{-1} de görülen bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1500 cm^{-1} de görülen bantlar ise bant ise -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



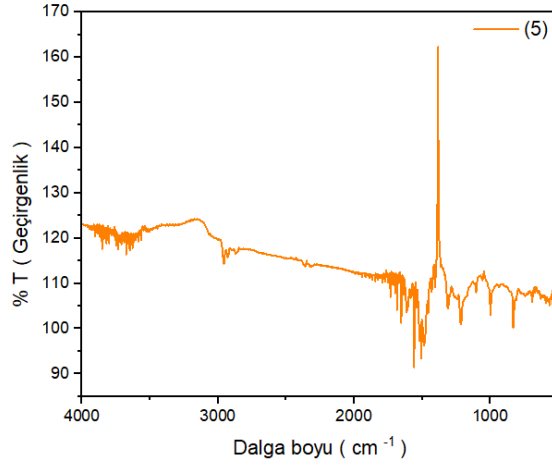
Şekil 4.11. (3) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

(4) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu şekil 4.12 de görülmektedir. 3500 cm^{-1} ' de görülen bantlar O-H gerilme titreşimlerine aittir. 3000 cm^{-1} ' de görülen bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1500 cm^{-1} de görülen bantlar ise bant ise -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



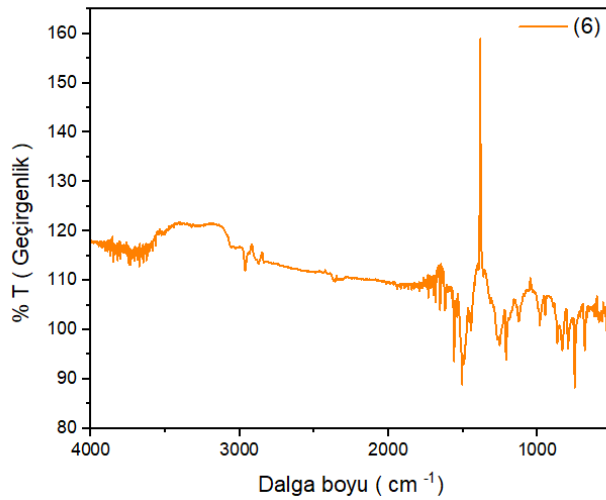
Şekil 4.12. (4) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

(5) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu şekil 4.13 de görülmektedir. 3500 cm^{-1} 'de görülen bantlar O-H gerilme titreşimlerine aittir. 3000 cm^{-1} 'de görülen bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1400 cm^{-1} 'de görülen bantlar ise bant ise -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



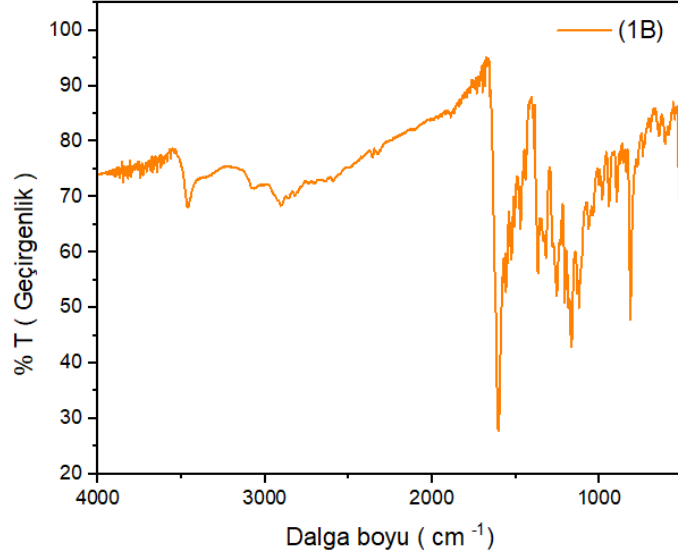
Şekil 4.13. (5) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

(6) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu şekil 4.14 de görülmektedir. 3500 cm^{-1} 'de görülen bantlar O-H gerilme titreşimlerine aittir. 3000 cm^{-1} 'de görülen bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1500 cm^{-1} 'de görülen bantlar ise bant ise -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



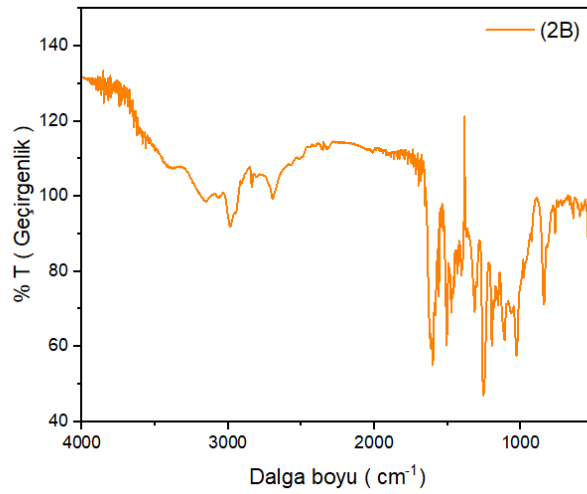
Şekil 4.14. (6) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

(1B) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu şekil 4.15 de görülmektedir. 3480 cm^{-1} ' de O-H bandı görülmektedir. 2900 cm^{-1} ' de görülen bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1500 cm^{-1} ' de görülen bantlar ise bant ise -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



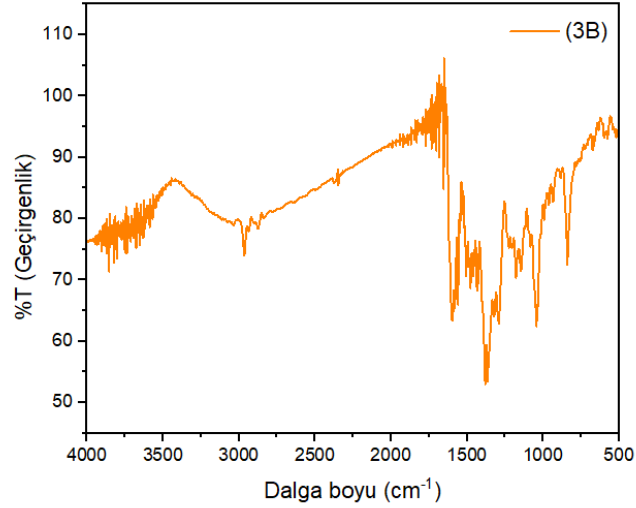
Şekil 4.15. **(1B)** numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

(2B) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu şekil 4.16 da görülmektedir. 3000 cm^{-1} 'de görülen bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1550 cm^{-1} ' de görülen bantlar ise bant ise -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



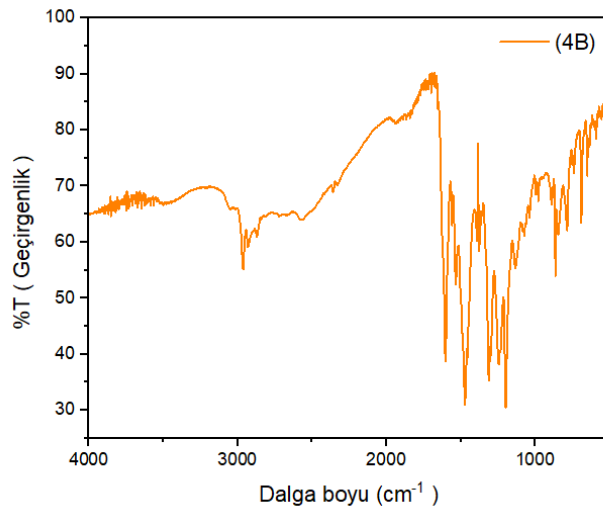
Şekil 4.16. **(2B)** numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

(3B) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu şekil 4.17’de görülmektedir. 3000 cm^{-1} ’de görülen bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1400 cm^{-1} ’ de görülen bantlar ise bant ise -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



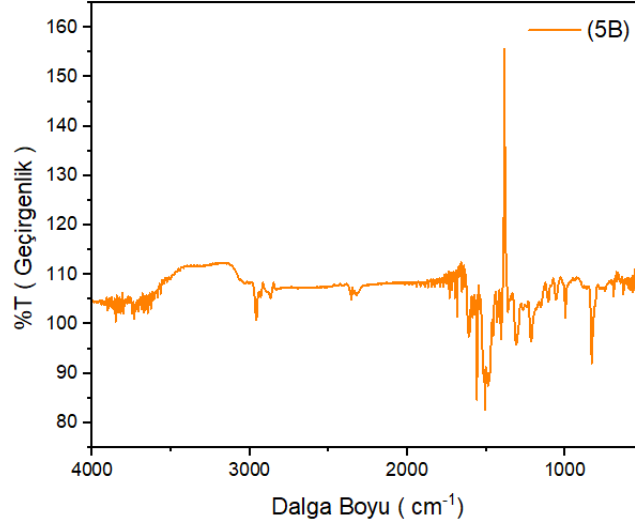
Şekil 4.17. **(3B)** numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

(4B) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu şekil 4.18 de görülmektedir. 3200 cm^{-1} ’ de görülen bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1500 cm^{-1} ’ de görülen bantlar ise bant ise -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



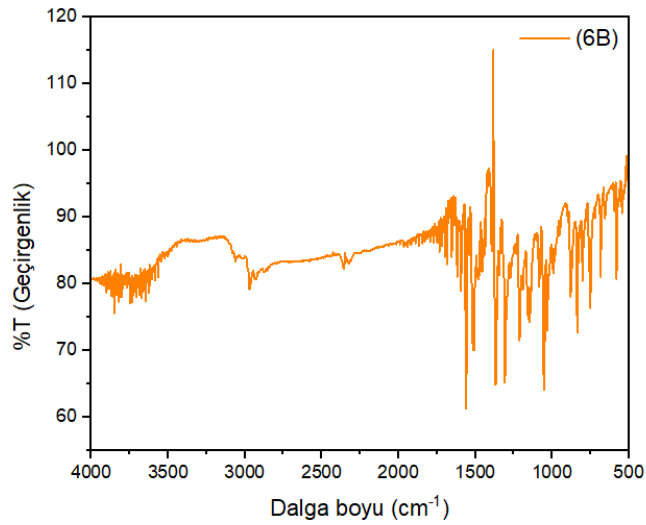
Şekil 4.18. **(4B)** numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

(5B) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu şekil 4.19 da görülmektedir. 3200 cm^{-1} 'de görülen bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1460 cm^{-1} ' de görülen bantlar ise bant ise -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.19. (5B) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

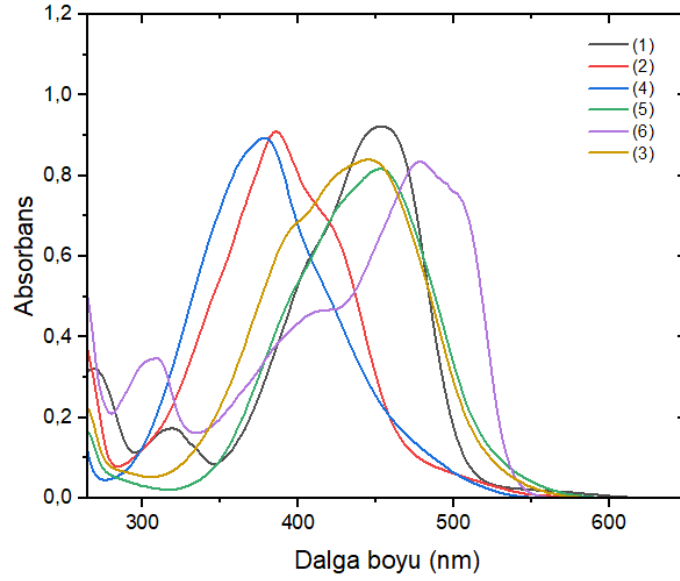
(6B) numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu şekil 4.20 de görülmektedir. O-H titreşim bandı 3400 cm^{-1} ' de görülmektedir. 3200 cm^{-1} 'de görülen bantlar aromatik halkadaki C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1400 cm^{-1} ' de görülen bantlar ise bant ise -N=N- gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



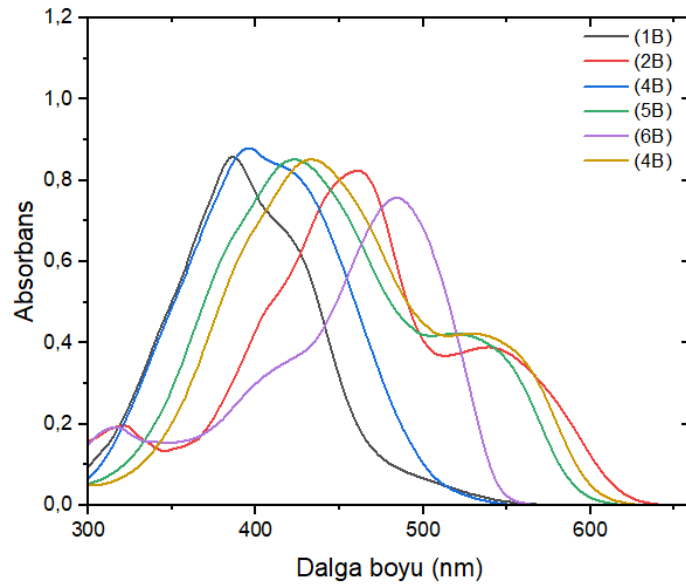
Şekil 4.20. (6B) numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu

4.4. UV Spektrumları

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22 de bileşiklere ait UV spektrumları görülmektedir. En fazla botokromik kayma gösteren bileşik **(6)** ve bunun bor kompleksi **(6B)** olarak tespit edilmiştir. Azobenzenleri kendisi arasında kıyasladığımızda hipsokromik kayma **(4)** numaralı bileşik iken, borlu bileşiklerde **(1B)** olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.21. Azobenzen bileşiklerinin (1-6) UV spektrumları

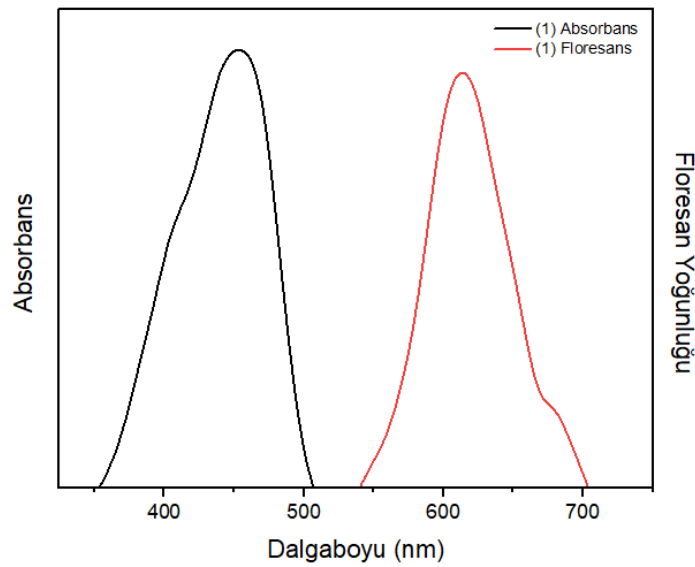


Şekil 4.22. Borlu bileşiklerin (1B-6B) UV spektrumları

4.5. Bileşiklerin UV ve Floresan Spektrumları

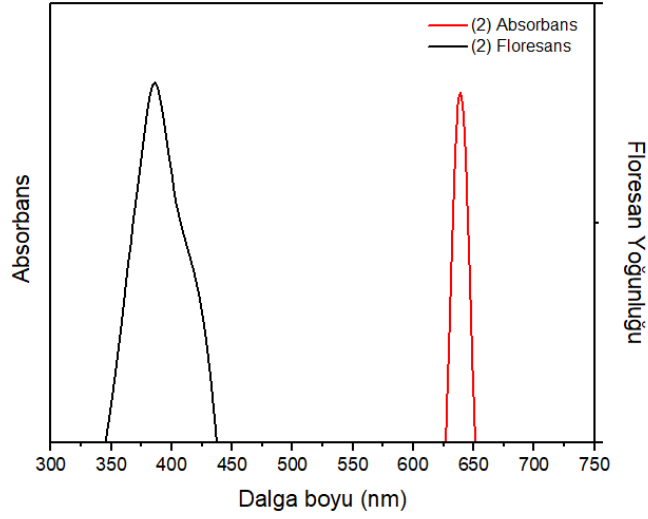
Şekil 4.23 ve 4.34 aralığında tüm bileşiklere ait dalga boylarına karşı maksimum absorbans ve maksimum emisyonu ait UV ve floresan spektrumları görülmektedir. Siyah ile gösterilen dalga boyuna karşı maksimum absorbans gösterdiği değer iken , kırmızı ile gösterilen dalga boyuna karşı maksimum emisyon gösterdiği değerdir. Spektrumlardan faydalananarak maksimum absorbans ve maksimum emisyon değerlerini kullanarak stokes kaymaları hesaplanmıştır.

Şekil 4.9 da **(1)** numaralı bileşiğe ait dalga boyuna karşılık absorbans ve floresan yoğunluğu grafiği mevcuttur. **(1)** numaralı bileşiğin maksimum absorbans değeri 453 nm de görülmektedir aynı zamanda **(1)** numaralı bileşiğin maksimum emisyon 612 nm de gözlenmiştir. Stokes kayma değeri 159 nm olarak belirlenmiştir.



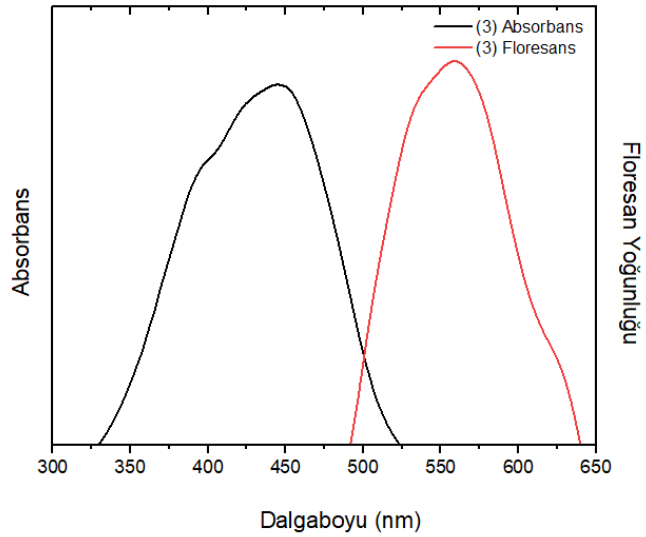
Şekil 4.23. **(1)** numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu

Şekil 4.24 de **(2)** numaralı bileşiğe ait dalga boyuna karşılık absorbans ve floresan yoğunluğu grafiği mevcuttur. **(2)** numaralı bileşiğin maksimum absorbans değeri 386 nm iken aynı bileşiğin maksimum floresan özellik gösterdiği dalga boyu 638 nm de gözlenmiştir. Stokes kayma değeri nm olarak belirlenmiştir. En fazla stokes kayması bu bileşiğe ait olduğu tespit edilmiştir.



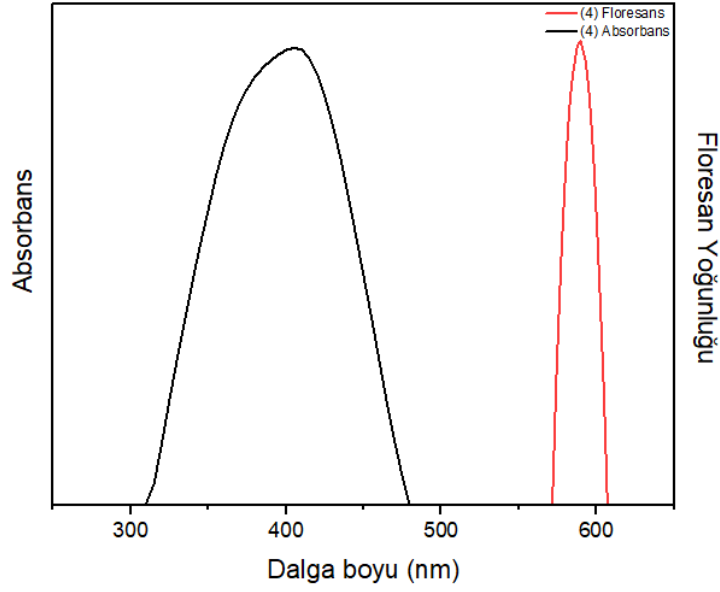
Şekil 4.24. **(2)** numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu

Şekil 4.25 de (3) numaralı bileşiğe ait dalga boyuna karşılık absorbans ve floresan yoğunluğu grafiği mevcuttur. (3) numaralı bileşiğin maksimum absorbans değeri 444 nm iken aynı bileşiğin maksimum floresan özelliği gösterdiği dalga boyu 559 nm de gözlenmiştir. Stokes kayma değeri 115 nm olarak belirlenmiştir.



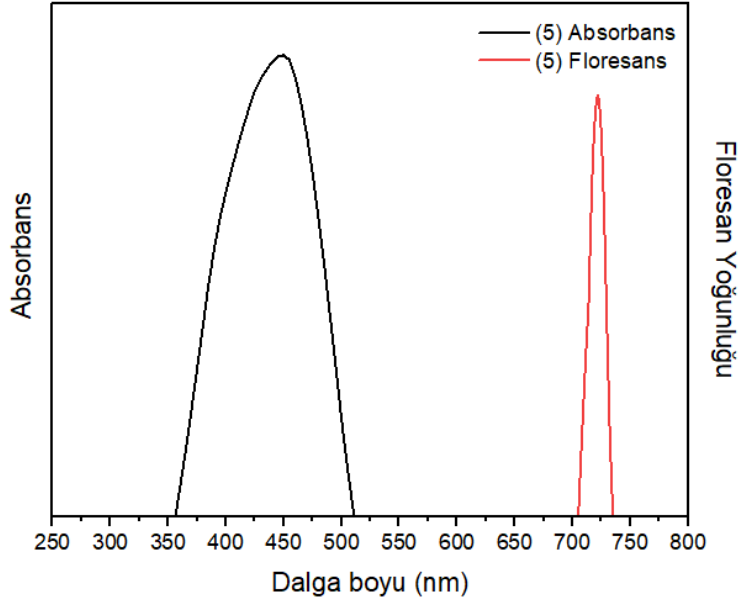
Şekil 4.25. **(3)** numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu

Şekil 4.26 da görüldüğü üzere (4) numaralı bileşik için maksimum absorbans değeri 386 nm iken; maksimum emisyon değeri 590 nm olarak tespit edilmiştir. Bu bileşik için stokes kayma değeri ise 204 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.26. **(4)** numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu

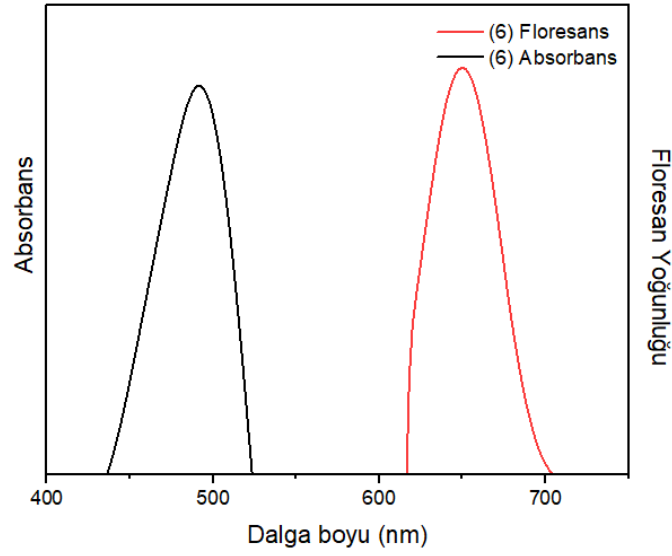
Şekil 4.27 de görüldüğü üzere **(5)** numaralı bileşiğin maksimum absorbans değeri 451 nm iken , maksimum emisyon değeri 702 nm olarak tespit edilmiştir. Bileşikler arasında maksimum emisyonu sahip olan bileşik **(5)** numaralı olandır. Stokes kayma değeri ise 251nm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.27. **(5)** numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu

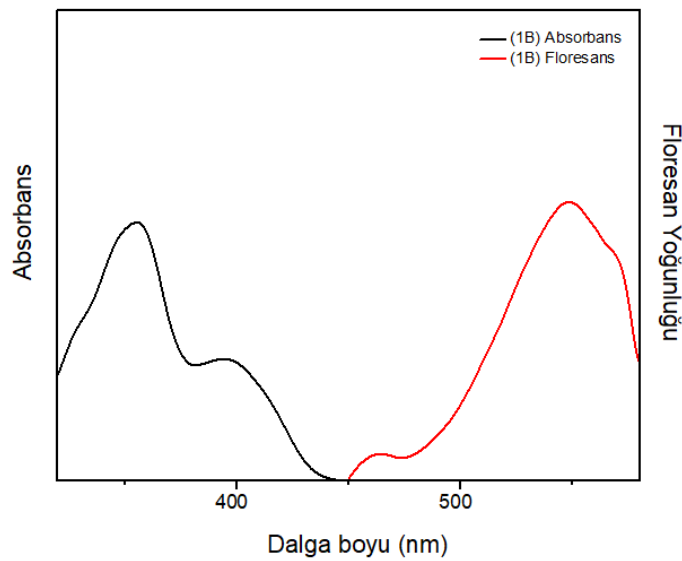
Şekil 4.28 de **(6)** numaralı bileşiğe ait dalga boyuna karşılık absorbans ve floresan yoğunluğu grafiği mevcuttur. **(6)** numaralı bileşiğin maksimum absorbans değeri

482 nm iken aynı bileşiğin maksimum floresan özellik gösterdiği dalga boyu 650 nm de gözlenmiştir. Stokes kayma değeri 168 nm olarak belirlenmiştir.



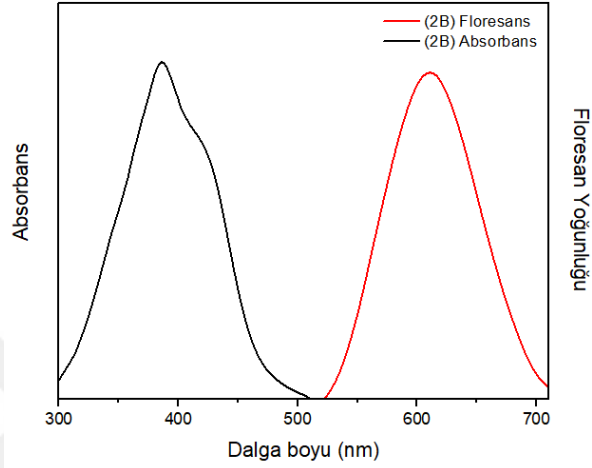
Şekil 4.28. **(6)** numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu

Şekil 4.29 da **(1B)** numaralı bileşiğe ait dalga boyuna karşılık absorbans ve floresan yoğunluğu grafiği mevcuttur. **(1B)** numaralı bileşiğin maksimum absorbans değeri 354 nm iken aynı bileşiğin maksimum floresan özellik gösterdiği dalga boyu 547 nm de gözlenmiştir. Stokes kayma değeri 193nm olarak belirlenmiştir.



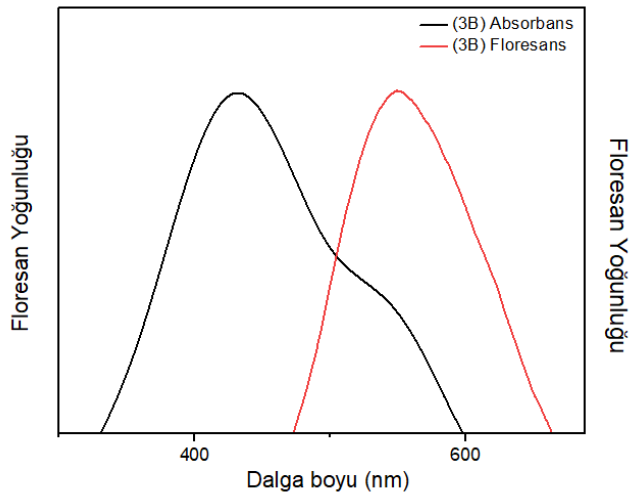
Şekil 4.29. **(1B)** numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu

Şekil 4.30 da **(2B)** numaralı bileşiğe ait dalga boyuna karşılık absorbands ve floresan yoğunluğu grafiği mevcuttur. **(2B)** numaralı bileşiğin maksimum absorbands değeri 392 nm de görülmektedir aynı zamanda (2B) numaralı bileşiğin maksimum floresan özellik gösterdiği dalga boyu 610 nm de gözlenmiştir. Stokes kayma değeri 218 nm olarak belirlenmiştir. Bor komplekslerinden en fazla stokes kaymasına olan **(2B)** bileşiğidir.



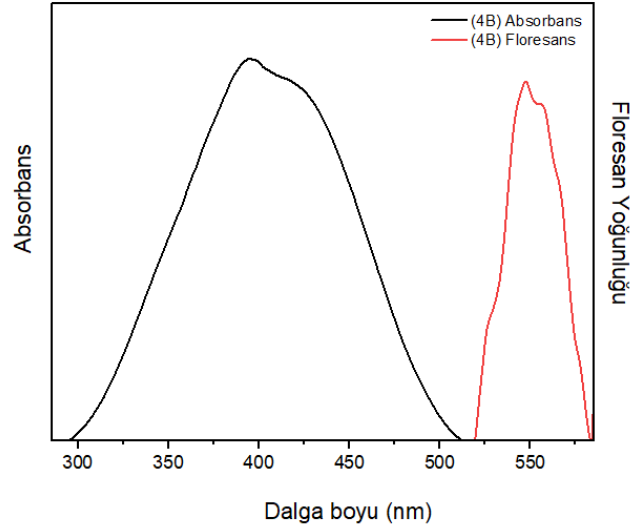
Şekil 4.30. **(2B)** numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu

Şekil 4.31 de **(3B)** numaralı bileşiğe ait dalga boyuna karşılık absorbands ve floresan yoğunluğu grafiği mevcuttur. **(3B)** numaralı bileşiğin maksimum absorbands değeri 453 nm de görülmektedir aynı zamanda **(3B)** numaralı bileşiğin maksimum floresan özellik gösterdiği dalga boyu 612 nm de gözlenmiştir. Stokes kayma değeri 159 nm olarak belirlenmiştir.



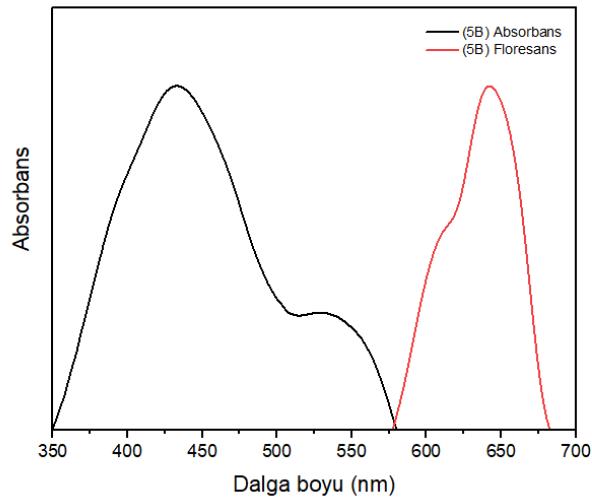
Şekil 4.31. **(3B)** numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu

Şekil 4.32 de **(4B)** bileşiğine ait dalga boylarına karşılık maksimum emisyon ve maksimum absorbansını göstermektedir. **(4B)** bileşiğinin maksimum absorbans değeri 394 nm iken maksimum emisyon değeri 547 nm olarak tespit edilmiştir. Stokes kayma değeri ise, 153 nm olarak belirlenmiştir.



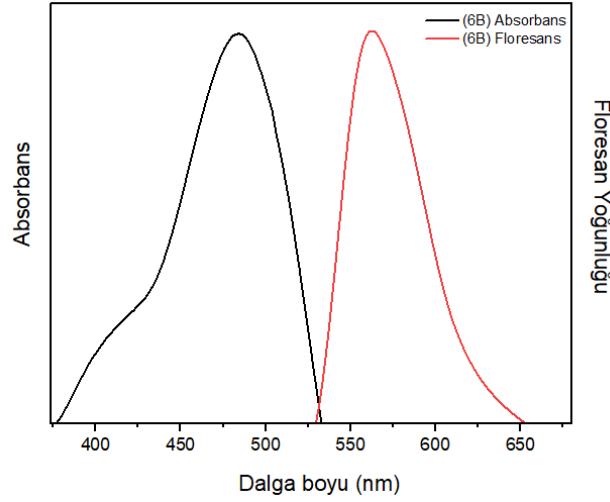
Şekil 4.32. **(4B)** numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu

Şekil 4.33 de görüldüğü üzere **(5B)** bileşiğine ait maksimum emisyon ve maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyuna ait UV ve floresan spektrumu verilmiştir. **(5B)** bileşiğinin maksimum absorbans değeri 453 nm iken maksimum emisyon değeri 648 nm olarak tespit edilmiştir. Stokes kayma değeri de 195 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.33. **(5B)** numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu

Şekil 4.34 de **(6B)** bileşiğine ait floresan ve UV spektrumu bulunmaktadır. Maksimum absorbens değeri 482 nm de tespit edilmişken maksimum emisyon değeri 562 nm olarak tespit edilmiştir. Stokes kayma değeri de 80 nm dir. Tüm bileşiklere kıyasla en az stokes kayması gözlenen bu bileşiktir.

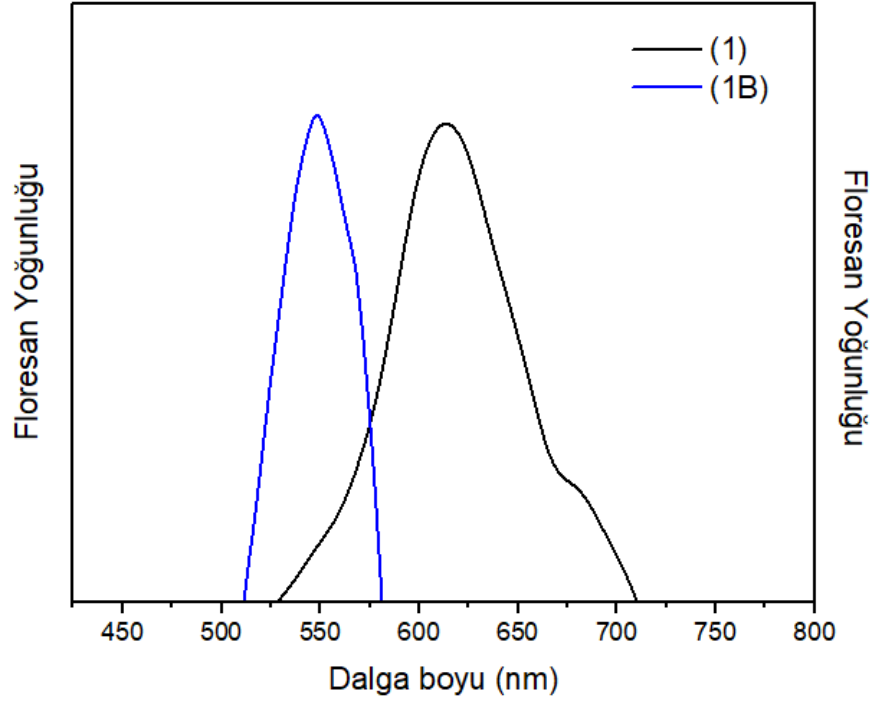


Şekil 4.34. **(6B)** numaralı bileşiğe ait UV ve floresan spektrumu

4.6. Bileşiklerin Floresan Spektrumları

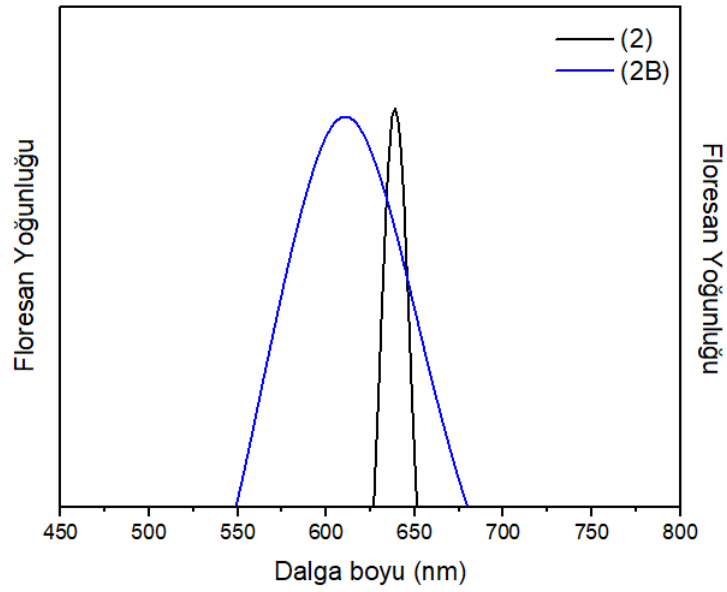
Şekil 4.35 ile Şekil 4.40 arasında hem azobenzen bileşiklerinin hem de bunların bor ile koordine olmuş hallerine ait floresan spektrumları mevcuttur. Her iki bileşik için de maksimum emisyonlarına karşılık gelen dalga boylarına ait değerleri tespit edilmiştir. Stokes kaymasını da maksimum emisyon gösterdikleri noktalara ait verilerden elde edilmiştir. Mavi ile gösterilen azobenzen bileşiklerinin maksimum emisyon gösterdiği değer iken siyah ile gösterilen bor komplekslerinin maksimum emisyon gösterdiği değerdir.

Şekil 4.35 de **(1)** ve **(1B)** bileşiğine ait maksimum emisyon değerlerine karşılık gelen dalga boylarına ait floresan spektrumu mevcuttur. **(1)** numaralı bileşiğin maksimum emisyon değeri 612 nm iken **(1B)** bileşiğinin maksimum emisyon değeri 547 nm olarak belirlenmiştir.



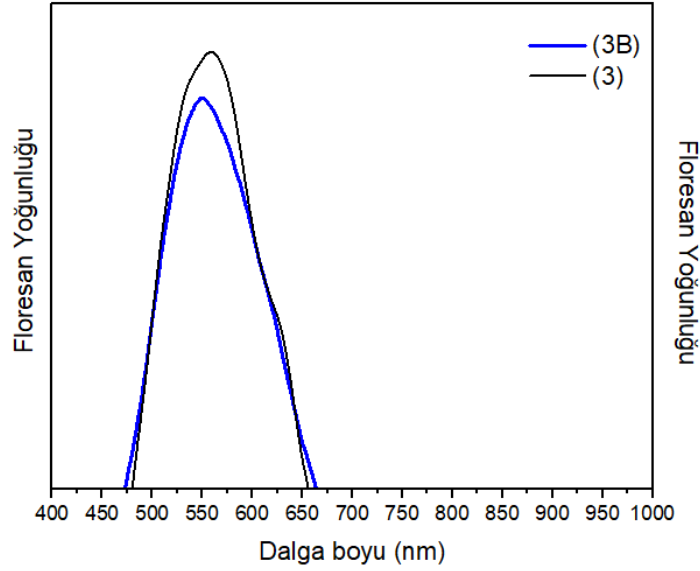
Şekil 4.35. **(1)** ve **(1B)** bileşiklerinin floresan spektrumları

Şekil 4.36 da **(2)** ve **(2B)** bileşiklerine ait floresan spektrumu mevcuttur. **(2)** bileşiğinin maksimum emisyon değeri 638 nm iken, **(2B)** bileşiğinin maksimum emisyon değeri 610 nm dir.



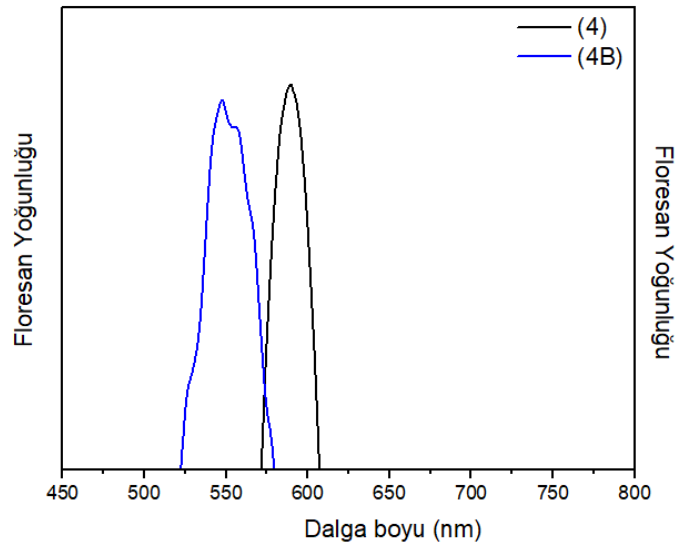
Şekil 4.36. **(2)** ve **(2B)** bileşiklerinin floresan spektrumları

Şekil 4.37 de **(3)** ve **(3B)** bileşiklerine ait floresan spektrumu mevcuttur. **(3)** bileşiği için maksimum emisyon değeri 559 nm iken, **(3B)** bileşiğinin maksimum emisyon değeri 549 nm olarak tespit edilmiştir.



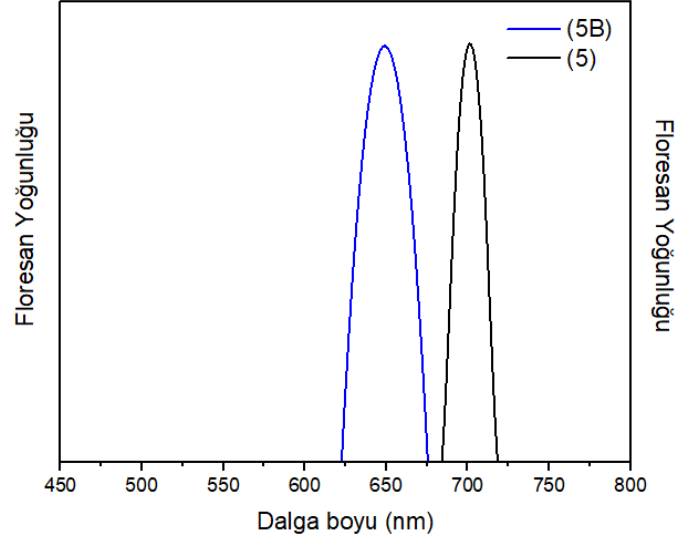
Şekil 4.37. **(3)** ve **(3B)** bileşiklerinin floresan spektrumları

Şekil 4.38 de **(4)** ve **(4B)** bileşiklerine ait floresan spektrumları mevcuttur. **(4)** bileşiğinin maksimum emisyon değeri 590 nm iken, **(4B)** bileşiği için maksimum emisyon değeri 547 nm olarak tespit edilmiştir.



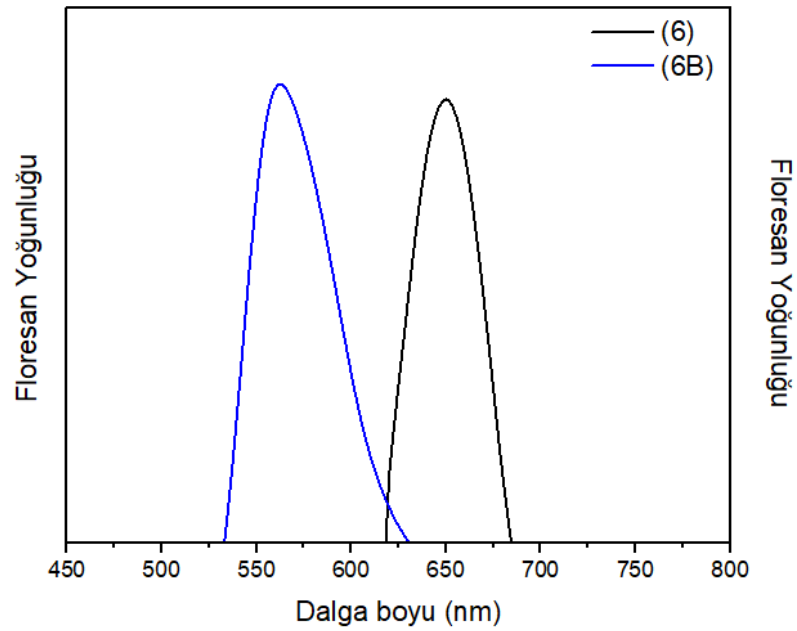
Şekil 4.38. **(4)** ve **(4B)** bileşiklerinin floresan spektrumları

Şekil 4.39 da **(5)** ve **(5B)** bileşiklerine ait floresan spektrumları mevcuttur. **(5)** bileşiği için maksimum emisyon değeri 702 nm iken, **(5B)** bileşiği için maksimum emsiyon değeri 648 nm dir.



Şekil 4.39. **(5)** ve **(5B)** bileşiklerinin floresan spektrumları

Şekil 4.40 da **(6)** ve **(6B)** bileşiğine ait floresan spektrumları mevcuttur. Bileşik için **(6)** için maksimum emisyon değeri 650 nm ikeni bileşik **(6B)** için maksimum emsiyon değeri 562 nm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.40. **(6)** ve **(6B)** bileşiklerinin floresan spektrumları

4.7. Bileşiklerin 365 nm deki Davranışları

Şekil 4.44' da bileşiklerinin 365 nm de UV altındaki görüntüleri görülmektedir. Azobenzen bileşiklerinin tümü floresan özellik göstermelerine rağmen lüminesans özellik sergilememiştir. Sırasıyla (1), (2), (5) ve (3) numaralı bileşikler UV altında kloroform çözücüsü varlığında kırmızı renk iken (4) numaralı bileşik sarı ve (6) numaralı bileşik de turuncu renk sergilemiştir. Bor ile koordine olan bileşikler azobenzenlere kıyasla daha az floresan özellik göstermelerine rağmen 4 tane bileşik lüminesans özelliği göstermiştir. Bor kompleksi 2 bileşik için lüminesans söndürmeye sebep olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.41.Bileşiklerin 365 nm'deki UV altında görüntüleri

Çizelge 4.2 'ye göre bileşikler arasında en fazla stokes kayması gözlenen bileşik (2) numaralı bileşiğe aittir. En az stokes kayması gözlenen bileşik ise (6B) bileşiğine aittir. (3) ve (5) numaralı bileşikler diğer bor komplekslerine kıyasla lüminesans etki göstermemiştir.

Çizelge 4.2. Bileşiklere ait stokes kayma değerleri ve lüminesans davranışları

BİLEŞİK	λ_{ABS}	λ_{EM}	STOKES KAYMASI	LÜMİNESANS ETKİSİ
1	453 nm	612 nm	159 nm	-
1B	354 nm	547 nm	193 nm	+
2	386 nm	638 nm	252 nm	-
2B	392nm	610 nm	218 nm	+
3	444 nm	559 nm	115 nm	-
3B	432 nm	549 nm	117 nm	-
4	386 nm	590 nm	204 nm	-
4B	394 nm	547 nm	153 nm	+
5	451 nm	702 nm	251 nm	-
5B	453 nm	648 nm	195 nm	-
6	482 nm	650 nm	168 nm	-
6B	482 nm	562 nm	80 nm	+

5. SONUÇLAR VE YORUM

Bu tez çalışmasında orcinol, resorsinol ve 2-naftol esaslı azo bileşikleri ve bunların bor komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşikler çeşitli spektroskopik (Floresan Spektroskopisi, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR- FT-IR, UV ve LC-MS) yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde en fazla kimyasal kayma gözlenen bileşiğin (6) olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi 6 numaralı bileşiğin naftalin halkasını birleştiren bir bağa sahip olmasıdır. Ancak, orcinol ve resorsinol yalnızca bir adet benzen halkasına sahiptir. β -naftol'de halkalar arasında elektron yoğunluğu transferi gerçekleşir. Naftalinin protonları, bu elektron yoğunluğu transferi nedeniyle daha az manyetik alan etkisi altındadır ve kimyasal kayma değerleri daha aşağı alandadır. Tüm bileşiklerin NMR spektrumları ve FT-IR spektrumlarının sentezlenen bileşik yapıları ile uyumlu oldukları gözlenmiştir.

Bileşiklerin bazılarının UV spektrumu ile floresans spektrumu arasındaki genişlik farklılıklarının olduğu gözlenmiştir. UV spektrumu, bileşiğin emilim spektrumunu temsil etmektedir. Bu spektrum, bileşiğin belirli bir dalga boyundaki UV ışığını absorbe etme yeteneğini gösterir. UV absorpsiyonu, elektronların bir enerji seviyesinden diğerine geçerken ışığın enerjisini absorbe etmesiyle gerçekleşir. UV spektrumu, belirli emilim piklerinden oluşur ve bu pikler, belirli enerji seviyelerindeki elektron geçişlerine karşılık gelir. Floresans spektrumu ise bir bileşiğin UV ışığına maruz kaldıktan sonra yaydığı ışığı temsil eder. UV ışığı tarafından uyarılan elektronlar, yüksek enerji seviyelerine geçer ve daha sonra bir süre sonra daha düşük enerji seviyelerine geri dönerler. Bu geri dönüş, ışığın emisyonunu veya floresansını oluşturur. Floresans spektrumu, emisyon piklerini gösterir ve bu pikler, elektronların geri dönüşlerinin belirli enerji seviyelerine karşılık gelir. Genellikle floresans spektrumu, UV spektrumuna kıyasla daha dar bir spektral genişliğe sahiptir. Bu, elektronların geri dönüş sürelerinin ve enerji seviyelerinin sınırlı olmasından kaynaklanır.

Azo bileşikler, içerdikleri azo ($-\text{N}=\text{N}-$) grubu nedeniyle (normal şartlarda) floresans özellik göstermezler. Ancak bu çalışmada bor kompleksleriyle

etkileşime girdiklerinde floresans şiddetini azaldığı tespit edildi. Yapısal geometriden dolayı sentezlenen bileşiklerin molekül içi bir hidrojen bağı oluşturma yeteneğini akla getirmiştir. Bu durumda molekül içi hidrojen bağı, azo bileşiklerinin floresan şiddetini artırabilir.

Molekül içi hidrojen bağı, azo bileşiğin konjugasyon yapısını etkileyebilir. Konjugasyon, elektronların molekül boyunca hareket etmesine izin verir ve enerji seviyelerini etkiler. Konjugasyonun artması, elektronların daha serbestçe hareket etmesini sağlar ve floresansı teşvik eder. Molekül içi hidrojen bağı, konjugasyonun devamlılığını sağlayarak floresan özellikleri artırır. Aynı zamanda molekül içi hidrojen bağı, moleküler yapının sabitlenmesine ve daha düzenli bir yapı oluşmasına yardımcı olabilir. Daha düzenli bir yapı, elektron geçişlerini kolaylaştırır ve floresansı artırır. Hidrojen bağları, molekül içindeki konformasyonel esnekliği sınırlayarak molekülün daha belirli bir şekilde hizalanmasını sağlar, bu da floresans verimliliğini artırır. Ayrıca, molekül içi hidrojen bağı, elektronların molekül içinde enerji transferini kolaylaştırabilir. Bu, uyarılan elektronların enerjisini floresan emisyonuna daha verimli bir şekilde aktarmalarına yardımcı olur. Hidrojen bağı, elektronların daha hızlı ve daha etkili bir şekilde enerji transferi yapmasını sağlar, bu da floresans şiddetini artırır.

Bu tez çalışmasında bor komplekslerinin oluşumu bileşiklerin floresans şiddetini azaltsa da, bileşiklere lüminesans davranış kazanmıştır. Çünkü bor, elektronik yapısı gereği d-orbitali olmadığından, d-d geçişlerine dayanan tipik geçiş metalleri komplekslerinin aksine, farklı bir mekanizma ile lüminesans sergiler. Bor komplekslerinde, lüminesans genellikle borun boş p-orbitalindeki elektronların enerji geçişleriyle ilişkilidir.

Sonuç olarak, azo bileşiklere uygun moleküler tasarımı ile hidrojen bağlı sistemlerin bir bor kompleksine kıyasla daha şiddetli floresans davranış kazandırılabilceği gösterilmiştir. Geniş stokes kaymasına sahip bu tür bileşikler, floresan boya, lazerler, optik sensörler ve görüntüleme sistemlerinde çeşitli uygulamalar için kullanılabilir ve ayrıca azobenzenlerin floresans davranışlarının daha iyi anlaşılması için bir rehber olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A. 2020, Ocak 1. "Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes". Heliyon. Elsevier Ltd.
- Berezin, M. B., Dogadaeva, S. A., Antina, E. V., Lukanov, M. M., Ksenofontov, A. A., Semeikin, A. A. 2022. "Design and physico-chemical properties of unsymmetrically substituted dipyrromethenes and their complexes with boron(III) and zinc(II)". Dyes and Pigments, 202.
- Büyükpolat, Ü., Öztürk Gündüz, E., Eserci Gürbüz, H., Okutan, E. 2023. "Preparation of NDI-BODIPY Based Photo Catalyzers for Green LED Irradiated Synthesis of Juglone". Journal of Fluorescence.
- Da Li, Xiaozhong Liang, Fang Zhang, Jie Li, Zheng Zhang, Sijing Wang, Zhijun Li, Yifan Xing ve Kunpeng GuoAmine bond orientation manipulates AIEgens derived Schiff bases isomers through intramolecular hydrogen bond effect for different fluorescent properties and applications. 2022. Da Li,a Xiaozhong Liang,a Fang Zhang,ab Jie Li, Zheng Zhang, Sijing Wang, Zhijun Li, Yifan Xing ve Kunpeng Guo.
- Jhun, B. H., Ohkubo, K., Fukuzumi, S., You, Y. 2016. "Synthetic control over intra- and intermolecular charge transfer can turn on the fluorescence emission of non-emissive coumarin". Journal of Materials Chemistry C, 4(20), 4556-4567.
- Joshi, H., Kamounah, F. S., Gooijer, C., Van Der Zwan, G., Antonov, L. 2002. "*Excited state intramolecular proton transfer in some tautomeric azo dyes and schiff bases containing an intramolecular hydrogen bond*". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (C. 152). Geliş tarihi gönderen <http://www.orgchm.bas.bg/>
- Li, Y., Patrick, B. O., Dolphin, D. 2009. "Near-infrared absorbing azo dyes: Synthesis and X-ray crystallographic and spectral characterization of monoazopyrroles, bisazopyrroles, and a boron-azopyrrole complex". Journal of Organic Chemistry, 74(15), 5237-5243.
- Lin, H., Huang, J., Ding, L. 2019. "Preparation of Carbon Dots with High-Fluorescence Quantum Yield and Their Application in Dopamine Fluorescence Probe and Cellular Imaging". Journal of Nanomaterials, 2019.

- Mamada, M., Katagiri, H., Adachi, C. 2023. "Effect of Hydrogen Bonding on Thermally Activated Delayed Fluorescence Behaviors Based on a Study of Hydrate Crystals". *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *14*(22), 5221-5225.
- Motverov, M. V., Lugovik, K. I., Vataru, G. V., Minin, A. S., Pozdina, V. A., Slepukhin, P. A., ... Belskaya, N. P. 2022. "N,O-bidentate BF₂-enaminone complexes: Synthesis, electronic structure, photophysical properties, and biological behaviour". *Dyes and Pigments*, *208*.
- Skotnicka, A., Czeleń, P. 2021. "Substituent and Solvent Polarity on the Spectroscopic Properties in Azo Derivatives of 2-Hydroxynaphthalene and Their Difluoroboranes Complexes". *Materials*, *14*(12), 3387.
- Solomonov, A. V., Marfin, Y. S., Tesler, A. B., Merkushev, D. A., Bogatyreva, E. A., Antina, E. V., ... Shimanovich, U. 2022. "Spanning BODIPY fluorescence with self-assembled micellar clusters". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *216*.
- Stokes, G. G. 1852. "*On the Change of Refrangibility of Light*". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (C. 1852). Geliş tarihi gönderen <https://www.jstor.org/stable/108550>
- Tathe, A. B., Sekar, N. 2016. "Red Emitting Coumarin—Azo Dyes : Synthesis, Characterization, Linear and Non-linear Optical Properties-Experimental and Computational Approach". *Journal of Fluorescence*, *26*(4), 1279-1293.
- Wang, C., Shi, H., Yang, M., Yan, Y., Liu, E., Ji, Z., Fan, J. 2020. "A novel nitrogen-doped carbon quantum dots as effective fluorescent probes for detecting dopamine". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *391*.
- Xu, J., Pan, J., Jiang, X., Qin, C., Zeng, L., Zhang, H., Zhang, J. F. 2016. "A mitochondria-targeted ratiometric fluorescent probe for rapid, sensitive and specific detection of biological SO₂ derivatives in living cells". *Biosensors and Bioelectronics*, *77*, 725-732.
- Yuan, Y., Ding, D., Li, K., Liu, J., Liu, B. 2014. "Tumor-responsive fluorescent light-up probe based on a gold nanoparticle/conjugated polyelectrolyte hybrid". *Small*, *10*(10), 1967-1975.
- Zhang, K., Liu, J., Zhang, Y., Fan, J., Wang, C. K., Lin, L. 2019. "Theoretical Study of the Mechanism of Aggregation-Caused Quenching in Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Hydrogen-Bond Effect". *Journal of Physical Chemistry C*, *123*(40).

- Zhao, G. J., Northrop, B. H., Han, K. L., Stang, P. J. 2010. "The effect of intermolecular hydrogen bonding on the fluorescence of a bimetallic platinum complex". *Journal of Physical Chemistry A*, 114(34), 9007-9013.
- Zhong, Y., Chen, Y., Feng, X., Sun, Y., Cui, S., Li, X., ... Zhao, G. 2020. "Hydrogen-bond facilitated intramolecular proton transfer in excited state and fluorescence quenching mechanism of flavonoid compounds in aqueous solution". *Journal of Molecular Liquids*, 302, 112562.

