

**T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MİKRODALGA KOŞULLARINDA İNDOL YAN KOLLU İKİ YENİ
RESEPTÖRÜN SENTEZİ VE ANYON TANIMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Salih SUBARİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Haziran 2011

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DIYARBAKIR

Salih SUBARİ tarafından yapılan “Mikrodalga Koşullarında İndol Yan Kollu İki Yeni Reseptörün Sentezi Ve Anyon Tanıma Özelliklerinin İncelenmesi” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

<u>Ünvanı</u>	<u>Adı Soyadı</u>
Başkan :	Doç.Dr. Mahmut TOĞRUL
Üye :	Yrd.Doç. Dr.Gülşen ÖZTÜRK (Danışman)
Üye :	Yrd.Doç. Dr. Gülten KAVAK

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 24 / 06 / 2011

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

/ 06 /2011

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü İnorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi, sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Gülşen ÖZTÜRK danışmanlığında yapılmıştır. Çalışmam sırasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve ihtiyaç duyduğum her konuda yardımlarını esirgemediğinden dolayı kendilerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım başta sayın hocam Doç. Dr. Mahmut TOĞRUL olmak üzere hocalarım Nermin BİRİCİK, Mehmet KARAKAPLAN ve Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU'na ve çalışma arkadaşlarım Sevil ŞEKER ve Şeref KAPLAN'a ve sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.

NMR spektrumlarını çekmede yardımcı olan Dr. Cezmi KAYAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya laboratuvar imkânı sağlayan Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dekanlığına ve bu teze emeği geçen tüm Fen Edebiyat Fakültesi çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmaya **09-FF-67** nolu proje adı altında maddi destek sağlayan DÜBAP'a bu desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca bana desteklerini esirgemeyen ailem, saygıdeğer hocam Elif Şahin IŞGIN ve ablam Bahar SUBARİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	VII
EK LİSTESİ.....	IX
KISALTMA VE SİMGELER.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
2.1. Amitler.....	5
2.1.1. Anyon Tanımada Tripodal Amitler	5
2.2. Anyon Tanıma.....	7
2.2.1. Halojenür Anyonlar	11
2.2.2. Fosfatlar.....	17
2.2.3. Sülfatlar.....	24
2.2.4. Sitrat, Tartarat ve Malat.....	26
2.2.5. Karbonatlar ve Diğer Anyonlar	31
2.3. Mikrodalga.....	36
2.3.1. Mikrodalga Enerjisinin Elde Edilmesi.....	38
2.3.2. Mikrodalğanın Kullanıldığı Alanlar.....	40
2.3.3. Mikrodalga Enerjisinin Sentezlerde kullanılması.....	40
3. MATERYAL VE METOT.....	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Reseptör 1a 'nın Sentezi.....	45

4.2. Reseptör 1b 'nin Sentezi.....	45
4.3. UV-vis Titrasyon.....	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	51
6. KAYNAKLAR.....	53
EKLER.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	79

ÖZET

MİKRODALGA KOŞULLARINDA İNDOL YAN KOLLU İKİ YENİ RESEPTÖRÜN SENTEZİ VE ANYON TANIMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Salih SUBARİ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2011

Son zamanlarda ilginin büyük bir bölümü çevresel gözlemler ve endüstriyel amaçlardan klinik tanılara kadar değişen birçok alanda sentetik reseptörler sayesinde anyonların seçici tanınmasına çevrilmiştir. Spesifik olarak anyonların çoğu medisinal kimyada (diyaliz süreci boyunca sülfat ve fosfat konsantrasyonunun korunması) ve kataliz kimyasında (anyon şablonu sentezi gibi) önemli rol oynarlar. Benzer anyonların kirliliği (nitrat ve fosfat içeren gübrelerin nehirlere atılması) su kirliliğine ve kansere (nitratın metabolitleri) neden olur.

Sentetik çok kollu tripodal reseptörler, hedef anyonlarla koordine olabilen ligantları içeren asiklik iyonoforların özel bir sınıfını oluştururlar.

Mikrodalga teknolojisinin organik kimyada kullanımı son yirmi yılda yaygın olarak araştırılmış ve çok sayıda yayın, birçok kimyasal dönüşümün mikrodalga koşullarında başarıyla yürütülebileceğini göstermiştir. En önemlisi, mikrodalga tekniği reaksiyon süresini oldukça kısalttığı gibi, yüksek verime, daha az yan ürün oluşumuna, yeşil kimyaya uyumlu bir şekilde daha kolay çalışılmasına, çözücüsüz organik dönüşümlere, atom ekonomisine ve seçici reaksiyonlara imkan vermektedir.

Bu çalışmada, mikrodalga ışına yöntemiyle nitrilotriasetik asit ve trypteamin, farklı mol sayılarında etkileştirilerek iki yeni indol yan kollu reseptörler (**1a**, **1b**) kısa sürede atom ekonomik olarak, sırasıyla % 76, % 41'lik verimle sentezlendi. Sentezlenen reseptörlerin yapıları IR, ¹H, ¹³C ve iki boyutlu NMR yöntemleriyle aydınlatıldı ve anyon tanıma özellikleri UV-vis Spektroskopisiyle araştırıldı.

Anahtar kelimeler: Mikrodalga ışınması, anyon tanıma, tripodal reseptör, UV-vis spektroskopisi.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF TWO RECEPTORS HAVING INDOLE SIDE ARM UNDER MICROWAVE CONDITIONS AND INVESTIGATION OF THEIR ANION RECOGNITION PROPERTIES

MSc THESIS

Salih SUBARI

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2011

A great deal of attention has recently been focused on the selective recognition of anions by means of synthetic receptors due to their potential applications in many fields, ranging from environmental monitoring, industrial purposes to clinical diagnostics. More specifically anions play important roles in medicinal chemistry (maintenance of phosphate and sulphate concentration during dialysis) and catalysis chemistry (such as anion template synthesis). Some anions have been linked to waterway pollution (from runoff of nitrate- and phosphate-containing fertilizer) and carcinogenesis (metabolites of nitrate).

The tripodal synthetic receptors constitute a special class of acyclic ionophores, which consist of multiarmed ligands that can coordinate with the target anion.

The application of microwave technology in organic chemistry has been explored extensively within the last decade and a large number of publication and reviews have clearly shown that many types of chemical transformation can be carried out successfully under microwave condition. Most importantly, microwave irradiation processing frequently leads to dramatically reduced reaction times, higher yields, less formation of by products, easier work up matching with the goal green chemistry, solvent-free organic transformations, atom economy and selective of reactions.

In this study, two new receptors having side arms **1a,1b** were synthesized by treating nitrilotriacetic acid with tryptamine in different mole ratios under microwave irradiation in 76 % and 41 %, yields respectively, within a short time as a atom economic. Structures of the synthesized receptors were elucidated by IR, ¹H, ¹³C and two dimensional NMR methods and their anion recognition properties were investigated by UV-Vis spectroscopy.

Key Words: Microwave irradiation, anion recognition, tripodal receptors, UV-vis spectroscopy.

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve adlandırılmaları.....	4
Çizelge 2.1. Anyon tanıma ve duyarlılığı için kullanılan reseptörler.....	8
Çizelge 4.1. Reseptör 1a ve reseptör 1b'nin anyonlarla THF içinde 298 K'de 1:1 kompleksleşmesi için bağlanma sabitleri (K_a) ve serbest bağlanma enerjisi (ΔG_0).....	47

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Tripodal reseptörlerin etkileşimleri.....	8
Şekil 2.2. Tripodal reseptör 2'nin hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimlerin kombinasyonu ile anyonlarla koordinasyonu.....	11
Şekil 2.3. 1 nolu reseptörün yapısı.....	12
Şekil 2.4. 2,3 ve 4 nolu reseptörün yapısı.....	13
Şekil 2.5. 5 nolu reseptörün yapısı.....	13
Şekil 2.6. 6, 7, 8, 9 ve 10 nolu reseptörlerin yapısı.....	14
Şekil 2.7. Reseptör 12'nin benzoimidazolyum grupları arasındaki elektrostatik etkileşimlerle floresan olayının incelenmesi.....	16
Şekil 2.8. 11 ve 12 nolu reseptörlerin yapısı.....	16
Şekil 2.9. 13 ve 14 nolu reseptörlerin yapısı.....	17
Şekil 2.10. 15a, 15b, 16, 17, 18 ve 19 nolu reseptörlerin yapısı.....	18
Şekil 2.11. 20a, 20b, 20c ve 20d reseptörlerinin yapısı.....	20
Şekil 2.12. 21, 22 ve 23 nolu reseptörlerin yapısı.....	21
Şekil 2.13. 24, 25 ve 26 nolu reseptörlerin yapısı.....	22
Şekil 2.14. 27, 28 ve 29 nolu reseptörlerin yapısı.....	23
Şekil 2.15. Molekül 30 ve 31'in bağlanma stokiyometrisi.....	24
Şekil 2.16. 32, 33 ve 34 nolu reseptörlerin yapısı.....	26
Şekil 2.17. Kompleksteki 21. nolu reseptörün sitratla yer değiştirmesi.....	28
Şekil 2.18. 36 ve 37 nolu reseptörlerin yapısı.....	29
Şekil 2.19. 38, 39 ve 40 nolu reseptörlerin yapısı.....	30
Şekil 2.20. 41, 42(a,b) nolu reseptörlerin yapısı.....	31
Şekil 2.21. 43 ve 44 nolu reseptörlerin yapısı.....	32
Şekil 2.22. 45, 46, 47 ve 48 nolu reseptörlerin yapısı.....	34

Şekil 2.23. 49, 50, 51, 52 ve 53 nolu reseptörlerin yapısı.....	35
Şekil 2.24. 54 nolu reseptörün yapısı.....	36
Şekil 2.25. Mikrodalgaların yayılma yolları.....	37
Şekil 2.26. Mikrodalga ve Diğer Elektromanyetik Dalgaların Dalgaboyları.....	38
Şekil 2.27. Mikrodalga yöntem ile klasik yöntem arasındaki farklar ve mikrodalga cihaz örnekleri.....	39
Şekil 3.1. Reseptör 1a ve reseptör 1b nin mikrodalda reaksiyonu.....	43

EK LİSTESİ

<u>Ek Listesi</u>	<u>Sayfa No</u>
Ek1: NMRve IR Spektrumları.....	65
Ek2: UV-vis Spektrumları.....	71
Ek3: Tablolar ve Grafikler.....	73

KISALTMA VE SİMGELER

- NMR : Nükleer magnetik rezonans
- UV-vis : Ultra violet-visible spektroskopisi
- IR : İnfraret spektroskopisi
- $V_{[H]}$: Host hacmi
- $V_{[G]}$: Guest hacmi
- THF : Tetrahidrofuran
- KBr : Potasyum bromür
- K_a : Bağlanma sabiti
- ΔG_0 : Gibbs serbest enerjisi
- PET : Foto-indükleyici elektron transferi
- TBA : Tetrabütilamonyum
- IP_3 : İnositol-trifosfat
- DMF : Dimetilformamit
- $DMSO_{d6}$: Dimetil sülfoksit
- pH : Asitlik yada bazlık derecesi
- pKa : Asit ayrışma katsayısı
- ATP : Adenozin trifosfat
- ADP : Adenozin difosfat
- AMP : Adenozin monofosfat
- ISEs : İyon seçici elektrodlar
- DCC : N,N'-disikloheksilkarbodiimit
- TEA : Trietilamin
- MORE : Mikrodalga enerjinin organik reaksiyonlara uygulanması

1.Giriş

Anyonların yapay reseptörlere karşı duyarlılığı ve seçici tanınması, onların birçok alandaki potansiyel uygulamalarından dolayı son zamanlarda önemli bir araştırma konusu olmuştur (Diamond ve Nolan 2001; Ludwig ve Dzung 2002; Beer ve Gale 2001; Antonisse ve Reinhoudt 1999; Antonisse ve Reinhoudt 1998). Spesifik bir analite karşı seçici özellik gösteren yapay bir reseptör geliştirilirken tamamlayıcı bir şekilde host ve guest arasındaki çoklu etkileşimler göz önünde bulundurulmalıdır. Özel bir iyonla karşı optimal seçicilik gösteren bir yapay reseptörün dizaynında birkaç strateji izlenebilir. i) Reseptör, analitin şekil ve boyutunu tamamlamada organize olan çeşitli fonksiyonelliklere sahip olmalıdır. ii) Reseptörün topolojisi (reseptör-iyon etkileşimlerinin ayrıntılarını tanımlamada) önemlidir.

Anyon tanıma amaçlı kullanılan reseptörler genel olarak amide dayalı reseptörlerdir. Hem organik kimya hem de biyokimya açısından oldukça önemli bir grup olan amit fonksiyonel grubu birçok sentetik maddelerin yapısında bulunur. Bu nedenle, amit elde edilmesi sentetik kimyada oldukça ilgi çekmektedir. Her bir kolu hedef iyon ile koordine olabilen bir fonksiyonel grup taşıyan çok kollu tripodal reseptörler, asiklik iyonoforların özel bir türünü oluşturur. Preorganizasyona göre siklik ile asiklik ligandlar arasında oldukları varsayılan tripodal reseptörler, benzer asiklik reseptörlere göre, iyonlar ile daha etkili kompleks yapabildikleri bilinmektedir (Berocal ve ark. 2000). Bu çalışma anyon analitlere karşı çoklu etkileşimler sağlayan reseptörler olan tripodal reseptörlere odaklanmıştır (Kim ve ark. 2002). Tanıma motifi olarak tripodal temelli reseptörler iyon seçici elektrod membranlarında ve optik sensörlerde tanıma bileşeni olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Reinoso-Garcia ve ark. 2005; Kim ve ark. 2002a; Kim ve ark. 2002b; Sasaki ve ark. 2001a; Reinoso-Garcia ve ark. 2006; Schmuck 2006; Wei ve ark. 2005; Niikura ve ark. 1999; Wiskur ve ark. 2001). Anyonların seçici tanınması ve duyarlılığı, çevresel kontrol, endüstriyel amaçlardan klinik teşhislere kadar birçok alanda önemlidir.

Tripodal moleküler platform, ligand gruplarının takılabildiği üç kol sağlamaktadır. Moleküler dizayn; seçicilik, kararlılık ve kompleksleşme gibi bağlanma özelliklerinin kontrol edilmesine izin verir. Bir tripodal reseptörün seçiciliği büyük oranda kollarının rijitliği ve kavite büyüklüğüyle ilişkilidir (Fan ve ark. 2002). Tripodal reseptörlerin veya ligandların, monopodal ve hatta bipodal reseptörlere göre birkaç avantajının var olduğu bilinmektedir. Bu avantajlar: (1) Artan şelat etkisinden dolayı tripodal reseptörler genellikle metal iyonlarına çok güçlü bir şekilde bağlanabilir. (2) Tripodal ligandların hacimliliği, metal iyonuna karşı reaktiviteyi kontrol edebilecek şekilde ayarlanmasına imkân verir. Bu ayırt edici özelliklerinden dolayı yapay tripodal reseptör sisteminin dizaynı ve geliştirilmesi supramoleküler kimyada aktif bir çalışma alanıdır (Berocal ve ark. 2000; Reinoso-Garcia ve ark. 2005). Oysa bunlardan çok azı iyon duyarlılığı uygulamalarından bahsetmektedir. Bu çalışmaların çoğu iyon seçici elektrodlar (ISEs) kullanan potansiyometrik metot ve optik sensörler üzerine yoğunlaşmıştır.

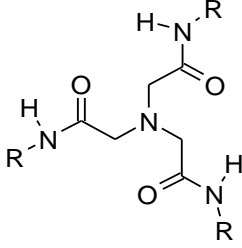
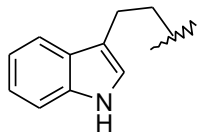
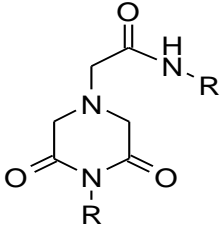
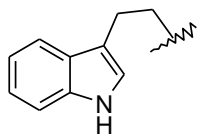
Amitlerin elde edilmesi için birçok yöntem vardır. Amitler; karboksilik asitlerin aminlerle doğrudan reaksiyonuyla elde edilir, ya da karboksilik asitler aktifleştirildikten sonra aminlerle etkileştirilerek elde edilir. Karboksilik asitler; asit klorür, asit anhidrit, açıl azit ve aktif esterler gibi daha reaktif bir fonksiyonel gruba dönüştürülerek aktifleştirilebilir. Bu yöntemlerin hepsi açıl karbonuna, amonyak ya da aminin nükleofilik katılma-ayırılma reaksiyonuyla gerçekleşir. Beklendiği gibi asit klorürleri en etkin, karboksilat anyonları ise en az etkin olan türevlerdir. Ancak bu asit türevlerinin izolasyonu ve saflaştırılması özellikle bu türevler kararsız olduklarında çok zor olmaktadır (Kunishima ve ark. 2001).

Alternatif olarak karboksil grubu; reaksiyon ortamında N,N' -disikloheksilkarbodiimit (DCC), $TiCl_4$, aktif fosfat, iki değerlikli kalay reaktifleri ($Sn[N(TMS)_2]_2$ bileşiği), N-halosüksinimid/ Ph_3P , CCl_3CN/PPh_3 , Lawesson reaktifi gibi bazı kapling reaktifleri kullanılarak aktif hale getirilebilir. Kapling reaktifi, asitin karboksil grubuyla reaksiyona girerek nükleofilik katılma-ayrılmayı etkinleştirir ve amit oluşumunu kolaylaştırır. Ancak kapling reaktifleri çoğunlukla pahalı olduğundan bu reaktifleri kullanmak, işlem maliyetini artırır. Ayrıca her iki yaklaşımda da iyi sonuçlar elde edilmesine rağmen bu işlemler zaman alıcıdır.

Mikrodalga teknolojisinin organik kimyada kullanımı son yirmi yılda yaygın olarak araştırılmış ve çok sayıda yayın ve derleme, birçok kimyasal dönüşümün mikrodalga koşullarında başarıyla yürütülebileceğini göstermiştir. En önemlisi mikrodalga tekniği, reaksiyon süresinin büyük oranda azalmasına, yüksek verimle, daha az yan ürün oluşumuna, yeşil kimyaya uyumlu bir şekilde daha kolay çalışılmasına, çözücüsüz organik dönüşümlere, atom ekonomisine ve seçici reaksiyonlara yol açar (Sato ve ark. 1999; Ballester ve ark. 2009).

Bilgimiz dâhilinde literatürde mikrodalga irradasyonu tekniği kullanarak amit tabanlı tripodall reseptör sentezi ile ilgili çok az örnek mevcuttur. Dolayısıyla mikrodalga irradasyonu bu moleküller kısa sürede, atom ekonomik ve çevreye zarar vermeyecek koşullarda hazırlanmasının önemli bir avantaj olacağı açıktır. Karboksilli asitlerin amite dönüştürülmesi çoğu kez karboksilli asidin daha reaktif fonksiyonel gruplara dönüştürülmesi veya pahalı kapling reaktiflerinin kullanımını gerektirmektedir. Oysa mikrodalga tekniği, bu işlemlere gerek kalmadan karboksilli asidin aminlerle doğrudan amite dönüştürülmesine imkan vermektedir (Perreux ve ark. 2002; Perreux ve ark. 2003; Varma 1995, Diaz-Ortiz ve ark. 2005).

Çizelge 1.1. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve adlandırılmaları

Bileşiğin yapısı	R	Bileşiğin adı	Bileşiğin nosu
 <p>1a</p>		2,2',2''-Nitrilotris (<i>N</i> -3-ethyl-1 <i>H</i> -indol-3-yl) asetamit)	1a
 <p>1b</p>		<i>N</i> -3-ethyl-1 <i>H</i> -indol-2-{ 4-(3-ethyl-1 <i>H</i> -indol-3,5-dioxopiperazin-1-yl) asetamit }	1b

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Amitler

Hem organik kimya hem de biyokimya açısından oldukça önemli bir grup olan amit fonksiyonel grubu birçok sentetik maddelerin yapısında bulunur. Bu nedenle, amit elde edilmesi sentetik kimyada oldukça önemlidir. Amitlerin elde edilmesi için birçok yöntem vardır. Amitler ya karboksilik asitlerin aminlerle doğrudan reaksiyonuyla ya da karboksilik asitler aktiveleştirildikten sonra aminlerle etkileştirilerek elde edilir. Karboksilik asitler, asit klorür, asit anhidrit, açilazit ve aktif esterler gibi daha reaktif bir fonksiyonel gruba dönüştürülerek aktiveleştirilebilir. Bu yöntemlerin hepsi açil karbonuna amonyak ya da aminin nükleofilik katılma-ayırılma tepkimesiyle gerçekleşir. Beklendiği gibi asit klorürleri en etkin, karboksilat anyonları ise en az etkin olan türevlerdir. Ancak bu türevler kararsız olduklarından asit türevlerinin izolasyonu ve saflaştırılması oldukça zor olmaktadır.

2.1.1. Anyon Tanımada Tripodal Amitler

Sentetik bir reseptörün spesifik bir analite karşı seçiciliği, host-guest arasındaki çoklu etkileşimlerle belirlenir. Reseptör bir çok fonksiyonel grup içerebilir. Bu gruplar analitin şeklini ve büyüklüğünü tamamlamak için organize olmalıdır. Toplam reseptör-anyon etkileşimlerini belirlemede reseptörün topolojisi önemlidir. Tripodal sentetik reseptörler asiklik iyonoforların özel bir sınıfını oluşturur ve hedef anyonla koordine olabilecek çok kollu ligantlardan oluşur. Tripodal moleküllerin platform grupları bağlayabileceği üç kol sağlar (Sato ve ark. 1999; Ballester ve ark. 2009; Fanve ark. 2007). Moleküler dizayn, kompleks kararlılığı ve seçiciliği gibi bağlanma özelliklerinin rasyonel kontrolünü sağlar. Tripodal sentetik reseptörlerin seçiciliği büyük oranda kollarının rijitliği ve kavite büyüklüğü ile ilişkilidir.

Tripodal anyon reseptörleri dizayn etmenin temel amaçları şunlardır:

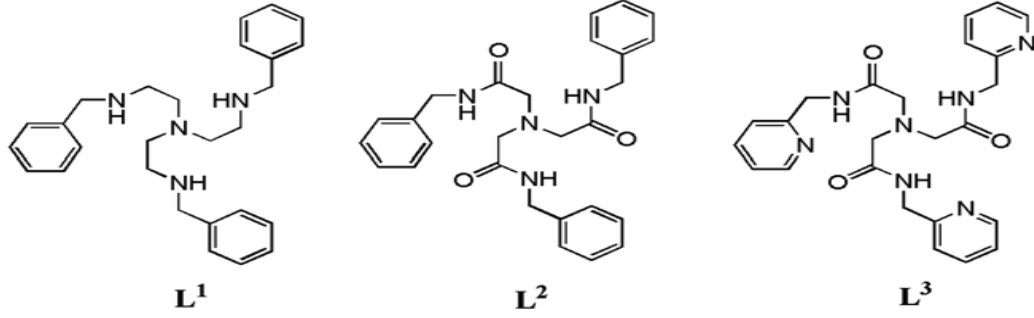
i) Ligant etkileşme merkezi olarak davranan pozitif yüklü veya nötral elektronca eksik grupların yeteri kadar olması;

ii) Esnek bir tripodal yapıya sahip olması. Bu esnek yapıdaki tripodal reseptörler fosfat, karbonat ve klorat gibi üçgen şeklindeki okso iyonlara karşı güçlü bir bağlanma

eğilimindedirler. Çünkü host molekülleri guest ile kovalent olmayan etkileşim yapabilirler (Cameron 2007). Kovalent olmayan etkileşimler; elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağı, hidrofobiklik, π - π etkileşimi ve bunların kombinasyonudur. Ayrıca guest olarak kullanılan anyonların büyüklüğü, şekli, hidrojen bağı yapabilme yeteneği, asit/baz özellikleri ve etkileşim merkezlerinin sayısında önemlidir.

Sentetik anyon reseptörlerinin geliştirilmesiyle ilgili birçok çalışma yapılmış olup bu konu üzerine inceleme makalesi yazılmıştır. Bu anyon reseptör bileşikleri arasında bağlanma merkezi olarak davranan amit, üre ve tiyüre grupları taşıyan yapılar dominant yapılardır. (Gale 2000; Qureshive ark. 2009; Gale 2003; Gale 2009; Kang 2006; Katayev ve ark. 2006; Shang ve ark. 2007; Clare ve ark. 2005; Shao ve ark. 2008; Borocchi ve ark. 2005; Shao ve ark. 2008; Jose ve ark. 2004).

Son zamanlarda, tripodal ligantlar ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmaların sayısı önemli oranda artmıştır. Bu ilginin sebebi tripodal ligantların metaloenzimlere benzer davranış göstermesidir (Collot ve ark. 2003, Naiini ve ark. 1991). Tripodal ligantlar arasında $\text{tren}(\text{N}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3)$ ve türevleri enkapsüle şeklindeki koordinasyon yeteneklerinden, enkapsüle iyonu anyon veya çözücü molekülleriyle etkileşmesini engellediğinden dolayı önemlidir (Zipp ve ark.2002). Gerçekte \mathbf{L}^1 sadece geçiş metalleriyle değil aynı zamanda çeşitli anyonlardaki kararlı kompleks oluşturan 4 dişli amin tipi liganttır (Hossain ve ark. 2004). Bir amit tipi tripodal \mathbf{L}^2 , lantalit pikratlarla kararlı 1:2 (M:L) kompleksler oluşturur (Tang ve ark. 2005). Diğer taraftan kurşun, çevrede en çok karşılaşılan toksik metal kirliliğinden biridir (Mielke 1999). Kurşun(II) kristal alan kararlılık enerjisi etkisi olmadığından özgün bir koordinasyon davranışı gösterir. Bu nedenle kurşun(II) dört ve altı kordinasyon sayısı ile 2 donör şeklinde bağlanabileceği gibi 10 donör şeklinde de bağlanabilir (Shimoni-Livny ve ark.1998). Pridin ve grubunun rolünü arttırmak için \mathbf{L}^3 'ü yeni bir tripodal sistem üyesi olarak sentezlendiği bu çalışmada \mathbf{L}^1 - \mathbf{L}^3 ligantlarını amin veya amit tipi tripodal ligantlar kullanılarak, kurşun(II) kompleksleri sentezlendi (Kang ve ark. 2007).



2.2 Anyon Tanıma

Günümüzde sentetik reseptörlerle anyonların moleküler tanınması gelişen bir araştırma alanıdır (Antonisse ve Reinhoudt 1999; Antonisse ve Reinhoudt 1998; Wiskur ve ark. 2001; Schmidchen ve Berger 1997). Tipik olarak sentetik anyon reseptörleri makrosiklik poliamonyum/guanidinyumlar (Niikura ve ark. 1998), piroller (Gale ve ark. 1996), lewis asitleri (Reetz ve ark. 1991), kalixarenler (Morzherin ve ark. 1993, Casnati ve ark. 1996), amitler (Cameron ve Loeb 1997; Beer ve ark. 1993) ve üre/tiyooüre (Raposo ve ark. 1995) gruplarının farklı kombinasyonlarından oluşur. Seçici bir anyon reseptörün dizaynı için anyonun geometrisi, asitliği-bazlığı ve çözücünün doğası dikkate alınmalıdır. Tripodal anyon reseptörlerinin dizaynının ana özellikleri şunlardır: i) Ligant içinde etkileşme merkezi olarak görev yapacak yeterli sayıda pozitif yüklü ya da nötral elektron eksikliği olan grupların bulunması; ii) Esnek bir tripodal yapıya sahip olması. Bu reseptörler karbonat, fosfat ve klorat gibi trigonal oksianyonlara karşı güçlü bir afinite gösterirler. Çünkü host moleküllerinin geometrisi ve yönlendiği kararlı bir host-guest kompleksinin oluşmasını sağlar (Cameron ve Loeb 1997); iii) Klasik kompleksleşme mekanizması da uygulanabilir. Buradaki etkileşimler non-kovalent etkileşimlerdir. Non-kovalent etkileşimler elektrostatik etkileşim, hidrojen bağı, hidrofobiklik, bir metal iyonuna koordinasyon ve bu etkileşimlerin bir kombinasyonundan oluşur. Diğer yandan anyonun kendisi için büyüklük, şekil, hidrojen bağı yapma yeteneği, asit-baz özellikleri ve etkileşim merkezlerin sayısı da göz önünde bulundurulmalıdır. Sentetik anyon reseptörlerin geliştirilmesiyle ilgili çok sayıda derleme makale yazılmış olup bu konu hala aktif bir çalışma alanı olmaya devam etmektedir. Anyon tanıma reseptörleri arasında bağlanma merkezi olarak amit, üre ve tiyooüre grupları taşıyan reseptörler en baskın yapılardır. Genel olarak anyon tanıma

Çizelge 2.1. Anyon tanıma ve duyarlılığı için kullanılan reseptörler.

No	Reseptör	Anyonlar	Duyarlılık Modu	Not	Ref.
1	1	Cl ⁻	Siklik voltametik	-	76
2	2	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	Potansiyometrik/ISE	-	16
3	5	Perteknetat	-	K ⁺ , Mg ²⁺ 'yi de bağlar	79
4	10	Cl ⁻	Potansiyometrik /ISE	Br ⁻ , NO ₃ ⁻ 'yi de bağlar	85
5	12	Cl ⁻	Floresan (PET)	“off-on” sinyalli kimyasal sensör	86
6	13	F ⁻	Kolorimetrik	Association constant sıralaması: F ⁻ >> AcO ⁻ >> Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ . Asetat için de kullanılabilir	13
7	14	F ⁻	Potansiyometrik /ISE	Cl ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ ve SO ₄ ²⁻ iyonlarını da bağlar	88
8	15a	H ₂ PO ₄ ⁻	Floresans	AcO ⁻ ve Cl ⁻ iyonları engel (interferer etki) oluşturur	92
9	15b	H ₂ PO ₄ ⁻	Floresans	Floresans sıralaması: H ₂ PO ₄ ⁻ > AcO ⁻ > Cl ⁻	92
10	16-18	H ₂ PO ₄ ⁻	Potansiyometrik /ISE	CH ₃ CN'de CH ₃ COO ⁻ de bağlar	10
11	20a	H ₂ PO ₄ ⁻	Floresans	-	99
12	22-23	İnositol-trifosfat (IP ₃)	Floresans	68. bileşik kullanılarak yer değiştirme yapılır	53
13	24	Glukoz-6-fosfat	Kolorimetrik/Absorbans	68. bileşik kullanılarak yer değiştirme yapılır	33
14	25	H ₂ PO ₄ ⁻	¹ H-NMR titrasyonu	-	97
15	26	HSO ₄ ⁻	¹ H-NMR titrasyonu	H ₂ PO ₄ ⁻ 'ü de bağlar	97
16	27	H ₂ PO ₄ ⁻	Kolorimetrik/Absorbans	-	98
17	28	H ₂ PO ₄ ⁻	Floresans	-	99
18	Fe(III)-29	H ₂ PO ₄ ⁻	Potansiyometrik /ISE	Cl ⁻ ve HSO ₄ ⁻ 'ü de bağlar	101
19	Cu(II)-30	H ₂ PO ₄ ⁻	Potansiyometrik /ISE	-	103

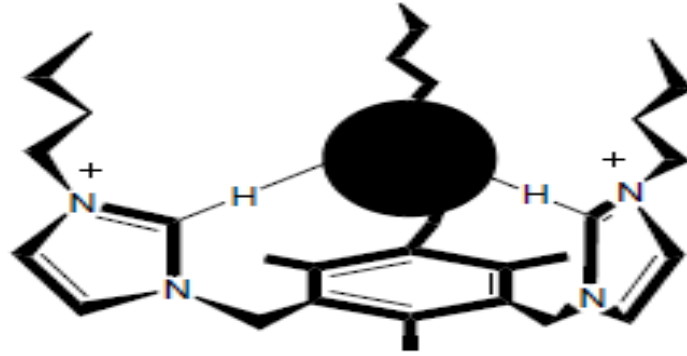
2.KAYNAK ÖZETLERİ

Çizelge 2.1. Anyon tanıma ve duyarlılığı için kullanılan reseptörler (devamı).

20	Cu(II)-31	H ₂ PO ₄ ⁻	Kolorimetrik	5-(6)-karboksi-fluorescein kullanılarak yer değiştirme yapılabilir	104
21	32-33	HSO ₄ ⁻	Potansiyometrik /ISE	79. bileşik anti-Hofmeister gösterir	105
22	34	HSO ₄ ⁻	Kalorimetrik	H ₂ PO ₄ ⁻ 'ü de bağlar	106
23	35	Sitrat	Floresans yada Absorbans	21.bileşik kullanılarak yer değiştirme yapılır	77
24	Cu(II)-36	Sitrat	Floresans	Meşrubatörneklerinde	78, 118
25	38	Tartarat	Kolorimetrik	alizarin eklenir, Malat ile de bağlanır	55, 108
26	39	Tartarat	Kolorimetrik	Malatafinitesini üzerine çıkmak için içinpirokatekolviolet ya da bromopirogallol eklenir	108
27	40	Sitrat	Floresans/Absorbans, Kolorimetrik	Ksilenolorange ya da metiltimol mavisi eklenmesiyle 21 ile yer değiştirme yapılabilir	109 110
28	41	Sitrat	Görünür bölge/Floresans	Malat ya da tartarat interfer etki yapar; 21 ile yer değiştirme yapılabilir	12
29	42-44	CO ₃ ²⁻	Potansiyometrik /ISE	42a bileşiği salisilatı bağlar	9
30	45-46	Karboksilat	Luminesans	-	18
31	47	Gallat	Kolorimetrik	Pirokatekolviolet kullanılarak yer değiştirme yapılabilir	114
32	48	Heparin	Kolorimetrik	Pirokatekolviolet eklenebilir	115
33	49-52	ATP, ADP ve AMP	Kalorimetrik	-	116
34	Zn(II)-53	Triptofan	Potansiyometrik/ Fluorimetrik	Fenilalaninide bağlar	119
35	Zn(II)-54	Aromatik karboksilatlar	Floresans	Alifatik karboksilatlar, Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ ve ClO ₄ ⁻ engel değildir (interfer etki yapmaz)	120

2.2.1. Halojenür Anyonlar

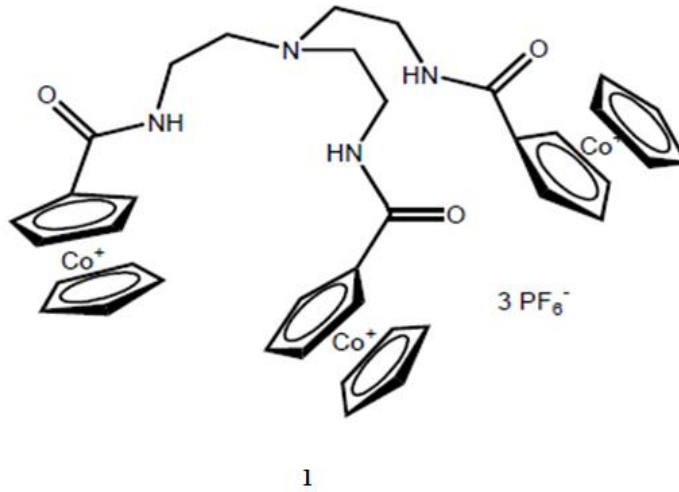
Kobaltosenyum ünitesine dayalı ilk redoks-aktif sınıfı anyon reseptörler 1989'da Beer ve Keefe tarafından rapor edilmiştir (Beer ve ark. 1989). Dönüşümlü voltametik deneyler reseptör **1**'in elektrokimyasal olarak anyonlara karşı duyarlı olduğunu göstermiştir (Beer ve ark. 1992). Etkili bir şekilde kompleksleşen guest anyon, pozitif yüklü kobalt merkezini kararlı hale getirerek indirgenmesini zorlaştırmıştır. Reseptör **1** ile klor iyonlarının kompleksleşmesi 30 mV katodik kaymaya neden olmuştur. Sato ve çalışma arkadaşları, elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağlarının kombinasyonu ile anyonlarla koordine olan üç imidazolyum grubu içeren tripodal reseptör **2**'yi sentezlediler (Sato ve ark. 1999) (Şekil 2.2.). Tripodal reseptör **2** asetonitril- d_3 'te büyük kararlılık sabiti vermesi nedeniyle halojenür koordinasyonu için model bileşik **3** ya da **4** den daha iyi preorganizedir. Bu sonuçlar, benzer şekilde preorganize farklı anyon bağlayan gruplar içeren tripodal anyon reseptörlerle çalışan Anslyn ve çalışma arkadaşlarının sonuçlarıyla uyum içindedir (Wiskur ve ark. 2001; Metzger ve ark. 1997; Cabell ve ark. 1999).



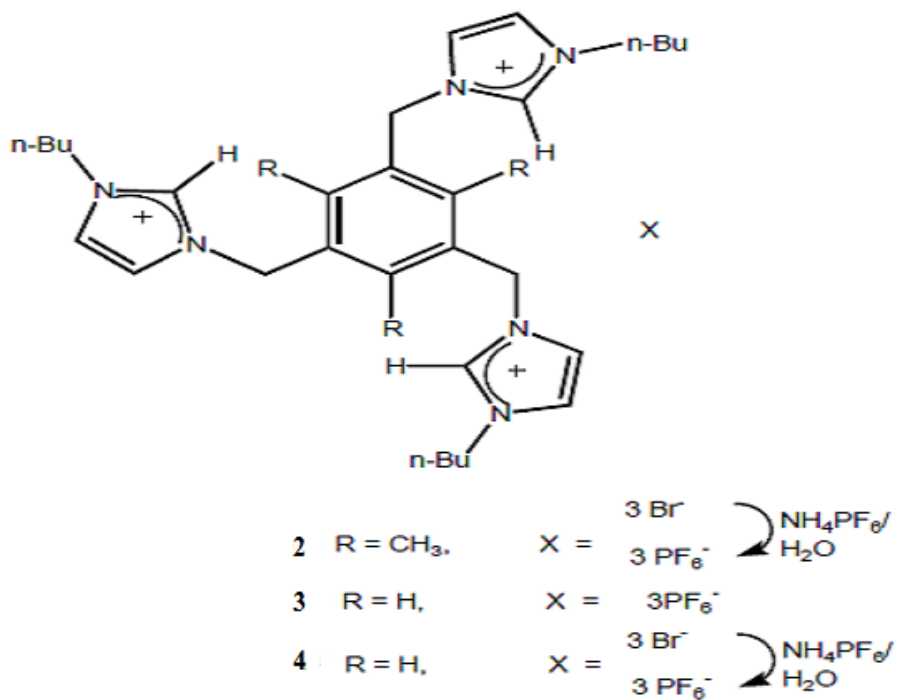
Şekil 2.2. Tripodal reseptör **2**'nin hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimlerin kombinasyonu ile anyonlarla koordinasyonu

Beer ve çalışma arkadaşları, amit içeren anyon bağlayıcı kaviteye bağlı üç katyon bağlayıcı benzo-15-taç-5 grup içeren, sulu nükleer atıkta sodyum perteknatı

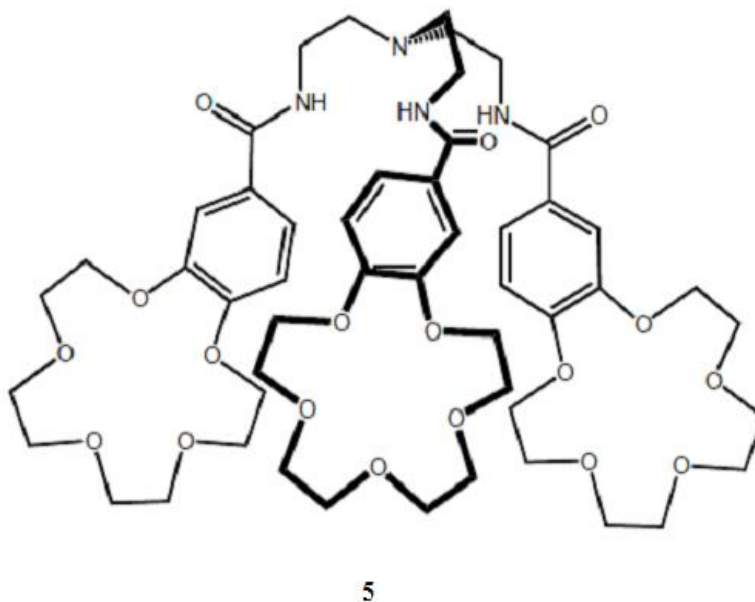
etkili bir şekilde ekstrakte edebilen, tren-tabanlı reseptör **5**'i yayımladılar (Beer ve ark. 1999). Kountür katyonların yokluğunda reseptörün anyon bağlama afinitesi önemli oranda azalır. Bu durumda perteknetat anyonların elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağlarıyla bağlandığı varsayılır. Üre fonksiyon grubu taşıyan **6a** türü genel tripodal hostlar klor gibi anyonlarla kompleksleşir (Antonisse ve ark. 1999; Scheerder ve ark. 1996; Kral ve ark. 1999; Beer ve ark. 2001; Beer 1998). **6-11** tripodalları, farklı konformasyonel preorganizasyon seviyelerine sahiptir (Hoffmann ve ark. 2002; Hettche ve Hoffmann 2003). Host **10** kloroformda $K=150000 \text{ M}^{-1}$ ile kloru bağlar ve 10^2 kat klor/nitrat seçiciliği gösterir. Guest olarak küresel simetrik Cl^- ve Br^- gibi anyonlar herhangi bir özel koordinasyon geometrisi gerektirmezler. Hostların yan kollarındaki konformasyonel preorganizasyon seviyesinin artmasıyla, bağlanma Cl^- 'nin artmasına, Br^- 'un değişmemesine yada NO_3^- 'ın azalmasına yol açar. Esnek hostların konformasyonel preorganizasyonlarının büyüklüğüyle orantılı bir şekilde güğestün seçiciliğini değiştirmek mümkündür.



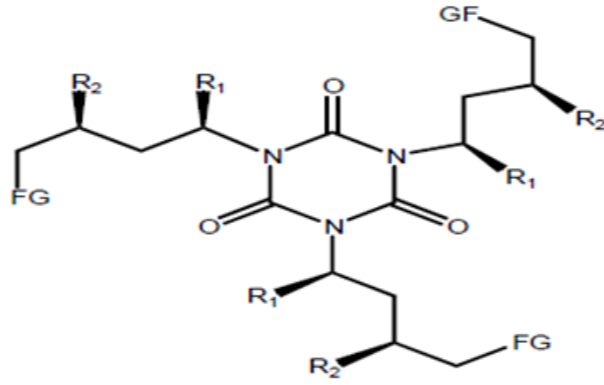
Şekil 2.3. 1 nolu reseptörün yapısı.



Şekil 2.4. 2,3 ve 4 nolu reseptörün yapısı.



Şekil 2.5. 5 nolu reseptörün yapısı.

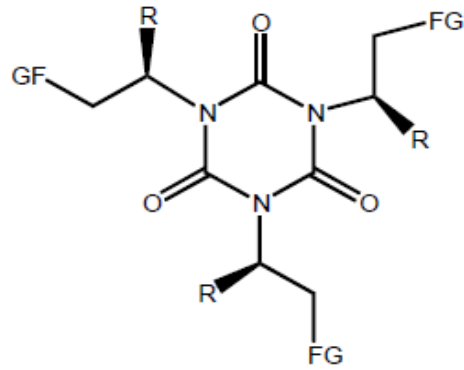


FG=NH-CO-NH-(*p*)-C₆H₄-*n*-C₄H₉

6 R₁=H, R₂=CH₃

7 R₁=CH₃, R₂=H

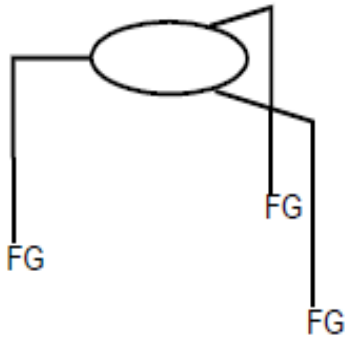
8 R₁=CH₃, R₂=CH₃



FG = NH-SO₂-(*p*)-C₆H₄-NO₂

9 R = H

10 R = CH₃

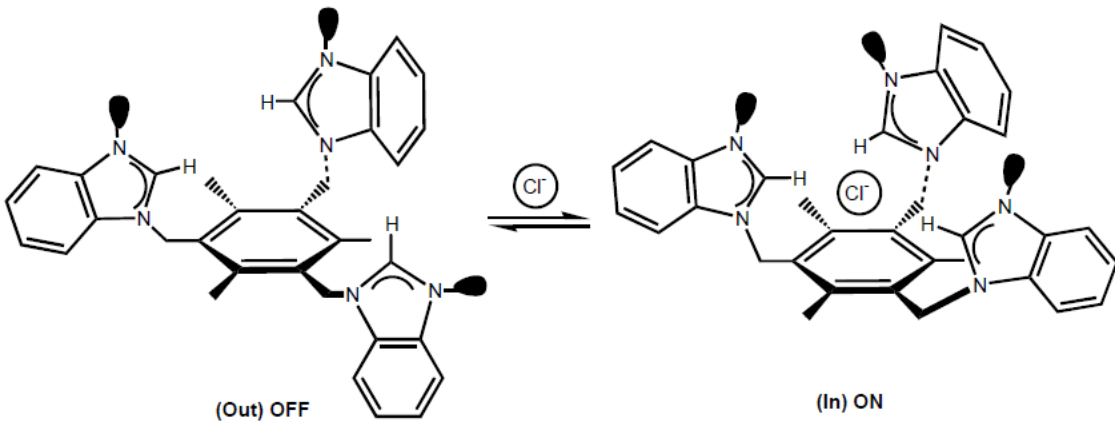


Şekil 2.6. 6,7,8,9 ve 10 nolu reseptörün yapısı.

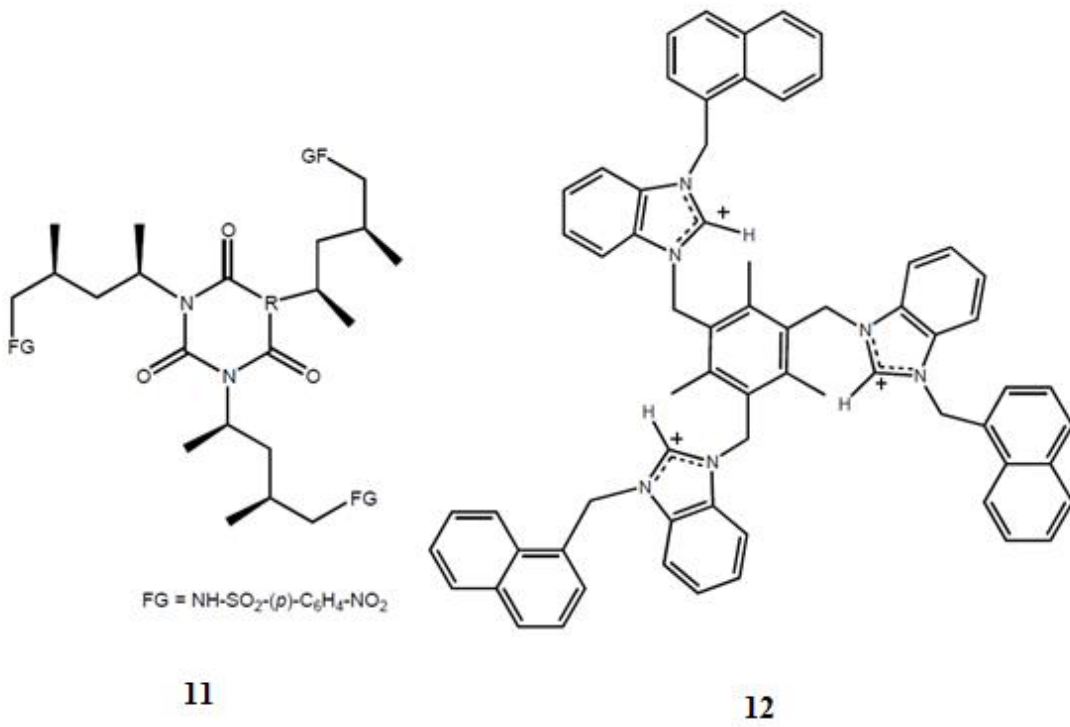
Kollarında hidrojen bağı yapma kapasitesine sahip benzoimidazolyum grupları içeren preorganize benzen tabanlı tripodal reseptöre bir naftalin halkasının katılmasıyla halojenür anyonları için bir “off-on” sinyali veren kimyasal sensör **11** geliştirilmiştir (Bai ve ark. 2005). Benzoimidazolyum ve halojen anyonu arasındaki hidrojen bağının bu yeni türü diğer birçok hidrojen bağları ile karşılaştırıldığında çok daha dikkat çekicidir (Kim ve ark. 2003; Yoon ve ark. 2004). Bu host florofor-spacer-reseptör modeli kategorisinde yer alır ve basit PET sensör olarak davranır. Birden fazla naftil grubu varlığında, naftil biriminin ikinci bir floroforun temel haliyle birleşmesini sağlayarak, anyon bağından dolayı oluşan konformasyonel değişiklikler yoluyla molekül içi bir uyarıcı oluşturur. (Bai ve ark. 2005) (Şekil 2.7.). Spesifik bir anyon konformasyonel templat varlığında tripodal reseptör **12**, kollar ile anyon arasındaki hidrojen bağları üç pozitif yüklü kolun aynı tarafa yönelerek üç naftalin lumoforunun birbirine yaklaştığı uyarıcı floresan durumuna (“on” durumu) geldiği bir koni konformasyonu oluşturur. Template anyonun yokluğunda, reseptör **12**'nin benzoimidazolyum grupları arasındaki elektrostatik etkileşimler podanın koni konformasyonu kararsız kılar ve üç naftil lumoforun birbirinden ayrılmasıyla konformasyon bozulur ve uyarıcı floresans gözlenmez. Bu reseptörler klor iyonları için luminesans sensörün gelişiminde ümit vericidir.

Tripodal kolorimetrik anyon sensör **13** çoklu hidrojen bağı etkileşimleriyle F^- için renk değişimi ve iyi seçici tanıma kabiliyeti gösterir. Cl^- , Br^- yada I^- için tanıma göstermezken F^- için absorpsiyon spektrumunda açık bir değişiklik gözlemlenir (Wei ve ark. 2005). Bu anyonlar için assasyon sabiti sıralaması şöyledir: $F^- \gg AcO^- \gg Cl^-, Br^-, I^-$. Reseptör **13**'le F^- 'un kompleksleşmesi görünür renk değişimi gösterirken, flor iyonlarının kolorimetrik varlığı optod membranlarda bileşen olarak açığa çıkar.

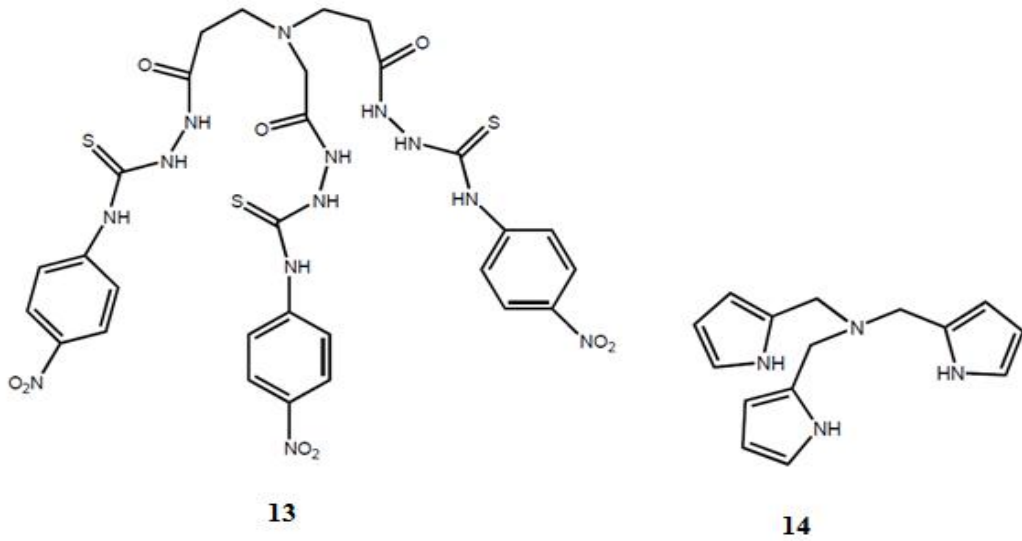
Reseptör **14** test edilen diğer anyonlarla kıyaslamada F^- iyonları için bağlanma önceliği gösterir (Yin ve ark. 2006). Ayrıca X-ray kristallografisiyle karakterize edilen hidrojen bağlarıyla koni benzeri topolojisi C_3 -simetri etkisinden dolayı $H_2PO_4^-$ ve Cl^- iyonlarını bağlar. Protonlanmış **14** bileşiği katı halde elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağlarıyla SO_4^{2-} iyonlarını bağlar. Bu nedenle bu tripodal reseptör, ISEs kullanarak F^- iyonları için sensörün gelişimi için umut vericidir.



Şekil 2.7. Reseptör 12'nin benzoimidazolyum grupları arasındaki elektrostatik etkileşimlerle floresan olayının incelenmesi.



Şekil 2.8. 11 ve 12 nolu reseptörlerin yapısı.



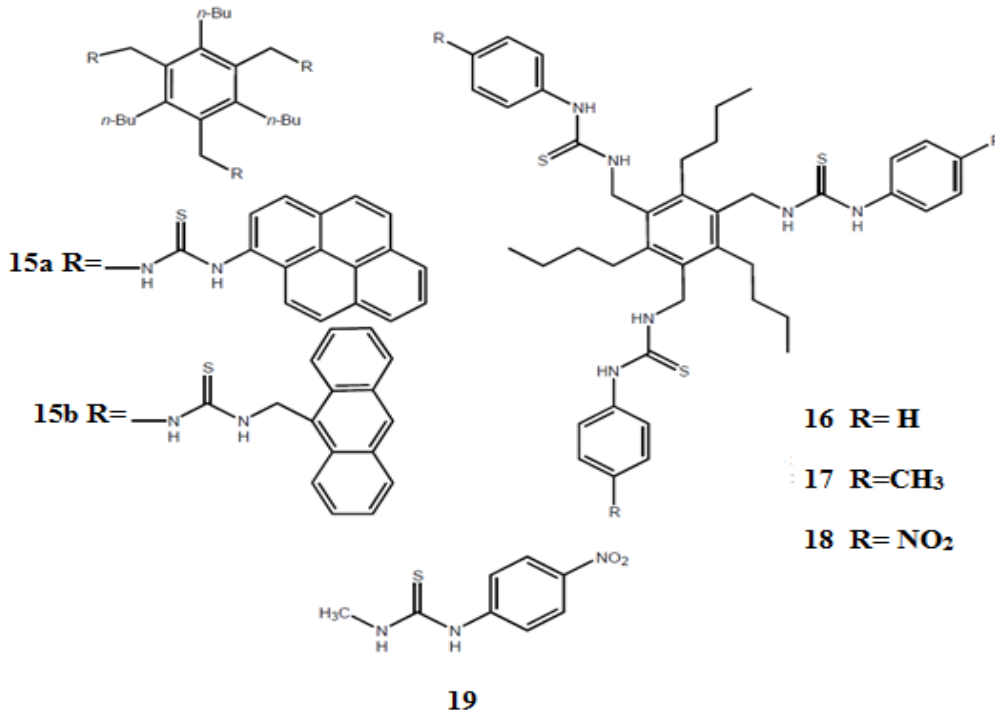
Şekil 2.9. 13 ve 14 nolu reseptörlerin yapısı.

2.2.2 Fosfatlar

Üre ve tiyoüre iyi bir hidrojen bağı donörüdür ve iki hidrojen bağı oluşumu üzerine fosfat gibi anyonlar için mükemmel reseptörlerdir. Nispeten güçlü hidrojen bağlarından dolayı nötral anyon reseptörlerin dizaynı ve sentezinde, üre ve tiyoüre grupları yaygın olarak kullanılır (Sasaki ve ark. 2000; Snellink-Ruel ve ark. 2000; Raposo ve ark. 1995) ve ISEs çözeltilde veya iyonoforlarda kromoreseptör olarak başarıyla uygulanmaktadırlar (Bühlmann ve ark. 2000). Tiyoüre türevler (**15a-15b**) üç süstitüe benzen halkasına sahip olup Sasaki ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Sasaki ve ark. 2001). Reseptör **15a** merkezi 415nm de olan tipik bir antrasen emisyon bandı vermektedir (asetonitril çözeltileri ve $\lambda_{exc}=366nm$). Bu floresans emisyon bandı Cl^- ve AcO^- anyonları katılmasıyla biraz değişir ama $H_2PO_4^-$ (200 kat) katıldığında kaybolur. **15b** reseptörünün asetonitrildeki çözeltisi biri antrasen monomer emisyonundan kaynaklanan 400nm de diğeri antrasen halkasının molekül içi etkileşmesinden kaynaklanan çok geniş bir bant olan 500nm de iki emisyon bandı gösterir. Aşırı miktarda ClO_4^- anyonu eklediğinde herhangi bir spektral değişme meydana gelmemektedir. Cl^- , AcO^- ve $H_2PO_4^-$ eklendiğinde $H_2PO_4^- > AcO^- > Cl^-$ sırasıyla 500nm de bir floresans emisyon artışı gözlenmiştir.

Tripodal reseptörler **15b**'nin preorganize etkisinden dolayı düzlemsel AcO^- anyonundan çok tetrahedral H_2PO_4^- anyonuna doğru seçiciliği artmıştır. Bu reseptörler, biyolojik olarak önemli fosfat anyonunun tayini için optik sensör membranların bir bileşeni olarak yararlıdırlar.

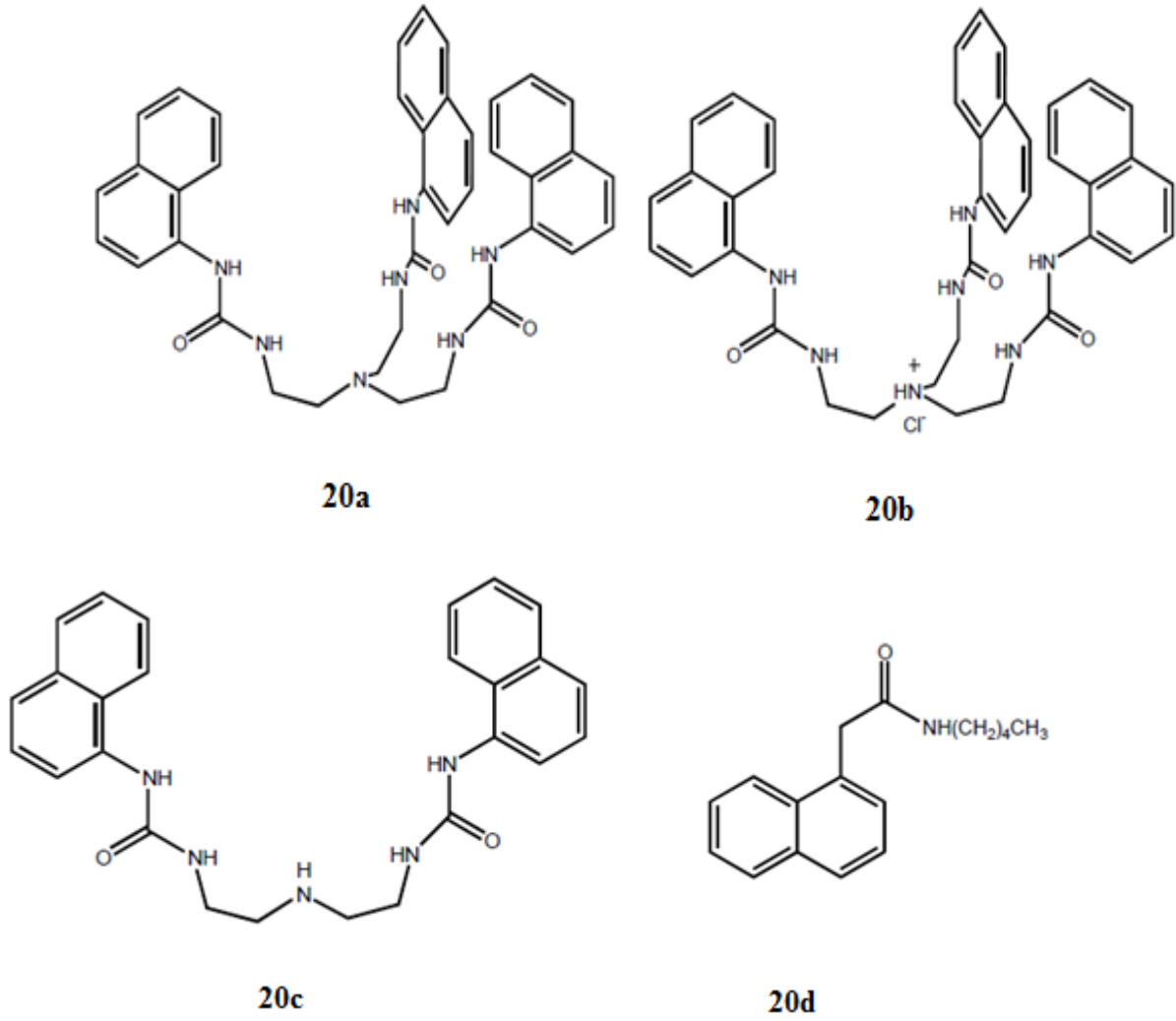
Tiyöre bağlanma merkezine bitişik olan değişik sübstüentlere sahip **15-18** bileşikler ISEs'de fosfat seçici iyonoforlar için kromoreseptör olarak dizayn edilmiştir. *p*- Nitrofenil gruplarına sahip olan tripodal iyonofor **18** asetonitril içinde ($\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$) sırasında spektral değişimler gösterir, bu durum sadece bir bağlanma merkezine sahip olan referans bileşik **19** da farklıdır ($\text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$). Bu tripodalların özelliklerini optod membranlarında umut verici olduğu gösterilmiştir. Preorganize etki ve bağlanma merkezlerinin asitliğini arttırmak için ilave sübstüentlerin kombinasyonu H_2PO_4^- duyarlılığı için önemlidir. Bu nötral iyonoforlara dayalı olan elektrotlar, fosfat anyonlarına karşı seçiciliği arttırmayla bir anti-Hofmeister seçicilik örneği gösterdi.



Şekil 2.10. 15a,15b,16,17,18 ve 19 nolu reseptörlerin yapısı.

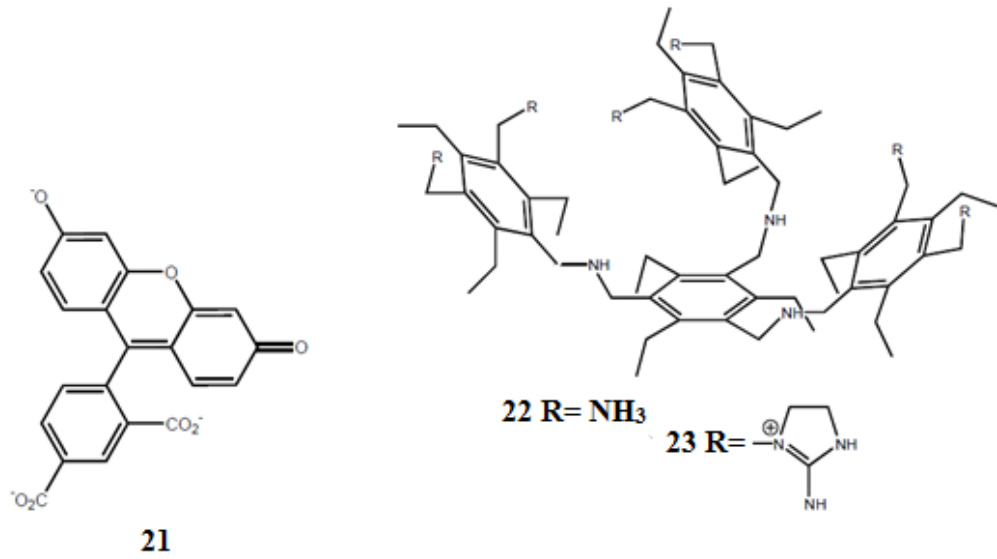
Wu ve çalışma arkadaşları naftilüre grubu içeren tripodal hostlar **20a** ve **20b** anyon koordinasyon ve floresans özelliklerini çalışmıştır (Wu ve ark. 1999). Florometrik titrasyon deneylerinde gözlemlendiği gibi floresans kemosenör **20a** farklı anyonların eklenmesiyle floresans spektrumunda belirgin değişiklikler gözlenmiş ve $H_2PO_4^-$ ye karşı seçicilik göstermiştir. Hidrojen içeren oksoyanonların reseptörle etkileşimine kuvvetli bir şekilde bağlı olan floresan spektrumlarındaki değişiklikler foto indükleyici elektron transferinin (PET) etkinliği anyon indüksiyunun azalmasına yorumlanabilir.

5-karboksifloresein **21** iki karboksilat grubu içeren ve ticari olarak bulunan bir floresan probtur. Onun floresan özelliği pH değişikliklerine karşı oldukça hassastır. **21**'de bulunan iki karboksilat grubu naftil üre içeren tripodal reseptör **22**'ye bağlanarak bir kompleks oluşturur. Kompleksleşmeden dolayı **21**'deki fenol grubunun pK_a 'sı pozitif yüklü mikro çevrenin etkisiyle düşer. Anslyn ve çalışma arkadaşları, yarışmalı bir metot kullanarak pH=7.4'e tamponlu suda inositol-trifosfat (IP_3) kantitatif olarak belirlemesi için **22** ve **23** kemosenörlerini kullandılar (Niikura ve ark. 1998). **21** üzerine **22** ve **23** eklenmesi floresan türevin absorpsiyon bandında kırmızıya kaymaya (12nm, 490'dan 502'ye) neden oldu. Anslyn ve çalışma arkadaşları **22** ve **23** kemosenörlerini, yarışmalı bir metot kullanarak pH=7.4'e tamponlu suda inositol-trifosfat (IP_3) belirlemesi için kullanıldı (Niikura ve ark. 1998). **21** üzerine **22** veya **23** eklenmesi floresan türevlerinin absorpsiyon bandında kırmızıya kaymaya (12nm, 490'dan 502'ye) neden oldu. **21**'in üzerine **22** veya **23**'in ilavesiyle oluşan tamponlu çözeltisine, IP_3 ve diğer anyonik guestlerin (örneğin benzen-1,3,5-trifosfat, fitikasit, ATP, fruktoz-1,6-difosfat gibi) eklenmesi floresan türevlerinin yer değiştirmesine ve absorpsiyon maksimumlarının maviye kaymasına sebep olmuştur. Reseptör **22**'nin IP_3 'e karşı olan afinitesini artırmak için metanolde ek çalışmalar yapılmıştır. Bu çözelti içinde, 5-karboksifloresein **21** renksizdir ve floresans özelliği yoktur. **22** eklendiğinde **21**'in sarı rengi ve floresans özelliği tekrar ortaya çıkar. Çünkü reseptörün pozitif karakteri bir halka açılmasına yol açarak indikatör renkli/floresans formunu verir. **21** ve **22**'nin metanoldeki bir karışımına IP_3 eklenmesi, **22**'nin IP_3 ile koordinasyonundan dolayı floresans ve absorpsiyonun azalmasına neden olur ve daha sonra **21** serbest kalır.



Şekil 2.11 20a,20b,20c ve 20d reseptörlerinin yapısı.

Anslyin grubu $\text{pH}=7.4$ 'e tamponlanan su-metanol karışımındaki (70:30 v/v) glikoz-6-fosfat konsantrasyonlarını belirlemek için bir yer değiştirme maddesi olarak davranabilen trisboronik asit reseptörü **24**'ü geliştirdiler (Cabell ve ark. 1999). **21** çözeltisine **24** eklenmesi 494 nm'deki absorpsiyon şiddetini arttırmaktadır. Daha sonra glikoz-6-fosfat eklenmesi, **21**-reseptör dengesinde bir yer değiştirmenden dolayı 494 nm'deki absorpsiyon şiddeti, **21**'in serbest absorpsiyon spektrumuna ulaşmaya kadar azalır. Bu durum reseptör **24**'ün glikoz-6-fosfatı ile glikoz veya fosfat tamponlarını ayırt etmesini sağlar, çünkü sonraki durumlarda olan değişimler absorpsiyon spektrumunda gözlenmemektedir.

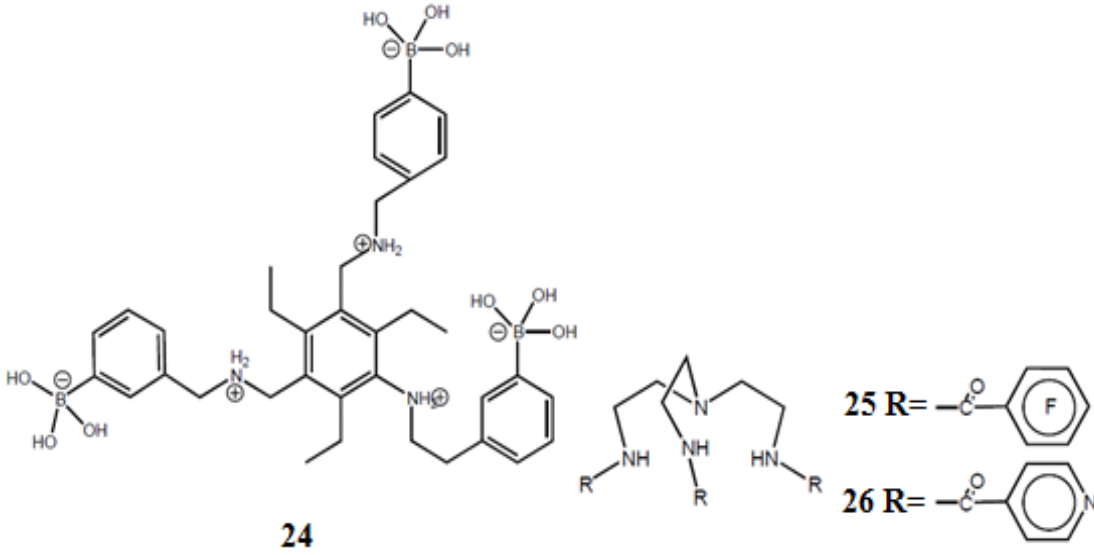


Şekil 2.12. 21,22 ve 23 nolu reseptörlerin yapısı.

Amit bağı içeren tripodal trene dayalı reseptörler etkili anyon bağlanma ajanlarıdır (Beer ve ark. 1992; Bianchi ve ark. 1997; Valiyaveetil ve ark. 1993). Stibor ve çalışma arkadaşları, amit bağını aktive etmek için sırasıyla elektron çekici flor sübstüentleri veya pridin halkası taşıyan trene dayalı reseptör **25** ve **26**'yı yayınladılar (Stibor ve ark. 1997). **25** ve **26** reseptörlerinin anyon kompleksleşme davranışı birçok çözücü içinde ¹H NMR titrasyonlarıyla araştırıldı ve hepsinde 1:1 reseptör-anyon kompleksleri verdi. Çalışılan tüm çözücülerde reseptör **25** diğer tüm guest türlerine karşı H₂PO₄⁻'ı seçmektedir (Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₄⁻ ve NO₃⁻). Örneğin asetonitril-d₃ içinde H₂PO₄⁻ için 7550 (±310) M⁻¹lık bir *K* değeri elde edilirken, sonraki en güçlü bağlı anyon olan Cl⁻ için 1350 (±135) elde edildi. Buna karşılık reseptör **26** H₂PO₄⁻ yerine HSO₄⁻ a karşı seçici olup CDCl₃ içinde HSO₄⁻ için *K* değeri 5120 (±740) M⁻¹ iken H₂PO₄⁻ için *K* değeri 154 (±16) olarak bulunmuştur.

Tiyöre içeren tripodal reseptör **27** anyonların özellikle de H₂PO₄⁻ kompleksleşmesi için nötral bir host olarak kullanılmıştır (Xie ve ark. 1999). ¹H NMR spektroskopisiyle gösterildiği gibi anyon bağlanması H-bağı üzerinden olmaktadır. Tanıma işlemi, absorpsiyon spektrumlarında anyon kompleksleşmesi nedeniyle meydana gelen değişikliklerle takip edilebilir. Host molekül, bir optikçe sorumlu kısım ve bir guest bağlanma reseptör merkezi içeren optik kemosensör olarak kullanılır.

Reseptör kısmının anyonik maddelerle kompleksleşmesi sırasında kromojenik kısım bir spektral karşılık vermektedir. Benzer şekilde üre içeren tripodal reseptör **28** *N-N*-dimetilformamid (DMF) çözeltisindeki floresans değişiklikleri ve kompleksleşmesiyle anyonların (H_2PO_4^-) tanınması için dizayn edilmiştir (Xie ve ark. 1999b). **28** bileşiğinde tersiyer amin serbest elektron çiftlerinden dolayı güçlü bir donördür ve fotoelektron transfer işlemi yoluyla naftalinin floresans özelliğini yok eder. H_2PO_4^- den **28** bileşiğindeki tersiyer amine proton transfer yoluyla $28\text{H}^+ \dots \text{HPO}_4^{2-}$ kompleksi oluşur. Bu işlem, aminin elektron donör karakterini azaltarak floresans emisyon şiddetini arttırır.

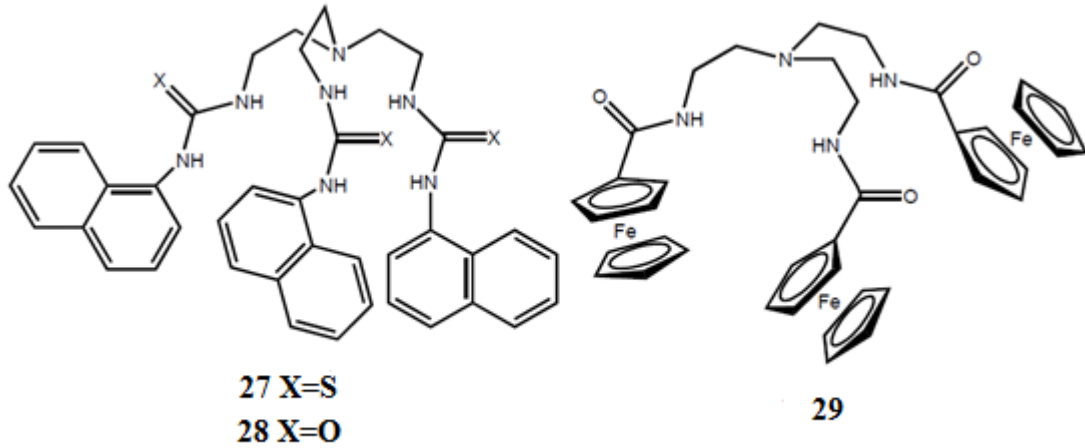


Şekil 2.13. 24,25 ve 26 nolu reseptörlerin yapısı.

Tripodal pirol reseptör **14** çalışılan diğer anyonlarla karşılaştırıldığında H_2PO_4^- ve F^- iyonlarına karşı bağlanmayı tercih eder (Yin ve ark. 2006). H_2PO_4^- e ek olarak, nötral reseptör **14** F^- u hidrojen bağıyla, yalnızca C_3 simetrisi ile koni benzeri bir geometri üzerinde bağlar. Protonlanmış **14**, katı durumda bulunduğu gibi, SO_4^{2-} iyonunu hem hidrojen bağları hemde elektrostatik etkileşimlerle bağlar.

Redoks aktif ferrosen grupları sekonder amitlerle hem organik hemde sulu ortamlarda anyonların elektrokimyasal duyarlılığında kullanılmıştır (Xie ve ark. 1999b, Beer ve ark. 1999, Beerve ark. 1993, Beer ve ark. 1995). Ferrosen içeren **29** nötral olduğunda anyonlara karşı kendine özgü bir elektrostatik çekime sahip değildir. Bu

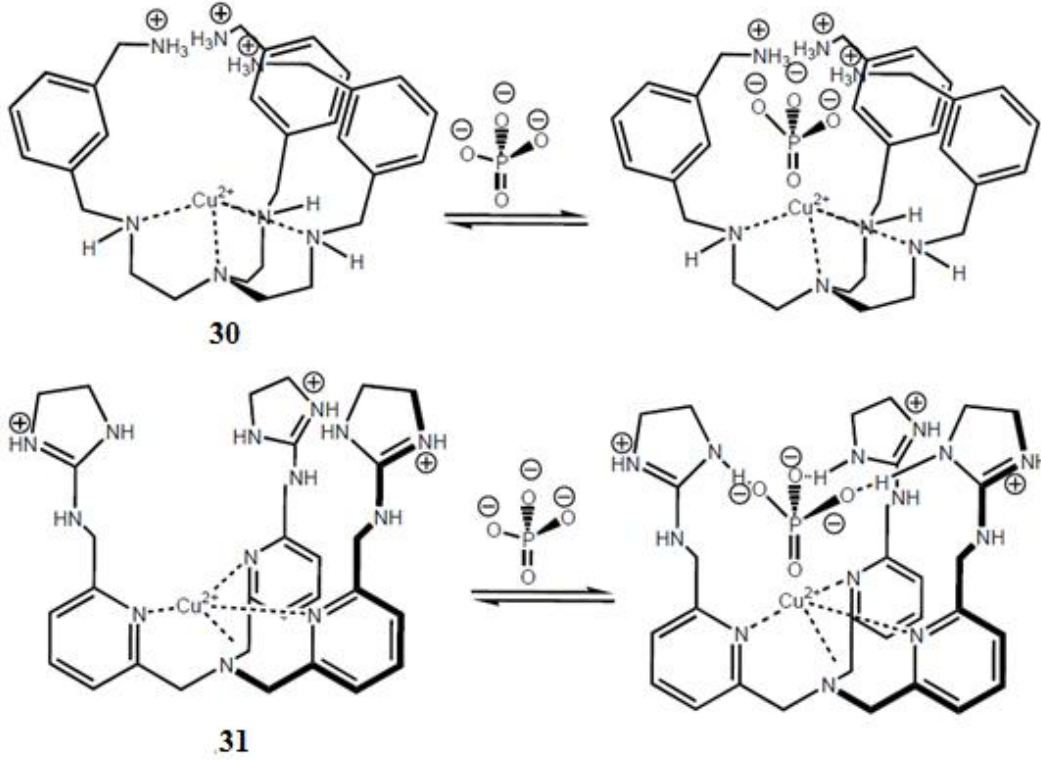
yüzden ^1H NMR spektroskopisinde belirlendiği gibi kararlılık sabitleri benzer kobaltosen sistemlerden daha düşüktür (Beer ve ark. 1993). Ancak elektrostatik etkileşim ferrosen grubunun ferrosenyum iyonuna yükseltgenmesiyle değiştirilebilir ve böylece bu moleküller ilginç elektrokimyasal anyon tanıma etkileri gösterirler. Reseptör **29** asetonitril içindeki H_2PO_4^- iyonlarını, 10 kat aşırı HSO_4^- ve Cl^- iyonları varlığında 240 mV'a varan yüksek katot gerilimiyle tespit edebilir.



Şekil 2.14 27,28 ve 29 nolu reseptörlerin yapısı.

C_{3v} Cu(II) reseptörleri **30** ve **31**sulu ortamda nötral pH'ta (7.4) PO_4^{3-} anyonuna karşı yüksek bir afinite ve seçiciliğe sahiptir. Reseptör **30** benzil amit gruplarına bağlanan bir tris(2-etilamino)amin fonksiyonel grubuna sahipken, reseptör **31** guanidyum gruplarına bağlı tris-[(2-piridil)metil]amin fonksiyonel grubuna sahiptir. CuCl_2 'ün stokiometrik miktarı istenilen reseptörleri elde etmek için ligantları düzenler ve hem **30** hem de **31** için 1:1 bağlanma stokiometrisi gösterir (Şekil 2.15). Fosfatın seçiciliği kaviteletin mükemmel şekli, büyüklüğü ve yük tamamlayıcıları atfedilirken önemli bir afiniteye sahip olan diğer bir anyon arsenattır. Hem **30** ($K_a=2,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) hem de **31**'in ($K_a=1,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) PO_4^{3-} 'e karşı yüksek afiniteleri amonyum/guanidyumların ve Cu(II) merkezinin tetrahedral anyonun oksijenleriyle iyon çiftleşme etkileşimine dayandırılır. **30**'un esnekliği fosfat iyonuna karşı olan seçiciliği azaltır. Buna karşın **31**'in rijitliği, PO_4^{3-} 'a karşı selektiviteyi artırırken afinitenin azalmasına sebep olur. Cu-host **31** ve 5-(6)-karboksi floresandan oluşmuş indikatör yer değiştirme maddesi, karmaşık biyolojik sıvılarda inorganik fosfat için etkin bir kemosensör olarak kullanılmıştır (Tobey ve Anslyn 2003). Boya yer değiştirme deneyleri, UV-vis

spektroskopisi kullanılarak fosfat için kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. PO_4^{-3} 'ın hem serum hemde salyadaki derişimi yüksek olduğundan daha hassas bir tekniğe örneğin floresansa gerek yoktur. Bu maddenin sonuçları fosfat tayini için klinik olarak onaylanan metotların sonuçlarıyla karşılaştırılabilir. Tıbbi uygulamalar için bir indikatör değiştirme ve sentetik bir reseptör yaklaşım kullanımının başarıları, reseptör sistemlerinin gerçek pratik uygulamalardaki yararlarını arttırmaktadır.



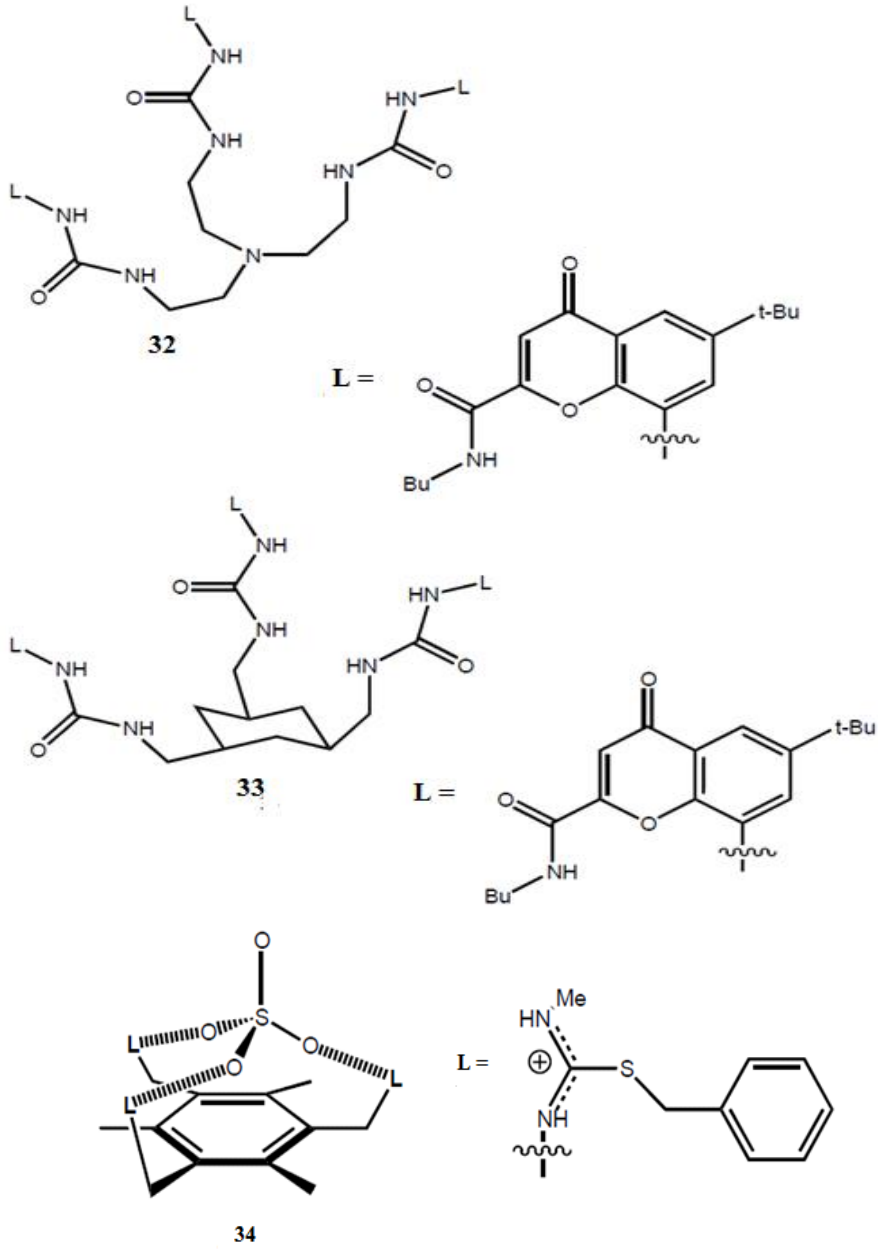
Şekil 2.15. Molekül 30 ve 31'in bağlanma stokiyometrisi

2.2.3. Sülfatlar

Reseptör-host geometrisi, iyon seçici elektrotların davranışı üzerinde derin bir etkiye sahiptir. Bu durum sırasıyla bir tren ve bir sikloheksan iskeletine sahip tripodal reseptörler **32** ve **33** de gösterilmiştir. Bu reseptörlerde aminkromenon grupları üre üzerinden bağlanarak yeniden düzenlenmiş bir bağlanma modu oluştururlar (Berrocal ve ark. 2000). Bu iki reseptörün rijitliği ve kavite büyüklüğü farklıdır. Trene dayalı reseptör **32**'nin katıldığı elektrotlar SO_4^{-2} için anti-Hofmeister davranışı

gösterirken, sikloheksana dayalı **33** reseptörü daha Hofmeister benzeri bir karşılık verir. Tripodal reseptör **32** sülfat bağlı proteinlerin SO_4^{-2} 'e tanıma şeklini taklit ederek bu tetrahedral anyon için uygun olan bir üç boyutlu düzende hidrojen bağ oluşturan amit gruplarının bir ağını oluşturur.

Benzene dayalı tripodal izotiyouronyum reseptörü **34** sülfat ve fosfat gibi tetrahedralokso anyonların seçici tanıma çalışmaları için dizayn edilmiştir (Seong ve ark. 2004). İzotermal bir titrasyon kalorimetri bağlanma çalışması katyonik reseptör **34**'ün SO_4^{-2} iyonlarına tripodal bir motta bağlanmayı tercih ederken PO_4^{-3} iyonlarına karşı karışık bir bağlanma modu gösterdiğini bulmuştur. Reseptör **34** metanol içinde SO_4^{-2} iyonlarına karşı büyük bir ΔG° değeri göstermektedir ve kompleksleşme olayı entropi tarafından kontrol edilmektedir. Sonuçlar gösteriyor ki küçük yapısal değişimler benzer anyonların bağlanma şekillerini ve motlarını değiştirebilir.



Şekil 2.16. 32,33 ve 34 nolu reseptörlerin yapısı.

2.2.4 Sitrat, Tartarat ve Malat

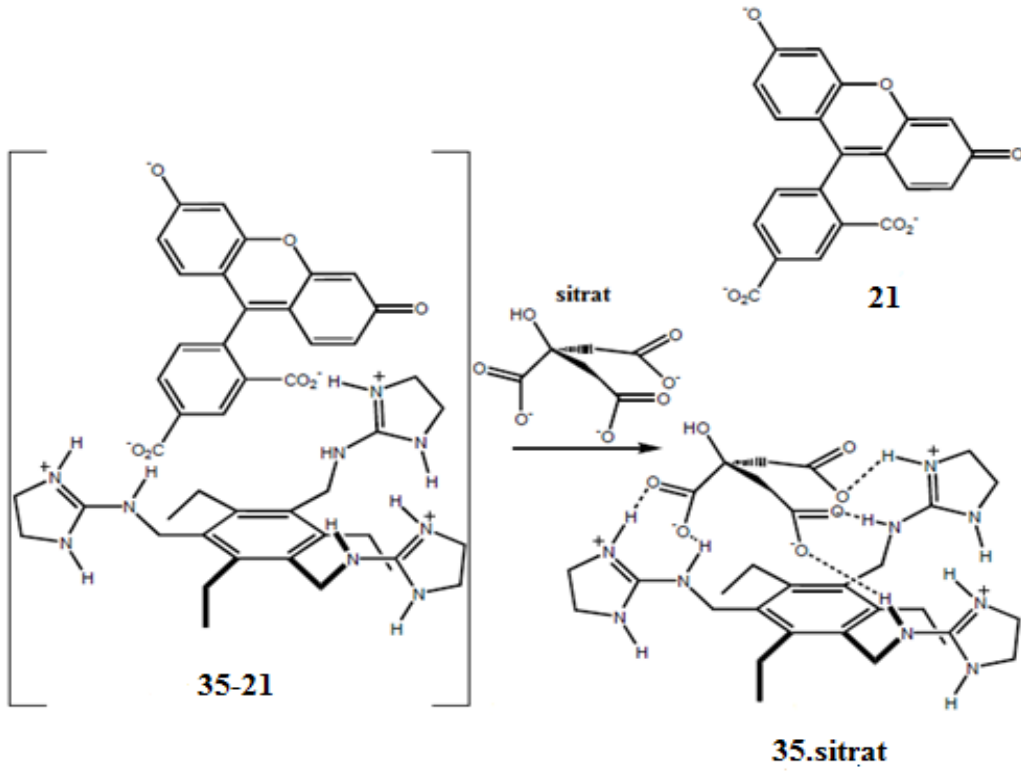
Pozitif yüklü guanidinyum grubu, karboksilat gibi anyonlarla üre ya da tiyöüre gibi iki hidrojen bağı oluşturur. Elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağının kombinasyonu, su gibi yarışmalı hidrojen bağı akseptörü ve donörü olan çözücülerde bile güçlü kompleks oluşumuna yol açar (Gale 2000). Aslında doğa, anyonik gruplara koordine olmak için guanidinyum gruplarını kullanır.

Anslyn ve çalışma arkadaşları, tris-guanidinyum reseptör türleri ile trikarboksilat ve trifosfatpoli anyonları tanıma üzerine birkaç makale yayınladılar. (Metzger ve ark. 1997; Cabell ve ark. 1999). Örneğin reseptör **35** üç guanidinyum grubu içerir ve bu nedenle üç karboksilat grubu içeren guestlerle kompleks oluşturur (Cabell ve ark. 1999). Sitrat gibi üç anyonik grup içeren guestlerin daha az anyonik grup içeren guestlerden (örneğin asetat gibi) çok daha güçlü bağlandığı, ölçülen kararlılık sabitleriyle ortaya konmuştur. İki karboksilat grubu içeren 5-karboksifloresan **21**, **35**'e koordine olur. Kompleksteki **21**, bir sitrat iyonu ile yer değiştirir ve bu daha yüksek protonlanmış bir durumla sonuçlanır (Şekil 2.17). **35**'in artan protonasyonu, **21**'in floresans ve absorbansını azaltır. Optikçe kantitatif sitrat sensörü vermesi için bu değişimler standart sitrat çözeltisine karşı kalibre edilebilir.

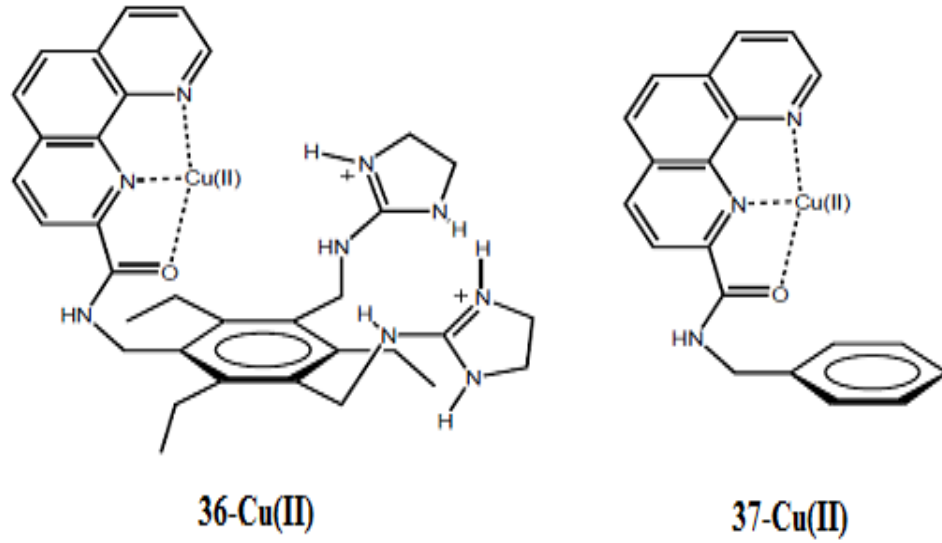
Yaygın olarak kullanılan meşrubatlardaki sitratın miktarının belirlenmesi için metal içeren bir floresan kemosensör geliştirilmiştir (Cabell ve ark. 2001). Sensör, Cu(II) içeren 1,10-fenantrolin ligandı bağlı bis(aminoimidazolyum) reseptör **36**' den oluşur. İlave bağlanma etkileşimlerin kooperatif etkisindeki artış, metal ve sitratın bağlanma sabitinde her iki durum için en az iki kat daha büyük değerler verir. Cu(II)'nin bağlı olduğu **36**'da, 1,10-fenantrolin floroforun foto-uyarma durumu yok olur. Cu(II)-**36**'ya sitratın ilavesi sistemin floresans özelliğinin artmasına neden olur. Emisyondaki artış, sitrat koordinasyonundaki metalin yükseltgeme-indirgenme değişimine atfedilebilir. Böylece metal katyondan, 1,10-fenantroline elektron transfer miktarında değişiklik olur. Model bileşik **37**-Cu(II) kullanılarak, sitratı bağlama ile floresans değişiminin doğası kanıtlandı. Elde edilen veriler sitratın karboksilat anyonunun elektron verme yeteneğinden dolayı, metalde bir elektron yoğunluğu artışını destekler. Reseptör **36** yüksek yarışmalı ortamda, hassas bir ölçümle, mikromolar düzeyde sitrat konsantrasyonunu belirlemede etkilidir.

1,3,5-trietilbenzen iskeletine bağlanmış iki guanidinyum grubu ve bir boronik asit içeren reseptör **38**, tartaratın kompleksleşmesi için dizayn edilmiştir (Lavigne ve Anslyn 1999). Tartarat, üzüm türevi meşrubatlarda bulunan doğal bir üründür. pH 7.3 tamponlu su-metanol (75:25 v/v) karışımındaki alizarin kompleksin çözeltisine, reseptör **38**' in eklenmesiyle bordodan ($\lambda_{\max}=525$ nm) sarı-turuncuya ($\lambda_{\max}=450$ nm) kadar olan bir renk değişimi gözlemlendi. Bu renk değişimi, boronik reseptör **38**'deki asit kısımlarıyla koordinasyon yapan alizarin fenollerinin protonlanmış durumdaki değişimine ve

boranat esteri oluşumuna atfedilir. Alizarin komplekson ve **38**'in karışımına *L*-tartaratın ardışık ilavesi, alizarin türevinin açığa çıkması ve tartaratın **38**'e koordinasyonu, sarı-turuncudan bordoya kayan bir renk değişimine neden oldu. Koordinasyon çalışmaları ve kararlılık sabitleri, reseptör **38**'in tartarat için mükemmel seçiciliğe sahip olduğunu gösterdi. Askorbat, süksinat, laktat ve şeker gibi yarışmalı analitlerde önemli herhangi bir renk değişimi göstermezken sadece malat, tartarat benzeri davranış gösterdi. Üzüm türevi içeceklerde malat ve tartarat konsantrasyonları kalibrasyon eğrisi metodu kullanılarak belirlendi.



Şekil 2.17. Kompleksteki **21**. nolu reseptörün sitratla yer değiştirmesi.

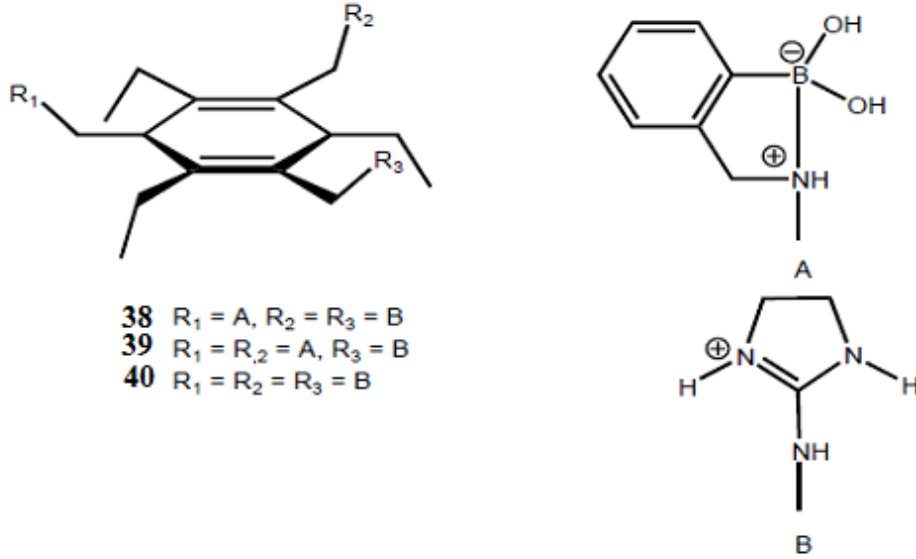


Şekil 2.18 36 ve 37nolu reseptörlerin yapısı.

Tartarat ve malat gibi benzer iki analiti kantitatif ve seçici olarak tespit etmek için, bromopirogallol kırmızısı ve pirokatekol violet indikatörlerinden geliştirilen çok bileşenli bir takım olan tripodal reseptör **38** ve **39** kullanıldı (Wiskur ve ark 2003). Reseptör **39** tartarat için malattan daha büyük bir afiniteye sahipken, reseptör **38** tartarat ve malat için aynı afiniteyi gösterir. Bu yeni yaklaşımla, tartarat ve malata bir seri **38**, **39** ve her iki indikatörün karışımının değişik miktarlarının eklenmiş durumdaki UV-vis spektrumunları kaydedildi. Bu veriler tartarat ve malatın her iki analitin karışımında simultane belirlenmesine olanak veren yapay sinir örnek tanıma analizlerinde kullanıldı.

Anyon duyarlılığı için kolorimetrik yer değiştirme denemelerinin geliştirilmesinde çok yaygın olarak kullanılan boya bazılarının mor pirokatekol ve florosein türevleridir. Bu yaklaşımı kullanarak, Metzger ve Anslyn bir floresan probu olarak 5-karboksifloresan temelli **21**'i içeceklerdeki sitrat için bir kemosensör olarak geliştirdiler (Metzger ve ark. 1998). Sitrat, fenol gruplarının pK_a 'sının değişmesiyle kompleksteki **21**'le yer değiştirir. Protonlamanın artmasıyla **21**'in floresans ve absorbanansı azalır. Bu değişimler, kantitatif sensor verileri vermesi için standart sitrat çözeltilerine karşı kalibre edilebilir. Reseptör **40** ayrıca, sırasıyla ksilenol orange ve metiltiyomol mavisi indikatörleriyle 1:1 ve 2:1 kompleksleri oluşturur (Mc Cleskey ve ark. 2002).

Ksilenolorange'in pH 7.5'te **40** ile birleşirken absorbandsı 577 nm'de artarken, 445 nm'de azalır (çözeltinin rengi turuncudan kırmızı-pembeye değişir). Benzer şekilde, aynı pH'da metiltiyomol mavisine **40**. bileşiğin eklenmesiyle absorbands 607 nm'de artar ve 454 nm'de azalır (çözeltinin rengi koyu sarıdan kobalt mavisine değişir).



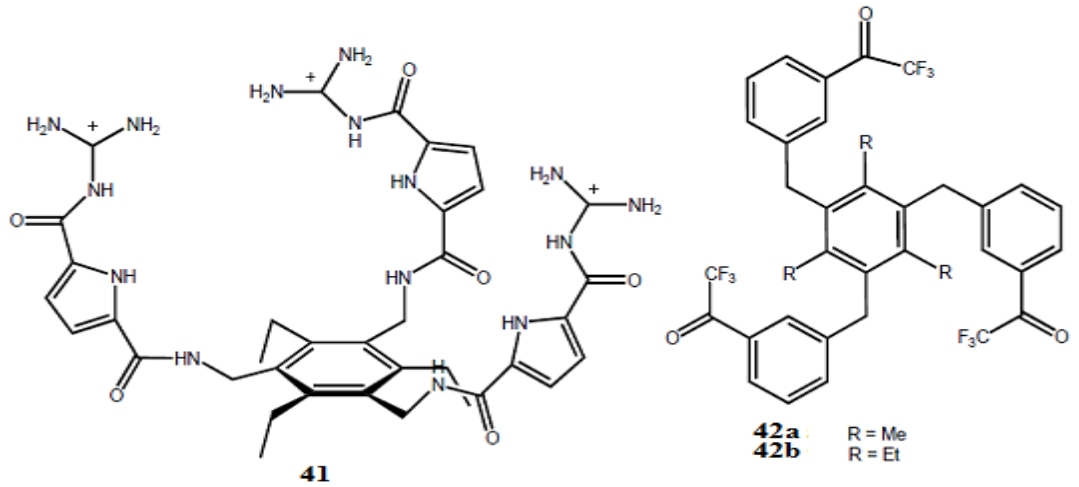
Şekil 2.19. 38,39 ve 40 nolu reseptörlerin yapısı.

Yerdeğiştirme deneyi kullanılarak, tris-katyon **41** ve 5-karboksifloresan **21** arasındaki kompleksleşmeye dayalı sulu çözeltide tartarat ya da malatin varlığında bile sitratı seçici tanınması için çıplak gözle belirleme sistemi geliştirilmiştir (Schmuck, Schwegmann 2006). Reseptör **41** saf suda $1.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ K_a değeriyle sitratı bağlar (Schmuck ve Schwegmann 2005). Bu, sitrat için yapay reseptörlerle belirlenen kovalent olmayan etkileşimlere (örneğin iyon çifti oluşumu) dayalı en büyük tanımadır. Bu duyarlı sistemde, **21** (aromatik bir tris-anyon) tris-katyon **41** ile etkileşir ve onun floresansını etkiler (örneğin, karboksilatların pK_a 'sının değişimi veya aromatik sistemde π -sacking etkileşimleri) (Massou ve ark. 2000). Reseptör **41**'in %10 DMSO çözeltisine **21**'in ilavesiyle (2 mM bis-tris-tampon, 10 mM NaCl, pH 6.3) hem **21**'in floresansı ($\lambda=518 \text{ nm}$) hemde reseptörün floresansı ($\lambda=335 \text{ nm}$) tamamıyla kaybolur. Bununla beraber, sitratın ilavesiyle **21** bağlı olduğu kaviteden çıkar ve onun floresansı yenilenir. Ancak sitrattan daha zayıf bağlı olan sübstratlar **21** ile yer değiştirme yeteneklerine

sahip değiller. Böylece, tanıma elementleri (karboksilat ve OH grupları) sitrata çok yakın olan malat ve tartarat gibi substratlar bile bu sensor ile sitrati belirlemede interfer etki yapmazlar. Tartarattan bile daha kötü bağlanan asetat ve klorür gibi diğer anyonların, etkisi yoktur.

2.2.5 Karbonatlar ve Diğer Anyonlar

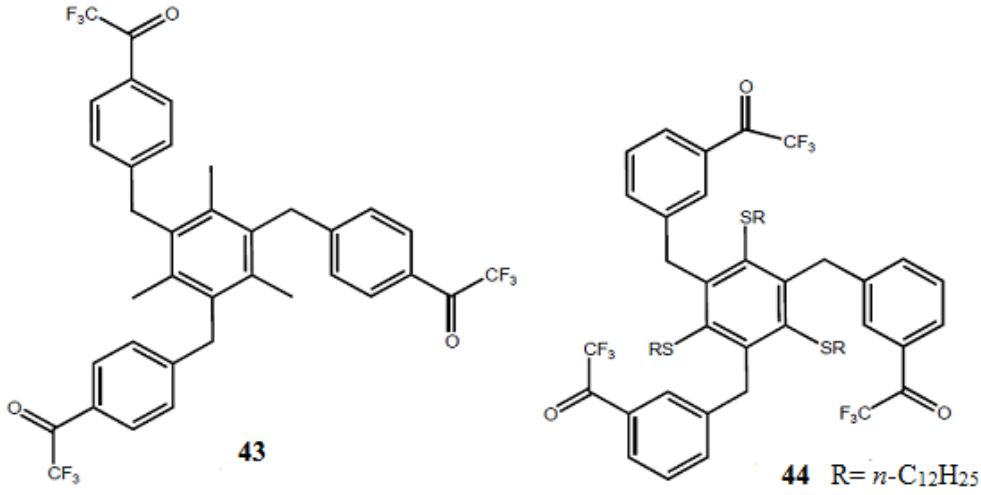
Trifloroasetil grupları, karbonil ürünleri oluşturmak için karbonatla (CO_3^{2-} , HCO_3^-) reaksiyona girer. Bu düşünceyle C_3 -simetrik tripodal trifloroasetofenon türevleri **42-44**, ISE membranlarda anyon tanıma için çalışılmıştır (Kim ve ark. 2002, Lee ve ark. 2000). Çeşitli anyonlara karşı karbonat elektrodunun seçici etkisi, iyonoforların lipofilitesi ve membranların bileşimine bağlıdır. Reseptör **42a** %90 mollipofilik katkı kullanıldığı zaman model bir bileşik olarak *p*-dodesiltrifloroasetofenonla karşılaştırıldığında salisilata karşı seçicilikte bir artış gösterdi.



Şekil 2.20. 41, 42(a,b) nolu reseptörlerin yapısı

Karboksilat anyonlarına karşı üre içeren reseptör **45**'in kompleksleşme davranışı $^1\text{H-NMR}$ ve luminesans titrasyon metotları kullanılarak çalışılmıştır (Fan ve ark. 2002). Reseptör **92** DMSO ve THF gibi polar aprotik çözücülerde büyük hidrofobik (aromatik) karboksilat anyonlarıyla güçlü ve seçici bir bağlama gösterir. Hatta benzer trend, farklı metotlar kullanarak hem DMSO hem de THF'de gözlenmesine rağmen, bağlanma sabitindeki farklılıklar bağlanma yerlerinin ve anyonların solvatlaşma farkından

kaynaklanabilir. Hidrofobik (aromatik) karboksilat anyonları gibi hidrofilik anyonlar için de bağlanma gözlenmedi. Host-guest kompleksinin boyut-şekil tamamlamasından dolayı terftalat için büyük bir bağlanma sabiti ($K_a = 22600 \text{ M}^{-1}$) elde edildi. Esnek (flexible) reseptör **46**, terftalat ve trimesilat anyonları için daha küçük bir afinite gösterir.

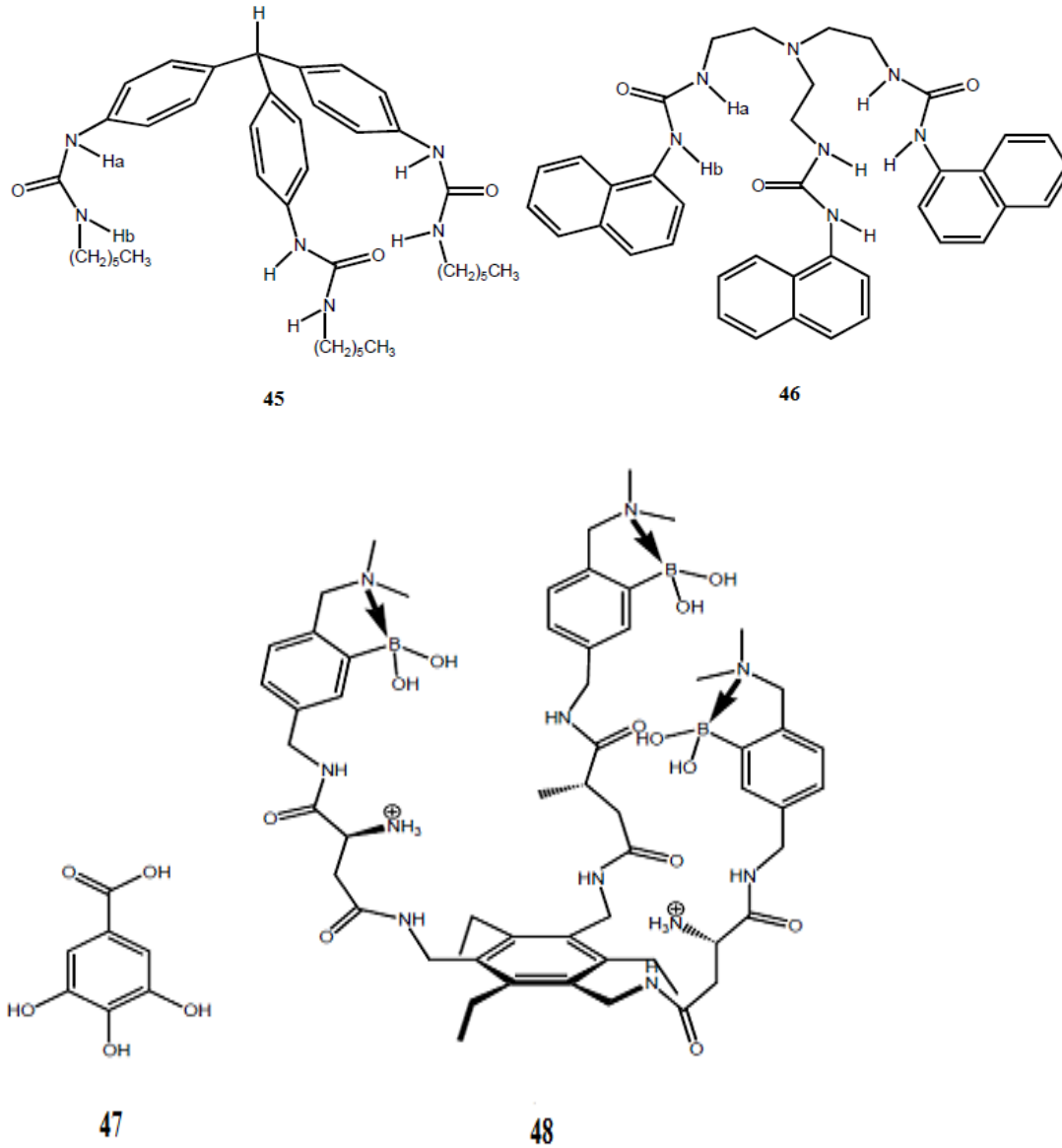


Şekil 2.21. 43 ve 44 nolu reseptörlerin yapısı.

Tripodal kolorimetrik anyon reseptör **13**, çoklu hidrojen bağlı etkileşimleriyle AcO^- için iyi bir seçici tanıma yeteneğine sahiptir (Wei ve ark. 2005). AcO^- 'ı bağlamayla, görünür bir renk değişimi meydana gelir. Gallat anyon **47**, pirokatekol violet ve reseptör **39**'un karışımı kullanılarak yarışmalı mekanizmayla algılandı (Wiskur ve Anslyn 2001). Reseptör **39**'un pirokatekol violetin (%25 su-metanol karışımı) çözücüsüne eklenmesiyle, indikatör ile reseptörün 1:1 kompleks veren enkapsülasyonundan dolayı sarıdan kestane rengine bir renk değişimi gözlenir. Bu hassas karışıma gallatın eklenmesiyle indikatör kompleksten yer değiştirdiği için renk sarıya döner. Bu duyarlılık takımı, diol ve karboksilat kısımlara sahip analitler için seçicilik gösterir. Bu hassas karışım, hem diol hemde karboksilat kısımlara sahip analitler için seçicilik gösterdi ve yer değiştirme deneylerinin izlenmesiyle, gallat ve diğer ilişkili anyonların (caffeate, ellagateve 3,4-dihidroksibenzoat) miktarının belirlenmesi, bazı iskoç viskilerinin yaşını değerlendirmede kullanıldı.

Reseptör **48**'in 1:1 su-metanol çözeltisine (pH 7.4) pirokatekol violet eklenmesi görünür alan spektrumunda (renk sarıdan grimsi mora değişir) 526 nm'deki bandın artmasına ve 430 nm'deki bandın azalmasına neden olur (Zhong ve Anslyn 2002). Bu hassas çözeltiliye, heparinin eklenmesi ile reseptör **48**'in kavitesinden indikatörün ayrılması nedeniyle renk değişimi tersine mordan sarıya dönüşür. Bu hassas çözeltiliye, kondroitin 4-sülfat ya da hyaluronik asidin eklenmesiyle 526 nm'de (mor band) absorbans azalır, ancak sırasıyla %60 ve %10 heparin olması durumunda daha az oranda bir azalma olur. Elektrostatik etkileşimlerin bağlanma sürecinde etkin bir rol oynadığı düşünüldüğü için bu seçicilik, glikozaminoglikan analitlerinin anyonik yük yoğunluğuyla ilişkilendirilir.

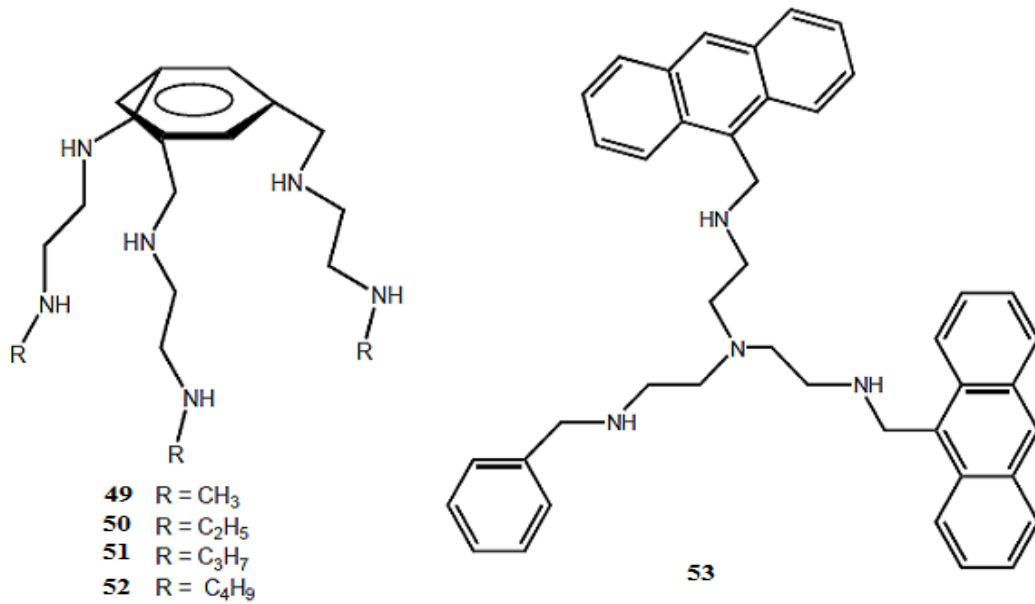
Poli-amino yapısıyla yakın ilişkili olan dört tripodal reseptör **49-52**'nin protonlanmasıyla, nükleotit anyonları ATP, ADP ve AMP'yi bağlar (Guo ve ark. 2002). Bağlanma kuvveti (coulomb çekim kuvvetinde ve hidrojen bağlarının sayısında bir artışa karşılık geldiği için) protonların sayısı ile artar. Ancak, benzen yüzeyleri nükleotitlerin residüsü nükleobaz ile π - π etkileşimi yaparlar. Çoklu etkileşimlerle yukarıda belirtilen nükleotidleri yukarıdaki tripotlar ve Zn(II)'nin tanınması ile oluşan üçlü komplekslerin koordinasyon özellikleri, enzimlerin merkezinde meydana gelenlerle benzerdir (Borovik 2005). Üçlü komplekslerin kararlılık artışına, reseptör/substratın yakınlığı, şelat halka gerginliği ve metal iyonun elektron çekici etkisi gibi faktörler, metal iyon kompleksine bağlanan substratlar neden olur.



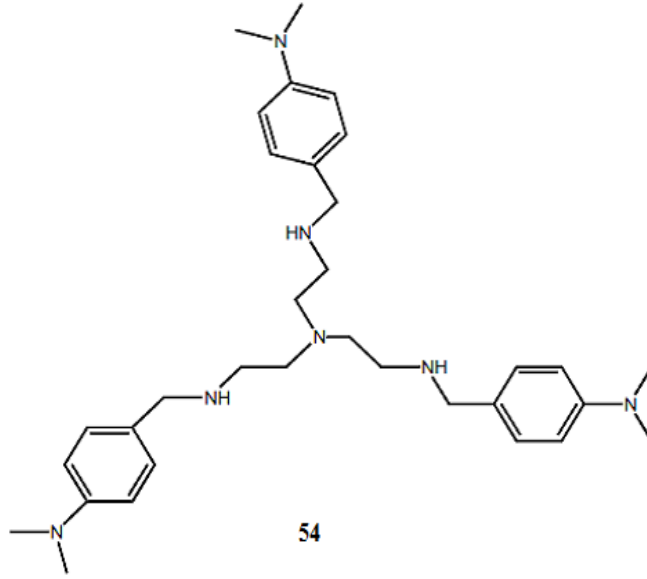
Şekil 2.22. 45,46,47 ve 48 nolu reseptörlerin yapısı.

Antrasen türevlerinin tipik emisyonunu gösteren Zn(II) kompleksi, $[Zn(54)]^{2+}$, nötralamino asitlerle 1:1 kompleksler (pH 6.8 tamponunda etanol/su karışımı) oluşturur ve özellikle triptofan ve fenilalanine karşı özel bir afiniteye sahiptir. Seçicilik, iki çeşit etkileşimle tanımlanabilir: (i) amino asitlerin karboksilat grubu ile Zn(II) arasındaki bir metal-ligant etkileşimi (ii) amino asitlerde, triptofan ve fenilalanine ekstra kararlılık sağlayan yapılar ve komplekslerde aromatik kısımların yönelmesini içeren bir π - π etkileşimidir. Tüm diğer durumlarda emisyon şiddetinde hiç etki gözlenmezken, güçlü

bir floresansın sönmesi triptofanla oluşan bir komplekse işaret eder. Benzer şekilde, floresan özelliği kısmen söndüğü için, $[Zn(54)]^{2+}$ kompleksi metanolde aromatik karboksilatların (benzoat, 4-nitrobenzoat ve 9-antrasenoat) belirlenmesinde kullanılmıştır (Fabbrizzi ve ark. 1999). Bu, karboksilatın Zn^{2+} katyonu ile koordinasyonu ve N,N-dimetilanilin süstitüentleriyle $\pi-\pi$ etkileşimlerinin kombinasyonundan dolayıdır. Alifatik karboksilatlar ve Cl^- , NO_3^- ve ClO_4^- gibi inorganik anyonlar floresans emisyon modifikasyonunda herhangi bir değişiklik yapmazlar.



Şekil 2.23. 49,50,51,52ve53 nolu reseptörlerin yapısı.

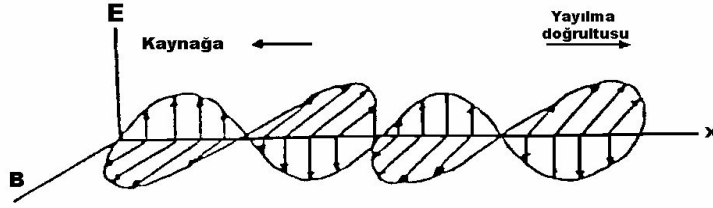


Şekil 2.24. 54 nolu reseptörün yapısı.

2.3 Mikrodalga

Mikrodalga, elektromanyetik spektrumda IR ile radyo dalgalarının arasında kalan, dalga boyu santimetre düzeylerinde olan bir enerji şeklidir. Moleküller sürekli bir dipole sahip oldukları zaman bir elektrik alanı oluşur. Bu moleküller sürekli salınım yapar ve her bir salınımda yönelme değişir. Molekülün tekrar yönelmesiyle meydana gelen güçlü salınımlar dakikada 10 dereceye kadar içten güçlü bir ısınmaya neden olur. Bundan dolayı birçok endüstriyel, bilimsel ve tıbbi uygulamalarda bu ışınlar kullanılmaya başlanmıştır.

Mikrodalgalar, bir iletken üzerinde şiddeti ve yönü zamana bağlı olarak değişen bir elektrik-manyetik alanın periyodik olarak değişime uğraması sonucunda oluşurlar. Bu sırada, periyodik bir kuvvet etkisinde kalan sıvı gaz ortamlardaki moleküller, alan değişmesine ve ortamın yapısına bağlı olarak belirli yönelme hareketlerinde bulunurlar. Ortamın dielektrik sabiti (ϵ) ve kırılma indisi (n), moleküllerin alan içindeki yönelme dereceleri ile yakından ilgilidir. Kuramsal olarak dalga boyunun büyük olması koşulu ile $\epsilon \approx n^2$ olduğu saptanmıştır. Mikrodalga elde edilmesinde manyetron ve klistron lambalarından faydalanılır.



Şekil 2.25. Mikrodalgaların yayılma yolu

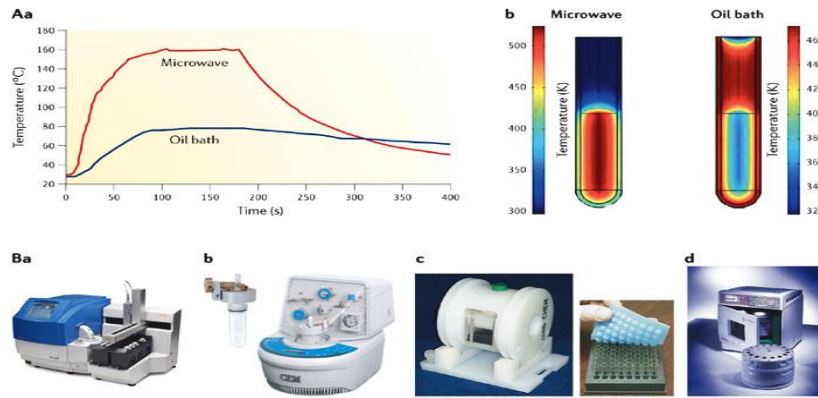
Mikrodalgaların özellikleri şöyle sıralanabilir:

- Elektromanyetik spektrumun bir üyesidir.
- Kızıl ötesi ışınlar ile ultra yüksek frekanslı radyo dalgaları arasındaki bölgede kalan ve dalga boyları milimetreler düzeyinde olan elektromanyetik dalgalarıdır.
- Elektromanyetik spektrumda 300-300.000 MHz arasındaki bölgeyi oluştururlar.
- iyonlaşmaya neden olmayan ışınlardır.
- Mikrodalgalar enine düzlem dalgalarıdır.
- Mikrodalgalarla ortama enerji salınır.
- Maddesel ortamlarda mikrodalgaların yayılma hızı, dalgaların frekanslarına bağlıdır.

Mikrodalgaların ve radyo dalgalarının elektromanyetik spektrum içinde kapsadıkları bölgeler (Şekil 2.26) görülmektedir.

büyük olduğundan mikrodalga ile kurutulmak istenen yiyecek maddeleri içinde ısıya dönüşen güç de büyüktür.

Mikrodalgaların ısıtma mekanizması (dipol dönme, iyonik iletim) hedef kütledeki bütün molekülleri aynı anda etkileyerek, aşağıda görüldüğü gibi klasik tekniklerin klasik konveksiyon ısıtmasına göre çok daha kısa sürede işlemi tamamlamaktadır (Şekil 2.27). Mikrodalga ısınması, hem dıştan hem de içten olduğundan, enerji, moleküler çarpışmadan çok, polarizasyon yolu ile transfer olur (Biricik 1997).



Copyright © 2005 Nature Publishing Group
Nature Reviews | Drug Discovery

Şekil.2.27. Mikrodalda yöntem ile klasik yöntem arasındaki farklar ve mikrodalga cihaz örnekleri.

Klasik ısıtmada numune kabı, verilen ısınma yalnız bir kısmını kap içindeki numuneye iletir ve ısının yayılması konveksiyon akımları ile olur. Mikrodalga ısıtmasında numune kabı mikrodalgaya geçirgendir ve mikrodalga ısıtma mekanizması (dipol dönme, iyonik iletim) hedef kütledeki bütün molekülleri aynı anda etkileyerek gerçekleşir.

Mikrodalga teknolojsinin organik kimyaya uygulanması son yirmi yılda yaygın olarak araştırılmış ve çok sayıda yayında açıkça gösterilmiştir. Bir çok kimyasal dönüşüm mikrodalga koşulları altında başarıyla yürütülmektedir. En önemli mikrodalga yöntemi genellikle reaksiyon sürelerinin büyük oranda düşmesi, yüksek verim, daha az yan ürün oluşması ve daha kolay saflaştırma işlemi yapılmasına yol açar. Bütün bunlar yeşil kimyaya yönelik önemli amaçlardandır. Ayrıca organik dönüşümlerin çözücüsüz

yapılması atom ekonomisi ve reaksiyonların seçiciliği olarak yapılabilmesi gibi avantajları bulunmaktadır.

Klasik olarak bilinen tekniklere göre avantajları:

- Hızlı olup, zamandan tasarruf sağlaması
- Tekrarlanabilirliği
- Enerji ve kimyasal madde tüketiminin en az olması
- Uçucu bileşiklerin ortamda tutulması
- Çevre kirlenmelerinden koruması
- Çalışanı bağlamaması

Bu avantajlar kapalı tüplerde mikrodalga ile numune hazırlama sistemlerini analitik laboratuvarlarında çok faydalı araçlar haline getirmişlerdir (Biricik 1997).

2.3.2 Mikrodalganın Kullanıldığı Alanlar

Özellikle İkinci Dünya Savaşı sırasında haberleşme alanında kullanımı artan mikrodalgalar daha sonra tıpta, endüstride, savaş teknolojisinde, deniz bilimciliğinde kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda mikrodalga, laboratuvarlarda numunelerin hazırlanmasında ve reaksiyonlarda, evlerde yemek pişirilmesinde, tıpta doku ısıtılması ve tanı amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca FM radyo ve televizyon vericilerinde, uzay haberleşmelerinde de mikrodalga frekansı kullanılmaktadır (Biricik 1997).

2.3.3 Mikrodalga Enerjisinin Sentezlerde Kullanılması

Mikrodalga ısıtması; spagetti kurutma, aktif karbonun elde edilmesi, aktif karbonun rejenerasyonu, jeolojik materyallerin çözünürleştirilmesi, nem ve nemli biyolojik kül analizi gibi çeşitli amaçlar için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Giguere ve çalışma arkadaşlarının bu alanda öncülük eden çalışmaları, sentez çalışan organik kimyacıların mikrodalga enerjisine yönelmesine neden olmuştur. İlk kez 1986'da mikrodalga ile küçük organik moleküller sentezlendi. Klasik yöntemlere göre, bu yöntemle yapılan reaksiyonlar için gereken zaman olağanüstü kısa, reaksiyon daha kolay ve daha saf bir şekilde gerçekleşmektedir.

Atmosfer basıncında bile reaksiyon süresi 10^3 kat kadar azalmaktadır. Reaksiyonların çok kısa bir süre içerisinde tamamlanması, süper ısınma ile açıklanmaktadır. Birçok reaksiyon kapalı şişelerde yapıldığı için reaksiyon sıcaklığı ve basınç kesin olarak belirlenememiş, bu yüzden süper ısınmanın nedeni tam olarak anlaşılamamıştır.

Ancak, son yıllarda kullanılmaya başlanan floroptik sıcaklık ölçüm sistemiyle, organik çözücülerin, atmosfer basıncı altındaki kaynama noktalarının 13-26 °C üstüne ulaşan süper ısınmaya uğrayabildikleri belirlenmiştir. Mikrodalga enerjisi izole edildiği takdirde 2 dakikada hekzan 60°C sıcaklığa erişirken, 10 dakikada ise >300°C ye ulaşabilir. Dielektrik sabiti büyük olan çözeltilerde süper ısınma daha hızlı olurken, küçük olanlarda daha yavaş olur.

Polar moleküller mikrodalga enerjisini absorplarken polar olmayan moleküller absorplayamaz. Uygulanan dış alan, dipolar moleküllerin mikrodalga radyasyonu ile etkileşmesine neden olur. Bu yüzden, birçok çalışmada etanol, metanol, 2-butanon, su ve dimetilformamit gibi polar çözücüler kullanılmaktadır. Dimetilformamit yüksek sıcaklıklara dayanıklı olduğu ve su ile her oranda karışabildiği için bu tür uygulamalarda tercih edilmiştir. Mikrodalga enerjisini etkin bir şekilde absorplayan bu çözücüler kullanılarak, açık şişelerde (basınç uygulanmadan) birçok organik sentez yapılmıştır.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra, dimetilformamit ortama su ilave edilerek kolayca uzaklaştırılabilir. Mikrodalga çok çeşitli sentez reaksiyonlarında kullanılmaktadır.

Mikrodalga enerjisinin organik reaksiyonlara uygulanmasının en basit yöntemi açık kaplarda girdilerin ısıtılmasıdır. Bu yöntem MORE (mikrodalga enerjisinin organik reaksiyonlara uygulanması) olarak ifade edilir. Bose ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu yöntemde, reaksiyon karışımının sıcaklığı bir çözücünün kaynama noktasına ulaşmadığı için yüksek kaynama noktalı polar çözücüler kullanılarak girdiler reaksiyon süresince ısıtılır. Buna rağmen bu tekniğin DMSO ve DMF gibi yüksek kaynama noktalı polar çözücülerin sınırlı olması nedeniyle dezavantajları vardır. Yapılan çalışmalar çözücüsüz ortamda mikrodalga ısıtmasının avantajlarını kanıtladı. Bu avantajlar; çözücülerin pahalı olması ve yüksek kaynama noktalı aprotik çözücüler

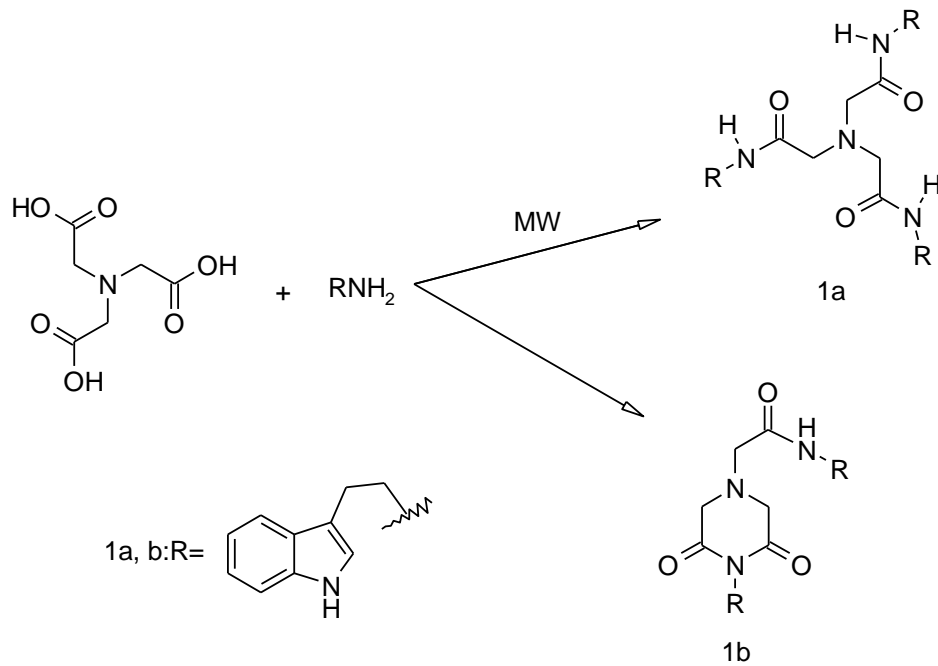
olması durumunda uzaklaştırma zorluğunun ve reaksiyonun gerçekleşmesi esnasında patlama riskinin ortadan kalkmasıdır.

Kimyasal reaksiyonlar üzerinde mikrodalga gücünün termal olmayan etkileri, sulu çözeltide sodyum hidrojen karbonatın dağılması reaksiyonu için bir kanıttır. Bunun sonucunda, mikrodalga'nın reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürdüğü belirlenmiştir. Literatürden elde edilen sonuçlara göre mikrodalga ışınları polar çözücüde apolar maddelerin aktivasyon enerjisini düşürdüğü gözlenmiştir.

Açıkça görülüyor ki spesifik etki, polar veya apolar kısımlara bağlıdır. Toluene ve ksilen gibi apolar çözücülerde Diels-Alder halka katılmasında (apolar mekanizma) mikrodalga aktivasyonu klasik ısıtma ile aynı etkiyi göstermektedir. Buna karşıt olarak ortofenilendiamin β -keto estere katılması (polar mekanizma) sonucu oluşan fenildiozopion, mikrodalga aktivasyonu ile önemli derecede hızlı gerçekleşir. Böyle bir iddia Lewis tarafından yapılan genelleme ile tutarlıdır. Bu iddia, yavaş reaksiyon sistemlerinde mikrodalga'nın etkisi hızlı reaksiyon sistemlerinkine göre daha büyüktür. Mineral oksitlerin genellikle ısı iletimi çok yavaş olmasına rağmen bu oksitler mikrodalga ışınlarını çok hızlı bir biçimde absorplar ve sonuçta homojen ve çok hızlı bir ısınma sağlanır.

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada ilk etapta, nitrilotriasetik asit ile tryptamin farklı mol oranlarında alınarak mikrodalga koşullarında amide dayalı indol yan grupları taşıyan iki adet yeni reseptörün sentezi gerçekleştirildi. Reseptör **1a** ve **1b**, nitrilotriasetik asit ile tryptamin sırasıyla 1:3.3 ve 1:3 mol oranlarında alındı. Tartılan asit ve tryptamin mikrodalga tüpüne polar ve non-polar magnetle birlikte konularak 10 damla saf su ilave edildi. Optimum koşullar sırasıyla 150°C, 1000W, 10 dk; ve 900W, 150°C ve 13 dk olarak belirlendi. Ürünler kromatografik yöntemlerle saflaştırıldı.



Şekil 3.1. Reseptör **1a** ve reseptör **1b** nin mikrodalda reaksiyonu

Tezin ikinci aşamasında, sentezlenen reseptör **1a** ve **1b** bisülfat, fosfat, asetat, benzoat, klorat, flor, klor, brom anyonlarının TBA (tetrabutil amonyum) tuzlarına karşı kompleksleşme özellikleri UV-vis titrasyon yöntemiyle incelendi. Host-guest etkileşmesine ait bağlanma sabitleri (K_a) ve Gibbs Serbest Enerjileri ΔG_o K_{diss} , $Y = ((a+X)+(b+X))/(K+X)$ denkleminden, lineer olmayan bağıntı kullanılarak PC Pentium IV üzerinden işleyen GraphPad Prism 4.0 versiyonu yardımıyla hesaplandı.

Burada, K Ayrışma sabiti; X , guest konsantrasyonu; a , sıfır noktasındaki absorbanı değişikliği; b , maksimum konsantrasyonda absorbanı değişikliği; Y ise $\Delta\epsilon$ 'dir. Sentezlenen reseptörlerin yapıları IR, ^1H , ^{13}C ve iki boyutlu NMR yöntemleriyle aydınlatıldı ve reseptörlerle ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

Mikrodalgayla sentez, START labstation (Milestone labstation for microwave enhanced chemistry) cihazıyla sentezlendi. ^1H NMR (400 MHz), ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları BRUKER AV-400 High Performance Digital FT-NMR spektrometreyle, IR spektrumları MATTSON 1000 ATI UNICAM FTIR spektrometreyle reseptörlerin yapıları aydınlatıldı. UV-vis titrasyon çalışmaları CARY 100 BİO UV-vis spektrometreyle yapıldı. Erime noktası Gallenkamp apparatus cihazıyla belirlendi.

Kullanılan kimyasallar ve çözücüler Fluka, Merck ya da Aldrich olup ayrıca saflaştırılmaksızın kullanılmıştır.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Reseptör 1a'nın Sentezi

Reseptör 1a: Nitrilotriasetik asit 0.1806 gr (1×10^{-3} mol) ile tryptamin 0.5 gr (3.3×10^{-3} mol) polar ve non-polar magnetlerle birlikte 6 damla saf su, mikrodalga tüpüne yerleştirildi. Optimum mikrodalga koşullarında, 150°C, 1000W, 10 dk da reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen ham ürün 20:2:1 etilasetat:metanol:TEA çözücü karışımı ile kolona verilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan ürünün karakterizasyonu ^1H NMR, ^{13}C , DEPT, COSY, HETCOR, IR, spektrumları alınarak yapıldı.

^1H NMR (DMSO_{d6}): 2.85 (t, 6H, $J= 7.5$), 3.24 (s, 6H), 3.4 (m, 6H), 6.94-7.55 (m, 15H), 8.28 (t, 3H, $J=5.64$), 10.8 (s, 3H) . ^{13}C NMR (DMSO_{d6}): 25.82, 39.89, 58.65, 111.84, 112.19, 118.68, 118.6, 121.37, 123.06, 127.66, 136.71, 170.47. IR (KBr, cm^{-1}): 3389.88, 3280.69, 3053.49, 2853.01, 1654.94, 1531.57, 1455.42, 1434.22, 1339.76, 1227.95, 1149.88, 1093.98, 1009.16, 877.11, 812.53, 743.13, 586.99. Erime noktası: 98-99°C. Verim: %76.

4.2 Reseptör 1b'nin Sentezi

Reseptör 1b: Nitrilotriasetik asit 0.1986 gr (1×10^{-3} mol) ile tryptamin 0.5 gr (3×10^{-3} mol) polar ve non-polar magnetlerle birlikte 6 damla saf su mikrodalga tüpüne yerleştirildi. Optimum mikrodalga koşullarında 900W, 150°C, 13 dk reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen ham ürün 15:1 etilasetat:TEA çözücü karışımı ile kolona verilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan ürünün karakterizasyonu ^1H NMR, ^{13}C , DEPT, COSY, HETCOR, IR spektrumları alınarak yapıldı.

^1H NMR (DMSO_{d6}): 2.8-2.88 (m, 4H), 3.15 (s, 2H), 3.38 (t, 2H, $J= 5.7$), 3.56 (s, 4H), 3.89 (t, 2H, $J= 7.8$), 6.96-7.84(m,10H), 8.07 (t, 1H, $J= 5.7$), 10.82 (s, 1H), 10.86 (s, 1H). ^{13}C NMR (DMSO_{d6}): 23.98, 25.69, 39.46, 39.73, 56.08, 58.4, 111.33, 111.84, 111.93, 112.18, 118.68, 118.73, 118.77, 118.86, 121.38, 121.51, 123.08, 123.34, 127.57, 127.67, 136.73, 136.75, 168.43, 170,4. IR (KBr, cm^{-1}): 3386.02, 3051.57, 2853.98, 1735.90, 1676.14, 1529.64, 1456.39, 1434.22, 1348.43, 1277.11, 1229.88, 1174.94, 1092.05, 1020.72, 931.08, 745.06, 603.43 Erime noktası: 103-104°C. Verim: %41.

4.3. UV-Vis Titrasyon

UV-vis spektroskopisi bağlanma durumunun anlaşılması için kullanılan uygun ve yaygın bir yöntemdir. UV spektroskopik yöntemi kullanılarak amitin (guest) tuzlarını koordine etme yeteneği incelendi. Reseptör (ya da substrat) serbest ve kompleksleşmiş durumda ışığı farklı dalga boyunda absorpladığında, UV-vis spektrumlardaki farklılıklar moleküler tanımayı tahmin etmede yeterli olabilir. Host-guest etkileşmesine ait bağlanma sabitleri K_a , Gibbs Serbest Enerjileri ΔG_o ve K_{diss} , $Y = ((a+X)+(b+X))/(K+X)$ denkleminde, lineer olmayan bağıntı kullanılarak, PC Pentium IV üzerinden işleyen GraphPad Prism 4.0 versiyonu yardımıyla hesaplandı. Burada, K Ayırma sabiti; X , guest konsantrasyonu; a , sıfır noktasındaki absorbans değişikliği; b , maksimum konsantrasyonda kimyasal kayma değişikliği; Y ise $\Delta\epsilon$ 'dir.

Spektroskopik ölçümler $20\pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de termostat donanımlı UV-vis spektrometresiyle, THF çözücü ortamında alındı. Reseptör **1a-1b** için maksimum dalga boyları 238-273-282-291 nm'de çalışıldı ve 238 nm deki absorbans artışları değerlendirildi. Reseptör konsantrasyonları 2.86×10^{-5} mol dm^{-3} sabit alınarak, giderek belli oranda artan guest konsantrasyonları ($0- 2.86\times 10^{-4}$ mol dm^{-3}) ilavesiyle spektrumlar alındı. Toplam host-guest ve çözücü (THF) miktarı (3500 mL), aynı olacak şekilde köre ilavesiyle yapılmıştır. Host **1a-1b**'nin tüm guest tuzları ile oluşturduğu komplekslerin K_a ve ΔG^o değerleri Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge. 4.1 Reseptör **1a** ve reseptör **1b**'nin anyonlarla THF içinde 298 K'de 1:1 Kompleksleşmeleri için Bağlanma Sabitleri (K_a) ve Serbest Bağlanma Enerjisi (ΔG°).

Anyon	Reseptör 1a K_a ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)	Reseptör 1b K_a ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)	Reseptör 1a $-\Delta G^\circ$ (kJmol^{-1})	Reseptör 1b $-\Delta G^\circ$ (kJmol^{-1})
H_2PO_4^-	7616	10995	21.7	22.6
HSO_4^-	447.6	32414	14.8	25.3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	5720	20538	21.07	24.1
CH_3CO_2^-	1541	8756	17.8	22.1
ClO_4^-	63.3	16152	10.1	23.6
F^-	17117	26034	23.7	24.7
Cl^-	7716	1025	21.8	16.8
Br^-	6715	14186	21.4	23.2

Bu çalışmada mikrodalga ışınma yöntemiyle nitrilotriasetik asit ile tryptaminden yola çıkarak, aminin mol sayısındaki değişime bağlı olarak iki farklı indol yan kollu reseptörler elde edildi. Belirlenen optimum mikrodalga koşullarında 900W, 150°C, 13dk 1:3 mol oranında çalışıldığında reseptör **1b**, %41 verimle elde edilirken, 1000W, 150°C, 10dk ve 1:3,3 mol oranını aldığımızda ise; tripodal bir yapı olan reseptör **1a** %76 verimle elde edildi. Bu çalışmada amaç 1:3 mol oranından yola çıkarak tripodal bir reseptör elde etmektir, ancak tripodalın üç kolundan ikisinin birleşmesi sonucu reseptör **1b** elde edildi. Daha sonra amin miktarını 1:3,1; 1:3,2; 1:3,3 mol oranında artırarak tripodal yapı elde edilmeye çalışıldı ve 1:3,3 mol oranında en iyi verimle (%76) elde edildi. Hazırlanan tüm bileşikler uygun metotlarla saflaştırılmış olup, spektroskopik (IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, iki boyutlu NMR yöntemleriyle aydınlatıldı, erime noktası) verilerle yapıları aydınlatıldı.

Son zamanlarda, tripodal ligantlar ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar artmış ve sayısız bildirim konusu olmuştur. Sentezlenen reseptörlerin UV-vis

titrasyonu TBA (tetrabutil amonyum) tuzları olan H_2PO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$, ClO_4^- , HSO_4^- , CH_3CO_2^- , F^- , Cl^- ve Br^- gibi anyonlara bağlanma özellikleri çalışıldı. Bu işlemde host konsantrasyonu 2.85×10^{-5} M olacak şekilde sabit tutulurken artan konsantrasyonda ($0-2.86 \times 10^{-4}$ M) guest ilavesiyle her seferinde belli bir dalga boyundaki (238 nm deki) absorpsiyon değerleri kaydedildi. Kullanılan reseptörlerde artan guest miktarı ile birlikte; Uv-vis spektrumlarında reseptör molekülünün maksimum absorpsiyon değerinin arttığı gözlemlenmiştir (Ek 2).

Titrasyonda elde edilen absorpsiyon değerlerindeki değişimler K_{diss} , $Y = ((a+X)+(b+X))/(K+X)$ denkleminde, lineer olmayan bağıntı kullanılarak, PC Pentium IV üzerinden işleyen GraphPad Prism 4.0 versiyonu yardımıyla hesaplanarak sistemlerin (Host-Guest) bağlanma sabitleri (K_a) ve bağlanma serbest enerjileri (ΔG°) belirlendi (Çizelge 4.1).

Reseptör **1a** nin sülfat ve klorat anyonlarını çok zayıf tanıma göstermesine karşı flor, klor, brom, fosfat, benzoat, asetatı tanıdığı görüldü. Reseptör **1b** nin ise; sadece kloru çok zayıf tanıdığı buna karşı, diğer anyonları çok iyi tanıdığı görüldü (Çizelge 4.1). Bu sonuçlardan yola çıkarak reseptör **1b**'nin, reseptör **1a**'ya göre çok daha iyi tanıma yaptığı belirlendi. Reseptör anyon kompleksleşme sabitleri Uv-vis spektrumundaki bu değişimler baz alınarak; her iki reseptör moleküllerinde kompleksleşme oranının 1:1 olduğu belirlendi. **1a** reseptörünün tetrabutilamonyum flor ile kompleksleşme oranı Job plot (Job 1928) yöntemine göre incelenmiş olup, reseptörün F^- anyon ile 1:1 kompleksleştiği belirlenmiştir (Ek 3-grafik 3).

Sentezlenen bu iki reseptörün mikrodalga koşullarında ve yüksek verimle elde edilmesi, ayrıca moleküler tanıma için iyi bir bağlanma yapması açısından önem teşkil eder. Bu reseptörlerle, katyon tanıma ve metallerle kompleks hazırlama bundan sonraki aşama için uygun bir çalışma olarak düşünüldü.

Çizelge 4.1'deki sonuçlar göz önüne alındığında çalışılan tüm anyonların reseptör **1b** ile daha güçlü kompleks verdiği görülmektedir. Bu sonuç reseptör **1b**'nin rijitliğine atfedilebilir. Reseptör **1b** hem tetrahedral oksijen anyonlarıyla hemde küresel halojenür anyonlarına karşı güçlü afinite göstermektedir. Bununla beraber oksijen anyonlardan en kuvvetli HSO_4^- ve $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ anyonlarını bağladığı (sırasıyla $K_a = 32414$, $K_a = 20538$) görülmektedir. Küresel anyonlarda ise F^- diğerlerine göre çok daha güçlü

bağlandığı anlaşılmaktadır. Reseptör **1a**'nın ise oksijen anyonlarından benzoat ve asetat anyonlarını diğerlerine göre çok daha güçlü kompleks oluşturduğu açıkça görülürken, küresel anyonlarda ise **1a**'nın **1b** gibi F⁻ anyonunu en güçlü bağladığı görülmektedir.

Bu sonuçlardan anyonun bazlığı, sertliği, hidrojen bağı yapma kapasitesi ve topolojisinin önemli rol oynadığı düşünülmektedir. Kompleksleşmede etkin olan kuvvetlerin ise hidrojen bağı, iyon dipol π - π stacking gibi non-kovalent etkileşimlerin bir kombinasyonundan oluştuğu sonucuna varılmıştır. Her iki reseptörün küresel anyonlardan F⁻ için oldukça seçici ve güçlü tanıma sergilediği ortaya konmuştur.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Mikrodalga enerjisinin organik sentezde ne kadar önemli olduğu ve avantajları açıkça ortaya konulmuştur. Yine koşulların ürün deseni üzerinde son derece önemli olduğu açıktır. Dolayısıyla organik dönüşümlerin optimum koşullarının belirlenmesi ve reaksiyonların tekrarlanabilirliği hem mikrodalga tekniğinin daha geniş bir alanda uygulama alanı bulması, hem de çevre dostu, yeşil kimyayla uyumlu olması açısından son derece önemlidir. İlerleyen yıllarda mikrodalga organik sentezde önemli bir araç olacağı düşünülmektedir.

Sentezlenen reseptörlerin anyon tanıma sonuçları, her iki reseptörün çalışılan anyonlar için birer sensör olabileceğini göstermektedir. Özellikle F^- için birer sensör olarak son derece umut verici olduğu düşünülmektedir. Bu amaçla yan kollarındaki grupların değiştirilmesiyle çalışılan analitlere karşı daha spesifik sonuçların elde edilmesine yönelik çalışmalar arttırılmalıdır.

6. KAYNAKLAR

Amendola, V.; Bastianello, E.; Fabrizzi. 2000. L. Halide-ion encapsulation by a flexible dicopper(II) bis-tren cryptate. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 39, 2917-2920.

Antonisse, M.M.G. Reinhoudt, D.N. 1999. Potentiometric anion selective sensors. *Eletoanalysis* 11, 1035-1048.

Antonisse, M.M.G. Reinhoudt, D.N. 1998. Neutral anion receptors: design and application. *Chem. Commun.* 443-448.

Arnaud-Neu, F. ; Böhmer, V. ; Dozol, J. F.; Gruttner, C.; Jakobi, R. A.; Kraft, D.; Mauprivez, O.; Rouquette, H.; Schwing-Weill, M. J.; Simon, N.; Vogt, W. 1996. Calixarenes with diphenylphosphoryl acetamide functions at the upper rim. A new class of highly efficient extractants for lanthanides and actinides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1175-1179.

Arduini, A.; Böhmer, V.; Delmau, L.; Desreux, J.-F.; Dozol, J.-F.; Carrera, M. A. G.; Lambert, B.; Musigmann, C.; Pochini, A.; Shivanyuk, A.; Ugozzoli, F. Rigidified. 2000. calixarenes bearing four carbamoylmethylphosphineoxide or carbamoylmethylphosphoryl functions at the wide rim. *Chem. Eur. J.* 6, 2135-2144.

Baldwin, B., Hirose, T., Wang, Z. Improved. 1996. microwave oven synthesis of amides and imides promoted by imidazole; convenient transport agent preparation. *Chem. Commun.* 23, 2269-2270.

Ballester, P., Costa, A., Deya, P.M., Vega, M., Morey, J. 2009. Influence of remote intramolecular hydrogen bonds on the thermodynamics of molecular recognition of cis-1,3,5-cyclohexanetricarboxylic acid. *Tetrahedron Lett.* 40, 171-174.

Basel, Y., Hassner, A. 2002. Activation of carboxylic acids as their active esters by means of tert-butyl 3-(3,4-dihydrobenzotriazine-4-on)yl carbonate. *Tetrahedron Lett.* 43, 2529-2533.

Baumeister J.M., Alberto R., Ortner K., Spingler B., Schubiger P.A., Kaden T.A. 2002. First dicadmium(II) complex of tripodal amide ligand with one edge-sharing monocapped octahedral geometry. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 4143.

Beer, P. D., Chen, Z., Goulden, A. J., Graydon, A. R., Stokes, S. E., Wear, T. 1993. Calixarene-based anion receptors. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1834-1839.

Beer, P. D., Drew, M. G. B., Heseck, D., Jagessar, R. 1995. Spectral and electrochemical anion sensing by a novel 5,10,15,20-tetrakis(R-substituted) porphyrin receptor. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1187-1189.

Beer, P. D., Hopkins, P. K., McKinney, J. D. 1999. Cooperative halide, perchlorate anion-sodium cation binding and perchlorate extraction and transport by a novel tripodal tris(amido benzo-15-crown-5) ligand. *Chem. Commun.* 1253-1254.

Behr, J.P.; Lehn, J.M.; Vierling, P., *Helv.* 1982. CI Pigment Yellow 74, -(2-methoxy-4-nitrophenylhydrazono)-aceto-2'-methoxyacetanilide. *Chim.Acta*, 65, 1853.

Benesi, H.A., Hildebrand, J.H., *J. Am.* 1949. Complexes formed from [60] fullerene and calix [4] naphthalenes. *Chem. Soc.* 71, 2703-2707.

Berrocal, M. J., Cruz, A., Badr, I. H. A., Bachas, L. G. 2000. Tripodal ionophore with sulfate recognition properties for anion-selective electrodes. *Anal. Chem.* 72, 5295-5299.

Bianchi, A., Bowman-James, K., Garcia-Espana, E., Eds. 1997. *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-CH, New York.

Biricik, N., 1997, Doktora Tezi, DÜ, F.B.E. 'Dialkil Ditiyofosforik Asitler ile Metal-Dinonil Ditiyofosfatların sentezi ve Analitik Uygulamalarının Araştırılması.

Borocchi, M., Boca, L.D., Gomez, D.E., Fabbnizzi, L., Licchelli, M., Monzani, E. 2005. Anion-induced urea deprotonation. *Chem. Eur.J.* 11, 3097-3104.

Borovik, A. S. 2005. Bioinspired hydrogen bond motifs in ligand design: the role of noncovalent interactions in metal ion mediated activation of dioxygen. *Acc. Chem. Res.* 38, 54-61.

Boerrigter, H.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. 1997. Novel resorcinarene cavitand-based CMP(O) cation ligands: Synthesis and extraction properties. *J. Org. Chem.* 62, 7148-7155.

Böhmer, V., *Angew.* 1995. Calixarenes, macrocycles with (almost) unlimited possibilities. *Chem., Int. Ed. Engl.* 34, 713-745.

Brunetti, M., Terracina, L., Timio, M., Saronio, P., Capodiccasa, E. 2001. Plasma sulfate concentration and hyperhomocysteinemia in hemodialysis patients. *J. Nephrol.* 14, 27-31.

Cabell, L. A., Monahan, M.-K. Anslyn, E. V. 1999. A competition assay for determining glucose-6-phosphate concentration with a tris-boronic acid receptor. *Tetrahedron Lett.* 40, 7753-7756.

- Caddick, S. 1995. Microwave assisted organic reaktions. *Tetrahedron* 51, 10403-10432.
- Cameron, B. R., Loeb, S. J. 1997. Bis(amido)calix[4]arene in the pinched cone conformation as tuneable hydrogen-bonding anion receptors. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 573-574.
- Casnati, A., Fochi, M., Minari, P., Pochini, A., Reggiani, M., Ungaro, R., Reinhoudt, D. N. 1996. Upper-rim urea-derivatised calix[4]arenes as neutral receptors for monocarboxylate anions. *Gazz. Chim. Ital.* 99-106.
- Chu, I.H.; Dearden, D.V.; Bradshaw, J.S.; Huszthy, P.; Izatt, R.M. 1993. Chiral host-guest recognition in an ion-molecule reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 4318.
- Chung S., Kim, W. Park S.B., Yoon I., Lee S.S., Sung D.D., 1997. *J.Chem. Soc., Chem. Commun.* 965.
- Clare, J.P., Ayling, A.J., Joss, J.B., Sisson, A.L., Magro, G., Perez-Payan, M.N., Lambert, T.N., Shukla, R., Smith, B.D., Devis, A.P. 2005. Substrate discrimination by cholapod anion receptors: geometric effects and the "affinity-selectivity principle" *J. Am. Soc. Chem. Soc.* 127, 10739-10746.
- Collet, A. 1987. An aza-cyclophane stacked in racemic columnar assemblies: whole-molecule disorder in a two-dimensional solid solution. *Tetrahedron* 43, 5725-5759.
- Collot J., Gradinaru J., Humbert, N. Skander M., Zocchi A., Ward T.R. 2003. *J. Am. Chem. Soc.* 125. 9030.J.M. Kaste, A.J. Friedland, S. Sturup, *Environ. Sci. Technol.* 37.3560.
- Connors, K.A. 1987. *The Measurement of Molecular Complex Stability. Binding Constants*, Wiley: New York.
- Connors, K.A. 1997. The stability of cyclodextrin complexes in solution. *Chem. Rev.* 97, 1325-1357.
- Cram, D.J.; Helgeson, R.C.; Sousa, L.R.; Timko, J.M.; Newcomb, M.; Moreu, P.; de Jong, F.; Gokel, G.W.; Hoffman, D.H.; Domeier, L.A.; Peacock, S.G.; Madan, K.; Kaplan, L. 1975. *Pure Appl. Chem.*, 43, 327.
- Cram, D. 1988. Flavan and xanthen compounds from rearrangement of phloroglucinol polymers. *J. Science*, 240, 760.
- Davidson, R.B.; Dalley, N.K.; Izatt, R.M.; Bradshaw, J.S.; Campana, C.F., Isr. 1985. *A Practical Approach*, Second, completely revised and updated edition. *J. Chem.* 25,33.

Davidson, R.B.; Bradshaw, J.S.; Jones, B.A.; Wang, T.; Dalley, N.K.; Christensen, J.; Izatt, R.M. A Practical Approach, Second, completely revised and updated edition. 1984 .J. Org. Chem., 49, 353.

Diaz-Ortiz, A., Moreno, A. 2005. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effect. Chem. Soc. Rev. 34, 164-168.

Ebmeyer, F.; Vögtle, F.; Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; MacNicol, D.D.1991 . (Eds.), Inclusion Compounds, vol. 4, Oxford University Press, New York, p. 263.

Fabbrizzi, L., Licchelli, M., Parodi, L., Poggi, A., Taglietti, A. 1999. A versatile fluorescent system for sensing of H⁺, transition metals, and aromatic carboxylates. Eur. J. Inorg. Chem. 35-39.

Fabbrizzi, L., Licchelli, M., Perotti, A., Poggi, A., Rabaioli, G., Sacchi, D., Taglietti, A. 2001. Fluorescent molecular sensing of amino acids bearing an aromatic residue. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2108-2113.

Fan, A. L., Hong, H. K., Valiyaveetil, S., Vittal, J. J. 2002. A urea-incorporated receptor for aromatic carboxylate anion recognition. J. Supramol. Chem. 2, 247-254.

Ferroud, D., Godart, M., Ung, S., Borderies, H., Guy, A. 2008. Microwaves-assisted solvent-free synthesis of *N*-acetamides by amidation or aminolysis. Tetrahedron Lett. 49, 3004-3008.

Fielding, L. Determination of association constants (K_a) from solition NMR data. 2008. Tetrahedron 56, 6151-6170.

Fielding, L. 2000. NMR tools fort he study of intermolecular interactions in fluorous media. Tetrahedron, 56, 6151-6170.

Foster, R.; Fyfe, C.A. 1969. K_ameasurements were made by monitoring the chemical shifts of the. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 4, 1-89.

Gale, P. A., Sessler, J. L., Kral, V., Lynch, V. 1996. Calix[4]pyrroles: old yet new anion-binding agents. J. Am. Chem. Soc. 118, 5140-5141.

Gale, P. A. 2000. Anion coordination and anion-directed assembly: highlights from 1997 and 1998. Coord. Chem. Rev. 199, 181-188.

Gale, P.A. 2003. Anion and ion-pair receptor chemistry: highlights from 2000 and 2001. Coord. Chem. Com. Rev. 240, 191-223.

Gale, P.A. 2009. Anion receptor chemistry: highlights from 2007. *Chem. Soc. Rev.* 38, 520-563.

Gale, P.A. 2000. Anion coordination and anion-directed assembly: highlights from 1997 and 1998. *Coord.Chem. Com. Rev.* 199,181-233.

Gasparini, F.; Misiti, D.; Villani, C.; Borchardt, A.; Burger, M.T.; Still, W.C. A Chiral A2B2 Macrocyclic Minireceptor with Extreme Enantioselectivity. 1995. *J.Org.Chem.*, 60, 4314.

Ge, Q.-C. Guo, Y.-H.; Lin, H.; Lin, H.-K.; Zhu, S.-R. 2003. Stoichiometrical coordination behaviour of hexaza tripodal ligands towards zinc(II), copper(II), nickel(II) and cobalt(II). *Trans. Met. Chem.* 28, 572-578.

Ghosh, P. Shukla, A. D.; Das, A. 2002. Cerium ion-induced fluorescence enhancement of a tripodal fluoroionophore. *Tetrahedron Lett.* 43, 7419-7422.

Gil, V.M.S. 1990 . The Reaction of N-Methylimidazole with a Macrocyclic Ligand Complex

of FeII: An Undergraduate Experiment in the Spectrometric Analysis of Two Successive Equilibria Oliveira, N.C., *J. Chem. Ed.* 473-478.

Glens, E. 2005. 2'-terminator related pyrophosphorolysis activated polymerization cd. *Tetrahedron Letters*, 46, 3751-3754.

Goodall, M.; Kelly, P. M.; Peter, D. 1997. Selective cation binding with cis, cis-1,3,5-trioxycyclohexyl based ligands. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 59-63.

Goldberg, I. Inclusion Compounds; Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; MacNicol, D.D., Eds. Academic Press:London, 1984, Vol.2, Chapter 9.Hanna, M.W. Ashbaugh, A.L. *J. Phys. Chem.* 1964. 68, 811-816.

Guo, Y.-H., Ge, Q.-C., Lin, H., Lin, H.-K., Zhu, S.-R. 2002. Thermodynamic studies on supramolecular interaction of metal ions with nucleotides/tripods ligands. *Polyhedron* 21, 1005-1015.

Hayashi, M.; Hiratani, K.; Kina, S.-I.; Ishii, M.; Saigo, K. 1998b . Synthesis and binding property of a novel tripodal hexadentate ligand having catechol moieties. *Tetrahedron Lett.* 39, 6211-6214.

Helgeson, R.C.; Koga, K.; Timko, J.M.; Cram, D.J. 1973. Host-guest complexation. 10. Designed chiral recognition in solution between carboxyl-containing macrocyclic polyethers and an .alpha.-amino acid. *J. Am. Chem. Soc.*95, 3021.

Hiratani, K.; Saigo, K. Synthesis and binding properties of new tripodal hexadentate ligands having three quinolinol moieties for trivalent metal cations. 1999. *Tetrahedron Lett.* 1998a, 39, 6215-6218. H. Mielke, *Am. Sci.* 87. 62.

Hossain M.A., Liljegren J.A., Powel C., Bowman-James K. 2004. *Inorg.Chem.* 43 3751.

Huggins, M.T., Musto, C., Munro, L., Catalano. 2007. *J. Molecular recognition studies with a simple dipyrinone. Tetrahedron* 63, 12994-12999.

Huszthy, P.; Bradshaw, J.S.; Zhu, C.Y.; Izatt, R.M.; Lifson, S., *J. Org. Chem.*, 1991. Recognition by New Pyridino-18-crown-6 Ligands Containing Two Methyl, Two t-Butyl or two Allyl Substituents on Chiral Positions Next to the Pyridine Ring for the Enantiomers of Chiral Organic Ammonium Perchlorates. 56, 3330.

Izatt, R.M. Zhu, C.; Huszthy, P.; Bradshaw, J.S. 1992 . "Crown Compounds: Toward Future Applications", Cooper, S.R., Ed., VCH Publishers: New York, Chapter 12.

Izatt, R.M. Zhang, X.X.; Huszthy, P.; Thu, C.Y.; Hathaway, J.K.; Wang, T.M.; Bradshaw, J.S. 1994. *J. inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 18, 353.

Izatt, R.M. Wang, T.M.; Hathaway, J.K.; Zhang, X.X.; Curtis, J.C.; Bradshaw, Izatt, R.M.; Lamb, J.D.; Izatt, N.E.; Rossiter, Jr., B.E.; Christensen, J. J. Factors influencing enantiomeric recognition of primary alkylammonium salts by pyridino-18-crown-6 type ligands. *J Am. Chem. Soc.* 1979 . 101, 6273.

Jose, D.A., Kumar, D.K., Ganguly, B., Das, A. 2004. Efficient and simple colorimetric fluoride ion sensor based on receptors having urea and thiourea binding sites. *Org. Lett.* 6, 3445-3448.

Kang, S.O., Begum, R.A., Bowman, J.K. 2006. Amide-based ligands for anion coordination. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45.7882-7884.

Kappe, C.O., Stadler, A. 2006. *Microwaves in organic and medicinal chemistry.* Wiley-VCH, Weinheim (2005) *Chem. Rev.* 250, 3004-3037.

Karis, N., Loughlin, W., Jenkins, I. 2007. A facile and efficient method for the synthesis of novel pyridone analogues by aminolysis of an ester under solvent-free conditions. *Tetrahedron* 63, 12303-12309.

Katay, R. Parker, D. Teasdale, A. 1993. Comparative study of tripodal oxa-amides and oxa-esters as ionophores in potentiometric ion-selective electrodes for alkali and alkaline earth cations. *Anal. Chim. Acta*, 276, 353-360.

Katayev, E.A., Ustynyuk, Y.A., Sesler, J.L. 2004. Receptors for tetrahedral oxyanions. *Coord. ChKappe, C.O. Controlled microwae heating in modern organic synthesis, Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 6250-6284 .

Kim, S. K., Singh, N. J., Kim, S. J., Kim, H. G., Kim, J. K., Lee, J. W., Kim, K. S., Yoon, J. 2003. New fluorescent photoinduced electron transfer chemosensor for the recognition of H_2PO_4^- . *Org. Lett.* 5, 2083-2086.

Kim, Y.-K., Ha, J., Cha, G. S., Ahn, K. H. 2002b. Synthesis of tripodal trifluoroacetophenone derivatives and their evaluation as ion-selective electrode membranes. *Bull. Korean Chem. Soc.* 23, 1420-1424.

Kishima, M., Kawachi, C., Hioki, K., Terao, K., Tani, S., 2001, *Tetrahedron*, 57, 1551-1558.

Kuhn, R.; Erni, F.; Bereuter, T.; Hausler, J. 1992. Chiral Recognition and Enantiomeric Resolution Based on. Host-Guest Complexation with Crown Ethers in Capillary Zone. *Anal. Chem.* 64, 2815.

Kunishima, M., Kawachi, C., Hioki, K., Terao, K., Tani, S. 2001. New Alcohol- and Water Soluble Condensing Agent. *Tetrahedron*, 57, 1551-1558.

Kuswandi, B., Nuriman, Verboom, W., Reinhoudt, D.N. 2006. Tripodal receptors for cation anion sensors 6, 978-1017.

Shimoni-Livny L., Glusker J.P., C.W. Bock, 1998. catena-Poly[[[(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$)lead(II)]-di- μ -2-hydroxybenzoato- $\kappa^3\text{O}^1,\text{O}^1:\text{O}^2;$ $\kappa^3\text{O}^2:\text{O}^1,\text{O}^1$]]. *Corrigendum.Inorg. Chem.* 37 1853.

Lavigne, J. L., Anslyn, E. V. 1999. Teaching old indicators new tricks: a colorimetric chemosensing ensemble for tartrate/malate in beverages. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 38, 3666-3669.

Lee, H. J., Yoon, I. J., Yoo, C. L., Pyun, H.-J., Cha, G. S., Nam, H. 2000. Potentiometric evaluation of solvent polymeric carbonate-selective membranes based on molecular tweezer type neutral carriers. *Anal. Chem.* 72, 4694-4697.

Lee S.S., Park J.M., Kim D.Y., Jung J.H., Cho M.H. 1995. Competitive bulk membrane transport and solvent extraction of transition and post transition metal ions using mixed-donor acyclic ligands as ionophores. *Chem. Lett.* 1009.

Loupy, A. 2002. *Microwaves in organic synthesis.* Wiley-VCH, Weinheim.

Lu, H.-J.; Fan, Y.-T.; Wu, Y.-J.; Yin, M.-C. 2001. Tripodal lipophilic ionophores: synthesis, cation binding and transport through liquid membranes. *Polyhedron* 20, 3281-3286.

Maiga, A. Diallo, D. Bye, R. Paulsen, B.S. Agric J. 2005. Phytoremediation behavior of some medicinal and aromatic plants to various pollutants. *Food Chem.*53 2316.

Malval, J. P.; Lapouyade, R.; Leger, J.-M.; Jarry, C. 2003. Tripodal ligand incorporating a dual fluorescent ionophores a coordinative control of photoinduced electron transfer. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2, 259-266.

Martinez-Manez, R.; Sancenon, F. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. 2003. *Chem. Rev.*, 103, 4419-4476.

Massou, S., Albilot, R., Prats, M. 2000. Carboxyfluorescein fluorescence experiments, *Biochem. Educ.* 28, 171-173.

Mathur, R.; Becker, E.D.; Bradley, R.B.; Li, N.C., J. 1963. Quantum chemical study of the host-guest inclusion complexes of the local anaesthetic drugs, procaine hydrochloride and butacaine hydrochloride, with α - and β -cyclodextrins. *Phys. Chem.* 67, 2190.

McCleskey, S. C., Metzger, A., Simmons, C. S., Anslyn, E. V. 2002. Competitive indicator methods for the analysis of citrate using colorimetric assays. *Tetrahedron* 58, 621-628.

McCleskey, S. C., Floriano, P. N., Wiskur, S. L., Anslyn, E. V., McDevitt, J. T. 2003. Citrate and calcium determination in flavored vodkas using artificial neural networks. *Tetrahedron* 50, 10089-10092.

Meijler, M. M.; Arad-Yellin, R.; Cabantchik, Z. I.; Shanzer, A. 2002. Synthesis and evaluation of iron chelators with masked hydrophilic moieties. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 12666-12668.

Metzger, A., Anslyn, E. V. 1998. A chemosensor for citrate in beverages. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37, 649-652.

Mielke H., Am. 1999. Pollution of surface soils in Escambia and Santa Rosa Counties, FL. *Sci.*87.62.

Morzherin, Y., Rudkevich, D. M., Verboom, W., Reinhoudt, D. N. 1993. Chlorosulfonated calix[4]arenes: precursors for neutral anion receptors with a selectivity for hydrogen sulphate. *J. Org. Chem.* 58, 7602-7605.

Mulon, J.-B.; Destandau, É.; Alain, V. ; Bardez, É. 2005. How can aluminium(III) generate fluorescence? *J. Inorg. Biochem.* 99, 1749-1755.

Nagana, O.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y., Bull . 1978 . Chem. Soc. Jpn., 51, 790. Nezhad, R. K., Parhami, A., Rad, M. N. S., Zarea, A. 2005, Tetrahedron Letters, 46, 6879-6882.

Naiini, A.A. Menge, W.M.P.B. Verkade, J.G. 1991. New directions in amido-transition metal chemistry: the preparation and reaction of mixed amino-amido macrocyclic ligands. Inorg. Chem. 30 5009.

Niikura, K., Metzger, A., Anslyn, E. V. 1998. Chemosensor ensemble with selectivity for inositoltriphosphate. J. Am. Chem. Soc. 120, 8533-8534.

Pedersen, C.J., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Izatt, R.M.; Christensen, J.J. 1978. Academic Pres, Angew. Chem., Int. Ed. Engl New York, 21.

Perreux, L., Loupy, A., Volatron, F. 2002. Microwave Assisted Organic Synthesis of benzamides with C₃ symmetry. Tetrahedron, 58, 2155-2162.

Perreux, L., Loupy, A., Volatran, F. Solvent-free preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation. 2002. Tetrahedron 58, 2155-2162.

Perreux, L., Loupy, A., Delmotte, M. Microwave effects in solvents-free esters aminolysis. 2003. Tetrahedron 59, 2185-2189.

Person, W.B., J. Am. 1965. A criterion for reliability of formation constants of weak complexes. Chem. Soc. 87, 167-170.

Peters, M. W.; Werner E. J.; Scott, M. J. Enhanced selectivity for actinides over lanthanides with CMPO ligands secured to a C-3-symmetric triphenoxymethane platform. 2002. Inorg. Chem. 41, 1707-1711.

Prodi, L.; Bolletta, F.; Montalti, M.; Zaccheroni, N. Searching for new luminescent sensors: synthesis and photophysical properties of a tripodal ligand incorporating the dansyl chromophore and its metal complexes. Eur. 1999. J. Inorg. Chem. 455-459.

Qi D., Tann C. M., Haring D., Distefano M.D. 2001. Tailoring the active site of chemzymes by using a chemogenetic-optimization procedure: towards substrate-specific artificial hydrogenases based on the biotin-avidin technology. Chem. Rev. 101. 3081.

Qureshi, N., Yufit, D.S., Howard, J.A.K., Steed, J.W. 2009. Ion-pair binding by mixed N, S-donor 2-ureidopyridine ligands. Dalton Trans. 29, 5708-5714.

Raposo, C., Perez, N., Almaraz, M., Luisa Mussons, M., Cruz Cabarello, M., Moran, J. R. 1995. A cyclohexane spacer for phosphate receptors. Tetrahedron Lett. 36, 3255-3258.

Reetz M.T., 2002. Phosphorus ligands in asymmetric catalysis: synthesis and applications . Tetrahedron 58 6595.

Reetz, M. T., Niemeyer, C. M., Harms, K. 1991. Crown ethers with a Lewis acidic center: A new class of heterotopic host molecules. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 30, 1472-1474.

Reinoso Garcia, M. M.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N.; Brisach, F.; Arnaud-Neu, F.; Liger, K. Solvent extraction of actinides and lanthanides by CMP(O)- and *N*-acyl(thio)ureatetrafunctionalized cavitands: strong synergistic effect of cobalt bis(dicarbollide) ions. *Solv. Extr. Ion Exch.* 23, 425-437.

Rudzevich, V.; Schollmeyer, D.; Braekers, D.; Desreux, J.-F.; Diss, R.; Wipff, G.; Böhmer, V. 2005. Carbamoylmethylphosphin oxide derivatives based on the triphenylmethane skeleton. Synthesis and extraction Properties. *J. Org. Chem.* 70, 6027-6033.

Sahai, R.; Loper, G.L.; Lin, S.H.; Eyring, H. 1974. Investigation of the Composition and Formation Constant of Molecular complexes. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 71, 1499-1503.

Sahoo, S. K.; Baral, M.; Kanungo, B. K. 2006. Potentiometric, spectrophotometric, theoretical studies and binding properties of a novel tripodal polycatechol-amine ligand with lanthanide(III) ions. *Polyhedron* 25, 722-736.

Sasaki, S., Ozawa, S., Citterio, D., Iwasawa, N., Suzuki, K. 2001a. Phosphate anion sensing based on preorganised tripodal ionophores. *Anal. Sci.* 17, i1659-1661.

Sasaki, T. And Tahmassebi, D.C.,1994, "Synthesis of a Trialdehyde Template for Molecular Imprinting", *J. Org. Chem.*,59,679.

Sauer, D.R., Kavlin, D., Phelan, K.M. 2003. Microwave-assisted synthesis utilizing supported reagents: a rapid and efficient acylation procedure. *Org. Lett.* 5. 421-4724.

Sato, K., Arail, S., Yamagishi, T. 1999. A new tripodal anion receptor with C-H—X hydrogen bonding. *Tetrahedron Lett.* 40, 5219-5222.

Schmuck, C., Schwegmann, M. 2005. A molecular flytrap for the selective binding of citrate and other tricarboxylates in water. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 3373-3379.

Schmidt, C. Saadioui, M.; Böhmer, V.; Host, V.; Spirlet, M.-R., Desreux, J.-F.; Brisach, F.; Arnaud-Neu, F.; Dozol, J.-F. 2003. Modification of calix[4]arenes with CMPO-functions at the wide rim. Synthesis, solution behavior, and separation of actinides from lanthanides. *Org. Biomol. Chem.* 1, 4089-4095.

Schmidtchen, F. P., Berger, M. 1997. Artificial organic host molecules for anions. *Chem. Rev.* 97, 1609-1646.

Schneider, H.J., Angrew. 1991. Quantifying Intermolecular Interactions: Guidelines for the Molecular Recognition Toolbo. *Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 1417-1436.

Schneider, H.-J.; Hacket, F.; Rudiger, V.; Ikeda, H. 1998. Organic Anion Recognition of Naphthalenesulfonates by Steroid-Modified α -Cyclodextrins: Enhanced Molecular Binding Ability and Molecular Selectivity. *Chem. Rev.* 98, 1755-1785.

Seong, H. R., Kim, D.-S., Kim, S.-G., Choi, H.-J., Ahn, K. H. 2004. Benzene-based tripodal isothiuronium compounds as sulfate ion receptors. *Tetrahedron Lett.* 45, 723-727.

Shang, X.F., Lin, H.K. 2007. Effects of the receptors bearing phenol group and copper(II) on the anion recognition and their analytical application. *Talanta* 73, 296-303

Shao, J., Lin, H., Lin, H.K. 2008. A simple and efficient calorimetric anion receptor for Spectrochim. Acta A. 70, 682-685.

Shao, J., Yu, M., Lin, H., Lin, H.K. 2008. A novel fluorescent and calorimetric anion sensor based on thiourea derivative in competitive media. *Spectrochim. Acta A.* 70, 1217-1221.

Sünkür, M., Barış, D., Hosgoren, H., Toğrul, M. 2008. Novel C-2-symmetric macrocycles bearing diamide-diester groups: synthesis and enantiomeric recognition for primary alkyl ammonium salts. *J. Org. Chem.* 73, 2570-2575.

Steiner, R. A.; Oehme, M.; Ammann, D.; Simon, 1979. W. Neutral carrier sodium ion-selective microelectrode for intracellular studies. *Anal. Chem.*, 51, 351-357.

Stibor, I., Hafeed, D. S. M., Lhoták, P., Hodacova, J., Koca, J., Cajan, M. 1997. From the amide bond activation to simultaneous recognition of anion-cation couple. *Gazz. Chim. Ital.* 127, 673-685.

Szczepura L.F., Witham L.M., Takeuchi K.J., Coord. 1998. Novel three-dimensional network generated from the reaction of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ with an amide type tripodal ligand. *Chem. Rev.* 174 5.

Tan, N. and Bekaroğlu, Ö., 1983. "Synthesis of some Organometallic Compounds of 1,2-Acenaphthylene-Dione Dioxime and Comparison with B model compounds", *Synth. React. Met.-Org. Chem.*, 13,667-682.

Tang Y., Tang K.Z., Zhang J., Su C.Y., Liu W.S., Tan M.Y. 2005. *Inorg. Chem. Commun.* 8,1018.

Teulade-Fichou, M. P.; Vigeron, J. P.; Lehn, J.-M. Detection of organic anions in water through complexation enhanced fluorescence of a macrobicyclic tris-acridine cryptand. 1996. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2169-21672.

Timoshenko, A.V., Maslakova, O.V., Werle, B., Bezmen, V.A., Rebeko, V.Y., Kayser, K. 2002. Presentation of NO-metabolites (nitrate/nitrite) in blood serum and preural effusions from cancer patients with pleurisy. *Cancer Lett.* 182, 93-99.

Timko, J.M.; Moore, S.S.; Walba, D.M.; Hiberty, P.C.; Cram, D.J., 1977. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4207.

Tsukube, H.; Furuta, H.; Odani, A.; Takeda, Y.; Kudo, Y.; Inoue, Y.; Liu, Y.; Sakamoto, H.; Kimura, K., In 1996. *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Physical Methods in Supramolecular Chemistry*, Davies, J.E.D., Ripmeester, J.A., Eds.; Elsevier. Oxford, Vol. 8, 425-483.

Tuntulani, T.; Thavornnyutikarn, P.; Poompradub, S.; Jaiboon, N.; Ruangpornvisuti, V.; Chaichit, N.; Asfari, Z.; Vicens, J. 2002. Synthesis of tripodal azacrown ether calix[4]arenes and their supramolecular chemistry with transition, alkali metal ions and anions. *Tetrahedron* 58, 10277-10285.

Tobey, S. L., Jone, B. D., Anslyn, E. V. 2003. C_{3v} symmetric receptors show high selectivity and high affinity for phosphate. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 4026-4027.

Tobey, S. L., Anslyn, E. V. 2003. Determination of inorganic phosphate in serum and saliva using a synthetic receptor. *Org. Lett.* 5, 2029-2031.

Valiyaveettil, S., Engbersen, J. F. J., Verboom, W., Reinhoudt, D. N. 1993. Synthesis and complexation studies of neutral anion receptors. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32, 900-901.

Varma, R.S. 1995. Solvent-free organic synthesis using supported reagents and microwave irradiation. *Green Chem.* 43-5.

Vickers, M.S., Beer, P.D. 2007. Anion templated assembly of mechanically interlocked structures. *Chem. Soc. Rev.* 36, 211-225.

Walbroehl, Y.; Wagner, J. 1994. *J. Chromatogr. A*, 680, 253; 685, 321.

Wallimann, P.; Marti, T.; Furer, A.; Diederich, F., *Chem. Rev.* 1997, 97, 1567-1608. Wang, T.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M. 1994. *J. Heterocycl. Chem.* 31, 1097-1114.

Wang, P.; Saadioui, M.; Schmidt, C.; Böhmer, V.; Host, V.; Desreux, J.-F.; Dozol, J.-F. 2004. Dendritic octa-CMPO derivatives of calix[4]arenes. *Tetrahedron* 60, 2509-2515.

Weber, G., *Molecular Biophysics*; Pullman, B.; Weissbluth, M., 1965. Eds., Academic: New York, 1965; pp 369-397. Weber, G.; Anderson, S.R., *Biochemistry*. 4, 1942-1947.

Wiskur, S. L., Ait-Haddou, H., Lavigne, J. J., Anslyn, E. V. 2001. Teaching old indicators new tricks. *Acc. Chem. Res.* 34, 963-972.

Wiskur, S. L., Floriano, P. N., Anslyn, E. V., McDevitt, J. T. 2003. A multicomponent sensing ensemble in solution: differentiation between structurally similar analytes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 42, 2070-2072.

Wiskur, S. L., Anslyn, E. V. 2001. Using a synthetic receptor to create an optical-sensing ensemble for a class of analytes: a colorimetric assay for the aging of scotch. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 10109-10110.

Wu, F.-Y., Li, Z., Wen, Z.-C., Zhou, N., Zhao, Y.-F., Jiang, Y.-B. 2002. A novel thiourea-based dual fluorescent anion receptor with a rigid hydrazine spacer. *Org. Lett.* 4, 2325-3205.

Xie, H., Yi, S., Wu, S. 1999a Study on host-guest complexation of anions based on tripodal naphthylthiourea derivatives. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2751-2754.

Xie, H., Yi, S., Yang, X., Wu, S. 1999b. Study on host-guest complexation of anions based on a tripodal naphthylthiourea derivative. *New J. Chem.* 23, 1105-1110.

Xie Y.S., Jiang H., Liu X.T., Zhou Z.Y., Liu Q.L., Xu X.L.. 2002. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 67,1647.

Yan, Z. Fan, Y.; Gao, Q.; Lu, H.; Hou, H. 2002. Tripodal compound 1,1,1-tris(*N*-ethyl-*N*phenylamino-carboxylmethoxymethyl)propane as an ionophore for alkali and alkaline earth metal cations-selective electrode. *Talanta*. 57, 81-88.

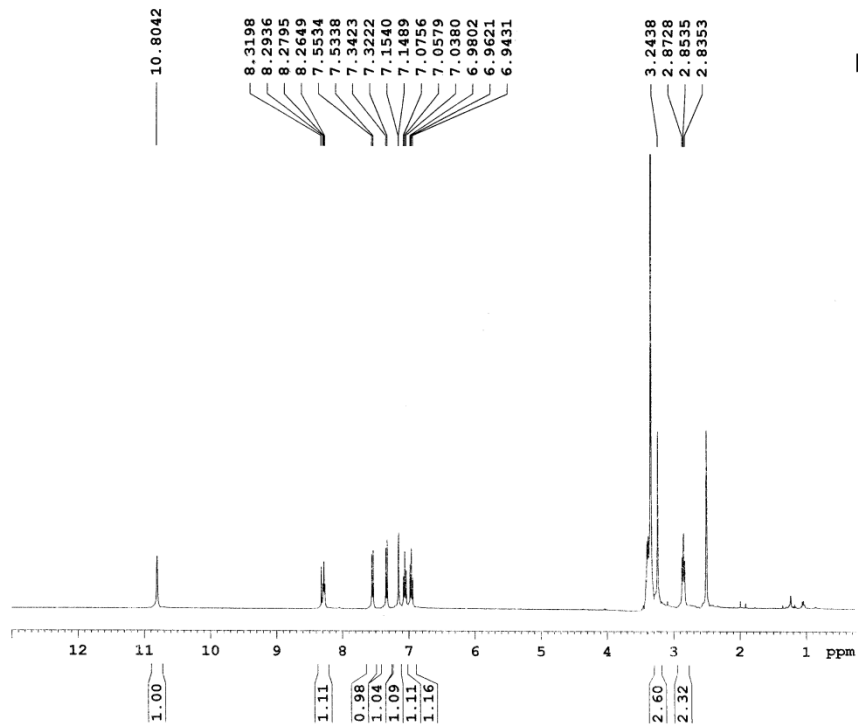
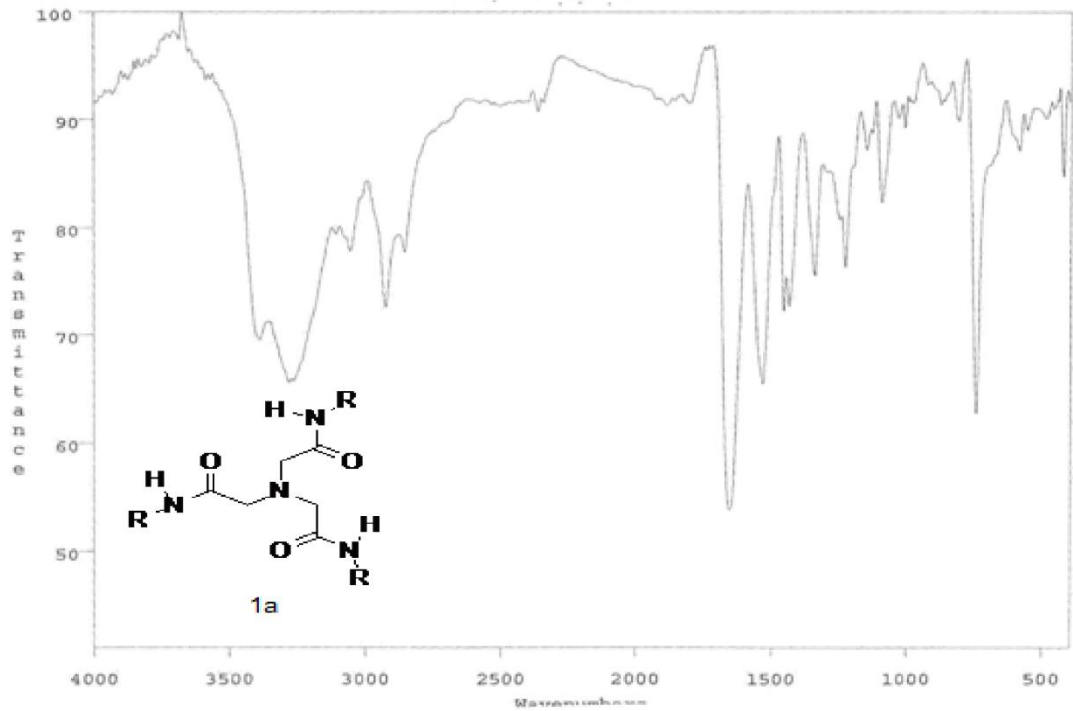
Zhong, Z., Anslyn E. V. 2002. A colorimetric sensing ensemble for heparin. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 9014-9015.

Zhu J.S. 1994. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 17, 157.

Zipp S.G., Zipp A.P., Madan S.K. 1974. *Coord. Chem. Rev.* 14 29.

EK 1. NMR ve IR SPEKTRUMLARI

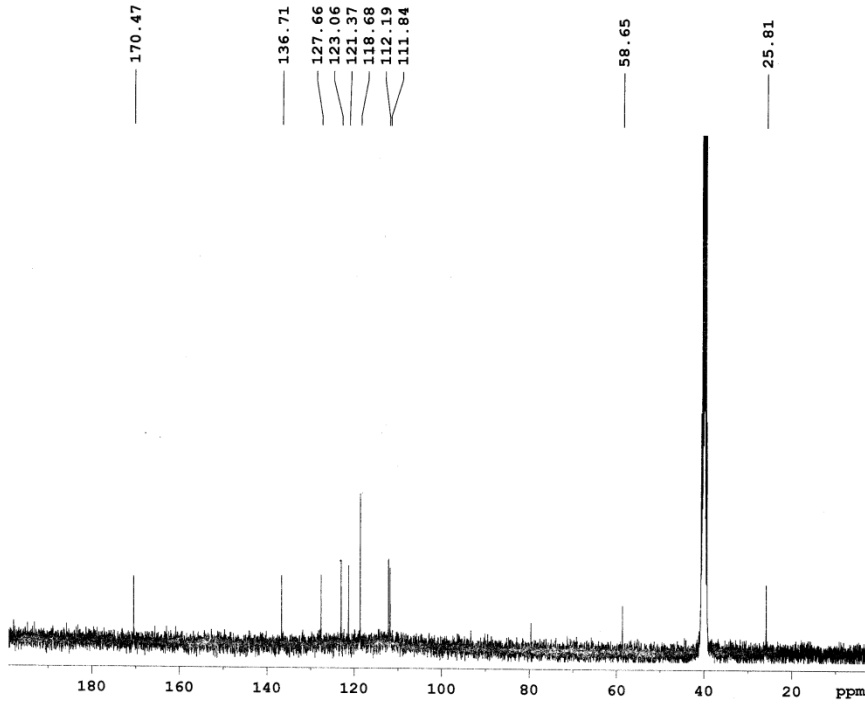
1a reseptörünün IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, COSY, HETCOR, DEPT spektrumları



```

Current Data Parameters
NAME:
EXPNO:
PROCNO:
Date_
Time:
INSTRUM:
PROBHD:
PULPROG:
SOLVENT:
NS:
DS:
SFO:
FIDRES:
AQ:
RG:
AQ:
L1:
L2:
L3:
  
```

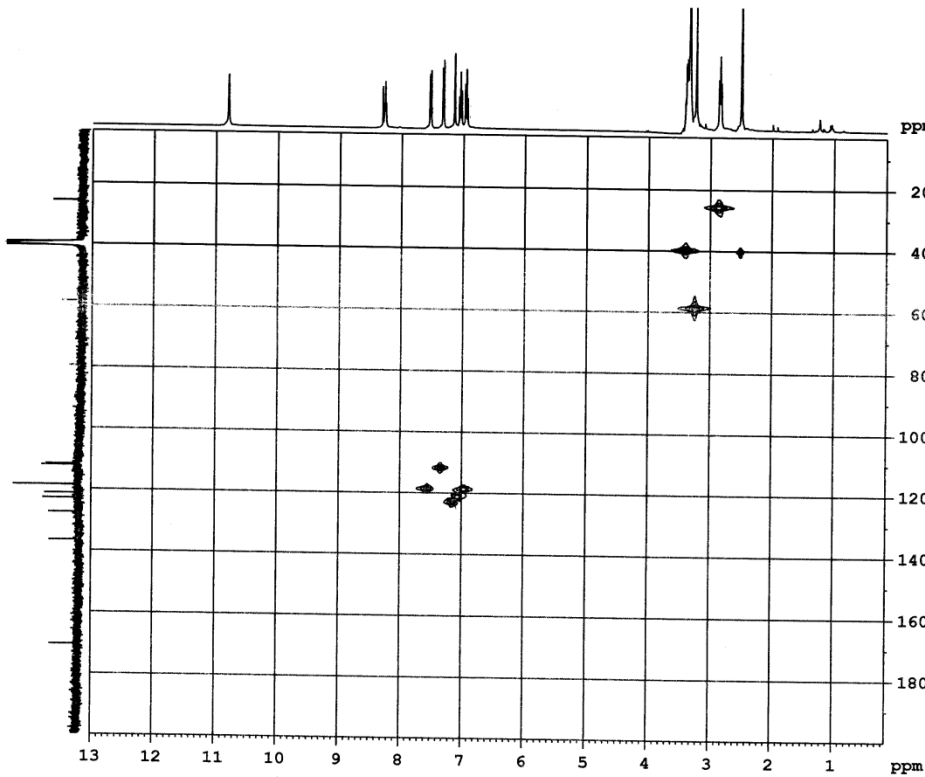
EK 1 devam



Current Data Parameters
 NAME: s11h
 EXPNO: 47
 PROCNO: 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 20110503
 Time: 10.25
 INSTRUM: spect
 PROBHD: 5 mm PABBI 1H/
 PULPROG: zgpg30
 TD: 65536
 SOLVENT: DMSO
 NS: 979
 DS: 4
 SWH: 23960.814 Hz
 FIDRES: 0.322244 Hz
 AQ: 1.2662266 sec
 RG: 327.68
 DW: 20.000000 usec
 DE: 1.000000 usec
 TE: 300.2 K
 D1: 2.00000000 sec
 d11: 0.20000000 sec
 DELTA: 1.89000000 sec
 C19:

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1: 13C
 P1: 12.000000 usec
 PL1: 0.000000 dB
 SFO1: 100.627450 MHz
 ===== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2: waltz16
 NUC2: 1H
 PCPD2: 100.627450 MHz
 PL2: 1.900000 dB
 PL12: 19.000000 dB
 PL13: 19.000000 dB
 SFO2: 400.147400 MHz

F2 - Processing parameters
 SI: 32768
 SF: 100.627450 MHz
 KHZ: 100.627
 SSB: 0
 LB: 1.00 Hz
 GB: 0
 PC: 1.30



Current Data Parameters
 NAME: s11h
 EXPNO: 52
 PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 20110427
 Time: 15.42
 INSTRUM: spect
 PROBHD: 5 mm PABBI 1H/
 PULPROG: zgpg30
 TD: 16384
 SOLVENT: H2O
 NS: 4
 DS: 16
 SWH: 4042.250 Hz
 FIDRES: 4.293750 Hz
 AQ: 0.1276248 sec
 RG: 124.44
 DW: 104.000000 usec
 DE: 1.000000 usec
 TE: 298.2 K
 CNST2: 145.000000 K
 d0: 0.00000000 sec
 d1: 1.50000000 sec
 d2: 0.00444828 sec
 d3: 0.00000000 sec
 d4: 0.00000000 sec
 d5: 0.00000000 sec
 DELTA: 0.00000000 sec
 DELTA2: 0.00000000 sec
 DELTA3: 0.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1: 13C
 P1: 12.000000 usec
 PL1: 0.000000 dB
 SFO1: 100.627450 MHz

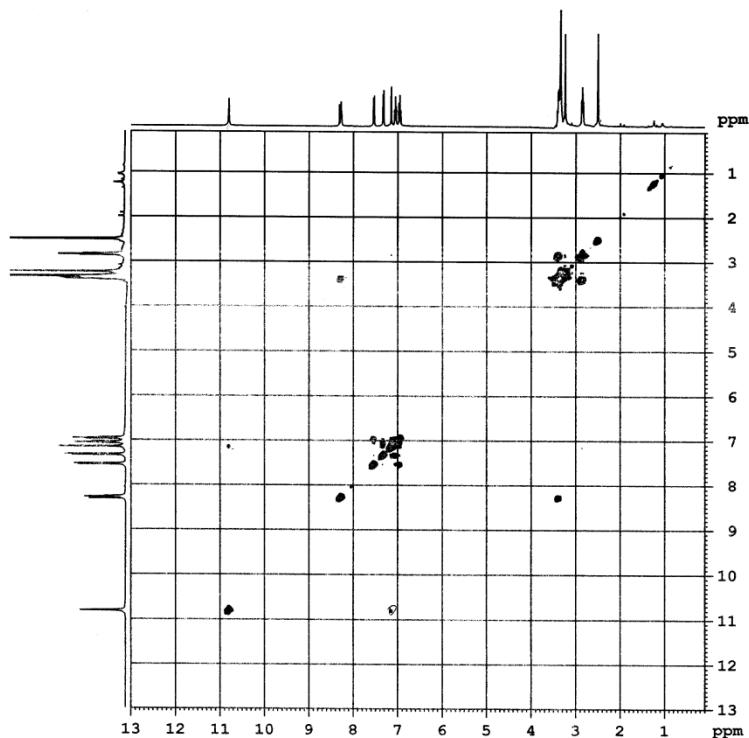
===== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2: waltz16
 NUC2: 1H
 PCPD2: 100.627450 MHz
 PL2: 1.900000 dB
 PL12: 19.000000 dB
 SFO2: 400.147400 MHz

F1 - Acquisition Parameters
 NS: 2
 TD: 128
 SFO1: 100.627450 MHz
 FIDRES: 100.627450 MHz
 SW: 100.627450 MHz
 PWDW: 0.000000 sec

F2 - Processing parameters
 SI: 16384
 SF: 400.147400 MHz
 KHZ: 400.147
 SSB: 0
 LB: 0.00 Hz
 GB: 0
 PC: 1.30

F1 - Processing parameters
 SI: 128
 SF: 100.627450 MHz
 KHZ: 100.627
 SSB: 0
 LB: 0.00 Hz
 GB: 0

EK 1 devam



```

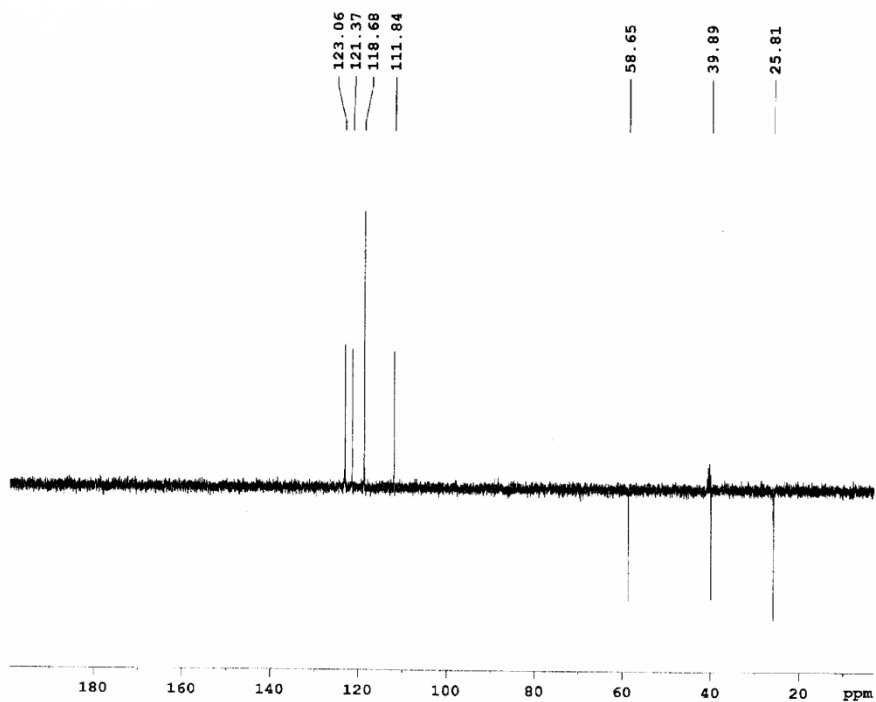
Current Data Parameters
NAME      salih
EXPERNO  1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20110905
Time     11.44
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP1H/1
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SOLVENT  DMSO
NS        1450
DS        4
SWH       23980.814 Hz
FIDRES    0.267018 Hz
AQ        0.000704 sec
RG        312.5
WDW       EM
SSB       0
LB        3.00 Hz
GB        0
PC        1.00

===== CHANNEL F1 =====
NUC1      13C
P1        12.00 usec
PL1       0.00 dB
SFO1      101.626125 MHz

===== CHANNEL F2 =====
CPDPRG2  zgpg30
NUC2      1H
P2        12.00 usec
PL2       19.00 dB
SFO2      400.146400 MHz

===== PROCESSING PARAMETERS =====
SI        32768
MC        65536
WDW       EM
SSB       0
LB        3.00 Hz
GB        0
PC        1.00
    
```



```

Current Data Parameters
NAME      salih
EXPERNO  18
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20110903
Time     14.09
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP1H/1
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SOLVENT  DMSO
NS        1450
DS        4
SWH       23980.814 Hz
FIDRES    0.267018 Hz
AQ        0.000704 sec
RG        312.5
WDW       EM
SSB       0
LB        3.00 Hz
GB        0
PC        1.00

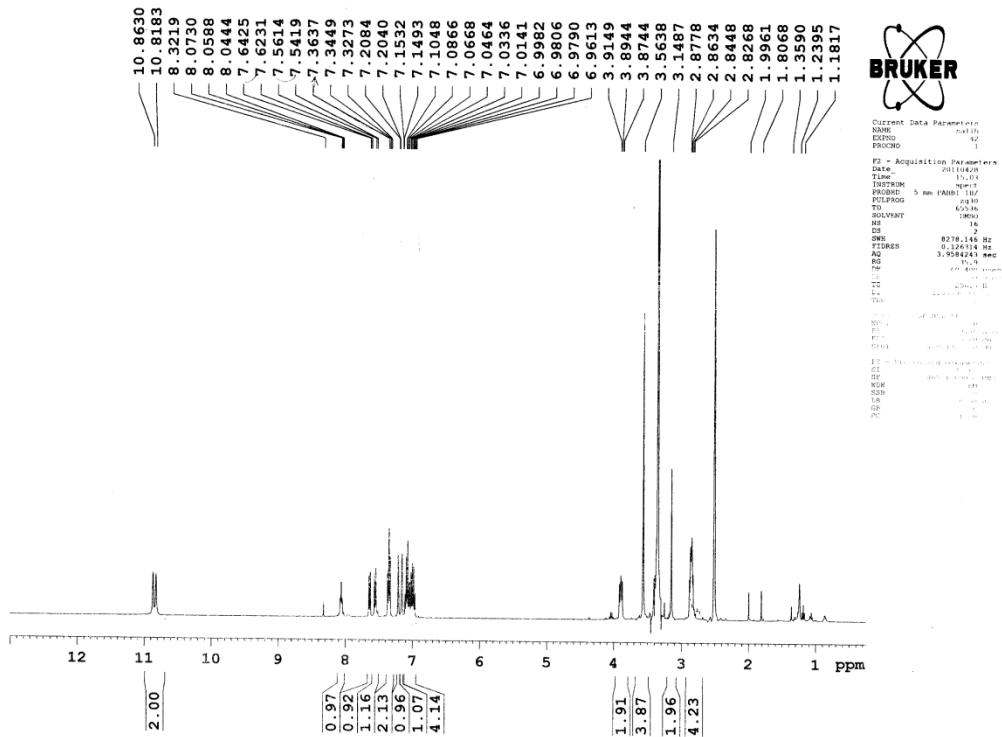
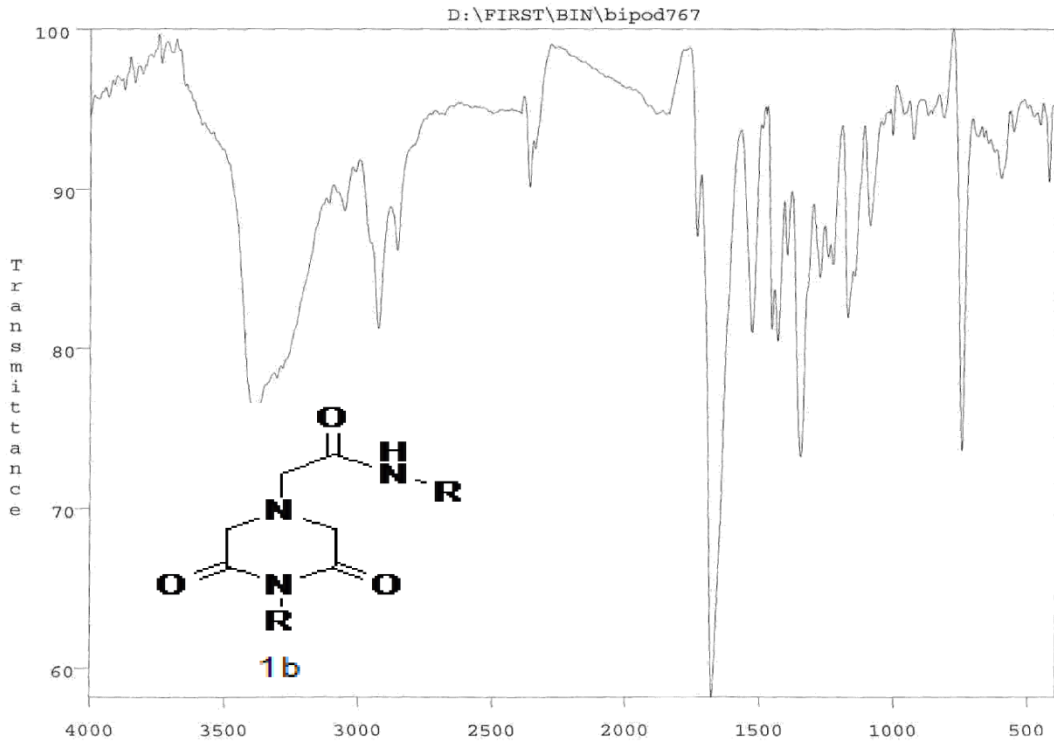
===== CHANNEL F1 =====
NUC1      13C
P1        12.00 usec
PL1       0.00 dB
SFO1      101.626125 MHz

===== CHANNEL F2 =====
CPDPRG2  zgpg30
NUC2      1H
P2        12.00 usec
PL2       19.00 dB
SFO2      400.146400 MHz

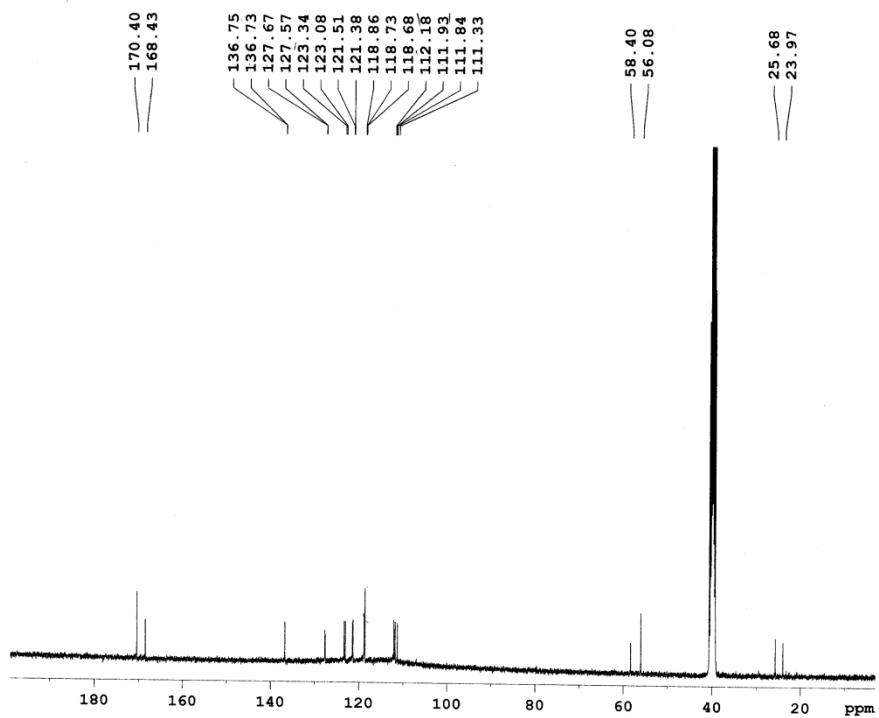
===== PROCESSING PARAMETERS =====
SI        32768
MC        65536
WDW       EM
SSB       0
LB        3.00 Hz
GB        0
PC        1.00
    
```

EK 1 devam

1b reseptörünün IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, COSY, HETCOR, DEPT spektrumları



EK 1 devam



```

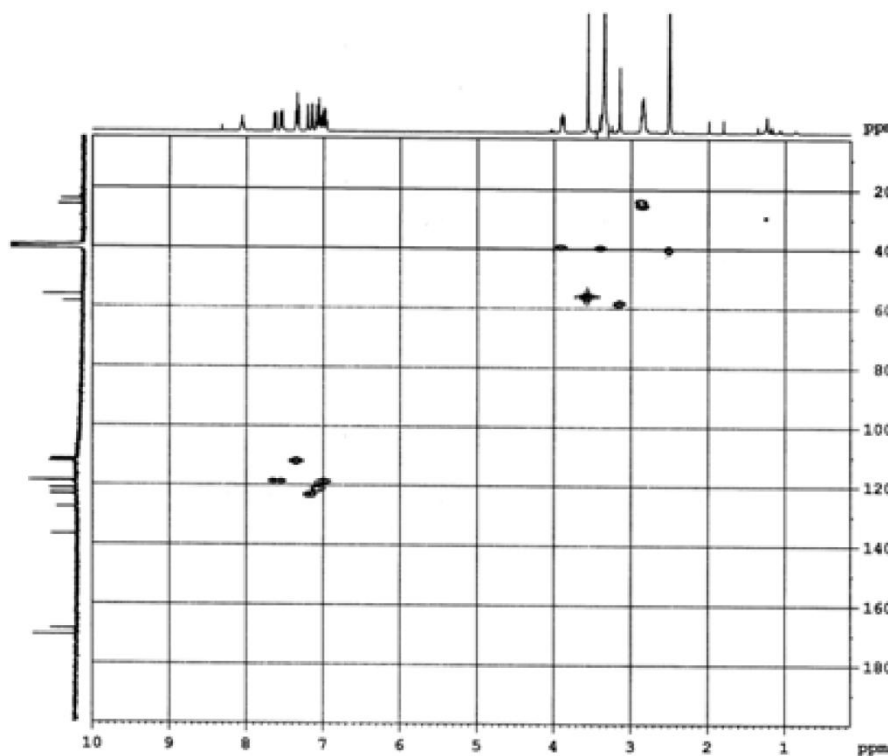
Current Data Parameters
NAME      salih
EXPNO    29
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20110425
Time     17:14
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBI 1H/
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SOLVENT  DMSO
NS        17408
DS        4
SWH       23980.814 Hz
FIDRES   0.327414 Hz
AQ        1.204175e-004
RG         17000
SQ         0.000000e+000
DE         0.000000e+000
TE        300.2
D1        1.000000000
d11       1.000000000
DELTA    1.000000000
TDO       0

----- CHANNEL f1 -----
NUC1      13C
P1        12.00000000
PL1       -6.00000000
SFO1     100.6261900 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2  waltz16
NUC2      1H
PCPD2    100.00000000
PL2       0.00000000
PL12      20.00000000
PL13      20.00000000
SFO2     400.1336900 MHz

F2 - Processing parameters
SI        32768
SF        100.6261900 MHz
RG         65536
WDW        EM
SSB         0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
    
```



```

Current Data Parameters
NAME      salih
EXPNO    29
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20110425
Time     17:14
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBI 1H/
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SOLVENT  DMSO
NS        17408
DS        4
SWH       23980.814 Hz
FIDRES   0.327414 Hz
AQ        1.204175e-004
RG         17000
SQ         0.000000e+000
DE         0.000000e+000
TE        300.2
D1        1.000000000
d11       1.000000000
DELTA    1.000000000
TDO       0

----- CHANNEL f1 -----
NUC1      13C
P1        12.00000000
PL1       -6.00000000
SFO1     100.6261900 MHz

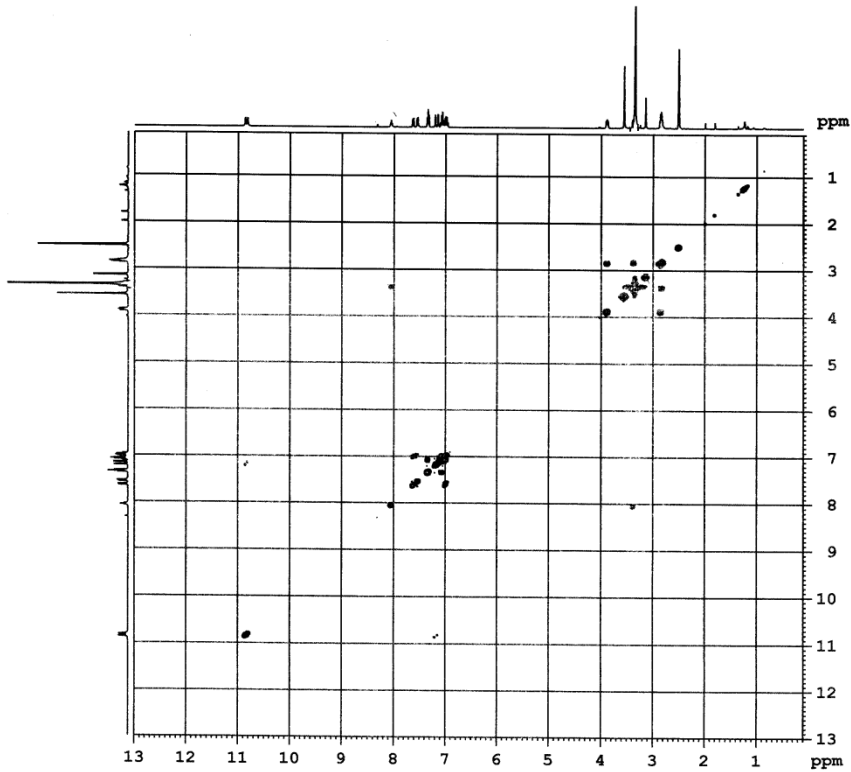
----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2  waltz16
NUC2      1H
PCPD2    100.00000000
PL2       0.00000000
PL12      20.00000000
PL13      20.00000000
SFO2     400.1336900 MHz

F2 - Processing parameters
SI        32768
SF        100.6261900 MHz
RG         65536
WDW        EM
SSB         0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40

----- CHANNEL f3 -----
NUC3      1H
P3        12.00000000
PL3       -6.00000000
SFO3     400.1336900 MHz

F3 - Processing parameters
SI        32768
SF        400.1336900 MHz
RG         65536
WDW        EM
SSB         0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
    
```

EK 1 devam



```

Current Data Parameters
NAME      ek1b
EXPNO    43
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20110428
Time     15.05
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBI 1H/
PULPROG  cosygpgf
TD        65536
SOLVENT  DMSO
NS        1
DS        8
SWH       5041.000 Hz
FIDRES    0.100000 Hz
AQ        0.1917420 sec
RG         655
AQ        0.1917420 sec
DE        0.0000000 Hz
TE        300.2 K
NUC1      13C
NUC2      1H
D1        1.50000000 sec
DELTA     0.00000000 sec
D16       0.00000000 sec
IN0       0.00000000 sec

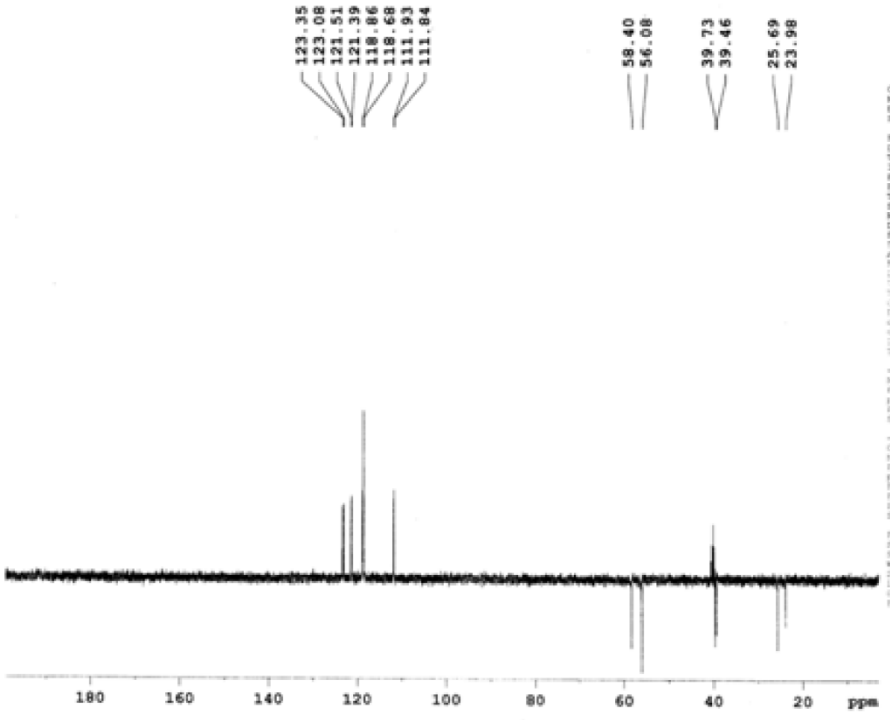
===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
PC        1.00000000 sec
P1        0.00000000 sec
PL1       0.00000000 dB
SFO1      100.6261800 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  zgpg30
SFO2      400.1463000 MHz
PC        1.00000000 sec
P1        0.00000000 sec
PL1       0.00000000 dB
SFO1      100.6261800 MHz

F1 - Acquisition Parameters
ND0       1
TD        131072
SFO1      100.6261800 MHz
FIDRES    0.1000000 Hz
P1PROG    zgpg30
SWH        13107.200 MHz
FWD000    0.00000000 sec

F2 - Processing parameters
SI        32768
SF        400.1463000 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        0.00000000 Hz
GB        0
PC        1.00000000 sec

P1 - Processing parameters
SI        32768
SF        400.1463000 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        0.00000000 Hz
GB        0
PC        1.00000000 sec
    
```



```

Current Data Parameters
NAME      ek1b
EXPNO    43
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20110427
Time     5.56
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBI 1H/
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SOLVENT  DMSO
NS        4
DS        8
SWH       25980.814 Hz
FIDRES    0.1000000 Hz
AQ        0.1917420 sec
RG         655
AQ        0.1917420 sec
DE        0.0000000 Hz
TE        300.2 K
NUC1      13C
NUC2      1H
D1        1.50000000 sec
DELTA     0.00000000 sec
D16       0.00000000 sec
IN0       0.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
PC        1.00000000 sec
P1        0.00000000 sec
PL1       0.00000000 dB
SFO1      100.6261800 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  zgpg30
SFO2      400.1463000 MHz
PC        1.00000000 sec
P1        0.00000000 sec
PL1       0.00000000 dB
SFO1      100.6261800 MHz

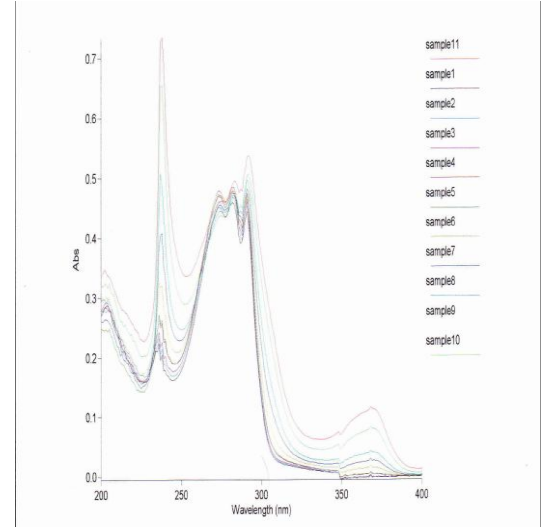
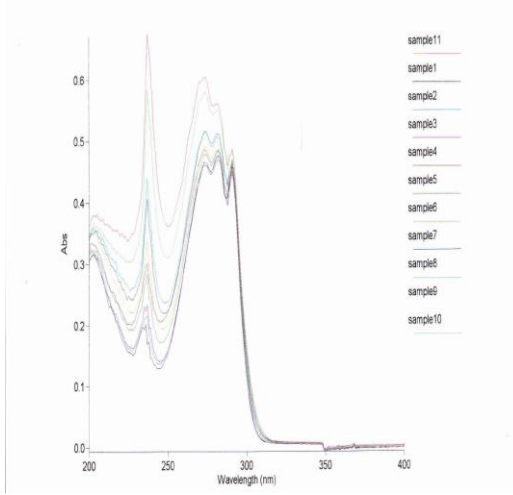
F1 - Processing parameters
SI        32768
SF        400.1463000 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        0.00000000 Hz
GB        0
PC        1.00000000 sec
    
```

EK 2. UV SPEKTRUMLARI

Reseptör 1b'nin kullanılan guestlerle olan spektrumları

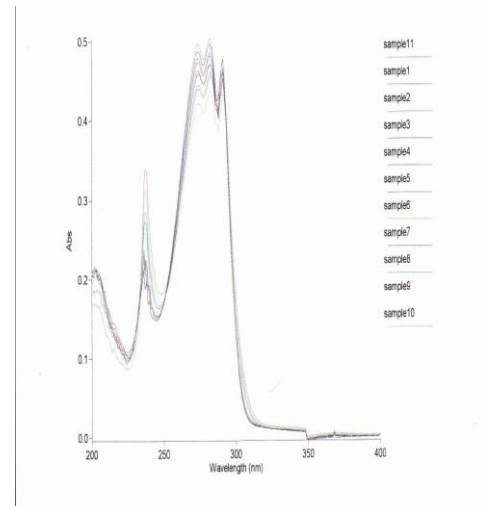
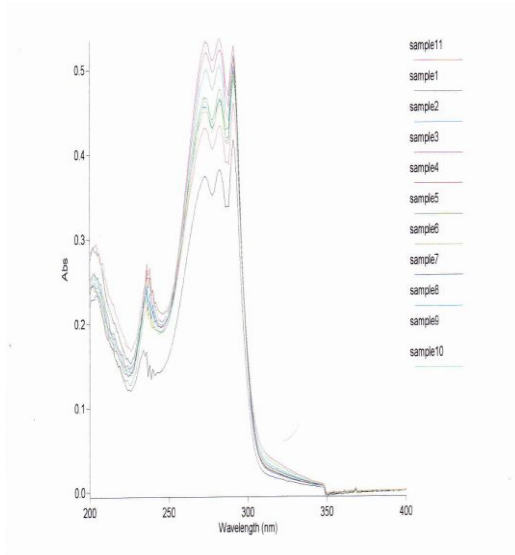
Tertbütülamonyum benzoat tuzu

Tertbütülamonyum fosfat



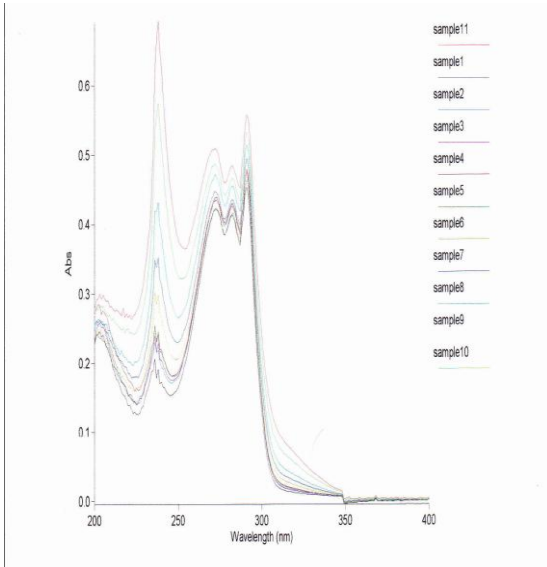
Tertbütülamonyum bisülfat

Tertbütülamonyum asetat

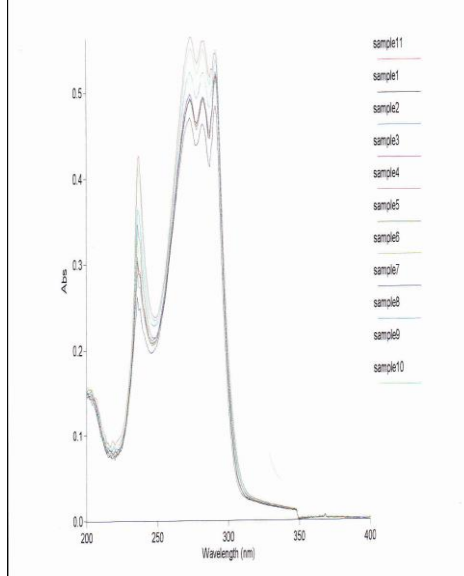


EK 2 devam

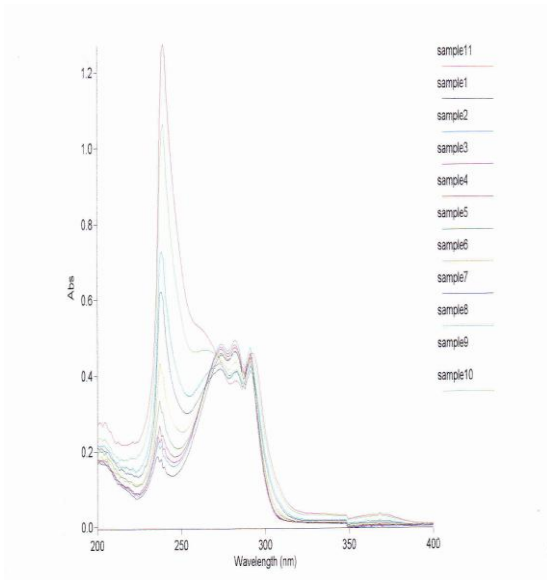
Tertbütülamonyum brom



Tertbütülamonyum klor



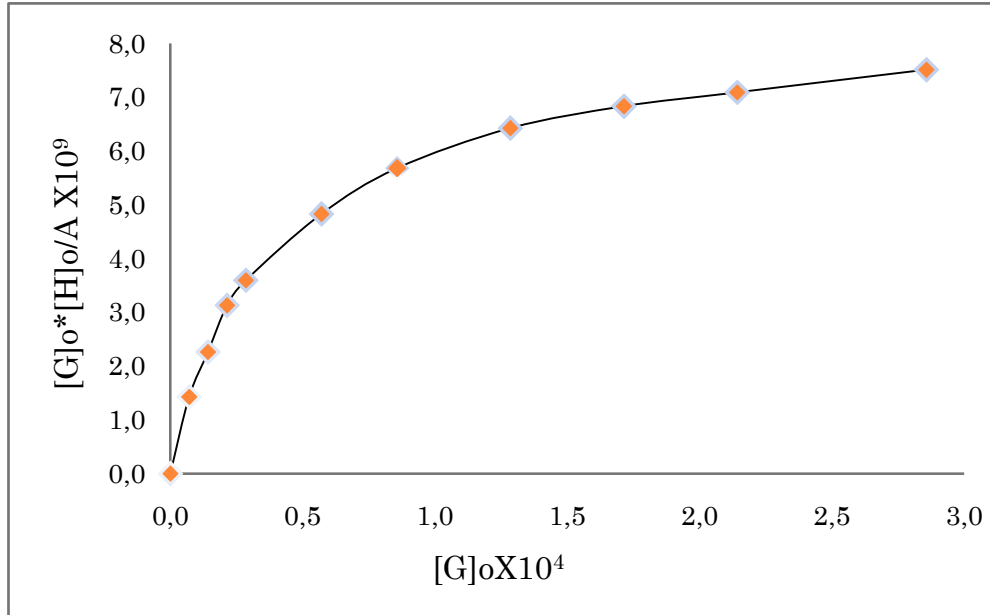
Tertbütülamonyum flor



EK 3. TABLOLAR ve GRAFİKLER

Grafik 1. Reseptör 1a'nın flor tuzu için titrasyon verileri ve grafiği

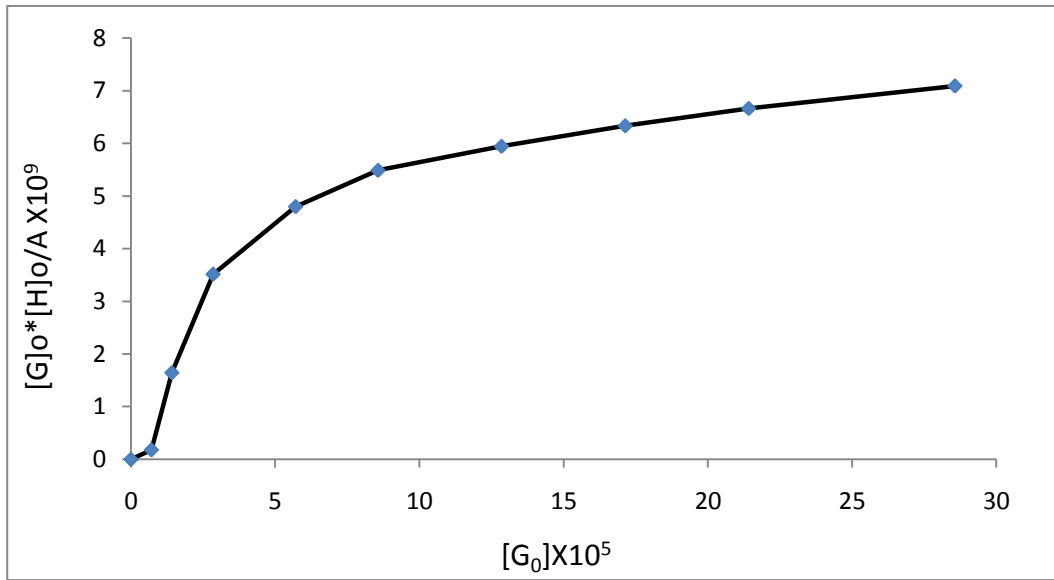
H (hacim)	G(hacim)	[G] _o	[H] _o	[G] _o *[H] _o	A	DA	[G] _o	[G] _o *[H] _o /A
100	0	0	2,85E-05	0,00E+00	0,187	0	0	0,00E+00
100	25	7,10E-06	2,85E-05	2,02E-10	0,226	-0,039	7,10E-06	8,95E-10
100	50	1,42E-05	2,85E-05	4,05E-10	0,239	-0,052	1,42E-05	1,69E-09
100	75	2,14E-05	2,85E-05	6,10E-10	0,267	-0,08	2,14E-05	2,28E-09
100	100	2,85E-05	2,85E-05	8,12E-10	0,334	-0,147	2,85E-05	2,43E-09
100	200	5,71E-05	2,85E-05	1,63E-09	0,433	-0,246	5,71E-05	3,76E-09
100	300	8,57E-05	2,85E-05	2,44E-09	0,621	-0,434	8,57E-05	3,93E-09
100	450	1,29E-04	2,85E-05	3,66E-09	0,727	-0,54	1,29E-04	5,04E-09
100	600	1,71E-04	2,85E-05	4,88E-09	0,888	-0,701	1,71E-04	5,50E-09
100	750	2,14E-04	2,85E-05	6,10E-09	1,0064	-0,8194	2,14E-04	6,07E-09
100	1000	2,86E-04	2,85E-05	8,14E-09	1,275	-1,088	2,86E-04	6,39E-09



EK 3 devam

Grafik 2. Reseptör 1b'nin benzoat tuzu için titrasyon verileri ve grafiği

G hacim	[G] _o	[H] _o	[G] _o *[H] _o	A	DA	[G] _o	[G] _o *[H] _o /A
0	0	2,85E-05	0,00E+00	0,084	0	0	0,00E+00
25	7,10E-06	2,85E-05	2,02E-10	1,132	-1,048	7,10E-06	1,79E-10
50	1,42E-05	2,85E-05	4,05E-10	0,246	-0,162	1,42E-05	1,65E-09
100	2,85E-05	2,85E-05	8,12E-10	0,231	-0,147	2,85E-05	3,52E-09
200	5,71E-05	2,85E-05	1,63E-09	0,339	-0,255	5,71E-05	4,80E-09
300	8,57E-05	2,85E-05	2,44E-09	0,445	-0,361	8,57E-05	5,49E-09
450	1,29E-04	2,85E-05	3,66E-09	0,616	-0,532	1,29E-04	5,95E-09
600	1,71E-04	2,85E-05	4,88E-09	0,771	-0,687	1,71E-04	6,34E-09
750	2,14E-04	2,85E-05	6,10E-09	0,916	-0,832	2,14E-04	6,66E-09
1000	2,86E-04	2,85E-05	8,14E-09	1,148	-1,064	2,86E-04	7,09E-09



EK 3 devam

Grafik 3. Reseptör 1a'nın flor tuzu için JOB-PLOT grafiği.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Salih SUBARİ
Doğum Yeri : Samandağ/HATAY
Doğum Tarihi : 10/10/1983
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Samandağ lisesi 2003

Lisans : Harran üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 2008-2009

Yüksek Lisans : Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D. 2010-2011