

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK
ALANLAR EĞİTİMİ ANABİLİM DALI
KİMYA EĞİTİMİ BİLİM DALI**

**BAZI AZOKALİKSAREN TÜREVLERİNİN METAL
İYONLARINA KARŞI GÖSTERMİŞ OLDUKLARI
KROMOJENİK KEMOSENSÖR ÖZELLİKLERİNİN
SPEKTROFOTOMETRİK VE VOLTAMETRİK METOTLARLA
İNCELENMESİ**

Erhan ZOR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL

KONYA-2012



BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Öğrencinin	Adı Soyadı	Erhan ZOR
	Numarası	095202021002
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
	Tezin Adı	<i>Bazı Azokaliksaren Türevlerinin Metal İyonlarına Karşı Göstermiş Oldukları Kromojenik Kemosensör Özelliklerinin Spektrofotometrik ve Voltametrik Metotlarla İncelenmesi</i>

Bu tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini, tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel kurallara uygun olarak atıf yapıldığını bildiririm.

Erhan ZOR

06.01.2012



YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Öğrencinin	Adı Soyadı	Erhan ZOR
	Numarası	095202021002
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
	Tez Danışmanı	Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL
Tezin Adı	<i>Bazı Azokaliksaren Türevlerinin Metal İyonlarına Karşı Göstermiş Oldukları Kromojenik Kemosensör Özelliklerinin Spektrofotometrik ve Voltametrik Metotlarla İncelenmesi</i>	

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan “Bazı Azokaliksaren Türevlerinin Metal İyonlarına Karşı Göstermiş Oldukları Kromojenik Kemosensör Özelliklerinin Spektrofotometrik ve Voltametrik Metotlarla İncelenmesi” başlıklı bu çalışma 06/01/2012 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunarak, jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Danışman ve Üyeler	İmza
Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL	Danışman	
Prof.Dr. Tevfik ATALAY	Üye	
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ	Üye	

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL danışmanlığında tamamlanarak Selçuk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bilim insanı olma yolundaki kapıyı aralayarak, bu yola ilk adımımı atmamı sağlayan, bu tez çalışmasının seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi, öneri ve deneyimleriyle bana yön veren ve yurt içinde ve yurtdışında ihtiyaç duyduğum her konuda yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Paylaştıkları bilgileri, fikirleri ve deneyimleriyle bana katkıda bulunan Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı üyelerinden Prof. Dr. Tevfik ATALAY, Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ ve Dr. Ahmet Özgür SAF'a ve özellikle sentezlemiş oldukları maddeler ile tezime katkıda bulunan Organik Kimya Grubu üyeleri Doç. Dr. Ahmet COŞKUN, Dr. Erdal KOCABAŞ ve Arş. Gör. Ahmet Burak SARIGÜNEY'e ayrıca teşekkür ederim.

Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı ve Araştırma görevlisi olarak çalıştığım Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı'ndaki kıymetli hocalarıma, araştırma görevlilerine, aynı çalışma ortamını paylaştığımız yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarıma, Selçuk Üniversitesi yönetici ve ilgililerine teşekkürü borç bilirim.

Bana yurtdışında çalışma imkânı veren, laboratuvarını açan Vilnius Üniversitesi Kimya Fakültesi öğretim üyelerinden Center of Nanotechnology and Materials Science – NanoTechnas enstitü müdürü Sayın Prof. Habil. Dr. Arunas RAMANAVICIUS ve çalışma grubuna, ayrıca Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN'e teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, beni sevgiyle yetiştiren anne ve babama, saygı ve sevgisiyle her zaman yanımda olan sevgili kardeşlerime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Erhan ZOR
KONYA – 2012



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Öğrencinin	Adı Soyadı	Erhan ZOR
	Numarası	095202021002
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans
	Tez Danışmanı	Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL
Tezin Adı	<i>Bazı Azokaliksaren Türevlerinin Metal İyonlarına Karşı Göstermiş Oldukları Kromojenik Kemosensör Özelliklerinin Spektrofotometrik ve Voltametrik Metotlarla İncelenmesi</i>	

ÖZET

Son yıllardaki araştırma eğilimleri, çevredeki değişikliklere cevap verebilen akıllı fonksiyonel materyaller üzerine odaklanmaya başlamıştır. Böyle akıllı materyaller biyoteknoloji, ilaç taşınımı, partikül taşınımı, optik tanıma vb. gibi çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmaktadır. Son zamanlarda biyolojik, kimyasal ve çevresel açıdan önemli analitleri tanımda ve tespit etmede kullanılan sensörlerin gelişimi büyük ilgi kazanmaya başlamıştır.

Bu çalışmada, kromojenik gruplar ihtiva eden kaliksaren türevlerinin, alkali (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), toprak alkali (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) ve bazı geçiş metallerine (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+) karşı gösterdikleri seçici algılamalarıyla kemosensörlerde kullanım özellikleri incelenmiştir. Buradaki bağlanma özellikleri kolorimetrik (naked-eye) ve spektrofotometrik olarak belirlenmesinin ardından voltametrik (dönüşümlü ve diferansiyel puls voltametri) metotlarla da incelenmiştir. Bu metotlarla, oluşan konukçu-konuk (host-guest) komplekslerin oluşum sabitleri ve stokiometrik oranları tespit edilmiştir. Kolorimetrik özellikleri belirlenen moleküler algılama reaksiyonlarının sulu çözeltiler için uygulanabilirliği de (test kiti olarak) incelenmiştir.

Hg^{2+} , Cr^{3+} ve Mg^{2+} iyonlarının seçici olarak tayininde sırasıyla 5,11,17,23-Tetrakis[(benzotiyazol)azo]-25,26,27,28- tetrahidroksi kaliks[4]aren (*BTC4*), 5,11,17-tris[(1-naftil)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]aren (*NAC4*) ve 5,11,17,23-Tetrakis[(asetofenon)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (*AFC4*) olarak adlandırılan üç tane yeni sentezlenmiş azokaliks[4]aren türevi ile uygun sonuçlar elde edildi. Oluşan *BTC4*- Hg^{2+} , *NAC4*- Cr^{3+} ve *AFC4*- Mg^{2+} host-guest komplekslerinin stokiometrilere 1:1 olarak bulundu. $[\text{Hg}(\text{BTC4})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NAC4})]^{3+}$ ve $[\text{Mg}(\text{AFC4})]^{2+}$ kompleksleri için oluşum sabitleri sırasıyla $(6.11 \pm 0.31) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$, $(5.72 \pm 0.18) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ ve $(1.94 \pm 0.31) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ olarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Azokaliks[4]arene, moleküler algılama, kemosensör, metal iyonları, kolorimetrik metot, test kiti, spektrofotometrik metot, voltametrik metot, oluşum sabiti, stokiometri.



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Öğrencinin	Adı Soyadı	Erhan ZOR
	Numarası	095202021002
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans
	Tez Danışmanı	Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL
Tezin İngilizce Adı	<i>Investigation of Chromogenic Chemosensor Properties of Several Azocalix[4]arene Derivatives with Metal Ions by Spectrophotometric and Voltammetric Methods.</i>	

SUMMARY

In recent years, the research trends focus on the smart functional materials that respond to the changes in the environment. Such smart materials have a wide range of applications in various fields, such as biotechnology, drug delivery, particle transport, optical sensing, etc. Recently, the development of sensors for the sensing and recognition of biologically, chemically, environmentally important analytes has received considerable attention.

In this study, the selective molecular recognition and sensing properties of calix[4]arene derivatives having chromogenic groups were investigated towards alkali (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), alkaline earth (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) and various transition (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+) metal ions. Voltammetric (cyclic and differential pulse voltammetry) techniques were used to examine the binding properties of calix[4]arene derivatives after colorimetric (naked-eye) and spectrophotometric methods. Association constants and stoichiometry of the occurring host-guest complexes were determined by these techniques. The availability of the test kit for molecular recognition process in the aqueous environment was also investigated after the colorimetric studies (naked-eye studies).

The suitable results were obtained with three newly synthesized azocalix[4]arene derivatives named as 5,11,17,23-Tetrakis[(benzothiazole)azo]-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene (*BTC4*), 5,11,17-tris[(1-naphthyl)azo]-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]arene (*NAC4*) and 5,11,17,23-Tetrakis[(acetophenone)azo]-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene (*AFC4*) for selective detection of Hg^{2+} , Cr^{3+} and Mg^{2+} ions, respectively. The stoichiometries of the occurring complexes were found as 1:1 for *BTC4*- Hg^{2+} , *NAC4*- Cr^{3+} and *AFC4*- Mg^{2+} host-guest complexes. Association constants for $[\text{Hg}(\text{BTC4})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NAC4})]^{3+}$ and $[\text{Mg}(\text{AFC4})]^{2+}$ complexes were calculated as $(6.11 \pm 0.31) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$, $(5.72 \pm 0.18) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ and $(1.94 \pm 0.31) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$, respectively.

Keywords: Azocalix[4]arene, molecular sensing, chemosensor, metal ions, colorimetric method, test kit, spectrophotometric method, voltammetric method, association constant, stoichiometry.

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİK SAYFASI	ii
YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU	iii
ÖNSÖZ	iv
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Supramoleküler Kimya.....	1
1.1.1. Konukçu-Konuk Etkileşimleri.....	2
1.1.2. Supramoleküler Kimyada Etkileşimler: Moleküllerarası Kuvvetler	3
1.1.2.1. Elektrostatik etkileşimler.....	4
1.1.2.2. Van der Waals etkileşimleri	4
1.1.2.3. Hidrojen bağı.....	5
1.1.2.4. Hidrofobik etkileşimler	6
1.1.2.5. π - etkileşimleri.....	7
1.2. Moleküler Tanıma ve Seçicilik	10
1.3. Sensörler (Algılayıcılar)	11
1.3.1. Sensörlerin Sınıflandırılması	12
1.3.2. Kimyasal Sensörler.....	14
1.3.2.1. Kütle Sensörleri.....	14
1.3.2.2. Termal Sensörler	14
1.3.2.3. Elektrokimyasal sensörler	15
1.3.2.4. Optik Sensörler.....	15
1.3.2.4.1. Metal iyon Sensörleri.....	16
1.3.2.4.1.1. Kromoforlara Dayalı Metal İyon Sensörler	17
1.4. Sensör Kimyası.....	18
1.4.1. İndikatörler	18
1.4.1.1. pH İndikatörleri	18
1.4.1.2. Metal İndikatörleri.....	19
1.4.1.3. Redoks İndikatörleri	19
1.4.1.4. Potansiyel Duyarlı Boyar Maddeler	19
1.4.1.5. Floresansa Dayalı İndikatörler	20
1.4.1.6. Absorbansa Dayalı İndikatörler.....	20
1.5. Ultraviyole (UV)-Görünür Bölge (-Vis) Spektroskopi Yöntemi	20
1.5.1. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometrisinin Temel Prensipleri.....	21

1.5.2. Molekül Orbitaler ve UV-Vis Bölgedeki Geçişler	23
1.5.2.1. σ , π ve n orbitalleri arasındaki geçişler	23
1.5.2.1.1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri:	24
1.5.2.1.2. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri:	24
1.5.2.1.3. $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri:	25
1.5.3. UV-Vis Spektrofotometrisinde Sınırlamalar	28
1.5.3.1. Numune	28
1.5.3.2. Kalibrasyon ve referans	28
1.5.3.3. Çözücü ve ölçüm kuvvetinin seçimi	28
1.5.3.4. Çözeltinin konsantrasyonu	30
1.5.4. Konukçu-Konuk Komplekslerinin Spektrofotometrik Metotla İncelenmesi	30
1.5.4.1. Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi	30
<i>Job Metodu</i>	30
<i>Mol Oranı Metodu</i>	31
1.5.4.2. Konukçu-Konuk Kompleksinin Oluşum Sabitinin Belirlenmesi (Benesi-Hildebrand Yöntemi)	31
1.6. Voltametri	34
1.6.1. Tanım	34
1.6.1.1. Dönüşümlü Voltametri	34
1.6.1.2. Diferansiyel Puls Voltametri	37
1.6.2. Voltametri Deneylerinde Kullanılan Elektrotlar	38
1.6.3. Destek Elektrolit	40
2. BOYA ve BOYARMADDELER	41
2.1. Boya ve Boyarmaddelerin Özellikleri	41
2.2. Renk ve Renklilik	41
2.3. Renk Yapı İlişkisi	41
2.4. Azo Boyar Maddeler	43
2.4.1. Tanımlama	43
2.4.2. Azokaliksarenler	43
2.4.3. Azo Boyarmaddelerin Özellikleri	45
2.4.3.1. Renklilik	45
2.4.3.2. Çözünürlük	45
2.4.3.3. Spektroskopik Özellikler	45
2.4.4. Azo Boyar Maddelerin Metal İyon Sensörlerde Kullanımı	46
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	48
4. MATERYAL VE METOD	54
4.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler	54
4.2. Organik Moleküllerin Sentezi	55

4.2.1. 5,11,17,23-Tetrakis[(benzotiyazol)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren'in (BTC4) Sentezi	57
4.2.2. 5,11,17-tris[(1-naftil)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]aren'in (NAC4) Sentezi	58
4.2.3. 5,11,17,23-Tetrakis[(asetofenon)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren'in (AFC4) Sentezi	59
4.3. Çözeltilerin Hazırlanması	60
4.3.1. Kolorimetrik (Naked-eye) Ölçümler İçin Çözeltilerin Hazırlanması	60
4.3.2. UV- Vis Absorpsiyon Spektroskopisi için Çözeltilerin Hazırlanması	60
4.3.3. Elektrokimyasal Ölçümler için Çözeltilerin Hazırlanması	60
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	61
5.1. BTC4 ile Gerçekleştirilen Kemosensör Uygulamaları	61
5.1.1. Kolorimetrik (Naked-eye) Ölçümler	61
5.1.2. UV-Vis Spektrofotometrik Ölçümler	63
5.1.3. Voltametrik Ölçümler	66
5.1.4. Hg ²⁺ İyonu Tayini için Hızlı Test Kit Uygulaması	70
5.2. NAC4 ile Gerçekleştirilen Kemosensör Uygulamaları	72
5.2.1. Kolorimetrik (Naked-eye) Ölçümler	72
5.2.2. UV-Vis Spektrofotometrik Ölçümler	73
5.2.3. Voltametrik Ölçümler	77
5.3. AFC4 ile Gerçekleştirilen Kemosensör Uygulamaları	82
5.3.1. Kolorimetrik (Naked-eye) Ölçümler	82
5.3.2. UV-Vis Spektrofotometrik Ölçümler	83
5.3.3. Voltametrik Ölçümler	88
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	92
7. KAYNAKÇA	98
ÖZGEÇMİŞ	104

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

UV-Vis	: Ultraviyole (Mor Ötesi)- Görünür Bölge
I_0	: Çözeltiye gelen ışının şiddeti
I	: Çözeltiyi terk eden ışının şiddeti
a	: Çözeltinin türüne ve monokromatik ışının dalga boyuna bağlı bir sabit
ϵ	: Çözelti içerisindeki molekül ya da bileşiğin molar absorplama katsayısı ($M^{-1}cm^{-1}$)
l	: Numuneden geçen ışığın spektrofotometre küvetinde aldığı yol uzunluğu
λ	: Dalgaboyu
H	: Konukçu molekül
G	: Konuk iyon ya da molekül
$C_H, [H]_0, C_f^0$: Konukçu konsantrasyonu
$C_G, [G]_0$: Konuk konsantrasyonu
eq.	: Ekuvalent
r	: Konuk konsantrasyonunun konukçu konsantrasyonuna oranı
A^G	: Konuğun absorbens değeri
A^{HG}	: Konukçu-konuk kompleksinin absorbens değeri
A_C^0	: Konukçu ve aşırı miktarda konuk karışımının absorbens değeri
A	: Konukçu ve konuk (r oranında) karışımının absorbens değeri
ΔA	: Konuk eklendikten sonraki konukçunun absorpsiyon değişikliği
K	: Oluşum sabiti
i_{pc}	: Katodik pik akımı
i_{pa}	: Anodik pik akımı
E_{mit}	: Başlangıç potansiyeli
E_{pc}	: Katodik pik potansiyeli
E_{sw}	: Anahtar Potansiyel (Tarama yönünün değiştirildiği potansiyel)
E_{pa}	: Anodik pik potansiyeli
E_F	: Bitiş potansiyeli
i	: Difüzyon akımı

t	: Zaman
n	: Redoks reaksiyonundaki elektron sayısı
D	: Difüzyon katsayısı
F	: Faraday sabiti
$E_{1/2}$: Yarı-dalga potansiyeli
GC	: Camsı karbon
HMDE	: Asılı civa damla elektrot
MFE	: Civa film elektrot
SHE	: Standart hidrojen elektrot
NMR	Nükleer manyetik rezonans
TBAClO ₄	: Tetrabütülamonyum perklorat
<i>BTC4</i>	: 5,11,17,23-Tetrakis[(benzotiyazol)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren
<i>NAC4</i>	: 5,11,17-tris[(1-naftil)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]aren
<i>AFC4</i>	: 5,11,17,23-Tetrakis[(asetofenon)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren
<i>C4</i>	: Fonksiyonlandırılmamış kaliks[4]aren
DMF	: Dimetilformamit
MeCN	: Asetonitril

TABLULAR LİSTESİ

Tablo-1. 1	Supramoleküler etkileşimlerin özeti	9
Tablo-1. 2	Bazı çözücüler için UV absorbands kesim dalga boyları	29
Tablo-1. 3	Yaygın olarak farklı dalga boylarında kullanılabilen farklı kuvvet çeşitleri	29
Tablo-2. 1	Kromofor ve Oksokrom Gruplar	42
Tablo-5. 1	Elde edilen <i>AFC4</i> -metal iyonu etkileşimlerinin oluşum sabitleri	87

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil-1. 1	Konukçu-konuk etkileşimi	2
Şekil-1. 2	Emil Fischer'ın "anahtar – kilit" hipotezi	3
Şekil-1. 3	İyon-iyon ve iyon-dipol etkileşimleri	4
Şekil-1. 4	Sudaki hidrojen bağı	5
Şekil-1. 5	Muhtemel hidrojen bağı geometrilerinin çeşitli tipleri: (a) lineer (b) bükülmüş (c) çatallanmış verici (d) çatallanmış alıcı (e) üççatallı (f) üç merkezli çatallanmış hidrojen bağı	6
Şekil-1. 6	(a) DDD ve AAA dizilişlerinde komşu gruplar arasında çekim yaratan ikincil etkileşimler ve (b) Karışık donör/akseptör diziliş sistemindeki itme ve çekme etkileşimleri	6
Şekil-1. 7	Kovalent olmayan etkileşimlerde (a) Entalpik hidrofobik etki (b) Entropik hidrofobik etki	7
Şekil-1. 8	Benzen ve Na ⁺ iyonu arasındaki katyon- π etkileşimi	8
Şekil-1. 9	Na ⁺ iyonu - su molekülü etkileşimi (b) Na ⁺ iyonu-benzen molekülü etkileşimi	8
Şekil-1. 10	Benzenin yüz-yüze ve köşe-yüz etkileşim yapıları	9
Şekil-1. 11	Bir kimyasal sensörün bileşenlerinin ve işlevinin şematik gösterimi	13
Şekil-1. 12	Sensörlerin Dönüştürme Biçimlerine göre Genel Sınıflandırması	13
Şekil-1. 13	Sensörlerin Uygulama Alanlarına göre Genel Sınıflandırması	14
Şekil-1. 14	Optik sensör çeşitleri	16
Şekil-1. 15	Çeşitlerine göre indikatörlerin sınıflandırılması	18
Şekil-1. 16	Optik özelliklerine göre indikatör çeşitlerinin sınıflandırılması	18
Şekil-1. 17	Bir Organik moleküldeki elektronik geçişler	24
Şekil-1. 18	Tek ışık yollu UV-Vis cihazının gösterimi	27
Şekil-1. 19	Çift ışık yollu UV-Vis cihazının gösterimi	27
Şekil-1. 20	Eş zamanlı UV-Vis cihazının gösterimi	27
Şekil-1. 21	Tersinir karaktere sahip bir dönüşümlü voltamogram	35
Şekil-1. 22	Diferansiyel puls voltametri için uyarıcı sinyal değişimi	37
Şekil-2. 1	Supramoleküllerin yapısı (Siklodekstrinler, crown eterler, kaliksarenler)	44
Şekil-2. 2	Kaliksarenlerin ve antik Yunan vazosunun yapısı	44
Şekil-2. 3	Moleküler algılamada sinyal eldesinin şematik gösterimi	46
Şekil-3. 1	Kim ve arkadaşlarının sentezledikleri azokaliks[4]aren türevinin yapısı	49
Şekil-3. 2	T.H. Kim ve arkadaşlarının sentezledikleri azokaliks[4]aren türevinin alkali, toprak alkali ve bazı ağır metal iyonları varlığında göstermiş olduğu renk değişimi	49

Şekil-3. 3	1 ve 2 numaralı azokaliks[4]arenin yapısı ve 1 ve 2 nolu bileşiklerin (2.0×10^{-5} M) çeşitli metal iyonları varlığındaki (2.0×10^{-3} M) renk değişimleri	50
Şekil-3. 4	Dong ve arkadaşlarının sentezledikleri dört farklı azokaliks[4]aren türevi	51
Şekil-3. 5	1 ve 2 nolu bileşiklerin (2.0×10^{-5} M) çeşitli metal iyonları varlığındaki (2.0×10^{-3} M) renk değişimleri	52
Şekil-3. 6	Cheng ve arkadaşları tarafından sentezlenen organik bileşiğin yapısı ve kullanılan metal iyonlarına karşı göstermiş olduğu renk değişimi	53
Şekil-3. 7	Cheng ve arkadaşları tarafından hazırlanan test kağıtlarının kullanılan metal iyonlarına karşı göstermiş olduğu renk değişimi	53
Şekil-4. 1	Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre	54
Şekil-4. 2	Sentezlenen Azokaliks[4]aren Türevleri	55
Şekil-4. 3	<i>BTC4</i> bileşiğinin sentez şeması	57
Şekil-4. 4	<i>NAC4</i> bileşiğinin sentez şeması	58
Şekil-4. 5	<i>AFC4</i> bileşiğinin sentez şeması	59
Şekil-5. 1	Soldan sağa doğru; serbest haldeki <i>BTC4</i> çözeltisi (2×10^{-5}), Hg^{2+} iyonu hariç kullanılan diğer metal iyonları varlığındaki <i>BTC4</i> çözeltisi, Hg^{2+} varlığındaki <i>BTC4</i> çözeltisi renk değişimi.	62
Şekil-5. 2	Çözelti içerisinde artan Hg^{2+} konsantrasyonuna karşı <i>BTC4</i> çözeltisinin göstermiş olduğu renk değişimi	62
Şekil-5. 3	Alkali ve toprak alkali metal iyon çözeltilerinin (2.0×10^{-4} M) <i>BTC4</i> çözeltisine (4.0×10^{-5} M) eklenmesiyle gözlenen spektrum değişimleri	63
Şekil-5. 4	Farklı ağır metal iyon çözeltilerinin (2.0×10^{-4} M) <i>BTC4</i> çözeltisine (4.0×10^{-5} M) eklenmesiyle gözlenen spektrum değişimleri	64
Şekil-5. 5	Artan Hg^{2+} (<i>BTC4</i> konsantrasyonuna göre 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00, 25.0, 50.0 ve 100.0 eq. Hg^{2+}) iyonu konsantrasyonuna karşı UV-Vis titrasyon deneyleri spektrumları	65
Şekil-5. 6	<i>BTC4</i> bileşiği ile Hg^{2+} iyonu arasında gerçekleşen konukçu-konuk kompleksinin stokiometri grafiği	65
Şekil-5. 7	<i>BTC4</i> konsantrasyonuna göre 0.25-5.0 eq. aralığında metal konsantrasyonunun eklenmesi ile 369 nm deki absorban değişiminin Eşitlik-1.20'e göre lineer olmayan eğri çizimi	66
Şekil-5. 8	1×10^{-3} M <i>BTC4</i> bileşiğinin dönüşümlü voltamogramı. Şekil içerisinde gömülü olan şekil fonksiyonlandırılmamış kaliksarenin (<i>C4</i>) dönüşümlü voltamogramını göstermektedir (İlk tarama, Tarama hızı 0.100 Vs^{-1})	67
Şekil-5. 9	Farklı metal iyon çözeltilerinin (3.0×10^{-3} M) <i>BTC4</i> çözeltisine (1.0×10^{-3} M) eklenmesiyle gözlenen diferansiyel puls voltamogramları (İlk tarama, Puls genliği 50 mV)	68
Şekil-5. 10	Hg^{2+} ve <i>BTC4</i> bileşiği arasındaki muhtemel etkileşme	69
Şekil-5. 11	Artan Hg^{2+} (<i>BTC4</i> konsantrasyonuna göre 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 ve 3.00 eq. Hg^{2+}) iyonu konsantrasyonuna karşı diferansiyel puls voltamogramları (İlk tarama, Puls genliği 50 mV)	69
Şekil-5. 12	Mol oranları metoduna göre diferansiyel puls voltametri sonuçlarıyla konukçu-konuk (<i>BTC4</i> - Hg^{2+}) etkileşim stokiometrisinin belirlenmesi	70

Şekil-5. 13	Belirtilen metal iyonlarının sulu çözeltilerine (1×10^{-3} M) 30 saniye süre boyunca daldırılan kuru test kâğıtlarındaki renk değişimleri	71
Şekil-5. 14	Artan Hg^{2+} iyon konsantrasyonuna karşı test kağıtlarındaki renk değişimi	71
Şekil-5. 15	Asetonitril içerisindeki $NAC4$ 'ün (5.0×10^{-5} M) metal iyonları varlığındaki gözlenen renk değişimleri (3 eq). En alttaki sütun soldan sağa doğru 0.5-5 eq. aralığındaki metal iyonu varlığında gözlenen renk değişimini göstermektedir	73
Şekil-5. 16	Farklı metal iyon çözeltilerinin (1.50×10^{-4} M) $NAC4$ çözeltisine (5.0×10^{-5} M) eklenmesiyle gözlenen spektrum değişimleri	74
Şekil-5. 17	Artan Cr^{3+} (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 3.0, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, ve 100.0 eq. Cr^{3+}) konsantrasyonuna karşı 5.0×10^{-5} M $NAC4$ 'ün elde edilen UV-Vis titrasyon spektrumları	75
Şekil-5. 18	565 nm'deki $NAC4-Cr^{3+}$ kompleks piki için Job eğrisi	75
Şekil-5. 19	$NAC4$ bileşiği ile Cr^{3+} iyonu arasında gerçekleşen konukçu-konuk kompleksinin mol oranı metoduna göre stokiyometri grafiği	76
Şekil-5. 20	Aşırı Cr^{3+} (10-100 eq.) varlığında 565 nm de Benesi-Hildebrand eşitliğine göre lineer eğri grafiği	77
Şekil-5. 21	1×10^{-3} M $NAC4$ bileşiğinin dönüşümlü voltamogramı (İlk tarama, Tarama hızı 0.1 Vs^{-1})	78
Şekil-5. 22	Cr^{3+} ve Hg^{2+} iyon çözeltilerinin (5.0×10^{-3} M) $NAC4$ çözeltisine (1.0×10^{-3} M) eklenmesiyle alınan diferansiyel puls voltamogramları (İlk tarama, Puls genliği 50 mV)	77
Şekil-5. 23	Cr^{3+} ve $NAC4$ bileşiği arasındaki muhtemel etkileşme	80
Şekil-5. 24	Artan Cr^{3+} iyonu konsantrasyonuna karşı diferansiyel puls voltamogramları (İlk tarama, Puls genliği 50 mV)	80
Şekil-5. 25	Mol oranları metoduna göre diferansiyel puls voltametri sonuçlarıyla konukçu-konuk ($NAC4-Cr^{3+}$) etkileşim stokiyometrisinin belirlenmesi	81
Şekil-5. 26	Asetonitril içerisindeki $AFC4$ 'ün (5.0×10^{-5} M) alkali ve toprak alkali metal iyonları varlığındaki gözlenen renk değişimleri (3 eq)	83
Şekil-5. 27	Asetonitril içerisindeki $AFC4$ 'ün (5.0×10^{-5} M) bazı ağır metal iyonları varlığındaki gözlenen renk değişimleri (3 eq)	83
Şekil-5. 28	Alkali ve toprak alkali metal iyon çözeltilerinin (3.0×10^{-4} M) $AFC4$ çözeltisine (6.0×10^{-5} M) eklenmesiyle gözlenen spektrum değişimleri	84
Şekil-5. 29	Bazı ağır metal iyon çözeltilerinin (3.0×10^{-4} M) $AFC4$ çözeltisine (6.0×10^{-5} M) eklenmesiyle gözlenen spektrum değişimleri	85
Şekil-5. 30	Artan Mg^{2+} (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.5, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0 ve 200.0 eq. Mg^{2+}) konsantrasyonuna karşı 5.0×10^{-5} M $AFC4$ ün elde edilen UV-Vis titrasyon spektrumları	86
Şekil-5. 31	$AFC4$ bileşiği ile Mg^{2+} iyonu arasında gerçekleşen konukçu-konuk kompleksinin mol oranı metoduna göre 451 nm'deki absorpsiyon farklarına dayanarak çizilen stokiyometri grafiği	87
Şekil-5. 32	$AFC4$ konsantrasyonuna göre 0.2-10.0 katı aralığında metal konsantrasyonunun eklenmesi ile 451 nm'deki absorpsiyon değişiminin Eşitlik-1.20' e göre lineer olmayan eğri grafiği	88

Şekil-5. 33	<i>AFC4</i> bileşiğinin Mg^{2+} iyonu varlığında (kırmızı) ve yokluğunda (siyah) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (İlk tarama, Tarama hızı 0.1 Vs-1)	89
Şekil-5. 34	<i>AFC4</i> bileşiğinin Mg^{2+} iyonu varlığında (kırmızı) ve yokluğunda (siyah) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (İlk tarama, Puls genliği 50 mV)	90
Şekil-5. 35	Mg^{2+} ve <i>AFC4</i> bileşiği arasındaki muhtemel etkileşme	91

1. GİRİŞ

1.1. Supramoleküler Kimya

Son otuz yıl içerisinde hızlı bir gelişme gösteren ve yeni bir araştırma sahası olan “molekül ötesi kimya”, “kovalent olmayan bağ kimyası”, “moleküler olmayan kimya” gibi ifadelerle açıklanmaya çalışılan *supramoleküler kimya*, en basit ve en modern kavram olarak Nobel ödülüne layık görülen Jean-Marie Lehn tarafından “Moleküllerarası bağ ve moleküler yığınlar kimyası” olarak tanımlanmıştır (Lehn, 1995; Lehn, 1978: 871; Lehn 1988: 89; Lehn, 2002: 4763-4768; Wang, 2007; Guliyev, 2008). Geleneksel moleküler kimya, atomların birbirine kovalent bağlanması ya da bu kovalent bağların kırılması ile ilgilenirken, supramoleküler kimya moleküller arasındaki kovalent olmayan hidrojen bağı, hidrofobik etkiler, elektrostatik etkileşimler, Van der Waals etkileşimleri ve π -istiflenme etkileşimleri gibi etkileşimlerle ilgilenmektedir. Bundan dolayı, supramoleküler kimya diğer disiplinler ile güçlü ilişkiler içerisinde olan disiplinler arası bir çalışma sahasıdır. Örneğin; organik ve inorganik kimya hedef analitler için reseptör moleküllerin sentezinde, fiziksel kimya supramoleküler sistemlerin özelliklerini anlamak için kimya alanındaki önemli çalışma alanlarıdır.

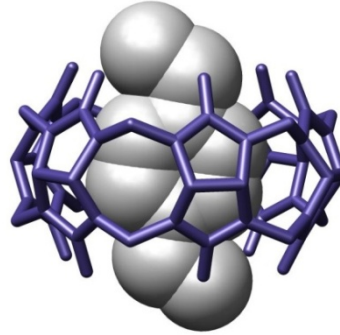
Supramoleküler kimya moleküllerin kendiliğinden bir araya gelip bağ oluşturması olarak bilinen (i) self-assembly ve (ii) konukçu-konuk (host-guest) kimyası olarak iki ana kategoride değerlendirilebilir. İlk kategori genel olarak iki ya da daha fazla bileşenin kendiliğinden ve tersinir olarak kovalent olmayan etkileşimlerle birleşmesiyle daha büyük supramolekülleri oluşturması esasına dayanmaktadır. İkinci kategorideki konukçu-konuk kimyası, büyük konuk moleküllerin daha küçük molekülleri çevreleyerek kovalent olmayan etkileşimlerle bağ yapması ile ilgilenen bir çalışma alanıdır. Eğer bir molekül diğerinden belirgin bir şekilde büyük ve onu sarmalayabiliyorsa konukçu analit olarak, sarmalanan ve daha küçük olan analit ise konuk olarak adlandırılır. Son zamanlarda supramoleküler kimyanın alt çalışma sahalarından olan, bir konukçu ve bir konuk analitin birbirine kovalent olmayan bağla etkileşmeleri önem kazanan bir alan olmaya başlamıştır. Cram, konukçu ve konuk analitler için “konukçu molekül komplekste hacimli bir

boşluğa sahip olan bir enzim ya da sentetik halkalı bileşikler gibi bir molekül, konuk analit ise bir katyon, basit bir anyon ya da hormon, feromon gibi daha büyük moleküldür” tanımını yapmıştır (Kyba ve vd., 1977: 2564-2571).

1.1.1. Konukçu-Konuk Etkileşimleri

Konukçu-konuk etkileşimleri, iki yada daha fazla molekül ya da iyonun bir kompleks oluşturmak amacıyla moleküllerarası etkileşimlerle uygun bir düzende bir araya gelmesi ile ilgilenen supramoleküler kimyanın önemli bir alt çalışma alanıdır (Şekil 1.1). Bağışıklık bilimindeki (immünoloji) antikor molekülleri (konukçu) ve antijen molekülleri (konuk) bir model olarak verilebilir. Konukçu molekül, oluşan komplekste dış bükey bağlanma grupları (aynı yöne yönelmiş) içeren organik bir molekül ya da iyon olarak tanımlanırken, konuk molekül ise iç bükey bağlanma grupları (farklı yöne yönelmiş) içeren herhangi bir molekül ya da iyon olarak tanımlanmaktadır (Yuan, 2008).

Şekil-1. 1: Konukçu-konuk etkileşimi



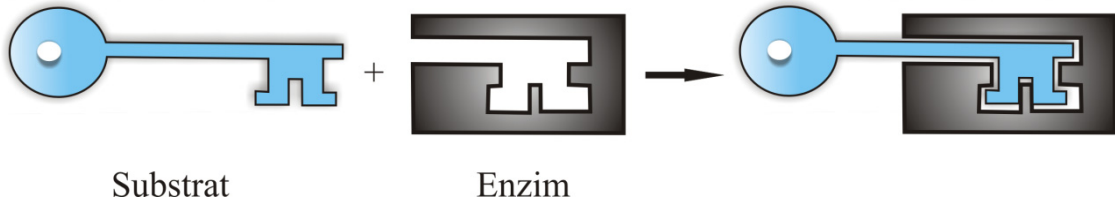
Konukçu-konuk etkileşimlerinin temelini oluşturan 3 önemli tarihsel görüş aşağıda sıralanmıştır (Steed ve Atwood, 2000; Şaki, 2004);

(i) 1906 yılında Paul Ehrlich tarafından tanıma olayı şu şekilde izah edilmiştir; “moleküller bağ yapmazlarsa, eylem ya da etkide bulunmazlar”. Ehrlich bu yolla bir biyolojik reseptör görüşü ifade etmiştir. Bu görüş “anahtar-kilit” modeli ile “konuk molekülü tamamlayıcı bir geometrik boyut ve şekle sahip bir konukçu molekülün konuk moleküle yerleşmesi” olarak tanımlanmıştır. Bu görüş moleküler tanımanın temelini oluşturmaktadır.

(ii) 1894 yılında Emil Fischer tarafından tanıma olayı, “enzimlerde gerçekleşen reseptör-substrat bağlamasında olduğu gibi bağlanma seçici olmalıdır” şeklinde ifade edilmiştir (Şekil-1.2).

(iii) Seçici bir bağlanma, konuk ve konukçu türlerin karşılıklı ilgi ya da çekimine dayanır.

Şekil-1. 2: Emil Fischer’in “anahtar – kilit” hipotezi.



Konukçu-konuk etkileşimleri uzun yıllardır çalışılan ve birçok disiplinin içeriğini oluşturan bir çalışma alanı olmuştur. İlk çalışmalar örneğin basit metal/ligand etkileri bazı geometrik kısıtlamalar ile karakterize edilmiş ve doğada çok fazla seçici olmadığı gözlenmiştir. Son yıllarda bu çalışmalar üzerine artan ilgiden dolayı birçok örnek çalışma yapılmış ve daha detaylı ve özenli çalışmaların sayısı gittikçe artmaya başlamıştır (Shriver, 2002). Konukçu-konuk etkileşimleri içerisinde en önemli çalışma alanlarında birisi konukçu analit olarak sentetik bileşiklerin kullanıldığı molekül/iyon etkileşimleridir ve bu etkileşimler içerisinde önemli bir yer tutanlardan birisi de katyon tanıma işlemleri olarak bilinmektedir (Shriver, 2002).

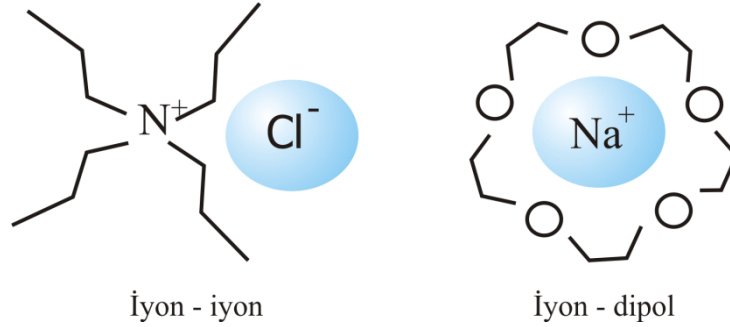
1.1.2. Supramoleküler Kimyada Etkileşimler: Moleküllerarası Kuvvetler

Supramoleküler kimya kovalent etkileşimlerden çok daha zayıf olan kovalent olmayan etkileşimlerle (non-covalent interactions) ilgilenmektedir. Moleküllerarası etkileşimler, kovalent bağlara nazaran çok daha zayıf olmalarına rağmen karmaşık moleküllerin oluşmasında önemli rol oynamaktadırlar. Gittikçe artan bir ilgi alanı olan kovalent olmayan etkileşimler aşağıdaki başlıklar altında sınıflandırılabilir:

1.1.2.1. Elektrostatik etkileşimler

Elektrostatik etkileşimler karşıt yükler arasındaki kulombik çekim kuvvetine dayanan (i) iyon-iyon etkileşimleri ve (ii) iyon-dipol etkileşimleri olmak üzere 2 kategoride incelenebilir (Şekil-1.3). İyon-iyon etkileşimleri her türlü yönelimde gerçekleşebilir. Bu yüzden iyon-dipol etkileşimleri ile karşılaştırıldığında iyon-iyon etkileşimleri çok daha kuvvetli etkileşimlerdir (50-350 kJ/mol). Elektrostatik etkileşimler muhtemelen kovalent olmayan etkileşimler arasında en güçlü etkileşimlerdir ve supramoleküler kompleksleşmelerde çok önemli rol oynamaktadırlar (Yuan, 2008; Guliyev, 2008).

Şekil-1. 3: İyon-iyon ve iyon-dipol etkileşimleri



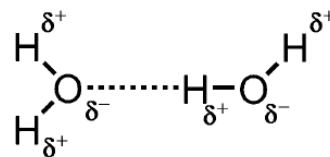
1.1.2.2. Van der Waals etkileşimleri

Van der Waals etkileşimleri yüksüz atom ya da moleküller arasındaki ve genellikle bu atom ya da moleküllerin elektron bulutlarından daha büyük bir boyuta sahip olan bir uzaklıkta gerçekleşen anlık geçici etkileşimlerdir (Yuan, 2008). Van der Waals etkileşimleri kararlı olmamaları yönünden kovalent ve iyonik bağlardan farklılık gösterirler. Moleküller arasındaki bu etkileşimler kovalent bağlardan daha zayıftır (< 5 kJ/mol). Bu etkileşme (i) kalıcı dipol-dipol etkileşimler ve (ii) indüklenmiş dipol-dipol etkileşimler olmak üzere iki kategoride incelenebilir. Dispersiyon kuvvetleri (London kuvvetleri), moleküllerin elektron bulutlarındaki elektron yoğunluklarının anlık değişimleri olarak bilinmektedir. Diğer elektrostatik etkileşimlere benzer olarak, van der Waals etkileşimlerinin kuvveti büyük ölçüde etkileşme mesafesine ve ortamına bağlıdır (Wang, 2007; Kyba ve vd., 1977).

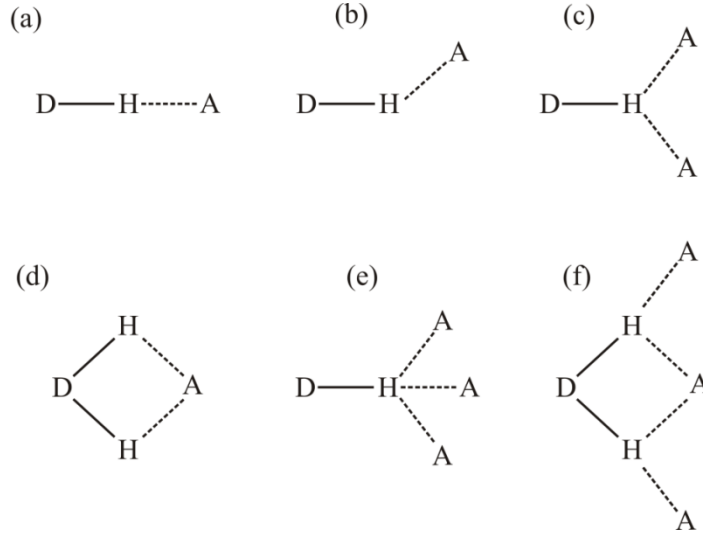
1.1.2.3. Hidrojen bağı

Hidrojen bağı, elektronegatif bir atom ile başka bir elektronegatif atoma bağlı olan hidrojen atomu (bir proton donörü ile bir proton akseptörü) arasında gerçekleşen bir çeşit dipol-dipol etkileşimdir. Biyolojik sistemlerde, hidrojen bağı donörleri ve akseptörlerince zengin aminoasitler, karbonhidratlar ve nükleotidler gibi birçok doğal temel yapıtaşlarında bulunmaktadır (Steed ve vd., 2007: 20). Genelde hidrojen bağı, elektronegatif bir atoma bağlı hidrojen atomunun flor, oksijen ve azot gibi elektronegatifliği yüksek atomlarla yapmış olduğu yapılarda ortaya çıkmaktadır. Hidrojen bağı diğerlerine nazaran daha güçlü ve çok yönlü bir yapıya sahip olduğundan supramoleküler kimyada çok önemli bir etkileşim çeşididir. Supramoleküler kimyadaki etkileşimlerden güçlü olmasına karşın, tipik bir hidrojen bağı iyonik bağ ve kovalent bağdan daha güçsüzdür. Hidrojen bağlarının bağ kuvveti çeşitli sistemler arasında çok farklı olabilmektedir. Bağ kuvveti hidrojen atomunun bağlı bulunduğu elektronegatif atomun cinsine ve geometrisine göre değişmektedir. Su molekülleri arasındaki hidrojen bağı Şekil-1.4'te gösterilmiştir. Hidrojen bağı yapmış bir kompleksin geometrik şekilleri Şekil-1.5'te gösterildiği biçimlerde olabilmektedir. Şekil-1.5'te gösterilen hidrojen bağları donör bir grup ile akseptör bir grup arasında direk olarak gerçekleşen etkileşimler olduğundan *birincil hidrojen bağı etkileşimleri* olarak bilinmektedir. Bu bağların yanında proteinler ve nükleik asitler gibi makromoleküller içinde aynı molekülün iki parçası arasında da var olabilen yani komşu gruplar arasında gerçekleşen ve *ikincil hidrojen bağları* olarak bilinen etkileşimleri de dikkate almak gerekir. Birbirine yakın komşu atomların üzerindeki kısmi yükler Şekil-1.6'da gösterildiği gibi ya karşıt yükler arasındaki etkileşim sayesinde bağ kuvvetinde bir artış sergiler ya da bu yükler arasında itme yaratabileceğinden çekim kuvvetini azaltabilir. Hidrojen bağlarının bağ enerjisi 4 ile 120 kJ mol⁻¹ arasındadır.

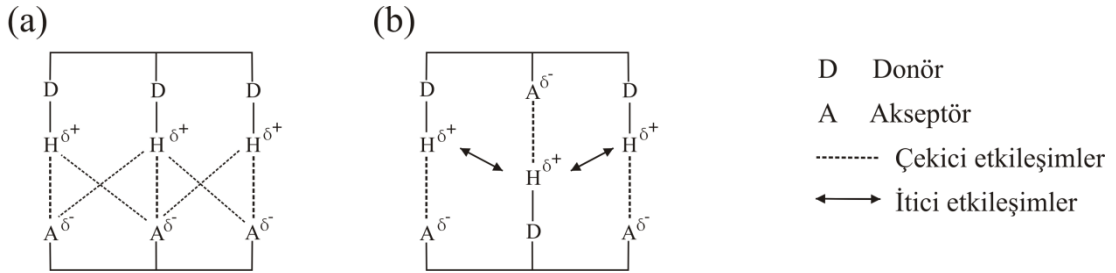
Şekil-1. 4: Sudaki hidrojen bağı



Şekil-1. 5: Muhtemel hidrojen bağı geometrilerinin çeşitli tipleri: (a) lineer (b) bükülmüş (c) çatallanmış verici (d) çatallanmış alıcı (e) üççatalı (f) üç merkezli çatallanmış hidrojen bağı.



Şekil-1. 6: (a) DDD ve AAA dizilişlerinde komşu gruplar arasında çekim yaratan ikincil etkileşimler ve (b) Karışık donör/akseptör diziliş sistemindeki itme ve çekme etkileşimleri



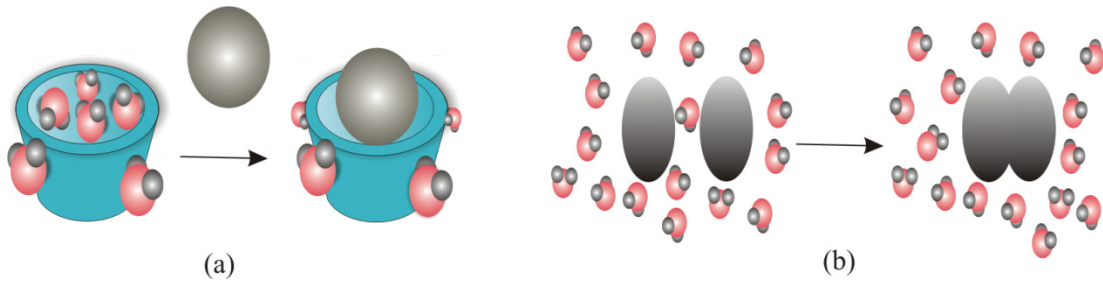
1.1.2.4. Hidrofobik etkileşimler

Hidrofobik etkileşimler, çözücü içerisinde bir boşluk oluşturabilmek için gerekli olan olağanüstü yüksek enerjiden kaynaklanır. Su ya da diğer protik çözücülerde, moleküllerin polar olmayan kısımları en kararlı hidrojen bağı yapmış duruma ulaşmak için bir arada olma eğilimindedirler. Bu işlemin gerçekleşmesi için işlev gören bu etki hidrofobik etkileşim (kaynaşmış hidrofobik etkiler) olarak adlandırılır. Su genellikle polar olmayan türlerin birleşmesi için en uygun çözücüdür. Bu süreçte polar olmayan çözünen türler bir araya gelebilmeleri için su ya da protik ortamı kendilerinden uzaklaştırmaları gerektiğinden, konukçu-konuk kompleks

konuk ya da konukçu türlerin kısmi ya da tamamen desolvasyonuna yol açar ve solvasyon etkileri oluşan kompleksin kararlılığına aracı olmada önemli bir rol oynar (Yuan, 2008).

Hidrofobik etkiler supramoleküler kompleksleşmelerde büyük önem taşımaktadırlar. Sulu çözeltilerde polar olmayan konuk türlerin siklodekstrin, kaliksaren gibi halkalı makrosiklik konukçu türlerin hidrofobik boşlukları ile etkileşim göstermelerinde etkilidir. Bu türlü durumlarda, hidrofobik etkiler; (i) entalpik hidrofobik etkiler ve (ii) entropik hidrofobik olmak üzere iki başlık altında incelenirler. Entalpik hidrofobik etki konukçu bir türün konuk türdeki boşlukta bulunan su molekülleri ile yer değiştirmesine atfedilmektedir. Entropik hidrofobik etkide ise, çözelti içerisinde iki türün (konuk ve konukçu türlerin) varlığı su moleküllerinin arasında iki farklı boşluğun oluşmasına neden olurken, konukçu ve konuk türlerin kompleks oluşturmak için bir araya gelmesi çözücü sisteminde daha küçük boşlukların oluşmasına yol açar. Toplam serbest enerjide azalmaya neden olan bu işlem ile entropik bir kazanç sağlar. Bu durum şematik olarak Şekil-1.7’de gösterilmektedir.

Şekil-1. 7: Kovalent olmayan etkileşimlerde (a) Entalpik hidrofobik etki (b) Entropik hidrofobik etki

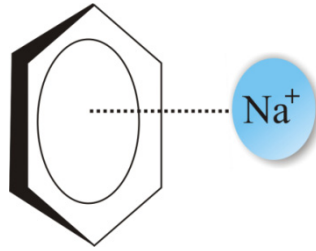


1.1.2.5. π - etkileşimleri

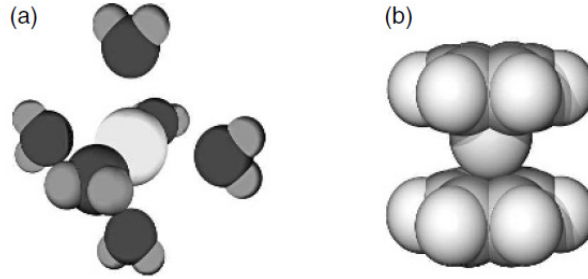
Supramoleküler sistemlerde π - etkileşimleri, (i) katyon- π etkileşimleri ve (ii) π - π istiflenme etkileşimleri olmak üzere iki kategoride incelenmektedirler. Katyon- π etkileşimleri elektronca zengin bir π sisteminin yakın bir katyon ile arasındaki kovalent olmayan moleküler etkileşimi ifade etmektedir. Katyon- π etkileşimleri organometalik kimya alanında çok iyi tanınan etkileşimlerdir. Bunun yanında alkali

ve toprak alkali metaller çift bağılı sitemlerle de genel olarak 5 - 80 kJ mol⁻¹ arasında etkileşimler gösterebilmektedirler. Örneğin, Şekil- 1.8’de gösterildiği gibi sodyum iyonları benzen ile Na⁺-OH₂ etkileşimine benzer enerjili etkileşim göstermektedirler. Ancak, Şekil- 1.9’da gösterildiği gibi sterik açıdan metal iyonunun çevresindeki benzen moleküllerinin su molekülleri kadar fazla olmasının mümkün olmamasından dolayı sodyum su içerisinde benzen içerisindekinden daha fazla çözünmektedir (Steed vd., 2007: 22).

Şekil-1. 8: Benzen ve Na⁺ iyonu arasındaki katyon-π etkileşimi



Şekil-1. 9: (a) Na⁺ iyonu - su molekülü etkileşimi (b) Na⁺ iyonu-benzen molekülü etkileşimi

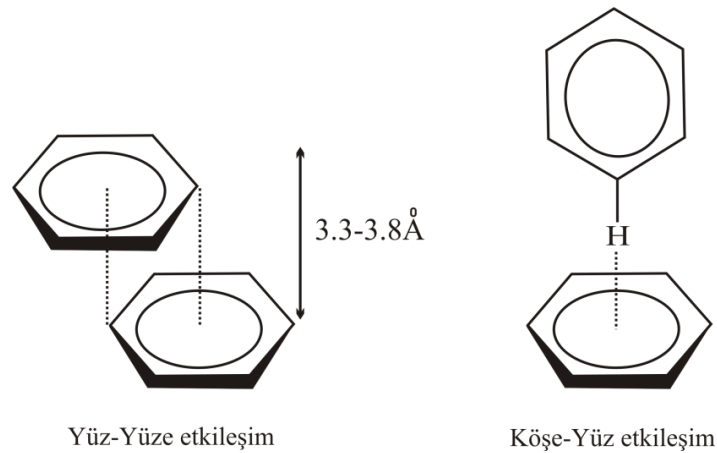


Katyon-π etkileşimlerinin enerji büyüklükleri hidrojen bağları ile aynı sıralamada yer alır ve moleküler tanımda önemli bir rol oynar.

π-π istiflenme etkileşimleri ise, aromatik halka içeren ve biri elektronca zengin diğeri ise elektronca fakir organik bileşikler arasında gerçekleşen etkileşimlerdir. Bu etkileşimler π-konguje sistemlerde p-orbitallerinin moleküllerarası etkileşimlerde üst üste gelmesinden dolayı ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden π elektronlarının sayısı arttıkça etkileşimin kuvveti de artmaktadır. Bu tür etkileşimlere en iyi örnek olarak DNA’nın çift sarmal yapısındaki π-π istiflenmesi örnek verilebilmektedir. Şekil-

1.10’da gösterildiği gibi bu etkileşimler (i) yüz-yüze (face-to-face) ve (ii) köşe-yüz (edge-to-face) olmak üzere iki kategoride incelenmektedirler. Yüz-yüze etkileşim birbirine paralel halka sitemlerinde bir halkanın merkezi ile diğer halkanın köşesi arasındaki etkileşimler, uç-yüze etkileşim ise bir aromatik halkanın elektronca eksik hidrojen atomları ile diğer halkanın delokalize olmuş π elektronları arasındaki zayıf hidrojen atomları olarak düşünülebilirler (Steed vd., 2007; Wang, 2007; Yuan, 2008).

Şekil-1. 10: Benzenin yüz-yüze ve köşe-yüz etkileşim yapıları



Supramoleküler kimyada gerçekleşen kovalent olmayan etkileşimler ve bunlara ait birer örnek Tablo-1.1’de verilmiştir.

Tablo-1. 1: Supramoleküler etkileşimlerin özeti

Etkileşim	Dayanıklılık (kJ mol^{-1})	Örnek
İyon-İyon	200 – 300	Tetrabutylamonyum klorür
İyon – Dipol	50 – 200	Sodyum [15]crown –5
Dipol – Dipol	5 – 50	Aseton
Hidrojen Bağı	4 – 120	Spherand (CH_3NH_3^+)
Katyon – π	5 – 80	K^+ – Benzen
$\pi - \pi$	0 – 50	Benzen ve grafit
Van der Waals	$< 5\text{kJ mol}^{-1}$, fakat yüzey alanına göre değişiklik gösterir	Argon; moleküler kristal halinde
Hidrofobik	Çözelti – çözelti etkileşimi ile ilgili	Siklodekstrin kapanım bileşikleri

1.2. Moleküler Tanıma ve Seçicilik

Genel bir tanım olarak, moleküler tanıma, konuk molekülün kendisini tamamlayıcı bir konukçu molekül ile kovalent olmayan etkileşimlerle yapmış olduğu spesifik etkileşim olarak ifade edilebilir. Bu iki molekül birbirini tanıma yeteneğine sahiptirler ve uygun bir yönelimde iç içe girerler. Hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimler gibi kısa mesafelerde gözlenen zayıf moleküllerarası etkileşimler moleküler tanımda önemli bir rol oynamaktadırlar. Moleküler tanımanın supramoleküler kimyada kullanılmasında, nükleik asitlerin replikasyonu (kendini kopyalaması), antikorların sergilemiş oldukları bağışıklık tepkileri, reseptörlerdeki sinyal aktarımı ve enzimlerdeki düzenleme etkileri gibi doğal olayların tanıma davranışlarından esinlenilmiştir (Yuan, 2008).

Moleküler tanıma konuk ve konukçu türler arasındaki boyut, şekil, etkinlik ve moleküllerarası etkileşimlerin geometrik ve etkileşimsel tamamlayıcılığını ifade etmektedir. Dolayısıyla, çoğu etkileşimi moleküler seviyede anlama esasına dayanmaktadır. Bunlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir (aktaran; Şaki, 2004: 4):

- ✓ Yapısal bilgi
- ✓ Fonksiyonel bilgi
- ✓ İşlemin kuvvetliliği
- ✓ Konukçu-konuk molekül şekillerinin üç boyutlu tamamlayıcılıkları
- ✓ Moleküllerarası bağların organik ve inorganik uyumluluğu
- ✓ Mimari (yapısal) bir kural olarak moleküler boşluk görüşü

Konukçu-konuk etkileşiminin gerçekleşebilmesi için, öncelikle konukçu molekülün konuk molekül ile bağ yapabileceği uygun bağlanma grupları içermesi gerekir. Örneğin; konukçu molekül ile konuk molekül arasındaki çoklu etkileşimlerin gerçekleşmesini mümkün kılacak pozisyonda bulunan, konukçu molekülün donör hidrojen bağı grupları içermesi gerekirken (birinci ya da ikinci derece aminler gibi), konuk molekül buna uygun olarak akseptör hidrojen bağı yapabilecek bağlanma

grupları (karboksilatlar gibi) içermelidir. Buna alternatif olarak, eğer konukçu molekül Lewis asiti merkezleri bulundurursa, konuk molekül Lewis bazı bağlanma grupları içermesi gerekir. Belli bir türe ya da türler grubuna karşı ilgi duyan bir konukçu molekülün bu konuk moleküllere karşı göstermiş olduğu davranış seçiciliğin bir derecesi olarak bilinmektedir. Bu seçicilik konukçu ve konuk moleküllerin bağlanma gruplarının birbirini tamamlayıcılıkları (*complementarity*), konukçu molekül konformasyonunun düzenlenmesi (*preorganisation*), diğer bağlanma gruplarının etkinliğinin değişmesi (*co-operativity*) gibi bazı farklı faktörlerden kaynaklanmaktadır (Steed vd., 2007: 4). Konukçu-konuk etkileşimlerinde önemli bir yer tutan seçicilik, bu etkileşimlerin sensör alanına uygulanabilirliğini etkin kılmaktadır.

1.3. Sensörler (Algılayıcılar)

Sensör, bir cisim ya da enerji ile etkileşim gösteren ve bu etkileşime karşılık ölçülebilir bir sinyal üreten bir araç olarak tanımlanabilmektedir (Şaki, 2004: 89). Günlük yaşamda kullanılan termometreler, laboratuvarlarda kullanılan pH elektrotları gibi çoğu cihaz birer sensördür.

Son yıllardaki araştırma eğilimleri, çevredeki değişikliklere cevap verebilen akıllı fonksiyonel materyaller olarak bilinen sensörler üzerine odaklanmaya başlamıştır. Böyle akıllı materyaller mühendislik, biyoteknoloji, ilaç taşınımı, partikül taşınımı, optik tanıma vb. gibi çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmaktadır. Nano-dünyada, supramoleküller, moleküler yapılar hatta küçük moleküller bir cisim ve enerjinin varlığını ya da yokluğunu tespit etmede sensör olarak rol oynayabilmektedirler (Şaki, 2004: 89). Son zamanlarda biyolojik, kimyasal ve çevresel açıdan önemli analitleri tanımda ve tespit etmede kullanılan optik sinyaller veren akıllı materyallerin gelişimi büyük ilgi uyandırmaya başlamıştır. Bu türdeki analitlerin varlığını ve aktivitelerini tespit etmek için gelişmiş metotlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Moleküler dünyadaki bilginin bizim dünyamıza aktarımı moleküler türlerden kaynaklanan sinyallerle gerçekleşmektedir. Kemosensör uygulamalarında bu sinyallerin özel cihazlara aktarımında kullanılan çeşitli yöntemlerin çoğu

elektrokimyasal (potansiyometrik ve amperometrik) ve optik (UV-Vis, floresans gibi) metotları içermektedir (Şaki, 2004: 90). Analitik kimyada oldukça yaygın kullanım alanı bulan elektrokimyasal sensörlere (elektrokimyasal algılayıcı sistemler) IUPAC tarafından literatürde getirilen tanım şu şekildedir (aktaran; Erdem, 1996: 1):

“Elektrokimyasal sensörler, kimyasal bileşiklere ya da iyonlara seçici ve tersinir bir şekilde cevap veren ve konsantrasyona bağımlı elektriksel sinyaller oluşturan küçültülmüş cihazlardır.”

Elektrokimyasal sensörler, bir kimyasal hali elektrik sinyaline çeviren aygıtlardır ve belirlenecek parçacıkları algılayan bir aktif kısım, algılanan parçacığın oluşturduğu etkiyi ölçülecek nicelik haline çeviren bir dönüştürücü ve dönüştürücünün verdiği sinyali elektriksel büyüklüğe çeviren elektronik kısımlardan oluşur.

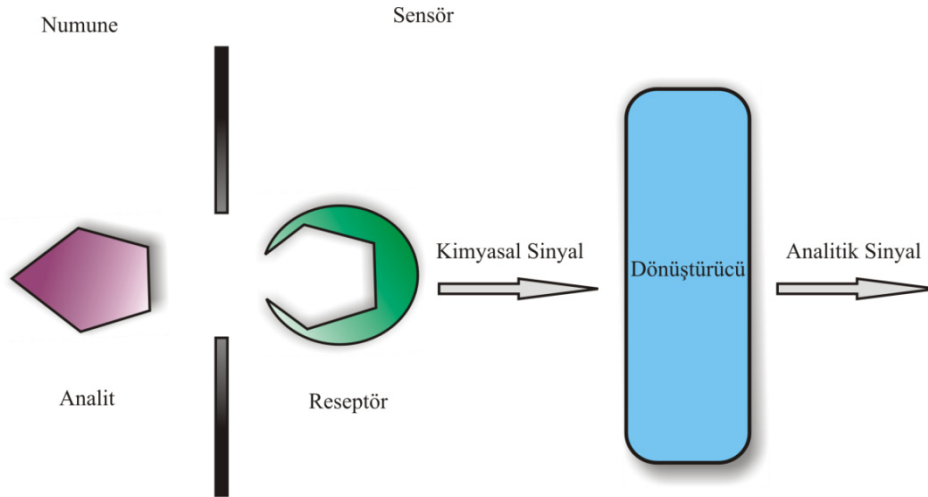
Optik kemosensörler, genellikle ortamda var olan türü tespit etmede algılayıcı bir grup (reseptör), kromojenik ya da florojenik gruplar içeren bir sinyal grubu ve bu reseptör grup ile sinyal grubunu birleştiren grup olmak üzere tasarlanan üç bileşenli sistemlerdir. Buna ilaveten, son zamanlarda pahalı ekipmanlara gerek duyulmadan çıplak gözle analiz yapmaya imkân tanıyan kolorimetrik sensörler (naked-eye) oldukça popüler olmaya başlamıştır. Bu nedenle basit kullanıma sahip, kolorimetrik (naked-eye) tanıma imkânı veren araçların gelişimi için metal iyonu tayininde kullanılan seçici kromojenik sensörlerin sentezi ve tasarımına olan ilgi gün geçtikçe büyümektedir (Kaur ve Kumar, 2011: 9233).

1.3.1. Sensörlerin Sınıflandırılması

Kimyasal sensörlerde, kimyasal bilgi bir analitin kimyasal reaksiyonundan ya da incelenen sistemin fiziksel bir özelliğinden kaynaklanmaktadır. Genel olarak, bir kimyasal sensör Şekil – 1.11’de gösterildiği gibi, bir dönüştürücü elamanı ile birleştirilmiş bir kimyasal tanıma bölümünden oluşur (Sağiroğlu, 2008: 2). Sensörün reseptör kısmında kimyasal bilgi dönüştürücü tarafından ölçülebilecek bir enerji formuna dönüştürülür. Dönüştürücü kısım numune ile ilgili taşınan kimyasal bilgiyi

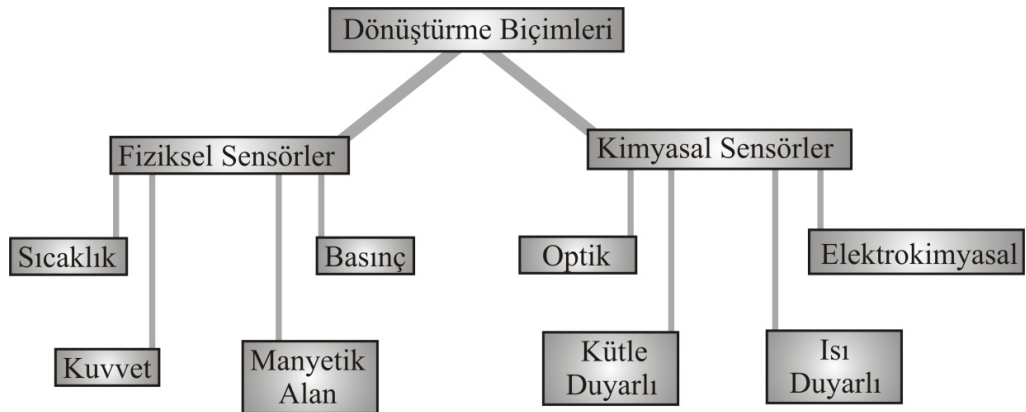
kullanılabilir bir analitik sinyale çeviren bir araçtır. Dönüştürücü kısım herhangi bir seçicilik göstermez.

Şekil-1. 11: Bir kimyasal sensörün bileşenlerinin ve işlevinin şematik gösterimi



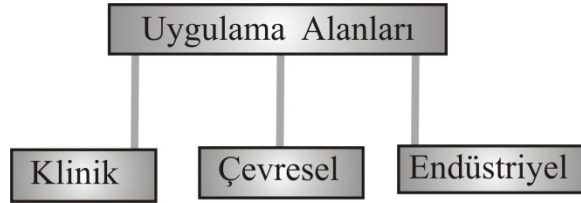
Sensörler birçok farklı grup altında sınıflandırılabilirler. Şekil- 1.12’de gösterildiği gibi sensörler sinyal dönüştürücünün (transducer) işleyiş prensiplerine göre “fiziksel” ve “kimyasal” sensör olarak iki ana kategoride incelenmektedirler (Öter, 2007: 1).

Şekil-1. 12: Sensörlerin Dönüştürme Biçimlerine göre Genel Sınıflandırması



Aynı zamanda uygulama alanlarına göre Şekil-1.13’de gösterildiği gibi, klinik, çevresel ve endüstriyel sensörler olmak üzere alt gruplarda sınıflandırılabilirler. Bunun yanı sıra, direk ve dolaylı sensörler ya da tersinir ve tersinmez sensörler olarak ve uygulama alanlarına ya da boyutlarına göre de sınıflandırılabilirler (Aksuner, 2008: 1).

Şekil-1. 13: Sensörlerin Uygulama Alanlarına göre Genel Sınıflandırması



1.3.2. Kimyasal Sensörler

1.3.2.1. Kütle Sensörleri

Kütle değişimi kimyasal türlerin etkileşiminin sensör yardımıyla görülebilen genel bir özelliğidir. Ölçüm açısından bakıldığında zaman kütle tayini genel olarak gravimetri olarak adlandırılır. Küçük boyutları, yüksek hassasiyet ve kararlılıklarından dolayı pizoelektrik kristaller ince tabaka kalınlığı belirlemede ve gaz-absorpsiyon çalışmalarında hassas materyaller olmaya başlamıştır. Çeşitli kimyasal açıdan hassas tabakaların birleşimi çalışma hassasiyetini arttırmış ve dolayısıyla pizoelektrik sensörlerin gelişimi geçtiğimiz yıllarda gittikçe artmaya başlamıştır. Kütle sensörlerinin en büyük avantajları, basit kurulumları ve kullanımları, hafif olmaları ve düşük enerji gereksinimleridir (Sağiroğlu, 2008: 7).

1.3.2.2. Termal Sensörler

Termodinamiğin birinci yasası bize bir sistemdeki iç enerji değişiminin sıcaklığın değişimi ya da absorblanması ile ilişkili olduğunu söylemektedir. Termal kimyasal bir sensörde algılama kısmı herhangi bir sıcaklık ölçüm probu olabilir. Hassasiyetlerinden dolayı ısı elemanı olarak ısı dirençler (termistörler) tercih edilmektedirler. Bu sensör sistemlerinin kullanımı bazı çelişkili gereksinimlere ihtiyaç duymaktadır: Örneğin, sensörün kimyasal bir tür ile etkileşiminin gerçekleşmesi için termodinamik açıdan açık bir sistem olması gerekmektedir. Diğer taraftan maksimum cevap alabilmek için mümkün olduğunca adyabatik bir sistem olması gerekmektedir. Bu karmaşa uygun bir düzenin tasarımını yapmada bazı zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Termistörler ve piroelektrik cihazlar olmak üzere iki çeşit kullanışlı termal probalar bulunmaktadır (Sağiroğlu, 2008: 7).

1.3.2.3. Elektrokimyasal sensörler

Elektrokimyasal sensörler, kimyasal sensörlerin en eski ve en geniş kapsamlı grubunu oluşturmaktadırlar. Bu grubun çoğu üyesi ticari bir boyuta ulaşmışken bir kısmı da hala gelişimini sürdürmektedir. Sensörler ölçüm araçlarına göre potansiyometrik (potansiyel ölçümü), amperometrik (akım ölçümü), kondüktometrik (iletkenlik ölçümü) gibi alt başlıklara ayrılmaktadırlar. Tüm elektrokimyasal sensörlerde uygulanmak üzere bazı temel kurallar bulunmaktadır; bunlardan en önemlilerinden biri kapalı bir elektriksel devre ihtiyacıdır. Bu bir elektrokimyasal hücreyi oluşturan en az iki elektrotun bulunması gerektiğini ifade eder (Erdem, 1996; 4).

1.3.2.4. Optik Sensörler

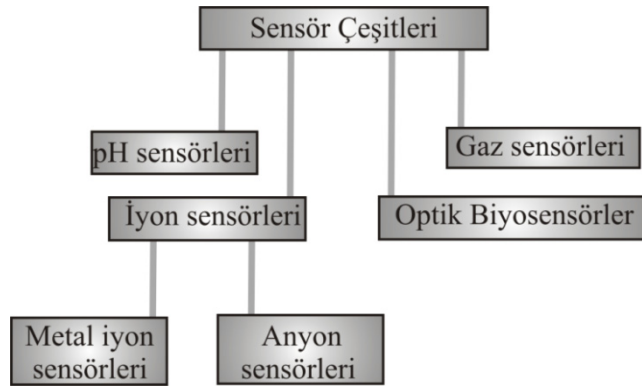
Optik sensörler az yer kaplayan sistemler olmalarından ve kolayca minyatürize edilebilmeleri ve aynı zamanda elektriksel girişimi önlemeleri ve fotometrik ölçümlerin basitliğini kullanmalarından dolayı geçtiğimiz 20 yıldan beri önemli bir araştırma sahası haline gelmiştir (Aksuner, 2008: 6). Çoğu optik kimyasal sistemlerde renkli kompleksleşme ya da uygun bir polimerik membran içerisine gömülmüş redoks reaktifleri kullanılmaktadır (Ensafi ve Bakhshi, 2003: 479-485; Ensafi ve Aboutalebi, 2005: 435-440). Bir analit varlığında tersinmez bir cevap üretenler “prob”, eğer sinyal tersinir ve sürekli ise sensör olarak adlandırılmaktadır (Öter, 2007: 3).

Optik ölçüm teknikleri aşağıdaki gibidir (Öter, 2007: 8) ;

- Genlik Değişimi Tabanlı Olanlar
 - Absorpsiyon
 - Floresans, luminesans
 - Absorpsiyon/floresansın spektral bağımlı farklılıkları
 - Kırılma indisi
 - Saçılma
- Zamana Bağlı Değişimler
- Polarizasyon değişiklikleri
- Faz değişiklikleri – interferometri

Optiksel kimyasal sensörler pH sensörleri, gaz sensörleri (oksijen sensörleri, karbondioksit sensörleri), optik biyosensörler ve iyon sensörleri olmak üzere 4 grupta incelenebilir (Şekil-1.14).

Şekil-1. 14: Optik sensör çeşitleri



1.3.2.4.1. Metal iyon Sensörleri

Periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunu metaller oluşturmaktadır. Bazı konsantrasyon aralıklarında metal iyonları insan sağlığı açısından gerekli, fakat bazı aralıklarda ise oldukça toksik etkiye sahiptir. Örneğin; sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum iyonları, sinir sinyallerinin iletilmesi, hücre aktivitelerinin ayarlanması, yapısında metal içeren enzimlerin oluşumu gibi bazı biyolojik olaylar için oldukça önemli katyonlardır. Sodyum ve potasyumun tayini sırasıyla manik depresyon ve yüksek kan basıncı gibi biyolojik olaylarda hayati önem taşımaktadırlar (Dinake vd., 2010: 5016-5019). Ağır metaller arasında civa iyonları hava, su ve toprakta dağılmış olarak bulunan ve çevre üzerinde en tehlikeli olan metal iyonları arasındadır. Metalürji, elektro kaplamacılık, deri sanayisi ve diğer endüstriyel işlemlerde çok fazla kullanılan ve çoğunlukla suda Cr(III) ve Cr(VI) iyonları şeklinde bulunan krom iyonu da atık sularında, yer altı sularında ve toprakta bulunduğu zaman büyük çevresel problemlere yol açmaktadır. Ayrıca, insanlar bazı spesifik biyolojik aktiviteler için belirli konsantrasyonda metal iyonlarına ihtiyaç duyarlar. Örneğin; krom iyonu insanlardaki yağ ve şeker metabolizmasına katılır ve eksikliği yüksek kan şekeri, damar tıkanıklığı ve koroner kalp hastalığı gibi rahatsızlıklara yol açmaktadır. Demir çoğu biyolojik olaylarda temel bir bileşendir

fakat yüksek seviyedeki demir miktarı talesemi gibi kan hastalıklarını yol açmaktadır. Kurşunun çok az miktarları bile çok zararlıdır. Kurşuna maruz kalmak gelişimsel bozukluklara, çeşitli kansellere, böbrek hastalıklarına, hatta yüksek konsantrasyonlara maruz kalındığında ölümlere bile yol açabilmektedir (Valeur ve Leray, 2000: 3-40; Shaw ve Haddad, 2004: 403-431).

Biyolojik ve çevresel sistemlerde insan hayatının kalitesini arttırmak için en büyük anahtar rollerden bir tanesini metal iyonlarının tayini kapsamaktadır. Bundan dolayı, biyolojik, kimyasal, endüstriyel, çevresel işlemlerde ve özellikle de canlı organizmalarda önemli rol oynayan ve canlı organizmalar ve çevre üzerinde çoğunlukla toksik etkileri olan metal iyonlarının, seçici olarak tanınmasında ve tespit edilmesinde yapay reseptör olarak nötral yapıdaki moleküllerin kullanımı ve gelişimi hızla artan bir ilgi alanı olmuştur (Song vd., 2007: 5397). Metal iyonlarının tespit edilmesinde kullanılan reseptörler arasında en çok dikkat çekenler, seçici kompleksleşme reaksiyonlarında gözle algılanabilen ve spesifik bir renk değişikliği gösteren kromojenik ve/veya florojenik reseptörler olmuştur. Bu alanda, son 10 yıl içerisinde, optik spektroskopi tekniğinin kullanıldığı çok çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde metal iyonlarını belirlemede kullanılan kimyasal sensörler gittikçe artan bir ilgi uyandırmaya başlamıştır. Bir metal sensör metal iyonu varlığında tersinir ve devamlı bir cevap üreten bir araç olarak tanımlanmaktadır (Aksuner, 2008: 13). Bir materyalin optik özellikleri absorbans, floresans, reflektans spektroskopisi, test çubukları ve tek kullanımlık çubuklar gibi klasik metotlarla ölçülebildiği gibi, fiber optikler, entegre optikler ve kapiler tipte cihazlar gibi optik frekans yönlendiricilerle de ölçülebilmektedir (Oehme ve Wolfbeis, 1997: 177).

1.3.2.4.1.1. Kromoforlara Dayalı Metal İyon Sensörler

Metal iyon sensörlerinin büyük çoğunluğu iyonlarla bir bağlanma reaksiyonu gerçekleştiren bir indikatör boyarmadde kullanımına dayanmaktadır. Bu reaksiyon absorbans ya da floresans değerinde bir değişikliğe yol açar. Metal iyonu ile bağ yaptıklarında çoğu indikatör renk değişikliği gösterir. Çoğu indikatörler uygun

olmayan analitik dalga boyları, düşük foto kararlılıkları, düşük molar absorviteleri ve ilave madde ihtiyacından dolayı optik sensörlerde kullanılamamaktadır.

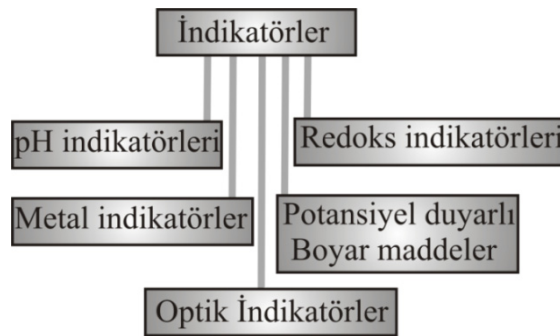
1.4. Sensör Kimyası

1.4.1. İndikatörler

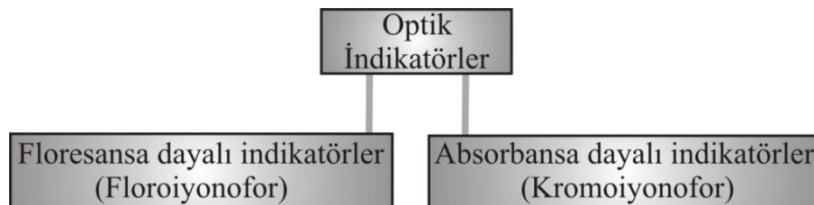
İndikatörler (problar) kimyasal türlerle etkileşim gösterdiğinde bir renk değişikliği gösteren sentetik boyar maddelerdir. Optik tanımda indikatör kimyası olarak adlandırılmasının sebebi bir kimyasal analitin konsantrasyonunu optik bir sinyale dönüştürmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer bir ifadeyle indikatörler direk olarak ölçülemeyecek bir kimyasal türün optik açıdan ölçülebilmesi için bir dönüştürücü olarak rol alırlar.

İndikatörler optik özelliklerine ve çeşitlerine göre absorbans ve floresansa dayalı olarak sınıflandırılabilirler (Şekil-1.15 ve Şekil-1.16).

Şekil-1. 15: Çeşitlerine göre indikatörlerin sınıflandırılması



Şekil-1. 16: Optik özelliklerine göre indikatör çeşitlerinin sınıflandırılması



1.4.1.1. pH İndikatörleri

Bu tür indikatörler çoğunlukla çözündükleri ya da etkileşim gösterdiklerinde farklı renk ya da floresans şiddeti gösteren indikatörlerdir. Klasik absorpsiyon ve

florometrik pH indikatörleri protonlanmış ve protanlanmamış hallerde absorpsiyon ya da emisyon spektrumlarında bir bant kayması gösterirler.

1.4.1.2. Metal İndikatörleri

Metal iyonları ile renkli bileşikler (şelatlar) oluşturan birçok çeşit boyar maddeler bulunmakta ve bu yüzden bunlar optik sensörlerde indikatör olarak kullanılabilirler. Ancak renk reaksiyonunun yeterince seçici ve kompleks halin oluşum sabiti değerinin reaksiyonu tersinir yapacak kadar olması gereklidir. Bu ağır metal sensörlerinde önemli bir problem olarak görülmektedir.

1.4.1.3. Redoks İndikatörleri

Renkleri oksidasyon hallerine bağlı olan floresans redoks boyar maddeleri bu tür çalışmalarda uygun ve kullanışlı maddeler olarak görülmektedirler. Böyle boyar maddeler yükseltgendiklerinde suda çözünebilir halde bulunurken, indirgenmiş halde ise biyolojik materyallerdeki indirgeme bölgelerinde tam bir konuşlanma gerçekleşmesini sağlamak için suda çözünmeyen özellikte olması gerekmektedir (Stellmach, 1984: 137). Böylelikle indikatörün redoks potansiyeli uygun bir şekilde seçilebilir ve böylece incelenen sistemde gözlenmek istenen redoks işlemi için biraz seçicilik sağlanmış olur.

1.4.1.4. Potansiyel Duyarlı Boyar Maddeler

Bu çeşit indikatörler bir arayüzde oluşan elektrik potansiyeli ile ilgili olan oldukça farklı bir boyar madde grubunu oluşturmaktadırlar. Bu yüzden, direk olarak kimyasal bir türün aktivitesi ya da konsantrasyonu ile ilişkilendirilemezler. Potansiyel duyarlı boyar maddeler 3 grupta incelenebilmektedirler;

- Katyonik potansiyel duyarlı boyar maddeler
- Anyonik potansiyel duyarlı boyar maddeler
- Nötral potansiyel duyarlı boyar maddeler

1.4.1.5. Floresansa Dayalı İndikatörler

Floresans indikatörleri optik sensörler teknolojisinde geniş bir kullanım alanı bulmaktadırlar. Bunlardan bazıları;

- Kumarinler
- Floresinler
- Naftil ve piren türevleri
- Lipofilik pH indikatörleridir.

Analit ile florofor grup arasındaki bir etkileşimde floresans emisyon şiddetinde ve ömründe azalmaya hatta sönmeye neden olan indikatörler optik sensörlerde geniş bir uygulama alanı bulmaktadırlar (Joseph vd., 2008: 6258).

1.4.1.6. Absorbansa Dayalı İndikatörler

Azo boyarmaddeler, nitrofenoller, ftaleinler, sülfotaleinler, anilin-sülfotaleinler, trifenilmetan boyar maddeleri, polymethinler gibi organik kromoforların büyük çoğunluğu günümüze kadar sensör teknolojisi için kullanışlı bulunmuş ve uygulama alanı bulmuştur. Absorpsiyon metodu, basit, kullanışlı ve yüksek konsantrasyonlarda indikatör kullanımını gerektiren bir metottur (Aksuner, 2008: 19).

1.5. Ultraviyole (UV)-Görünür Bölge (Vis) Spektroskopi Yöntemi

Ultraviyole (UV) - Görünür bölge (Vis) spektroskopi yöntemi son 35 yıl içerisinde genel kullanım alanı bulmuş ve bu periyotta günümüzde kullanılan çok önemli bir analitik cihaz olmuştur. Çoğu uygulamalarda, diğer tekniklerin kullanılabilmesine rağmen, ultraviyole-görünür bölge (UV-Vis) spektrofotometresi geniş uygulama alanı olması, hızlı olması, doğru sonuçlar vermesi ve ucuz olması yönünden çok daha fazla kullanılmaktadır (Zeyrek, 2008: 87, “sanal”: 1).

Spektrofotometride absorpsiyon, kimyasal türlerin elektromanyetik ışımının belirli frekanslarını seçimli olarak azaltması şeklinde tanımlanabilir. Kuantum kuramına göre; her atom, iyon veya molekülün kendine özgü enerji düzeyleri vardır ve bunlardan en düşük enerjili olanına temel enerji düzeyi adı verilir (Taner, 2006:

24). Absorpsiyon spektrumlarının elde edilmesi için kullanılan cihazlara spektrofotometre ya da spektrometre denir (Büyükağa, 2010: 11).

Ultraviyole-görünür bölge (UV-Vis) spektrofotometride, çözelti içerisindeki ya da bir katı bileşiğin absorbans spektrumlarını elde etmede kullanır. Aslında optik olarak gözlenen, bileşiğin elektronlarını temel halden birinci singlet uyarılmış hale uyararak ışık enerjisinin absorblanması ya da elektromanyetik ışımadır. Elektromanyetik spektrum için UV-Vis bölge enerjisi 200-800 nm dalga boyundaki aralığa ait olan 1.5- 6.2 eV arasındaki değeri kapsamaktadır.

1.5.1. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometrisinin Temel Prensipleri

Beer-Lambert kanunu absorbans spektroskopisinin temel prensibidir. Boltzmann Dağılım Yasası'na göre, oda sıcaklığında atom, iyon veya moleküllerin büyük çoğunluğu temel düzeyde bulunur. Bu atom, iyon veya moleküller, elektromanyetik ışınla etkileştirildiğinde, gönderilen foton enerjisi bunların enerji düzeyleri arasındaki farka eşit ise absorpsiyon olayı gerçekleşir. Böylece atom, iyon veya molekül, uyarılmış enerji düzeyi adı verilen daha yüksek enerjili bir düzeye çıkarılmış olur.



M^* uyarılmış olan bir atom, iyon veya moleküldür. Atom, iyon veya molekül bu yüksek enerjili kararsız durumdan, $10^{-6} - 10^{-9}$ saniye gibi kısa bir süre sonra, ışımali veya ışımasız olarak iki yolla kurtulabilir.



Beer'e göre aynı derinlikte bir çözülden geçen ve çözelti tarafından absorplanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltinin konsantrasyonuyla logaritmik üstel veya geometrik olarak azalır. Bu logaritmik olarak,

$$I = I_0 e^{-bC} \quad (1.4)$$

veya,

$$I = I_0 10^{-aC} \quad (a = b/2.303) \quad (1.5)$$

şeklinde verilir. I_0 gelen ışının şiddeti, I çözeltiyi terk eden ışının şiddeti, a çözeltinin türüne ve monokromatik ışının dalga boyuna bağlı bir sabit, C ise çözeltinin konsantrasyonudur. Lambert'e göre, bir çözülden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltinin derinliğiyle (çözelti içinde aldığı yolla) logaritmik veya üstel veya geometrik olarak azalır. Bu gerçek logaritmik olarak,

$$I = I_0 e^{-bl} \quad (1.6)$$

veya,

$$I = I_0 10^{-al} \quad (a = b/2.303) \quad (1.7)$$

şeklinde gösterilir.

Bu iki eşitlik birleştirilerek,

$$I = I_0 10^{-\epsilon l C} \quad (1.8)$$

şeklinde Lambert-Beer kanunu olarak verilir. Eşitlikte I_0 gelen ışın demetinin şiddetini, ϵ çözelti içerisindeki molekül ya da bileşiğin molar absorpsiyon katsayısını ($M^{-1}cm^{-1}$), I çözülden çıkan ışın demetinin şiddetini, l numuneden geçen ışığın spektrofotometre küvetinde aldığı yol uzunluğunu (genellikle 1 cm), C ise çözeltinin konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Eşitliğin eksi logaritması alınır ve düzenlenirse,

$$\log I_0 / I = \epsilon l C \quad (1.9)$$

olur. $\log I_0/I$ 'ya absorbans denir ve A ile gösterilir (Taner, 2006: 26).

$$A = \log I_0 / I = \epsilon l C \quad (1.10)$$

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-800 nm dalga boyları arasındaki ışığın l ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin absorbansının (A) ölçümüne dayanmaktadır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanmakta, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılmaktadır.

1.5.2. Molekül Orbitaler ve UV-Vis Bölgedeki Geçişler

Molekül orbitaleri atom orbitalerinden oluşmaktadır. İki atom orbitalinin doğrusal bileşimi ile iki tane molekül orbitali meydana gelmektedir. Molekül orbitaleri atom orbitalerinden daha düşük enerji seviyesinde bulunduğu için molekül oluşumu gerçekleşmektedir. Enerjisi düşük olan moleküler orbital seviyesine temel hal denilmektedir. Elektronlar bağ (elektronun enerji almadan önce bulunduğu orbital) ve anti-bağ (enerji aldıktan sonra bir an için bulunduğu yüksek enerjili orbital) olmak üzere iki seviyede yer alabilirler. Sigma (σ) orbitaleri; atomik s orbitalerinin “uç uca” örtüşmesi ile oluşmaktadır. Sigma orbitalinin yük yoğunluğu bağ eksenini çevresinde simetriktir. Organik moleküllerde daha çok σ - σ , p-p veya σ -p orbitaleri arasında meydana gelmektedir. Pi (π) orbitaleri ise; iki tane p orbitalerinin “yan yana” örtüşmesi ile oluşmaktadır. Bu orbitaler bağ eksenini doğrultusunda düğüm düzlemine sahiptir. Yük yoğunlukları bağ ekseninin altında ve üstünde bulunur. Bağ yapmayan (n) orbitaler; s orbitali p orbitalinin iki lobu ile örtüşürse toplam örtüşme sıfır olur. Çoğu kez, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve karşı-bağ orbitalerinin enerji düzeylerinin arasında yer almaktadır (Büyükağa, 2010: 12). UV-Vis bölgede gerçekleşen elektron geçişleri bu molekül orbitaleri içerisinde gerçekleşmektedir ve aşağıdaki gibi sıralanabilir:

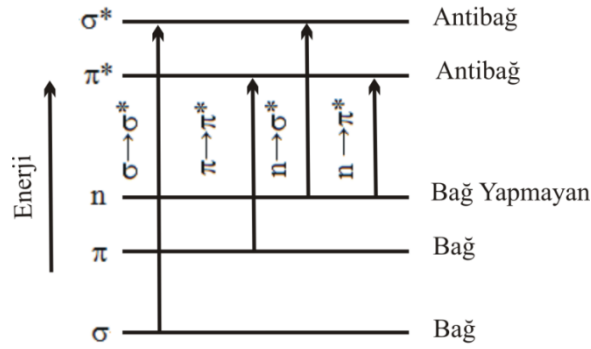
- ✓ σ , π ve n orbitaleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)
- ✓ d ve f orbitaleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)
- ✓ Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)

1.5.2.1. σ , π ve n orbitaleri arasındaki geçişler

Organik bileşiklerde vakum UV bölgesine (40-190 nm arası) tekabül ettiğinden 185 nm den daha düşük dalga boylu ışınları absorplayan geçişleri incelemek zordur. Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar iki gruba ayrılabilir; bağ elektronları (σ ve π bağ orbitalerindeki elektronlar) ve oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri (n, bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar) (“sanal”, 2010).

Çoğu kez bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ (karşı bağ) orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır. Şekil-1.17’de gösterildiği gibi organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, ve $\pi \rightarrow \pi^*$ (Büyükağa, 2010: 12).

Şekil-1. 17: Bir Organik moleküldeki elektronik geçişler



1.5.2.1.1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri:

En yüksek enerji isteyen geçişlerdir. $\lambda < 190$ nm olmalıdır. Doymuş hidrokarbonlarda görülmektedir (Büyükağa, 2010: 12). Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen metan (CH_4)’ın 124 nm’de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan (C_2H_6)’ın absorpsiyon piki ise 135 nm’de görülür, bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti C-H bağınınkinden daha az olduğundan, bunun uyarılması daha az enerji gerektirir.

1.5.2.1.2. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri:

Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Bu geçişe neden olan gruplar halojenler, eterler, tiyoeter, amin, hidroksit, sülfid gibi gruplardır. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptivite düşük

veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla $100-3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aralığında yer alır. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimindedir. Ultraviyole bölgede yer alan $n \rightarrow \sigma^*$ pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır.

1.5.2.1.3. $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri:

$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV-Vis spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, C=O, C=S, C=N grubu taşıyan bileşiklerde heteroatom üzerindeki serbest elektron çiftlerinin π^* orbitallere geçişiyle olmaktadır. En az enerji isteyen geçişler olup 250-300 nm civarında olur. Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorptiviteyi çoğu kez düşük olup, genellikle $10-100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aralığında yer alırlar. Buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler normal olarak $1000-10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ arasına rastlar. Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (maviye kayma). Her zaman olmasa bile çoğu kez $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşıt kayma eğilimi (kırmızıya kayma) geçerlidir.

Maviye kayma, n orbitalindeki ortaklanmamış elektron çiftinin polar çözücüler tarafından iyice solvatize edilmesi ve dolayısıyla n orbitalinin enerji seviyesinin düşmesinden (bağın sağlamlaşmasından) kaynaklanır. Maviye kayma en çok 30 nm kadar olur. Bu çeşit etkilerin en şiddetlisi su ya da alkol gibi polar hidrolitik çözücülerde, çözücü protonlarıyla bağ yapmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağı oluşumu ile ortaya çıkar. Bu durumda n orbitallerinin enerjisi, yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisi kadar düşer ve yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisine karşılık gelen bir maviye kayma görülür. Yani hidrojen bağı ne kadar kuvvetliyse maviye kayma o kadar büyük olur. $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin olabilmesi için π^* orbitalinin n orbitaline çok yakın ya da aynı atomda olması gerekir. $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ etkili

olan ikinci çözücü etkisi kırmızıya kaymadır (5 nm gibi). Bunun nedeni polar çözücülerde, hem çözücüde hem de çözüneninde meydana gelen indüktif polarlaşmalardır. Ancak bu tip polarlaşmalarda söz konusu molekülün polarlaşması çözücü moleküllerinin sayısı çok fazla olduğundan çözücünün polarlaşmasından daha büyük olur. Bunun sonucu kırmızıya kayma görülür. Bu şekilde bir kırmızıya kayma maviye kaymadan çok daha küçük olduğundan çoğu zaman fark edilemez. Bir molekülde absorpsiyonun uzun dalga boylarına kaymasına *batokromik etki*, kısa dalga boylarına kaymasına *hipsokromik etki*, absorpsiyonun şiddetinin artmasına *hiperkromik etki* azalmasına da *hipokromik etki* denir (Gündüz, 2002: 234).

UV-Vis spektrumlarını almak için kullanılan 3 çeşit absorban cihazı bulunmaktadır:

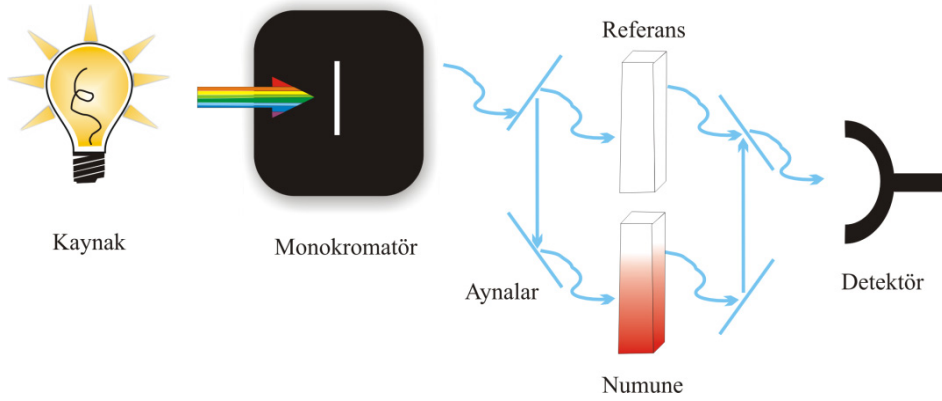
- 1) Tek ışık yollu spektrometre
- 2) Çift ışık yollu spektrometre
- 3) Eş zamanlı spektrometre

Bu cihazların hepsi bir ışık kaynağı (genellikle döteryum ya da tungsten lambası), numune kabı ve bir dedektörden oluşmaktadır. Fakat, bazıları aynı zamanda tek bir dalga boyunu seçen bir filtre de içermektedir. Tek ışıklı cihazlar dalga boyu seçici olarak bir ışın kaynağı ve numune arasında filtre ya da monokromatör ve bir dedektörden oluşmaktadırlar (Şekil-1.18). Çift ışıklı cihazlar, tek bir ışık kaynağı, bir monokromatör ve ışın bölücü denilen uzayda birbirinden farklı iki ışın oluşturan V-şeklinde bir aynadan oluşmaktadırlar (Şekil- 1.19). Işınlardan biri çözücüden diğeri ise aynı anda numuneden geçer ve ikisi de dedektöre ulaşır. Buna karşılık eş zamanlı cihazlar, numune ve kaynak arasında bir monokromatör içermezler, ancak tasarımında temelde çok önemli bir ayrıcalık olarak, çoklu diyot dedektörlere sahip olduğundan tüm dalga boylarında eş zamanlı ve anlık spektrum alabilme özelliğine sahiptir (Şekil-1.20).

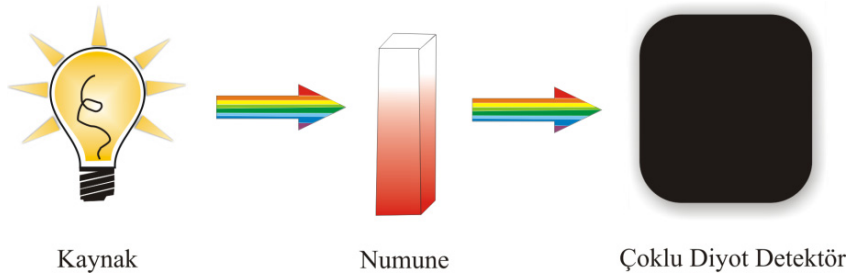
Şekil-1. 18: Tek ışık yollu UV-Vis cihazının gösterimi



Şekil-1. 19: Çift ışık yollu UV-Vis cihazının gösterimi



Şekil-1. 20: Eş zamanlı UV-Vis cihazının gösterimi



UV-Vis spektrofotometrik veriler kullanılan bileşiğin ya da molekülün kantitatif ve kalitatif bilgisini sağlamaktadırlar. Kalitatif ya da kantitatif bilginin gerekli olup olmadığına bakılmaksızın, bileşiğin içinde bulunduğu çözücü için cihazı sıfırlamaya yarayan referans bir hücre kullanmak önemlidir.

1.5.3. UV-Vis Spektrofotometrisinde Sınırlamalar

1.5.3.1. Numune

UV-Vis Spektrofotometrisi çözelti ve sıvılarda iyi iş görmektedir fakat numune sıvı içerisindeki katı partiküllerin oluşturdukları bir süspansiyon sistemi ise, numune ışığı absorplayacağına şaşıracaktır ve veri bozulacaktır. Çoğu UV-Vis cihazlar katı numuneler ya da süspansiyon sistemlerini bir kırınım ekipmanı ile analiz edebilmektedirler, fakat bu çok yaygın değildir. UV-Vis cihazlar genellikle sıvı ya da çözeltilerin analizinde oldukça verimlidir.

1.5.3.2. Kalibrasyon ve referans

Kullanılacak çözücünün analizi için boş bir referansa ihtiyaç vardır ve eğer konsantrasyon analizi yapmak gerekiyorsa kalibrasyon çözeltisi doğru bir şekilde ayarlanmalıdır. Eğer kalibrasyon çözeltisi yeterince doğru bir şekilde hazırlanmazsa konsantrasyonu belli olmayan bir numunenin gerçek konsantrasyonu doğru bir şekilde belirlenmemektedir.

1.5.3.3. Çözücü ve ölçüm küvetinin seçimi

Her çözücü bir UV-Vis absorbans kesim dalga boyuna sahiptir. Çözücü kesim dalgaboyu, çözücünün o dalgaboyunun altındaki tüm ışınları absorpladığı dalgaboyudur. Bu yüzden bir çözücü seçerken absorbans kesimini ve incelenen bileşiğin nerede absorpsiyon yapabileceğinin farkında olunmalıdır. Eğer bu dalgaboyu değerleri birbirine yakınsa farklı bir çözücü seçme yoluna gidilmelidir. Tablo-1.2 bazı çözücüler için kesim dalga boylarını göstermektedir (Sanal, 2010; Sanal, t.y.).

Ayrıca küvetin yapıldığı malzeme de UV-Vis absorbans kesim değerine sahiptirler. UV bölgede absorpsiyon yapan bir numune için, cam malzemeler 300 nm civarından tüm ışınları absorpladığından pek kullanışlı olmamakla birlikte bir kuvartz küvet 160 nm civarında bir absorbans kesimi değerine sahip olduğundan daha pratik bir kullanım sağlamaktadır. Yaygın olarak farklı dalga boylarında kullanılabilen farklı küvet çeşitleri Tablo-1. 3'te gösterilmiştir.

Tablo-1. 2: Bazı çözücüler için Uv absorbans kesim dalga boyları

Çözücü	UV Absorbans Kesim Dalga Boyu (nm)
Asetonitril	190
Pentan	190
Su	190
Hekzan	195
Heptan	200
İzopropil Alkol	205
Methanol	205
Etil Alkol	210
<i>n</i> -Propil Alkol	210
1,4-Dioksan	215
Etil Eter	215
<i>n</i> -Bütil Klorür	220
Diklorometan	233
Kloroform	245
Etil Asetat	256
Dimetil Asetamit	268
<i>N,N</i> -Dimetilformamit	268
Dimetil Sülfoksit	268
Toluen	284
Klorobenzen	287
<i>o</i> -Diklorobenzen	295
Aseton	330

Tablo-1. 3: Yaygın olarak farklı dalga boylarında kullanılabilen farklı küvet çeşitleri

Materyal	Dalga boyu Aralığı (nm)
Cam	380-780
Plastik	380-780
Kuvartz	380 altı

1.5.3.4. Çözeltinin konsantrasyonu

Güvenilir bir veri elde edebilmek için, kullanılan bileşiğin absorbans pik şiddetinin cihazdan kaynaklanan arka plan (background) gürültüsünden en az üç kat fazla olması gerekmektedir. Çözelti içerisindeki daha yüksek konsantrasyonlarda bileşiğin bulunması bunu engelleyebilmektedir. Aynı zamanda, numunenin çok az olması durumunda yapılan seyreltme işlemi kabul edilebilir sinyaller vermediğinden, 2.5 mL standart küvetlerden daha az numunelerle ölçümler alınabilen küvetler kullanılması daha uygundur. Küçük miktarlardaki numune analizlerini yapabilmek için 100 µL hacme kadar numune küvetleri üretilmektedir (sanal, t.y; 6).

1.5.4. Konukçu-Konuk Komplekslerinin Spektrofotometrik Metotla İncelenmesi

Molekül orbitalleri içeren her molekül gibi, supramolekül kimyasında da konukçu (H)-konuk (G) kompleksleri UV-Vis spektrofotometrisi ile incelenebilmektedir. Oluşan komplekslere ait fiziksel parametreler (stokiyometri, oluşum sabiti vb.) belirlenebilmektedir.

1.5.4.1. Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Job Metodu

H ve G'den meydana gelen kompleks için iyi bir çözücü ve iyi bir absorpsiyon maksimumu bulunabilirse böyle bir komplekste H ve G'nin oranı yani stokiyometrisi bulunabilir. Bu yöntem, Job tarafından geliştirildiğinden çoğu kez job yöntemi adını almaktadır. Bunun için, H ve G'den meydana gelen kompleksin spektrumu alınır ve bu spektrumun en şiddetli absorpsiyon dalga boyu tespit edilir. Cihaz bu dalga boyuna ayarlanır. H ve G'nin aynı derişimde birer çözeltisi hazırlanır. Her bir karışımındaki H ve G türlerinin toplam hacimleri ve toplam mol sayısı sabit fakat mol sayıları oranı sistematik olarak değişecek şekilde (örneğin H/G oranları 1:9, 8:2, 7:3 gibi oranlarda) çözeltiler hazırlanır. Her bir çözeltinin absorbans değeri seçilen dalga boyunda okunur. Konukçu (H) ve konuk (G) mol oranlarına karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Grafiğin maksimumundaki H/G oranı oluşan kompleksin stokiyometrisini verir. Bu değer 0,5 ise HG, 0.33 ise HG₂, 0,25 ise HG₃, 0,20 ise HG₄

kompleksi söz konusudur. Elde edilen grafikte, özellikle stokiyometrik orana yakın olan yerlerde gözlenen doğrusallıktan sapmalar, $HG = H + G$ kompleks dengesinde, bir miktar kompleksin bozunmasından ve ışığı absorplayan ML türü yerine ışığı absorplamayan H ve G türlerinin oluşmasından kaynaklanır (Kara, 2001; 17).

Mol Oranı Metodu

Bu yöntemde konuk ya da konukçunun derişimlerinden birinin sabit tutulup diğlerinin derişiminin değıştirildiğı bir dizi çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerin her biri ile ışığı sadece kompleksin absorplayacağı dalgaboyunda absorbans ölçülür. Bu eğride doğrusal kısımlar birbirine doğru uzatılarak kesiştirilir. Kesim noktasındaki C_G/C_H (ya da C_H/C_G) oranı kompleksteki stokiyometrik orana eşittir.

1.5.4.2. Konukçu-Konuk Kompleksinin Oluşum Sabitinin Belirlenmesi (Benesi-Hildebrand Yöntemi)

Benesi-Hildebrand, oluşum sabiti olan K ile aralarında kovalent bağ oluşturmayan türlerin etkileşimlerini gösteren matematiksel bir yaklaşımdır. Bu yöntem konukçu (H)-konuk (G) komplekslerinin 1:1 stokiyometrik etkileşimlerini incelemektedir. Bu metot ilk olarak Benesi ve Hildebrand tarafından 1949 yılında iyotun farklı aromatik çözücülerde neden renk değıştirildiğini açıklamak için geliştirilmiştir (Benesi ve Hildebrand, 1949: 2703). Bu değışim iyotun farklı çözücülerdeki asit-baz etkileşimlerinden ileri gelmekte ve farklı çözücülerde elde edilen absorpsiyon değıerlerinin kaydığı görülmüştür. Bu deneyden sonra Benesi-Hildebrand yöntemi, absorpsiyon değıerleri kullanılarak oluşum sabitlerinin belirlenmesinde en yaygın yöntemlerden biri olmuştur. Bu yöntem, genellikle doğru sonuçlar, düzgün lineer doğrular ve mantıklı K ve ϵ değıerleri vermektedir. Ancak zaman zaman farklı konsantrasyonlarda farklı ϵ değıerleri verdiğı veya negatif eğimler elde edildiğı görülmektedir. Bu yüzden başlangıçtaki konuk konsantrasyonu ($[G]_0$), başlangıçtaki konukçu konsantrasyonundan ($[H]_0$) çok fazla tutulmalıdır.

Burada gerçekleşen reaksiyon :



şeklinde tanımlanır. Bu yaklaşıma göre; reaksiyona giren türlerden biri diğerine göre daha fazla ortama eklenerek aşırı eklenmiş olan türün absorpsiyonunun, toplam absorpsiyon/emisyon oranı içerisinde değişiklik gösterip göstermediği incelenmektedir. Bu yöntem, reaksiyondan önce ve reaksiyon sırasında absorpsiyon verilerinin toplanması sayesinde, meydana gelen etkileşimler ve dengeye gelme noktasının belirlenebilmesine olanak vermektedir. Benesi-Hildebrand yönteminin UV-Vis spektroskopisiyle uygulanmasının yanı sıra floresans, FT-IR ve NMR ile de bu metot çeşitli sistemlere uygulanarak oluşum sabiti bulunmuştur (Balta, 2009: 35).

Benesi-Hildebrand yöntemi uygulanmak istendiğinde 3 önemli bileşen bilinmelidir. Bunlar, konukçunun absorpsiyon (A^H), konuğun absorpsiyon (A^G) ve konukçu-konuk kompleksin absorpsiyon (A^{HG}) değerleridir.

Buna göre toplam absorpsiyon (A)

$$A = A^{HG} + A^G + A^H \quad (1.12)$$

şeklinde yazılabilir.

Yöntem uygulanırken başlangıçtaki konuk molekülün konsantrasyonu konukçuya göre fazla olduğu için A^H konsantrasyonu ihmal edilebilecek düzeydedir. Bu durumda,

$$A = A^{HG} + A^G \quad (1.13)$$

halini alır.

Konuk konsantrasyonunun artırılmasıyla absorpsiyondaki değişim (ΔA), konuk/konukçu kompleksi oluşmadan önceki konsantrasyon (A_0) ve reaksiyon oluşumunun herhangi bir t zamanında alınan absorpsiyon değeri (A) ile gösterilmektedir.

$$\Delta A = A - A_0 \quad (1.14)$$

Bu absorpsiyon değerlerinin yerine Beer-Lambert denklemindeki eşitlik değerleri yazıldığında;

$$\Delta A = \varepsilon^{HG} [HG]b + \varepsilon^G [G]b - \varepsilon^G [G]_0 b \quad (1.15)$$

ve $[G]_0 \gg [H]_0$, olduğuna göre $[G] = [G]_0$ eşitliği kullanılabilir ve $\Delta\varepsilon$, ε^{HG} ve ε^G arasındaki değişimi göstermektedir. Buna göre absorpsiyon değişimi,

$$\Delta A = \Delta \varepsilon [HG] b \quad (1.16)$$

olmaktadır. Bu denklem denge sabiti (K) cinsinden yazıldığında,

$$[HG] = \frac{[H]_0 K [G]}{1 + K [G]} \quad (1.17)$$

ve

$$\Delta A = b \Delta \varepsilon \frac{[H]_0 K [G]_0}{1 + K [G]_0} \quad (1.18)$$

elde edilir. Denklem,

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{b \Delta \varepsilon [G]_0 [H]_0 K} + \frac{1}{b \Delta \varepsilon [G]_0} \quad (1.19)$$

haline gelir (Benesi ve Hildebrand, 1949; 2703). Bu denklemde ΔA konukçu molekülün metal iyonu eklendikten sonraki absorpsiyon değişikliğini, $[G]_0$ toplam konuk konsantrasyonunu, $[H]_0$ toplam konukçu konsantrasyonunu, $\Delta \varepsilon$ molar absorplama katsayısını ve K da denge sabitini göstermektedir. Bu denklemin eğimi K oluşum sabitini vermektedir.

Benesi-Hildebrand denklemi konukçu-konuk etkileşimlerindeki konuk molekülün konukçu molekülden çok fazla olduğu şartlarda kullanılmaktadır. Ancak, konukçu-konuk kompleksine ait absorpsiyon pikinin belli bir değerden sonra sabit kaldığı spektrofotometrik veriler için Benesi-Hildebrand yönteminden sapmalar görülebilmektedir. Bundan dolayı, konukçu-konuk konsantrasyonlarının birbirine yakın olduğu durumlarda bu denklemin modifiye edilmesiyle elde edilen aşağıdaki eşitlikten oluşum sabiti hesaplanabilmektedir (Kim vd., 2007: 1295; Chriswell ve Schilt, 1975: 1623).

$$r = \frac{A - A_f^0}{A_C^0 - A_f^0} + \frac{A - A_f^0}{C_f^0 K (A_C^0 - A)} \quad (1.20)$$

Bu eşitlikteki r metal iyon konsantrasyonunun, kromoforun konsantrasyonunun kaç katı olduğunu A_f^0 , A ve A_C^0 sırasıyla kromoforun, kromofor ve katyon (r oranında) karışımının, kromofor ve aşırı miktarda katyon karışımının absorbans

değerlerini göstermektedir. C_f^0 serbest haldeki kromoforun konsantrasyonunu, K ise oluşum sabitini göstermektedir.

1.6. Voltametri

1.6.1. Tanım

Voltametri, Volt-am(pero)-metri kelimesinden türetilmiş olup, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyelin sonucu olarak kimyasal değişim nedeniyle hücreden geçen akımın ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine *voltamogram* adı verilmektedir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına neden olan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve sinyalin zamana bağlı olarak değişmesi sinyalin dalga şeklini verir (Öztekın, 2008: 6). Çeşitli sinyal dalga şekillerine göre voltametrik teknikler;

- ✓ Alternatif akım voltametri/Polarografisi
- ✓ Normal puls voltametri ve polarografisi
- ✓ Diferansiyel puls voltametri ve polarografisi
- ✓ Kare dalga voltametri
- ✓ Hızlı taramalı voltametri
- ✓ Dönüşümlü (Cyclic) voltametri
- ✓ Sıyırma voltametri
- ✓ Hidrodinamik voltametri

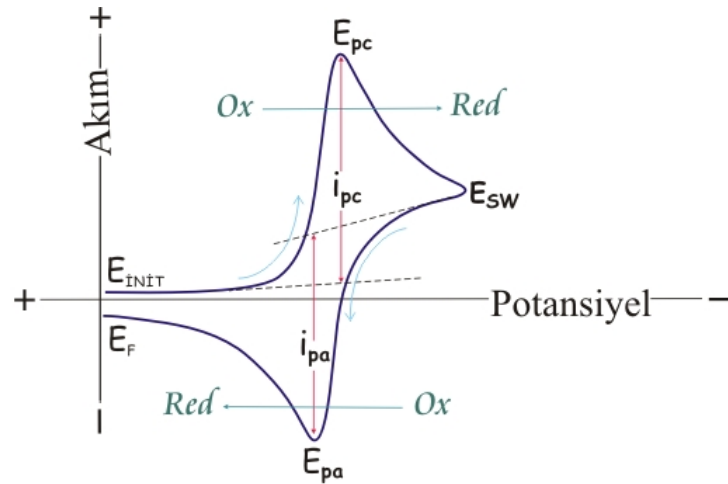
Bunlardan en yaygın kullanılan dönüşümlü ve diferansiyel puls voltametri aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

1.6.1.1. Dönüşümlü Voltametri

Belirlenen sabit potansiyelde akım değişmelerine dayalı bu metotların oldukça pratik ve ucuz olması yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur. Çok detaylı elektrokimyasal hücrelerde (elektrotlar, destek elektrolit, inert atmosfer vb.) uygulanan voltametrik metotların içerisinde özellikle dönüşümlü voltametri en geniş bilginin elde edilebildiği metot olma özelliği taşımaktadır (Bingöl, 2007; 38). Burada, karıştırılmayan bir çözeltide küçük bir elektrodun üçgen şeklindeki uyarıcı

dalga potansiyeline karşı verdiği akım cevapları incelenmektedir. Yani, uygulanan potansiyel aralığında tayini yapılacak türün gösterdiği difüzyon kontrollü yükseltgenme veya indirgenme özellikleri belirlenmektedir. Negatif potansiyellere doğru olan taramaya ileri tarama (veya katodik tarama), pozitif potansiyellere doğru olan taramaya da geri tarama (veya anodik tarama) ifadesi kullanılmaktadır. Bu teknikle elde edilen ölçümlerle gerçekleşen redoks reaksiyonlarının tersinirlik gibi fizikokimyasal karakterizasyonları yapılabilmektedir. Bu ölçümlerde elde edilebilen tersinir karaktere sahip tipik bir voltamogram Şekil-1.21'de verilmiştir.

Şekil-1. 21: Tersinir karaktere sahip bir dönüşümlü voltamogram



Akımlar

- ✓ *Katodik pik akımı (i_{pc})*; İndirgenme prosesi boyunca ulaşılabilen maksimum akım
- ✓ *Anodik pik akımı (i_{pa})*; Yükseltgenme prosesi boyunca ulaşılabilen maksimum akım

Potansiyeller

- ✓ *Başlangıç potansiyeli (E_{init})*; Taramanın başladığı ve redoks reaksiyonunun gerçekleşmediği potansiyel.
- ✓ *Katodik pik potansiyeli (E_{pc})*; Katodik pikin maksimum olduğu noktadaki potansiyel

- ✓ *Anahtar Potansiyel* (E_{sw}); Tarama yönünün değiştirildiği potansiyel
- ✓ *Anodik pik potansiyeli* (E_{pa}); Anodik pikin maksimum olduğu noktadaki potansiyel
- ✓ *Bitiş potansiyeli* (E_F); Taramanın sonlandırıldığı veya ikinci döngü başladığı nokta. Genellikle başlangıç potansiyeline eşittir.

Burada elde edilen akım değerleri aşağıda verilen Cottrel eşitliği ile tanımlanır (Bard ve Faulkner, 2008).

$$i = nFA \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} C$$

Burada, i , difüzyon akımı, t , zaman, n , redoks reaksiyonundaki elektron sayısı, D , difüzyon katsayısı, F , Faraday sabiti, A , çalışma elektrodu alanı, C , elektro aktif türün çözeltideki konsantrasyonudur. Dönüşümlü voltammetrinin kullanıldığı birçok çalışma alanı bulunurken, en geniş kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir (Bingöl, 2007).

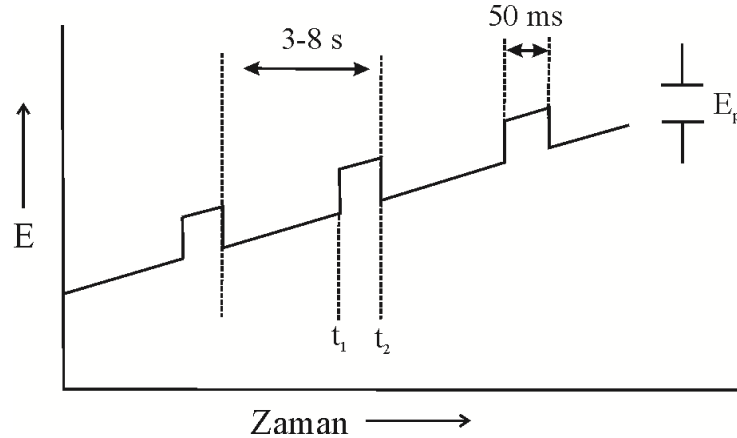
- ✓ Redoks reaksiyonlarının karakterizasyonu
 - Formal potansiyellerin tespiti
 - Elektrokimyasal reaksiyonların tersinirliğinin belirlenmesinde
 - Bir türün indirgenme-yükseltgenme mekanizmasını belirlemede
- ✓ Elektrot reaksiyonunda rol oynayan maddelerin yüzeye adsorpsiyonu ve kinetiğinin belirlenmesi
- ✓ Elektrokimyasal reaksiyondan önce veya sonra oluşan ardışık kimyasal reaksiyonların izlenmesi
- ✓ Enzim ve polimer immobilizasyonları
- ✓ SAM çalışmalarında
- ✓ Kimyasal sensörlerde
- ✓ Korozyon

Dönüşümlü voltametri metodu ile gerçekleşen redoks reaksiyonları ile iyonofor bünyesinde bulunan fonksiyonel gruplar hakkında yorum yapılabildiği gibi iyonofor-metal etkileşiminin gerçekleştiği asıl fonksiyonel grupların (bağlanma grubunun) belirlenmesinde de kullanılabilir. İyonoforun yapısında bulunan elektro aktif grupların davranışlarına bağlı olarak elde edilen sinyallerden voltamogramlar, ortamdaki moleküler tanınmaya ait karakterizasyon çalışmalarının yapılmasına imkân tanımaktadır.

1.6.1.2. Diferansiyel Puls Voltametri

Moleküler algılama çalışmaları için kullanılan voltametrik metotlardan bir tanesi de diferansiyel puls voltametrisidir. Bu metotla, destek elektrolit yüklemesini ortadan kaldırmak için geliştirilmiş ve bundan dolayı voltametrik ölçümlerin tayin sınırı daha da düşürülebilmektedir. Faradaik akım/yüklemesini artırmak için basamaklı dalga şekli kullanılır (Öztek, 2008: 25).

Şekil-1. 22: Diferansiyel puls voltametri için uyarıcı sinyal değişimi



Potansiyel pulsunun uygulanması yaklaşık 50 ms kadar sürer. Potansiyel adımından sonra yüklemesini çok hızlı bir şekilde ihmal edilebilecek kadar küçük bir değere ulaşırken, faradaik akım daha yavaş bir şekilde düşer. Böylece pulsun son bir kaç milisaniyedeki örnekleme akımı hemen hemen neredeyse tamamen faradaik akım olarak düşünülebilir. Diferansiyel puls voltametri damlayan civa elektrotlara ve katı elektrotlara uygulanabilir. Voltametrik puls metotlarının avantajı akımın örneklendiği noktalarda kapasitif akımın minimum olmasıdır. Bu nedenle

sinyal/gürültü oranı iyileştirilmiş olup, çok düşük konsantrasyonların (yaklaşık 10^{-8} M) tayinine imkân vermektedir. Diferansiyel puls teknikleri birçok elektro aktif türün eser miktarlarının tayininde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu durumda yarı dalga potansiyeli aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$E_P = E_{1/2} - \Delta E/2 \quad (1.21)$$

Birçok puls tekniği olmasına rağmen en çok tercih edilen diferansiyel puls voltametri olup, bu teknikte yavaşça yükselen bir sinyal üzerine yükseklikleri sabit voltaj pulslarının biniştirilmesi ile oluşan uyarıcı sinyal kullanılmaktadır. Akım, pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek bunların farkı sinyal olarak kaydedilmektedir. Elde edilen akımlar ortamda türün konsantrasyonu ile orantılı olduğundan dolayı akım-konsantrasyon grafiği çizilerek kalibrasyon grafiği elde edilebilir. Bunun yanı sıra bu değişim ile kompleks stokiyometrisi de belirlenebilmektedir (Kim vd., 2008).

1.6.2. Voltametri Deneylerinde Kullanılan Elektrotlar

Elektrokimyasal hücreler çözelti ortamı olarak isimlendirilen elektrolit ve elektrotlardan oluşur. Voltametri deneyler genellikle klasik üç elektrotlu sistemlerde gerçekleştirilir. Potansiyeli değişen elektrot, çalışma elektrodu adını alır. Çalışma elektrodu; incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur ve işlevi elektrokimyasal ölçüm bölgesini oluşturmaktır. Çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesinden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akıma *anodik akım* denir. Bu elektrotlar amaca bağlı olarak soy (inert) veya soy olmayan metallerden seçilebilir. GC (camsı karbon), Pt (platin), Au (altın), HMDE (asılı civa damla elektrot) ve MFE (civa film elektrot) voltametri tercih edilen çalışma elektrotlarıdır. Genel anlamda bir çalışma elektrodu;

- ✓ İletken olmalı,
- ✓ Çalışılan potansiyel aralığında inert olmalı,
- ✓ Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı,
- ✓ İstenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilir ve kolay işlenebilir olmalıdır.

Referans elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan elektrottur. Bu elektrot polarizlenmeyen elektrot olarak da tanımlanır. Referans elektrodun potansiyeli yeterince sabit olup, pil hücresinde potansiyeli ölçülen diğer elektrotlara kıyasla bir karşılaştırma görevi görür. Yeterince sabit terimi ile anlatılmak istenen, potansiyelindeki değişimin; akım, zaman ve değişkenlerdeki değişmelerden minimum ölçüde etkilenmesidir. Bu elektrotlar genel olarak ikinci türden metalik elektrotlar olarak bilinirler. Referans elektrot olarak Ag/Ag^+ , $Ag/AgCl$, SHE (standart hidrojen elektrot) ve SCE (doygun kalomel elektrot) yaygın şekilde kullanılır (Uçar, 2007; 59).

İdeal bir referans elektrot;

- ✓ Tersinir olmalı
- ✓ Potansiyeli zamanla değişmemeli,
- ✓ Az miktarda akım geçmesi ile potansiyelinde değişme olmamalı,
- ✓ Potansiyeli, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemelidir.

Üçüncü elektrot olarak bilinen karşıt elektrot elektronlar için kaynak veya havuz oluşturmak ve böylece pilden akımın geçmesini sağlamada görev alır. Çoğunlukla potansiyeli ölçülmez ve bilinmez. Genellikle soy metallere seçilir. Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır ve bu sırada bir elektrot tepkimesi olur, yani akım geçer. Voltametrik hücrede yer alan ve alanı çok küçük olan bir mikro çalışma elektrodu ile bir karşılaştırma elektrodu arasında uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen potansiyelle karşı, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot (iki elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu) arasındaki akım ölçülür. Voltametri, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek potansiyel aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodu, çözücü ve elektrolitin türlerine bağlıdır (Öztek, 2008: 7; Uçar, 2007: 59).

1.6.3. Destek Elektrolit

Elektrik alanın oluşmasına neden olan elektroaktif iyonların göç olayını minimuma indirmek amacıyla yüksek konsantrasyonlu inert elektrolit çözelti ortamına eklenir. Bu elektrolite destek elektrolit denir. Destek elektrolit elektroaktif türlerin konsantrasyonundan en az 100 kat fazla olmalıdır. Aynı zamanda elektriksel iletkenliğin temel kaynağı destek elektrolitteki iyonik türlerdir. Destek elektrolitteki konsantrasyon 0,01 M–1,0 M arasında değişirken elektroaktif türlerin konsantrasyonu 5 mM veya daha azdır. Destek elektrolitin deneysel potansiyel aralığında tamamıyla inert olmasına dikkat edilmeli, elektrotla veya elektrot reaksiyonu ürünüyle reaksiyona girmemelidir (Uçar, 2007: 60).

2. BOYA ve BOYARMADDELER

2.1. Boya ve Boyarmaddelerin Özellikleri

Cisimlerin yüzeylerini dış etkilerden korumak ve güzel bir görünüm kazanmalarını sağlamak amacı ile kullanılan değişik renklerdeki maddelere “boya” adı verilir. Boyalar bir bağlayıcı ile karıştırılmış çözünmeyen maddelerdir. Boyarmadde ise, cisimlerin (kumaş, deri vs.) kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere verilen isimdir. Her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddeler organik bileşikler olup, boyanacak materyalle kimyasal veya fizikokimyasal etkileşime girerek cisimleri renkli hale getirirler. Genelde, çözelti ya da süspansiyon halinde uygulanırlar. Uygulandıkları cismin yapısını değiştirirler, boyalarda olduğu gibi silme, kazıma gibi metotlarla cisimler başlangıç hallerine geri dönmezler. Boyarmadde, kumaşla iyonik, kovalent ya da moleküllerarası etkileşimlerle tutunur. Basta tekstil olmak üzere kâğıt, deri, gıda ve kozmetik endüstrilerinde kullanılan boyarmaddelerin doğal ve yapay birçok örneği bilinmektedir (Çanakçı, 2010).

2.2. Renk ve Renklilik

Değişken kavramlardan biri olan renk, bir cismin veya ışık kaynağının gözümüzde sebep olduğu, cisimlerin yansıttığı veya yaydığı ışığın gözle algılanmasına ilksin ton, parlaklık ve doymuşluk olmak üzere üç özellekle ifade edilebilen etki olarak tanımlanabilir. Ancak bu tanım sınırlı bir tanımdır ve bazı fiziksel-psikolojik olaylara bağlıdır.

2.3. Renk Yapı İlişkisi

Boyarmaddelerin kullanıldığı cisimlerin renklendirilmesi, boya moleküllerindeki bazı gruplardan kaynaklanır. Boyalarda asıl rengi taşıyan kısma kromofor grup denir. Kromofor grupların her birinin sahip oldukları titreşim frekansları ve dalga boyları farklıdır. Bu sayede her bir kromofor grup farklı dalga boyundaki ısınları absorbe eder veya yansıtır. Kromofor grupların hepsi çift bağ içeren gruplardır.

Renklerin moleküldeki doymamışlıktan ileri geldiği fikri, bugün de diğer nedenlerle birlikte renkliliğin temel şartları arasında sayılmaktadır. 1876` da Witt tarafından ortaya atılan kromofor gruplar teorisinde bileşiğin renkliliği molekülde doymamış karakterde nitrozo (-N=O-) veya nitro (-NO₂), karbonil (-C=O), azo (-N=N-) gibi gruplar ile zayıf asidik veya bazik karakterde hidroksil (-OH), amino (-NH₂) gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri gelmektedir. Doymamış karakterdeki gruplara, renk verici anlamına gelen “kromofor”, kendileri renkli olmadıkları halde renk oluşumunu kolaylaştıran gruplara renk artırıcı anlamına gelen “oksokrom”, bu grupları taşıyan bileşiklere ise “kromojen ” adı verilir. Tablo–2.1’de renkliliğe neden olan kromofor ve oksokrom gruplar verilmiştir (Kurbanova vd., 1998).

Tablo–2. 1: Kromofor ve Oksokrom Gruplar

<i>Kromofor gruplar</i>		<i>Oksokrom gruplar</i>	
-N=N-	(Azo)	-NH ₂	(Amino)
>C=O	(Karbonil)	-NHR } -NR ₂ }	(Süstitüe amin)
>C=C<	(Etilen)	-OH	(Hidroksil)
$\text{-N}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$	(Nitro)	-SH	(Tiyohidroksi)
>C=NH	(Karboamino)	-OCH ₃	(Metoksi)
>C=S	(Tiyokarbonil)	-SO ₃ H	(Sülfonik asit)
-N=O	(Nitrozo)	-O-C ₆ H ₅	(Fenolik)

Kromojenler renkli bileşiklerdir fakat çoğunlukla renkleri soluk ve sarıdır. Renk artırıcı oksokrom grupların bağlanmasıyla rezonans kolaylaşır. Elektronların aktifleşmesi daha az bir enerji ile olabileceği için, daha uzun dalga boylu ısımlar absorbe edilir dolayısıyla mavi ve yeşil renkler oluşur.

2.4. Azo Boyar Maddeler

2.4.1. Tanımlama

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı, diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşittir. Küpe (selülozik) ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bu bakımdan azo boyarmaddeleri sınıfı en büyük organik madde sınıfıdır (Özen, 2005: 28).

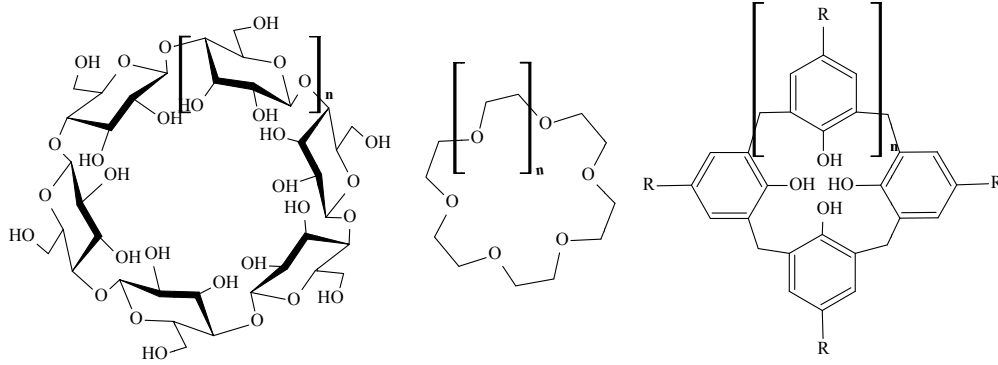
Azo boyar maddeler, yapısında konjuge azo kromofor grubu (-N=N-) ve aromatik halka içeren önemli bir boyar organik bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar. Azo bileşikler geçmiş yıllarda çeşitli alanlarda boyama, tekstil, renkli plastikler, biyolojik-medikal çalışmalar ve organik sentez uygulamaları gibi farklı uygulama alanları bulmasından dolayı en çok kullanılan boyar maddeler arasında olmuşlardır. Azo bileşiklerdeki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlı karbon atomlarından biri aromatik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bundan dolayı molekülde en az bir aril grubu mevcuttur. Azo boyar maddelerini genel olarak şöyle ifade edebiliriz: Ar-N=N-R. Azo boyar maddelerden alifatik grup içerenlerin renk şiddeti düşüktür. Moleküldeki azo grubu sayısına göre mono-, di-, tri- boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Üç ya da daha çok azo grubu içerenlere poliazo boyarmaddeleri de denmektedir (Turhan, 2006: 14).

2.4.2. Azokaliksarenler

Kromojenik özellik gösteren ve yapısında konjuge azo kromofor grubu (-N=N-) bulunan kaliksarenler azokaliksarenler olarak adlandırılmaktadırlar. Supramoleküler kimyada sırasıyla birinci ve ikinci kuşak olarak anılan crown eterler ve siklodekstrinlerden sonra üçüncü kuşak olarak tanımlanan kaliksarenler, glukoz birimlerinden oluşan siklodekstrinler ve etilen birimlerinden oluşan crown eterlere benzer olarak fenol ve metilen birimlerinden oluşan metasiklofan sınıfına ait bileşiklerdir (Şekil- 2.1.) (Kocabaş, 2007: 1). Kaliksarenler, formaldehit ile *p*-sübstitüe fenoller arasında bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonuyla meydana

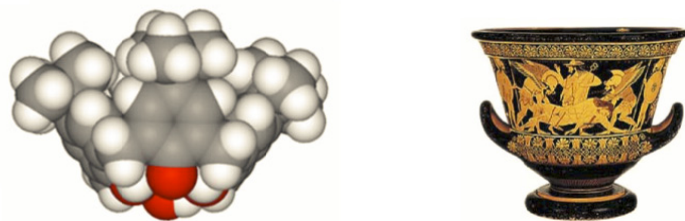
getirilen, hidroksil gruplarına göre *orto* köşesinden metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşiklerdir (Deligöz, 1994).

Şekil-2. 1: Supramoleküllerin yapısı (Siklodekstrinler, crown eterler, kaliksarenler)



1940'lı yıllarda Zinke'nin kaliksarenleri keşfetmesiyle bu makrosiklik bileşikler supramoleküler bileşikler arasında yerini almaya başlamıştır. 1980'li yıllarda ise metal iyonlarının tanınmasında ve tespit edilmesinde kaliksarenlerin kullanımı oldukça önem kazanmaya başlamıştır. Bunun nedeni, 1970' lerde Gutsche tarafından antik Yunan vazosu şekline (Şekil-2.2) sahip makrosiklik yapılar diye bahsedilen kaliksarenlerin (host), kompleksleşme reaksiyonlarında konuk (guest) iyon ya da nötral bileşikler için uygun bir yapı elde edilebilecek şekilde fonksiyonlandırılabilen dar ve geniş kısımlarının bulunması ve konuk yapının konformasyonuna uygun şekil alabilen iskelet yapısına sahip olmasıdır. Dolayısıyla, fonksiyonlandırılmasıyla sahip olduğu özelliklerin ve seçiciliğinin kolaylıkla değiştirildiği kaliksarenler oldukça geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Karaküçük 2006). Metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturabilen kaliksarenlerin, fonksiyonlandırılmasıyla kromojenik özellik gösteren türevleri de sentezlenmiş ve detaylı olarak çalışılmıştır (Creaven vd. 2009: 893).

Şekil-2. 2: Kaliksarenlerin ve antik Yunan vazosunun yapısı



2.4.3. Azo Boyarmaddelerin Özellikleri

Azo boyarmaddeleri kimyasal yapı farklılığından dolayı ortaya çıkan özellikleri çözünürlük, renklilik, stereo izomeri ve spektroskopik özellikleri olarak dört başlık altında incelenebilir (Zencir, 2005: 24).

2.4.3.1. Renklilik

Azo boyarmaddeler sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve, siyah dahil tüm renklerde olabilir. Bileşiğin türüne göre değişen renkliliği sağlayan yapısal özelliklerin farklı sayıda olması ve yine bu yapıların boya molekülü üzerinde farklı yerlerde bulunmalarına göre azo boyarmaddeler birbirlerinden farklıdır. Moleküldeki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır.

2.4.3.2. Çözünürlük

Azo boyar maddeleri yapılarında bulunan hidroksi ya da amino grupları sebebiyle asidik veya bazik özellik gösterirler. Sülfü grubu içeren azo boyarmaddeler Na^+ tuzları şeklinde suda çözünebilen boyar maddeler, Ba^{2+} ve Ca^{2+} tuzları şeklinde ise suda çözünmeyen boyar maddeler olarak adlandırılırlar. Yapılarında sülfü (Sülfonik- SO_3), karboksil (karboksilik- COOH) grupları gibi asidik ve amin (NH_2 – NH_x – R_y) gibi bazik karakterli grup varsa bu tür azo boyarmaddelerin tuzları suda çözünür. Yapılarında hem asidik hem de bazik grup bulunduran boyarmaddeler ise iç tuz oluşturarak çözünürler (Başer ve İnanıcı, 1990: 207).

2.4.3.3. Spektroskopik Özellikler

Organik yapı analizleri için UV spektroskopisinden tek başına fazla bilgi çıkarmak oldukça güçtür. Fakat UV spektrumları IR ile birlikte değerlendirilip sonuçları birleştirilirse, çift bağlar, aromatik sistemler, karbonil grupları, azo grupları ve diğer kromoforlar ile koordinasyona giren metal iyonları için yapı aydınlatmada destekleyici delil oluştururlar.

Azo boyarmaddelerde kromofor ve oksokrom grupların varlığı bu grupların görünür bölgede ışık absorplama yeteneklerini sağlar. R-N=N-R kromofor grubu λ_{max} 252-371 nm civarında absorpsiyon yapar. Alkil grubu yerine aril grubunun geçmesi,

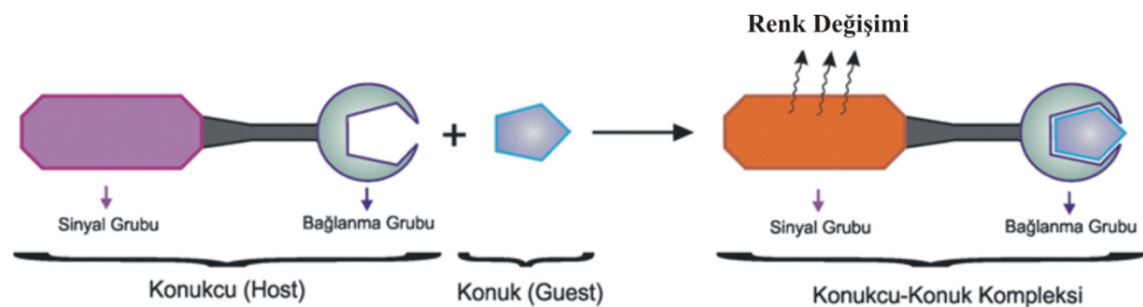
yapıda oksokrom grubun bulunması, bu oksokrom grup türü ve sayısı maksimum absorpsiyon dalga boyunun artmasını sağlar.

Azo boyarmaddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en iyi yöntemlerden biri NMR yöntemidir. Bu yöntemle molekülün yapısındaki protonların yerleri ve sayıları belirlenerek yapı aydınlatılır. Ancak özellikle paramagnetik metal içeren komplekslerde NMR ile yapı aydınlatma oldukça zordur. Bir başka yöntem olan magnetik süsebtibilite metodunda ise özellikle kompleks boyarmaddeler için son derece önemli sonuçlar elde edilir. Kompleksin yapısı, geometrisi ve metalin yükseltgenme basamağı belirlenebilir (Aktaran, Zencir, 2005: 42). Termal yöntemler, maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniğidir. Diferansiyel termal analiz-termal gravimetri (DTA-TG) ile azo boyarmaddelerin ve metal komplekslerin erime ve bozunma noktaları, bozunma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar, saflık yüzdeleri ve bozunma sırasında gerçekleşen reaksiyonlarda alınıp verilen enerji miktarları hesaplanabilir. Bu metotlardan başka kütle spektroskopisi, elementel analiz, X-ışınları kırınımı teknikleri de yapı aydınlatmada yaygın şekilde kullanılmaktadır.

2.4.4. Azo Boyar Maddelerin Metal İyon Sensörlerde Kullanımı

Moleküler algılamada kullanılacak olan iyonoforun azo grupları ihtiva etmesiyle (kromojenik iyonofor) iyonofor-metal iyonu arasındaki etkileşim azo grubu elektronlarının enerji seviyelerinde değişmeye neden olabilmektedir (Cheng vd., 2008: 775). Bu değişim kolorimetrik (naked-eye) olarak yani iyonoforun renk değiştirmesiyle gözlenebilir. Bu durum, şematik olarak Şekil-2.3'de gösterilmiştir.

Şekil-2. 3: Moleküler algılamada sinyal eldesinin şematik gösterimi



Kromojenik iyonofor-metal iyonu arasındaki etkileşim, kromofor grubun molekül orbitallerindeki enerji seviyelerindeki değişimle yani iyonoforun moleküler absorpsiyonundaki ortaya çıkan kaymalarla izlenebilir. Genellikle görünür bölgede kuvvetli bir absorpsiyon yapan azo gruplarının spektrumlarındaki maksimum dalga boyları bu etkileşim ile daha uzun dalga boylarına doğru kaymaktadır. Bu değişimler spektrofotometrik cihazlar ile Beer-Lambert yasasına uygun olarak izlenebilmektedir. Buna göre, absorpsiyon ölçümlerinde gelen ışın ile yansıyan ışık şiddeti arasındaki oranın logaritması olan absorpsiyon (A), molar absorpsiyon katsayısı (ϵ), l numuneden geçen ışığın spektrofotometre kuvvetinde aldığı yol uzunluğu (genellikle 1 cm) ve numune konsantrasyonu (c) ile doğru orantılıdır (Eşitlik-1.10).

İyonoforun moleküler absorpsiyonunda meydana gelen kaymaların konuk konsantrasyonu ile değişiminden, oluşan komplekse ait stokiometri, oluşum sabiti gibi fiziksel sabitler belirlenebilmektedir. Burada, absorpsiyon değerlerindeki azalmaların yanı sıra kaymalarla kompleks yapısına ilişkin farklı yorumlar da yapılabilmektedir. Araştırmacılar geçmiş yıllarda metal iyonlarının tayini için uygun bir şelatlaştırıcıya bir kromofor grubun kovalent bağla bağlanmasıyla kromojenik algılayıcılar geliştirmişlerdir. Metal tayininde kullanılan bu moleküllerde, bağlanma grubu metal iyonu tanınmasında kromofor grup ise metal iyonu tanıma olayını spektral değişikliklere yani sinyale çevirme olayında bir sinyal ölçüm ucu olarak rol oynarlar. Yani, kimyasal bir değişimi (metal iyonu ile bağ yapma işlemi vb.) moleküler düzeyde bir sinyale çevirmektedirler. Bu dış sinyaldeki değişiklik genellikle optik spektroskopik yöntemlerle incelenmektedir (UV-Vis, floresans, NMR) (Yuan, 2008: 10; Coşkun; 2007: 9; Wang, 2007: 81).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

1981'de, geniş bir üst çember ve dar bir alt çember yapılı kaliksarenleri detaylı olarak çalışmaya başlayan C.D. Gutsche ve ark., bu makrosiklik yapılı bileşikleri antik Yunan vazosuna benzetmiştir. Bu vazo şekli ile uygun boşluğa sahip kaliksarenlerin seçici konukçu-konuk etkileşmelerini gerçekleştirebilecek makrosiklik yapılar olduklarını ifade etmişlerdir (1981: 3782).

Lan ve Toth (1998: 191), sodyum seçiciliği olan yeni bir kromojenik kaliks[4]aren türevinin analitik karakterizasyonunu yapmışlardır. Bu kaliks[4]aren türevinin dinamik konsantrasyon aralığı, iyon seçiciliği ve tepki süresi ve tekrar kullanılabilirliği tartışılmıştır.

Wilke ve Wang (1999: 9), mikro yapıya sahip su/nitrobenzen arayüzündeki çalışmalarında organik faza ekledikleri *N,N,N,N*-tetra-butil-3,6-dioksaoktanditiyoamit (ETH1062) sayesinde bazı ağır metalleri taşımış ve bu sistemin kimyasal algılayıcı olarak kullanılması üzerine incelemelerde bulunmuşlardır.

Liu ve arkadaşları (2000: 75), bir kaliksaren türevi olan 5,11,17,23-tetra-*tersiyer*-butil-25,27-bis-3-piridinkarboksilat-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezlemişler ve bu kaliksaren türevinin Ag^+ ve Hg^{2+} metalleri için diğer alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve amonyum iyonlarına göre mükemmel derecede katyon seçiciliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Katyon ve kaliksaren türevinin arasındaki konukçu-konuk (host-guest) ilişkisindeki katyon seçiciliğini kaliksarenin bağ yapma merkezleri olarak görev yapan fonksiyonel gruplarıyla ilişkilendirmişlerdir.

Kim ve arkadaşları (2002: 6514), sentezlemiş oldukları 1,3-karşılıklı kaliks[4]azacrown ve kaliks[4]-bis-azacrown bileşiklerinin metal iyonları ile yapmış oldukları kompleksleşmeleri UV-Vis spektroskopisi ile incelemişler ve bu ligandların seçicilik gösterdiği metal iyonlarını belirleyip oluşma sabitlerini hesaplamışlardır.

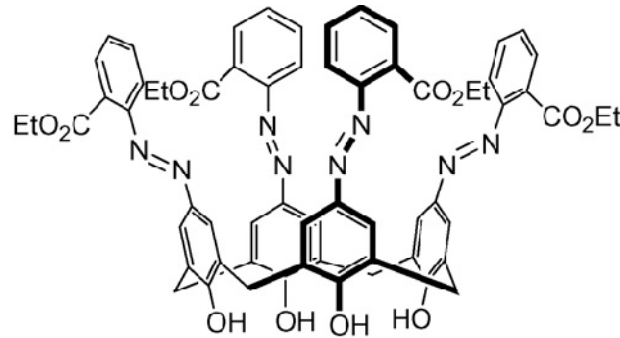
Kim ve arkadaşları (2004: 3759), *p*-*tersiyer*-butil-tiyakaliks[4]crown-6 (TCC6), *p*-*tersiyer*-butil-tiyakaliks[4]- monokinoncrown-6 (TmQC-6) ve *p*-*tersiyer*-butil-kaliks[4]crown-6 (CC-6) iyonoforlarının alkali ve toprak alkali metal iyonları ile yaptıkları bağlanma özelliklerini voltametri ile incelemişlerdir. Bu üç çeşit

kalikscrown'un alkali metal iyonlarına göre toprak alkali metal iyonları ile daha iyi bağ yapabilmeye yeteneğine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

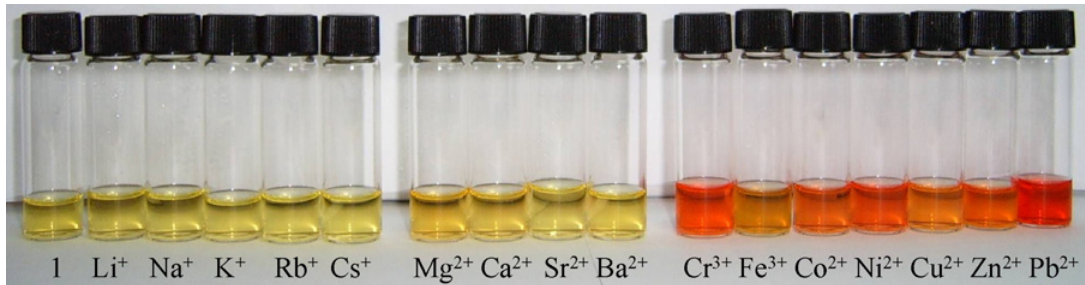
Uemori ve arkadaşları (2006: 4594), suda çözünen porfirin yapısı içeren ligandların toprak alkali metallerle olan etkileşimini spektrofotometrik metotla incelemişler ve bu ligandların Ca^{2+} iyonu için seçici olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun yanında yapmış oldukları bu çalışmada porfirin halkaları arasındaki hidrofobik etkileşimleri ve pirol azot atomları ile Ca^{2+} arasındaki etkileşimleri de incelemişlerdir.

Kim ve arkadaşları (2007: 1294), yeni bir kromojenik diazofenilkaliks[4]arene'nin (Şekil-3.1) geçiş metalleri ile diğer alkali ve toprak alkali metallerle olduğundan daha seçici renk değişikliği gösterdiğini gözlemlemişler ve sensör olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir (Şekil-3.2).

Şekil-3. 1: Kim ve arkadaşlarının sentezledikleri azokaliks[4]aren türevinin yapısı



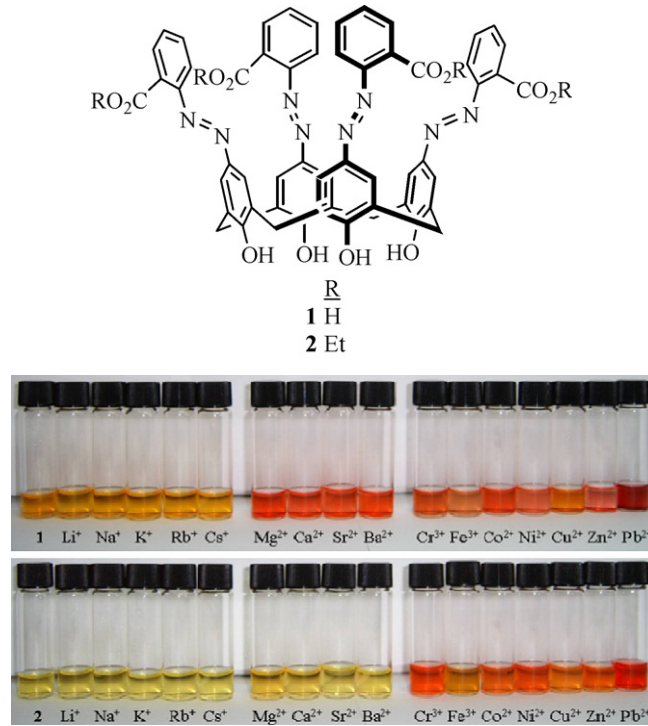
Şekil-3. 2: T.H. Kim ve arkadaşlarının sentezledikleri azokaliks[4]aren türevinin alkali, toprak alkali ve bazı ağır metal iyonları varlığında göstermiş olduğu renk değişimi



Kim ve arkadaşları (2008: 1654), iki (1 ve 2 numaralı) yeni kromojenik diazokaliksaren türevlerini koni konformasyonunda sentezlemişlerdir. Orto-karboksil

grubuna sahip 1 nolu bileşen asetonitril içinde, toprak alkali metaller ve geçiş metalleri ile seçimli bağlar yaptığını fakat ortamda alkali metal iyon varlığında absorpsiyon spektrumunda herhangi bir kayda değer değişim gözlemlenmediğini göstermişlerdir. Orto-ester gruplarına sahip olan 2 numaralı kaliksaren türevinin geçiş metallere karşı, alkali ve toprak alkali metallerden daha iyi seçicilik gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Metal iyonlarının varlığı absorpsiyon spektrumunda çıplak gözle bile açıkça görülebilen bathokromik değişimlere (turuncu/sarı renkten kırmızıya) yol açtığını belirtmişlerdir (Şekil-3.3).

Şekil-3. 3: 1 ve 2 numaralı azokaliks[4]arenin yapısı ve 1 ve 2 nolu bileşiklerin (2.0×10^{-5} M) çeşitli metal iyonları varlığındaki (2.0×10^{-3} M) renk değişimleri



Kim ve arkadaşları (2008: 103), ortamda çeşitli metal iyonları varlığında organik ve sulu asetonitril çözeltisi içerisinde pH=8' de tiyakaliks[4]aren (TCA) ve *p*-tersiyer-butyl-tiyakaliks[4]aren (BuTCA)'nin elektrokimyasal özelliklerini voltametri ile incelemişlerdir. Metal iyonunu host molekülün boşluğunda tutma davranışları belirlenmiştir ve kaliks[4]arenlerin göstermiş olduğu davranışlar ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak tiyakaliks[4]arenlerin alkali ve toprak alkali

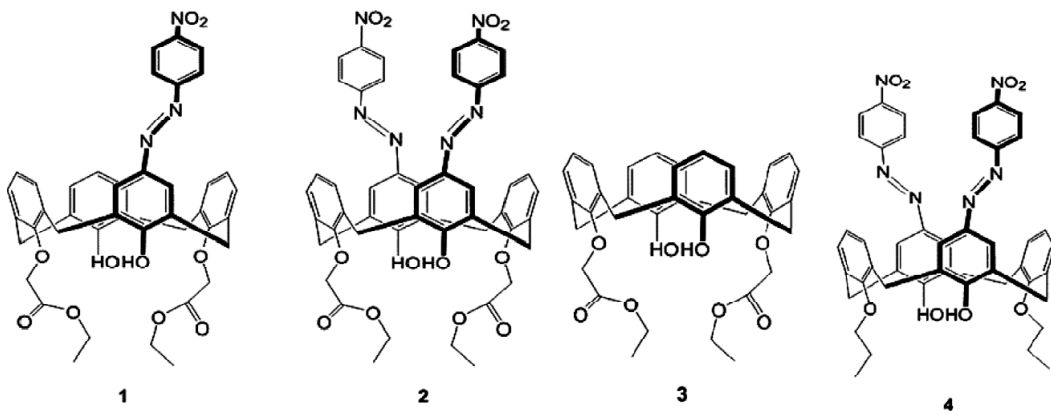
metallerine göre geçiş metalleri ile daha iyi bağ yapabilme yetenekleri olduğu gözlemlenmiştir.

R.K. Mahajan ve arkadaşları (2008: 290), üç farklı kaliks[4]aren türevini kullanarak Hg(II) sensörleri hazırlamışlar ve bu sensörlerin pH 1.00-4.00 aralığında 20 s'den daha düşük tepki sürelerinin olduğunu ve sabit potansiyometrik sinyaller gösterdiğini, ve Hg(II) için seçicilik katsayı değerlerini çalışılan diğer mono-, di-, trivalent katyonlarından daha iyi ve seçici olduğunu bulmuşlardır.

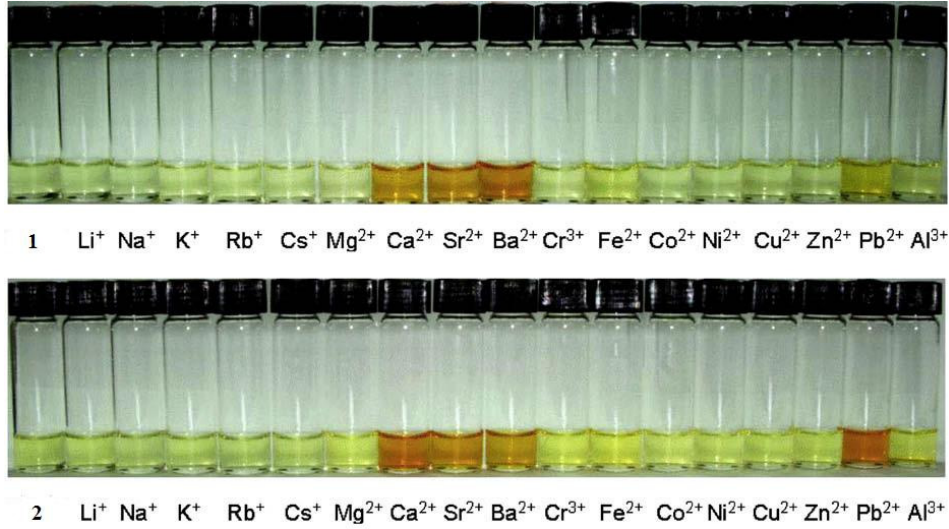
Menon ve arkadaşları (2008: 246), atenolol, propranol hidroklorür ve metaprol tetratin tayini için basit, hızlı ve spektroskopik bir metot geliştirmişlerdir. Bu metodun bu ilaçların n-elektron donörleri olarak kaliksarenlerin makrosiklik halkası üzerindeki akseptör gruplarla reaksiyonu üzerine kurulu olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada oluşma sabitlerini ve serbest enerjiyi hesaplamışlardır.

Dong ve arkadaşları (2009: 119), UV-Vis spektroskopi ve voltametri tekniklerini kullanarak sentezlemiş oldukları dört farklı azokaliks[4]aren türevinin üç tanesi olan iki merkezli dietil ester azokaliks[4]aren türevlerinin alkali, toprak alkali ve geçiş metalleri ile yapmış oldukları bağlanma özelliklerini incelemişlerdir (Şekil-3.4). Konukçu (Host) moleküllerin metal iyon kompleksleşmesine karşı göstermiş olduğu kromojenik ve voltametrik davranışı göz önüne alındığında, 1 ve 2 numaralı dietil ester azokaliks[4]aren türevlerinin Ca^{2+} katyonuna karşı diğer katyonlardan daha iyi seçicilik gösterdiğini belirtmişlerdir (Şekil-3.5). Ligandlarda iki ester ve proksimal (merkeze yakın) hidroksil grubunun bulunmasının katyon kompleksleşmesinde önemli bir rol oynadığını ifade etmişlerdir.

Şekil-3. 4: Y. Dong ve arkadaşlarının sentezledikleri dört farklı azokaliks[4]aren türevi



Şekil-3. 5: 1 ve 2 nolu bileşiklerin (2.0×10^{-5} M) çeşitli metal iyonları varlığındaki (2.0×10^{-3} M) renk değişimleri



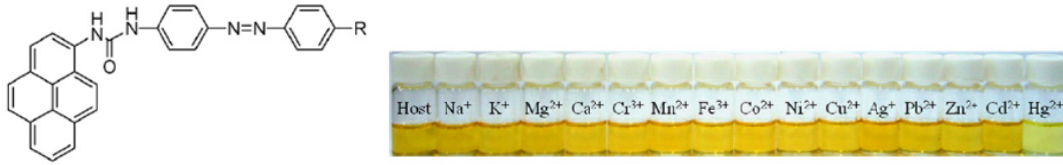
Long ve arkadaşları (2009: 1820), N-tosil-2,6-diizopropil-4-(2,3dimetoksilbenzoilamit)- anilin 'nin (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ile bağ yapabilme özelliklerini FT-IR, ESI-MS, ve ^1H NMR ile incelemişler ve bu metallere ile gerçekleşen komplekslerin oluşma sabitlerini UV-Vis spektroskopi ile hesaplamışlardır.

Yagi ve arkadaşları (2009: 98), metal iyonları için seçici ve hassas bir kolorimetrik algılayıcı geliştirmek için oligoeter bağlı bis (spiropiran) podand'lar elde etmişler ve bunların toprak alkali metal iyonları ile kolorimetrik davranışlarını UV-Vis spektroskopi ile incelemişlerdir.

Kim ve arkadaşları (2009: 2782), 9,10-antrakinon grupları içeren bir seri kaliks[4]aren türevi sentezlemişler ve bu ligandların Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} iyonları bağ yapabilme yeteneklerini UV-Vis spektroskopi ile incelemişlerdir. Ortamda Cu^{2+} varlığında yeni bir spektrum bandında 1:1 ligand/metal kompleksleşmesi olduğunu saptamışlardır.

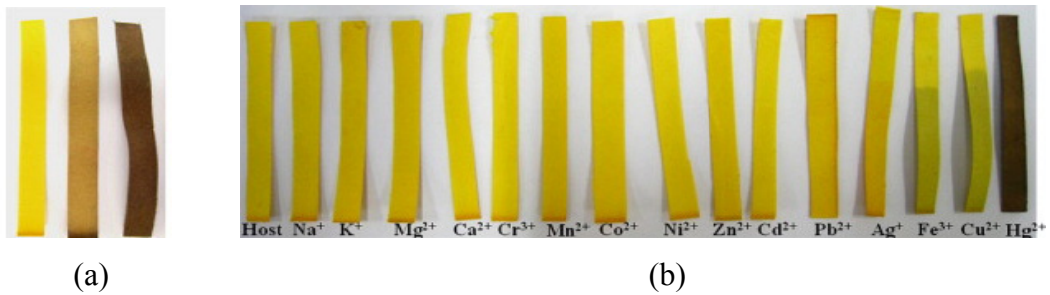
Cheng ve arkadaşları (2009: 280), piren türevini kullanarak farklı metal iyonları için kromojenik ve florojenik sensör özelliklerini incelenmiştir. Kullandıkları türevlerden bir tanesinin metal iyonları içerisinde sadece Hg^{2+} iyonu için seçici olduğunu kolorimetrik (naked-eye) deney ile de göstermişlerdir (Şekil-3.6).

Şekil-3. 6: Cheng ve arkadaşları tarafından sentezlenen organik bileşiğin yapısı ve kullanılan metal iyonlarına karşı göstermiş olduğu renk değişimi



Yapılan bu çalışmada sulu çözelti içerisinde kolay yolla Hg²⁺ tayini yapabilmek için test kağıtları hazırlanmıştır. Yürütülen çalışmada aşağıdaki fotoğraflarda görüldüğü gibi test kağıtları kullanılan metal iyonları içerisinde sadece Hg²⁺ iyonu bulunduran çözeltide renk değişimi göstermiştir (Şekil-3.7). Sulu çözelti içerisinde Hg²⁺ iyonu tayinini 5.0×10^{-5} M olarak bulmuşlardır.

Şekil-3. 7: Cheng ve arkadaşları tarafından hazırlanan test kağıtlarının kullanılan metal iyonlarına karşı göstermiş olduğu renk değişimi



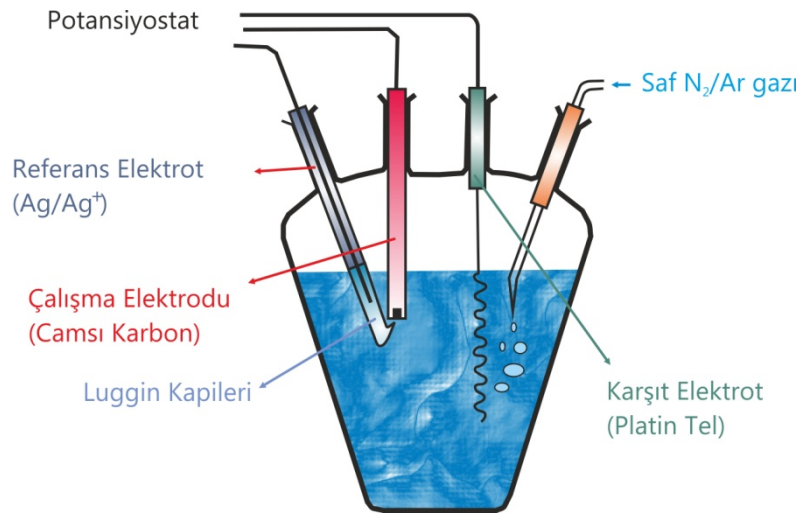
Kim ve arkadaşları (2010: 54), piperin kumarin kullanarak Mannich reaksiyonu aracılığı ile Hg²⁺ iyonu için seçici kromojenik ve florojenik sensör özelliklerini incelemişlerdir. Oluşan kompleks yeşilden pembeye renk değişimine neden olmuştur.

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılmak üzere elde edilen organik bileşiklerin ^1H NMR spektrumu Varian 400 NMR spektrometresi ile çekilmiştir. Bileşiklerin erime noktası tayini EZ Melt-MPA120 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İnfrared ölçümleri için Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. UV-Vis absorpsiyon spektrumu ölçümleri Shimadzu UV-1800 çift ışınlı spektrofotometre ile yürütülmüştür. Elektrokimyasal ölçümler BAS C3 elektrokimyasal hücre standı ile kombine edilmiş PAR 263/A2 (Princeton Applied Research, USA) potansiyostat/galvanostat kullanarak elde edilmiştir. Dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri ölçümleri uygun çözücü içerisinde destek elektrolit olarak 0.1 M tetrabutylamonyum perklorat (TBAClO_4) içeren klasik 3 elektrot konfigürasyon sisteminde cam hücre kullanılmıştır.

Şekil-4. 1: Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre



Çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak da ferricinium/ferrocene redoks çifti (100 mVs^{-1} tarama hızında; $E_{1/2} = 0.480 \text{ V}$, $\Delta E_p = 61\text{--}67 \text{ mV}$) ile standartlanmış Ag/Ag^+ (0.1M) elektrot kullanılmıştır. Her deney sonrası, camsı karbon elektrot yüzeyi sırasıyla 1.0, 0.3 ve $0.05 \mu\text{m}$ alümina tozları (PACE Technologies, USA) ile parlatılmış ve yüzeyde kalan alümina partiküllerini temizlemek için ultrasonik banyo (Sonorex Super RK 106,

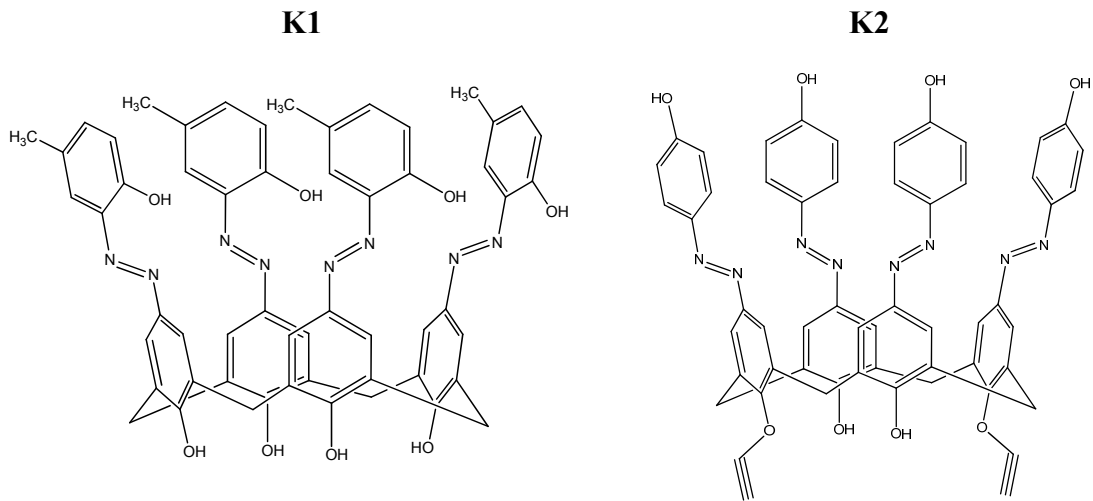
Germany) kullanılmıştır. Daha sonra elektrot yüzeyi deneyde kullanılacak uygun çözücü ile iyice yıkanıp kurulanmıştır. Ölçüm sırasında istenmeyen etkilerden kaçınmak için, elektrokimyasal hücre her bir deney başlangıcında baştan hazırlanmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

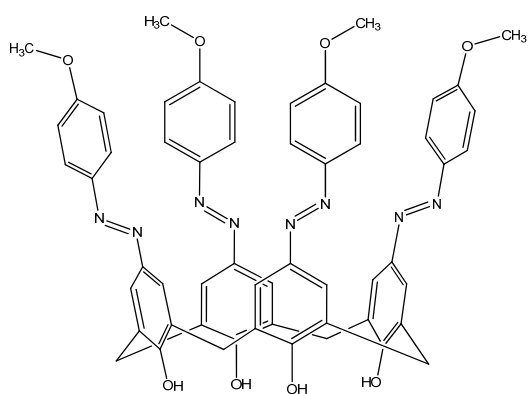
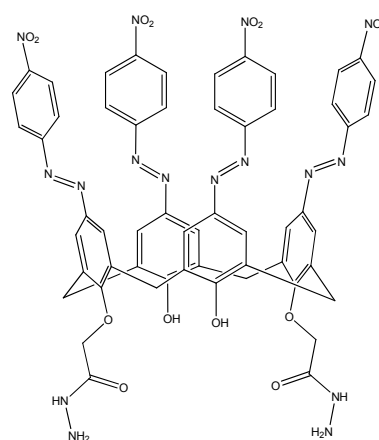
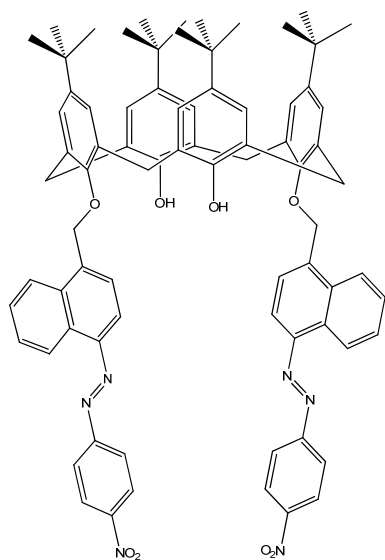
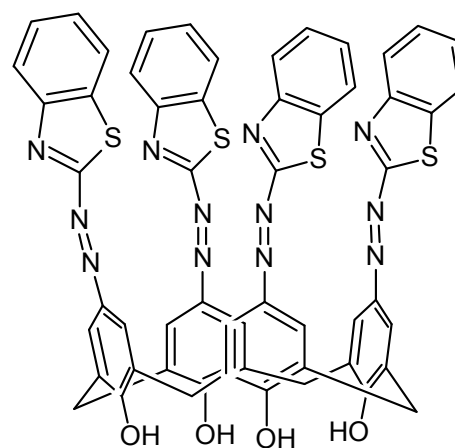
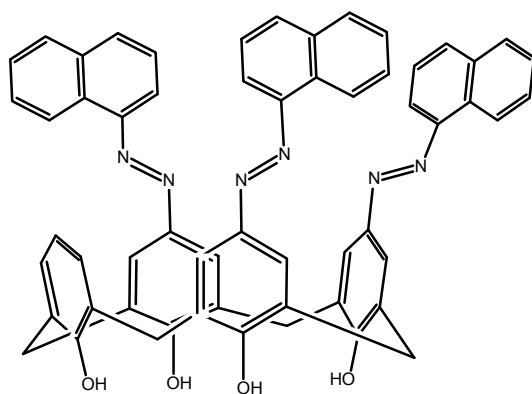
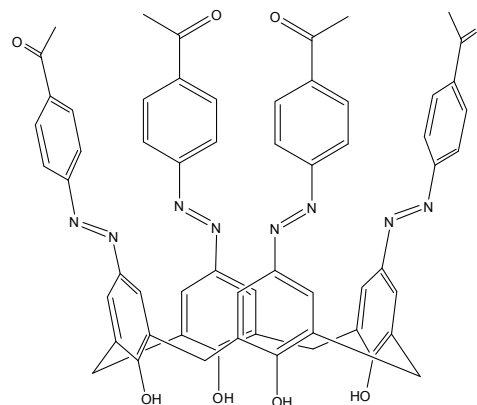
Tüm kimyasal maddeler global kimyasal ürün dağıtıcılarından (Merck ya da Aldrich) tedarik edilmiş ve herhangi ek bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Kullanılan çözücüler MeCN ve DMF (asetonitril ve dimetilformamit) HPLC ya da analitik saflık derecesindedir. Deneylerde kullanılan tüm metal tuzları perklorat bileşikleri şeklindedir ($MClO_4$, $M= Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Ag^+$). Deneylerde kullanılan 18.2 M Ω cm direncindeki ultra saf su Direct-Q3 UV (Millipore, USA) ile elde edilmiştir.

4.2. Organik Moleküllerin Sentezi

Bu çalışmada Şekil-4.2’de gösterilen 8 farklı azokaliks[4]aren türevi ilk defa grubumuz tarafından sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin 5’i ile (K1-K5) yürütülen kolorimetrik (naked-eye), spektrofotometrik ve voltametrik çalışmalarda uygun sonuçlar elde edilememiştir. Uygun sonuçların elde edildiği diğer 3 azokaliks[4]aren türevinin (K6-K8) sentezleri ve analiz sonuçları aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

Şekil-4. 2: Sentezlenen Azokaliks[4]aren Türevleri

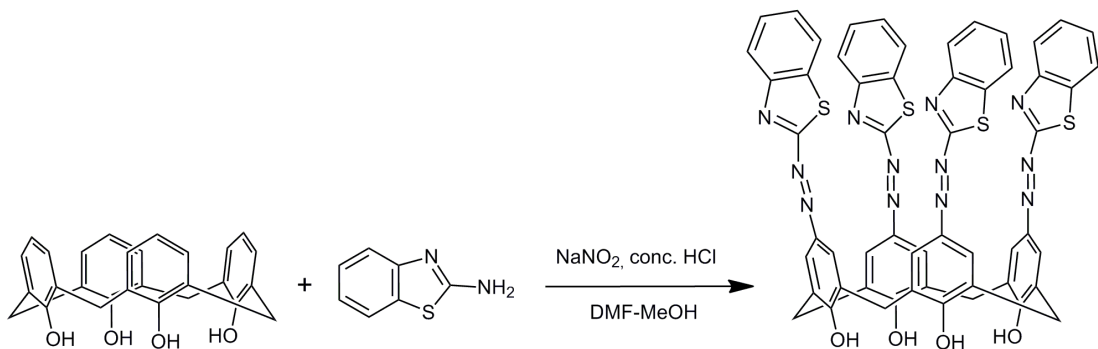


K3**K4****K5****K6 (BTC4)****K7 (NAC4)****K8 (AFC4)**

4.2.1. 5,11,17,23-Tetrakis[(benzotiyazol)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren'in (BTC4) Sentezi

Benzothiazole azokaliks[4]aren (*BTC4*) ilk defa bu çalışmada aşağıdaki prosedüre göre sentezlenmiştir. Benzothiazole diazonyum klorür tuzu 2-aminobenzothiazole (2.253 g, 15.0 mmol), sodyum nitrit (1.035 g, 15.0 mmol) ve konsantre HCl (7 mL) nin 25 mL su içerisinde karıştırılarak hazırlanmıştır. Daha sonra soğuk (0–5 °C) kalix[4]aren çözeltisi (1.446 g, 3.41 mmol) içerisine yavaşça eklenmiştir. Bu çözelti MeOH–DMF (15 mL, 5:8, v/v) ortamındaki sodyum asetat trihidrat (6.124 g, 45 mmol) çözeltisine yavaşça eklenerek koyu kahverengi bir süspansiyon elde edilmiştir. Bu süspansiyon 18 saat 0–5 °C sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra bu süspansiyon sulu hidroklorik çözelti (50 mL, 2 M) ile asitlendirilmiştir. Koyu kahverengi çökelti süzülerek su ve etilalkol ile yıkanmıştır. Elde edilen ham ürün silika jel üzerinde kolon kromatografisi (CHCl₃/MeOH: 10/1) ile saflaştırılmıştır. Ürün 1.494 g (41%), e.n. (bozunma) 298 °C. (Bulunan: C, 61.76; H, 3.04; N, 14.87; S, 11.21%. C₅₆H₃₆N₁₂O₄S₄: gereken C, 62.91; H, 3.39; N, 15.72; S, 12.00%); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3319, 3032, 2350, 1581. δ_H (400 MHz; DMSO-*d*₆, Me₄Si) 8.30 (4 H, s, Ar-OH), 7.74 (8 H, s), 7.09 (8 H, d, *J* 7.53, Ar-H), 6.62 (8 H, d, *J* 7.53, Ar-H), 3.89 (4 H, br s), 3.35 (4 H, br s).

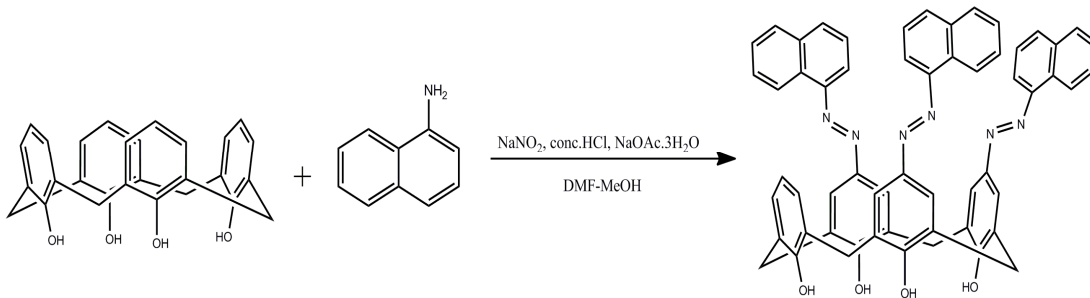
Şekil-4. 3: *BTC4* bileşiğinin sentez şeması



4.2.2. 5,11,17-tris[(1-naftil)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]aren'in (NAC4) Sentezi

5,11,17-tris[(1-naftil)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]aren (*NAC4*) ilk defa bu çalışmada aşağıdaki prosedüre göre sentezlenmiştir. Diazonyum korür tuzu 1-naftilamin (2.64 g, 17.7 mmol), sodyum nitrit (0.82 g, 11.8 mmol) ve konsantre HCl (8.25 mL) nin 30 mL su içerisinde karıştırılarak hazırlanmıştır ve soğuk (0–5 °C) kalix[4]aren çözeltisi (0.5 g, 1.18 mmol) içerisine yavaşça eklenmiştir. Bu çözelti MeOH–DMF (18 mL, 5:8, v/v) ortamındaki sodyum asetat trihidrat (3.20 g, 23.6 mmol) çözeltisine yavaşça eklenerek açık kahverengi bir süspansiyon elde edilmiştir. Bu süspansiyon 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sulu hidroklorik çözelti (60 mL, 2 M) ile asitlendirilmiştir. Açık kahverengi çökelti süzülerek su ve etilalkol ile yıkanmıştır. Elde edilen ham ürün silika jel üzerinde kolon kromatografisi chloroform/MeOH (10:1) ile saflaştırılmıştır. Elde edilen ürün (0.26 g, %25) turuncu renkli katı maddedir. e.n. 227-230 °C. $C_{58}H_{42}N_6O_4$: C, 78.54; H, 4.77; N, 9.47; O, 7.22. Bulunan: C, 78.02; H, 4.11; N, 9.88; O, 6.82. 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ_H 3.36 (bs, 6H, ArCH₂Ar) ; 3.84 (bs, 2H, ArCH₂Ar) ; 6.61 (t, 6H, Ar-H) ; 7.07 (d, 4H, $J=7,50$ Hz, Kaliks[4]aren ArH); 7.14 (d, 2H, $J=7,50$ Hz, Kaliks[4]aren ArH); 7.51 (t, 3H, Ar-H) ; 7.57-7.70 (m, 9H, ArH) ; 7.80 (d, 3H, Ar-H) ; 7.95-8.07 (m, 3H, Kaliks[4]aren ArH).

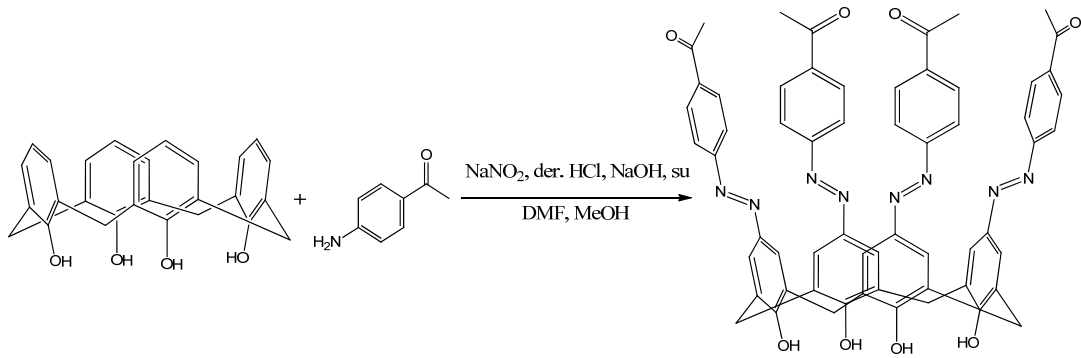
Şekil-4. 4: *NAC4* bileşiğinin sentez şeması



4.2.3. 5,11,17,23-Tetrakis[(asetofenon)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren'in (AFC4) Sentezi

Aminoasetofenon azokaliks[4]aren (AFC4) ilk defa bu çalışmada aşağıdaki prosedüre göre sentezlenmiştir. 4-aminoasetofenon (0.324 g, 2.4 mmol), sodyum nitrit (0.165 g, 2.4 mmol) ve derişik HCl (1.68 mL) nin 6 mL su içerisinde karıştırılmasıyla hazırlanan diazonyum klorür çözeltisi, soğutulmuş (5°C) MeOH-DMF karışımı içerisinde çözülmüş kaliks[4]aren (0.1 g, 0.24 mmol) ve sodyum hidroksit (0.192 g, 4.8 mmol) çözeltisi üzerine yavaşça ilave edilmiştir. 3 saat kadar oda sıcaklığında karışıktan sonra elde edilen süspansiyon sulu HCl ile asitlendirilmiştir. Sarı katı süzülerek su ve MeOH ile yıkanmıştır. $^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 2.64 (s, 12H, CH₃), 3.52 (broad s, 4H, ArCH₂Ar), 4.20 (broad s, 4H, ArCH₂Ar), 6.70-6.75 (m, 16H, ArH), 7.04-7.12 (m, 8H, kaliksaren ArH), 10.19 (s, 4H, ArOH).

Şekil-4. 5: AFC4 bileşğinin sentez şeması



4.3. Çözeltilerin Hazırlanması

4.3.1. Kolorimetrik (Naked-eye) Ölçümler İçin Çözeltilerin Hazırlanması

Metal perklorat tuzlarının ve kullanılacak azokaliks[4]aren türevlerinin stok çözeltileri uygun çözücü içerisinde (MeCN veya DMF) sırasıyla 2×10^{-2} M ve 2×10^{-4} M olarak hazırlanmıştır. Azokaliksaren türevlerinin stok çözeltisi yürütülecek deneylerde kullanılan çözücü ile uygun konsantrasyonlara ($\sim 10^{-5}$ M) seyreltilmiştir.

4.3.2. UV– Vis Absorpsiyon Spektroskopisi için Çözeltilerin Hazırlanması

Metal perklorat tuzlarının ve kullanılacak azokaliks[4]aren türevlerinin stok çözeltileri uygun çözücü içerisinde sırasıyla 2×10^{-2} M ve 2×10^{-4} M olarak hazırlanmıştır. Absorpsiyon spektrumu için azokaliksarenin stok çözeltisi uygun konsantrasyonlara ($\sim 10^{-5}$ M) seyreltilmiştir. Absorpsiyon spektrumları azokaliksaren bileşiklerinin hazırlandığı çözücüye (MeCN veya DMF) karşı yürütülmüştür.

Job sürekli değişme metodu için, toplam konsantrasyonu belirli bir değerde sabit tutularak azokaliksaren ve metal çözeltilerinin konsantrasyonlarını uygun çözücüler içerisinde değiştirerek bir seri çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların absorbans spektrumları metal iyonu ile azokaliksaren arasındaki reaksiyonun tamamlanmasının ardından kullanılan karşıt çözeltilere karşı alınmıştır.

4.3.3. Elektrokimyasal Ölçümler için Çözeltilerin Hazırlanması

Metal perklorat tuzlarının ve kullanılacak azokaliks[4]aren türevlerinin stok çözeltileri 0.1 M tetrabütülamonyum perklorat içeren uygun çözücü içerisinde (MeCN veya DMF) sırasıyla 2×10^{-2} M ve 5×10^{-3} M olarak hazırlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılacak azokaliksaren çözeltisi uygun konsantrasyonlara ($\sim 10^{-3}$ M) seyreltilerek hazırlanmıştır. Tüm çözeltilerden deneyden önce 30 dakika azot atmosferi geçirilmiştir. Deneyler azot atmosferinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. *BTC4* ile Gerçekleştirilen Kemosensör Uygulamaları

İlk defa grubumuz tarafından sentezlenmiştir. Üst çember grubu benzotiyazol gruplarıyla fonksiyonlandırılmış olan bu azokaliksaren türevinin alkali, toprak alkali ve bazı ağır metallere (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+) karşı göstermiş olduğu bağ yapabilme ve moleküler tanıma özellikleri kolorimetrik (naked-eye), UV-Vis spektrofotometrik ve voltametrik tekniklerle incelenmiştir. Yürütülen deneylerde *BTC4* bileşiğinin alkali ve toprak alkali metallere az bir etkileşme gösterdiği kullanılan ağır metaller arasından ise Hg^{2+} iyonuna karşı seçici çıktığı görülmüştür. Sulu ortamda Hg^{2+} tayini için hızlı test kit uygulaması gerçekleştirilmiştir.

5.1.1. Kolorimetrik (Naked-eye) Ölçümler

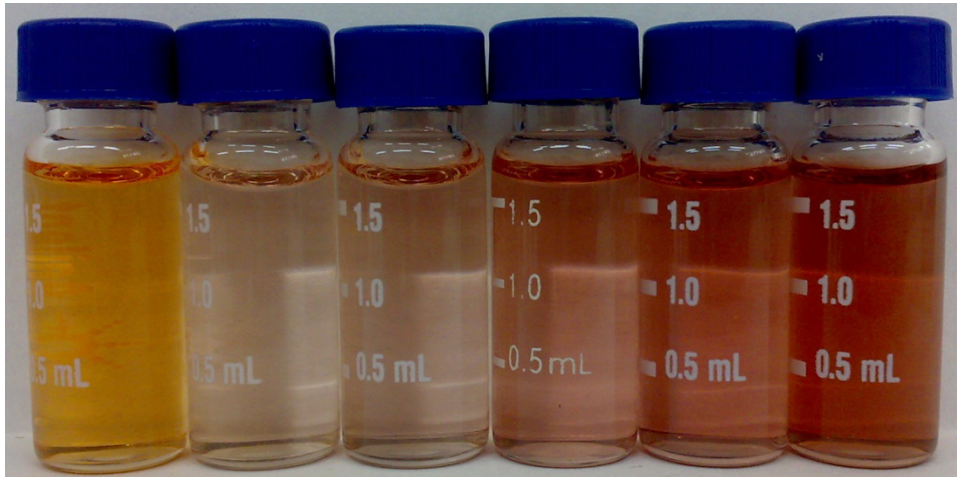
Sentezlenen kromojenik kemosensörün (*BTC4*) alkali, toprak alkali ve ağır metallere (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+) karşı göstermiş olduğu kolorimetrik özellikler dimetilformamid (DMF) ortamında kolorimetrik (naked-eye) olarak incelenmiştir. Metal çözeltileri (1×10^{-4}) konsantrasyonu 2×10^{-5} olan *BTC4* çözeltisi üzerine eklenmiş ve renk değişimleri izlenmiştir. Şekil-5.1'de ilk şişede sadece *BTC4* çözeltisi, ikinci şişede *BTC4* çözeltisi ve Hg^{2+} hariç kullanılan diğer metal çözeltilerinin karışımı, üçüncü şişede ise *BTC4* çözeltisi ve Hg^{2+} çözelti karışımı bulunmaktadır. Şekil-5.1'de de gösterildiği gibi, *BTC4* çözeltisi sadece Hg^{2+} iyonu varlığında açık turuncu renkten kırmızımsı renge şiddetli bir renk değişimi göstermiştir. Hg^{2+} hariç kullanılan diğer metal çözeltilerinin *BTC4* çözeltisi üzerine eklenmesiyle ikinci şişede de görüldüğü gibi kayda değer bir renk değişimi gözlenmemiştir.

Şekil-5. 1: Soldan sağa doğru; serbest haldeki *BTC4* çözeltisi (2×10^{-5}), Hg^{2+} iyonu hariç kullanılan diğer metal iyonları varlığındaki *BTC4* çözeltisi, Hg^{2+} varlığındaki *BTC4* çözeltisi renk değişimi.



Bunun yanında Hg^{2+} iyonunun konsantrasyonuna bağlı olarak renk değişim şiddetini araştırmak için yapılan deneylerde, açık turuncu olan *BTC4* çözeltisinin renginin artan Hg^{2+} iyonu konsantrasyonu ile daha koyu bir renk aldığı Şekil-5.2’de açık bir şekilde görülmektedir.

Şekil- 5. 2: Çözelti içerisinde artan Hg^{2+} konsantrasyonuna karşı *BTC4* çözeltisinin göstermiş olduğu renk değişimi



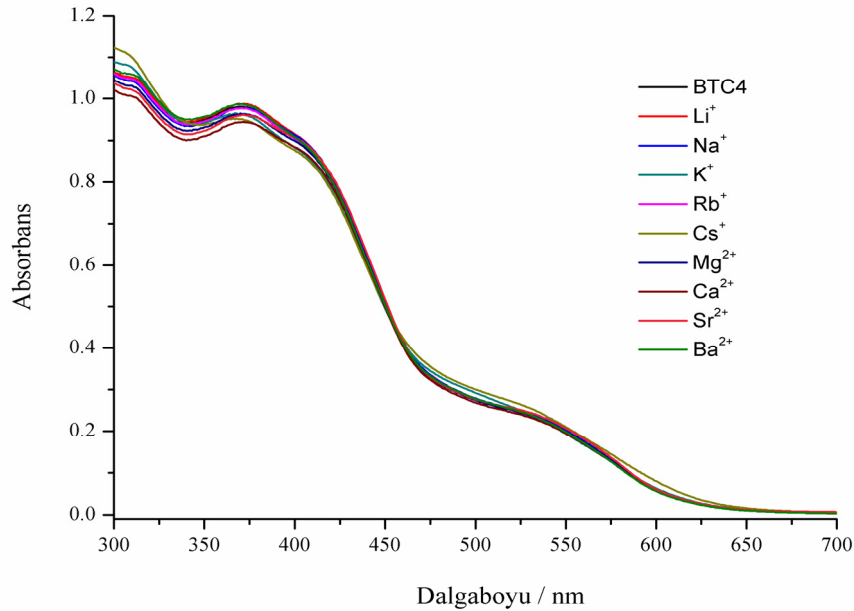
Basit bir test olan kolorimetrik (naked-eye) deneyler bize kullandığımız kromojenik kemosensörün Hg^{2+} iyonu ile bir etkileşme gösterdiğini

gözlemleyebilmemizi ve bundan sonraki yapacağımız spektrofotometrik ve voltametik çalışmalarımızla ilgili bir ön fikir elde etmemizi sağlamıştır.

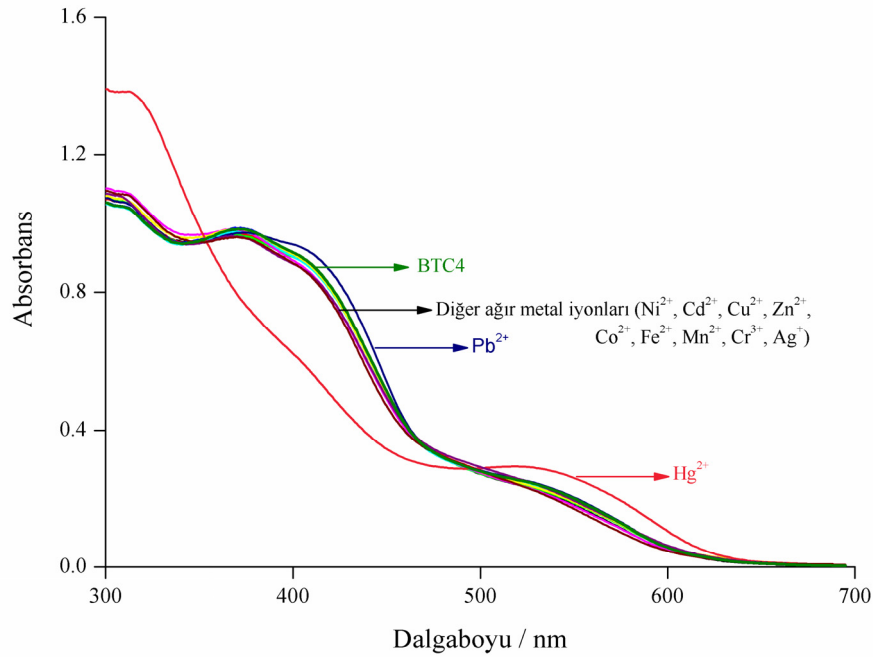
5.1.2. UV-Vis Spektrofotometrik Ölçümler

BTC4 ve kullanılan alkali, toprak alkali ve ağır metal iyonları arasındaki muhtemel etkileşimleri incelemek için, UV-Vis spektrofotometri tekniği kullanılmıştır. Bu deneyler için 3 mL'lik kuvarz küvet içerisine sadece *BTC4*, *BTC4* ve metal çözeltileri olacak şekilde çözeltiler ayarlanmış ve DMF'ye karşı spektrumlar alınmıştır. *BTC4* çözeltisi metal iyonları yokluğunda 369 nm de tiyazol gruplarındaki $-N=N-$ bağının göstermiş olduğu $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait bir absorpsiyon piki sergilemiştir (Ho vd., 2007: 2434). *BTC4* çözeltisi (4×10^{-5} M) metal iyonları (2×10^{-4} M) ile karıştırılıp absorpsiyon spektrumları alındığında maksimum dalga boyunda alkali, toprak alkali metal iyonlarında çok az bir değişme gözlenirken (Şekil- 5.3) ağır metal iyonları arasında sadece Hg^{2+} ve Pb^{2+} iyonları varlığında bathokromik kaymalar gözlenmiştir (Şekil-5.4).

Şekil- 5. 3 : Alkali ve toprak alkali metal iyon çözeltilerinin (2.0×10^{-4} M) *BTC4* çözeltisine (4.0×10^{-5} M) eklenmesiyle gözlenen spektrum değişimleri.



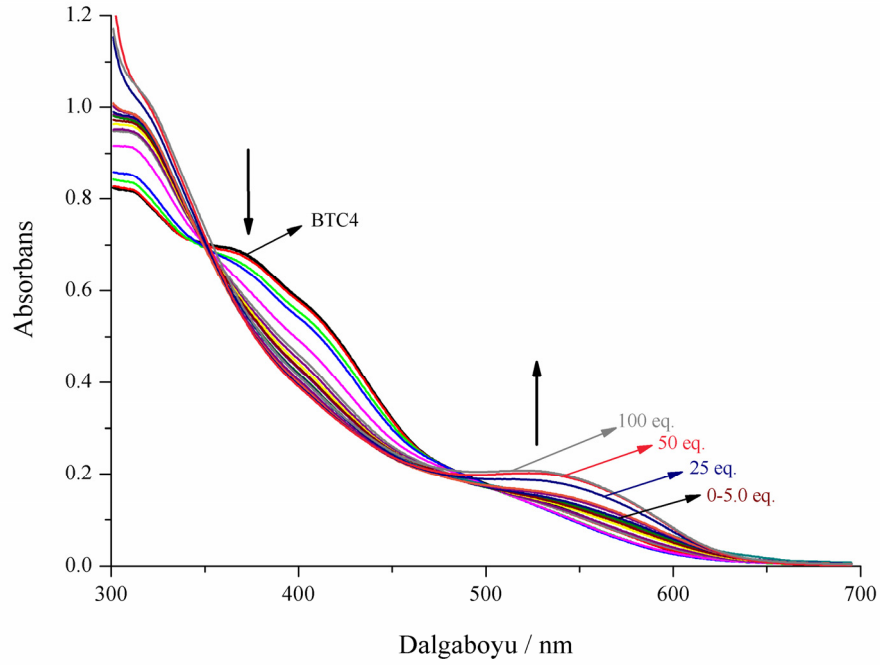
Şekil-5. 4: Farklı ağır metal iyon çözeltilerinin (2.0×10^{-4} M) *BTC4* çözeltisine (4.0×10^{-5} M) eklenmesiyle gözlenen spektrum değişimleri.



Bu bathokromik kaymalardan Pb^{2+} iyonu varlığındaki kayda değer bir kayma değeri (19 nm) ifade etmezken, Hg^{2+} iyonu varlığında şiddetli bir kayma (149 nm) gözlenmiş hatta *BTC4* çözeltisinin 369 nm’de göstermiş olduğu absorbans değerinde bir sönme etkisi yarattığı gözlenmiştir. Diğer metal iyon çözeltilerinin *BTC4* çözeltisi üzerine eklenmesiyle alınan absorpsiyon spektrumlarında kayda değer bir değişmeye rastlanmamıştır. Bu sonuçlar *BTC4* bileşiğindeki negatif yük merkezi ile Hg^{2+} iyonu arasında uygun bir konukçu-konuk etkileşiminin olmasına atfedilebilmektedir.

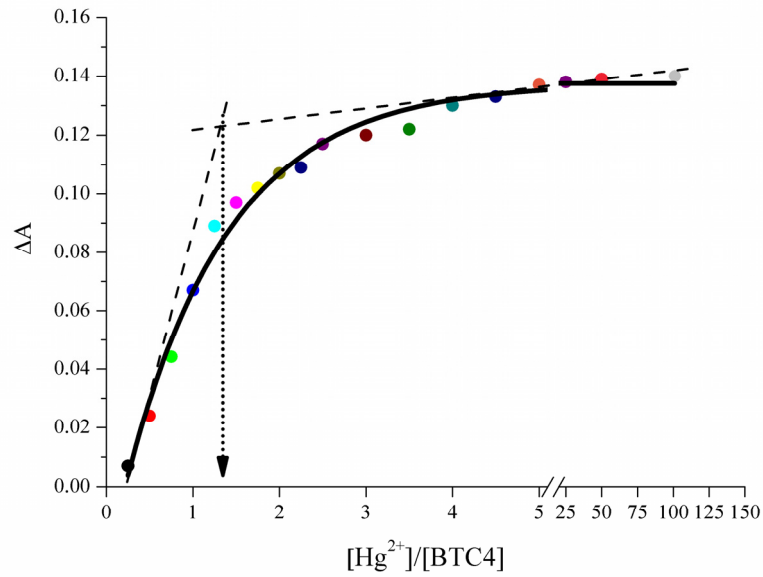
BTC4 bileşiği ile Hg^{2+} iyonu arasındaki etkileşmeye daha derin bir bakış açısı getirebilmek için Hg^{2+} iyon konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir seri UV-Vis titrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil-5.5’te de gösterildiği gibi, *BTC4*’e ait 369 nm’deki absorpsiyon piki artan Hg^{2+} iyonu konsantrasyonu ($0.0-2.0 \times 10^{-3}$ M) ile kademeli olarak bir azalma göstermiş hatta tamamen sönmüştür. Bunun yanında artan Hg^{2+} iyonu konsantrasyonu ile biri 348 nm diğeri 499 nm’de olmak üzere iki tane iyi tanımlanabilen ve ortamda en az iki türün (*BTC4* ve *BTC4*- Hg^{2+}) dengede olduğunu ifade eden izobestik nokta gözlenmiştir. Ortama eklenen Hg^{2+} iyonunun konsantrasyon değerinin 1.0×10^{-3} M’den sonra absorpsiyon spektrumunda herhangi bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmiştir.

Şekil-5. 5: Artan Hg^{2+} ($BTC4$ konsantrasyonuna göre 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00, 25.0, 50.0 ve 100.0 kat Hg^{2+}) iyonu konsantrasyonuna karşı UV-Vis titrasyon deneyleri spektrumları.



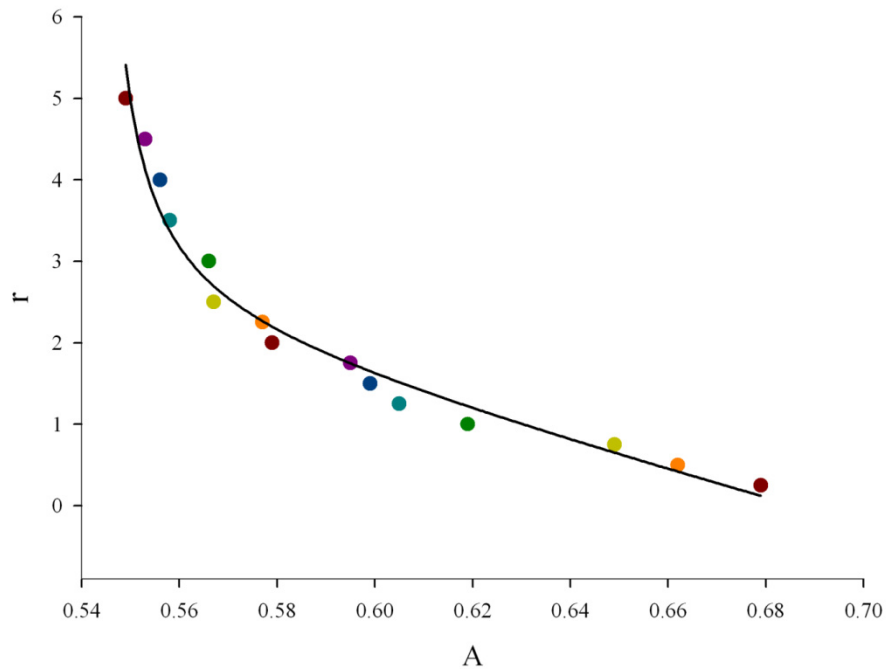
Şekil- 5.6'da gösterildiği gibi, mol oranları metoduna göre hesaplanan stokiyometri değeri 1:1 olarak hesaplanmıştır.

Şekil- 5. 6: $BTC4$ bileşiği ile Hg^{2+} iyonu arasında gerçekleşen konukçu-konuk kompleksinin stokiyometri grafiği



Metal iyonu eklenmesine karşı değişiklik gözlenen UV-Vis bantlarına ve metal iyonu ile kromofor arasındaki reaksiyon stokiyometrisine (Hg^{2+} -*BTC4* için 1:1) bağlı olarak oluşum sabiti lineer olmayan eğri prosedürüne uygun olarak Eşitlik-1.20 kullanılarak Sigma Plot 10 programı yardımıyla $(6.11 \pm 0.31) \times 10^5$ Lmol⁻¹ olarak hesaplanmıştır (şekil- 5.7). Alkali ve toprak alkali metallerle olan etkileşimlerin spektrofotometrik verileri oluşum sabiti hesabı için yeterli olmadığından bu metal iyonları ile *BTC4* bileşiği arasındaki oluşum sabiti hesaplanamamıştır.

şekil- 5.7: *BTC4* konsantrasyonuna göre 0.25-5.0 katı aralığında metal konsantrasyonunun eklenmesi ile 369 nm deki absorbans değişiminin Eşitlik-1.20'ye göre lineer olmayan eğri grafiği.

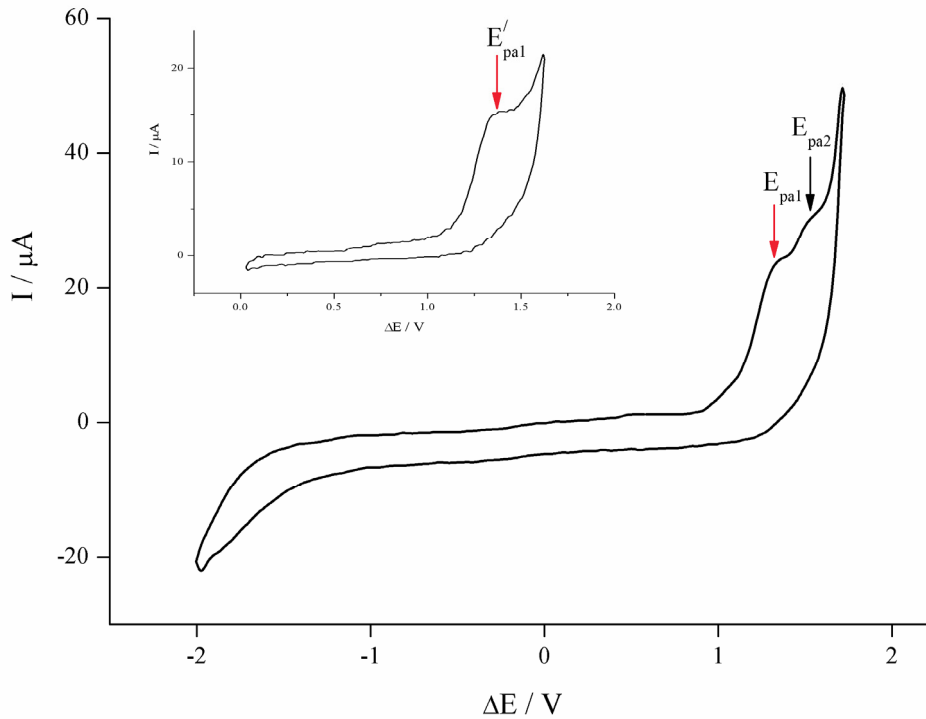


5.1.3. Voltametik Ölçümler

Kullanılan kemosensörün kolorimetrik (naked-eye) deneyler ve spektrofotometrik ölçümler ile belirlenmiş olan Hg^{2+} seçiciliğini elektrokimyasal olarak da incelemek, Hg^{2+} iyonunun *BTC4* bileşiği ile tam olarak hangi bölgesinden etkileşim gösterdiğini tahmin etmek ve değerlendirebilmek için dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri teknikleri kullanılmıştır. Bu amaçla ilk önce fonksiyonlandırılmamış kaliksaren (*C4*) ve sentez bileşiği olan *BTC4*'ün dönüşümlü voltamogramları elde edilmiştir. şekil- 5.8 ile *BTC4*'ün dönüşümlü

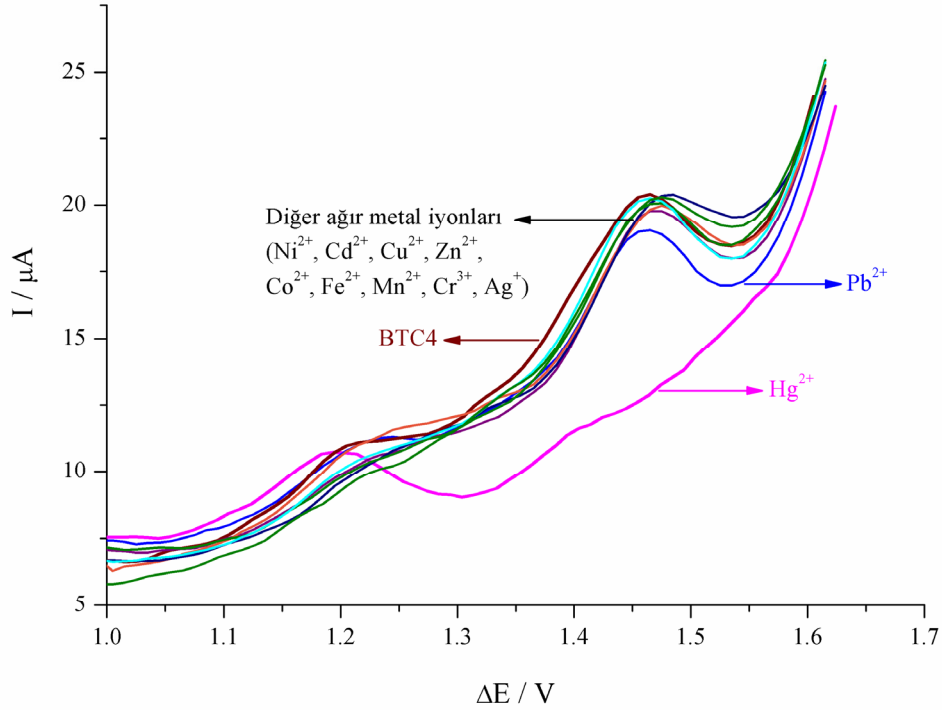
voltamogramı ve şekil içerisinde gömülü olan voltamogram ile de *C4* bileşiğine ait olan voltamogram gösterilmiştir.

Şekil- 5. 8: 1×10^{-3} M *BTC4* bileşiğinin dönüşümlü voltamogramı. Şekil içerisinde gömülü olan şekil fonksiyonlandırılmamış kaliksarenin (*C4*) dönüşümlü voltamogramını göstermektedir (İlk tarama, Tarama hızı 0.1 Vs^{-1})



Daha önce literatürde belirtildiği gibi (Kim vd., 2004: 3759; Tan ve Yan, 2008: 9), *C4* bileşiği 1.22 V (E'_{pa1}) potansiyel değerinde fenol gruplarından dolayı bir yükseltgenme piki sergilemiştir. Diğer taraftan *BTC4* bileşiğine ait olan voltamograma bakıldığında 1.21 V (E_{pa1}) ve 1.42 V (E_{pa2})'da tersinmez karaktere sahip iki anodik pik gözlemlenmiştir. İlk pik *C4* bileşiğinde olduğu gibi *BTC4* bileşiğindeki fonksiyonlandırılmayan fenol gruplarının yükseltgenmesine atfedilirken, ikinci pik *BTC4* bileşiğinin üst grubunda yer alan benzotiyazol azo gruplarının yükseltgenmesine atfedilmiştir. Bu nedenle, *BTC4* bileşiği ile ağır metaller arasında herhangi bir etkileşimin olup olmadığını anlayabilmek için anodik $0-1.75 \text{ V}$ potansiyel aralığında diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılmıştır. *BTC4* bileşiği ve bu bileşiğin 3 katı konsantrasyonu metal iyonu varlığında alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil-5.9 ile gösterilmiştir.

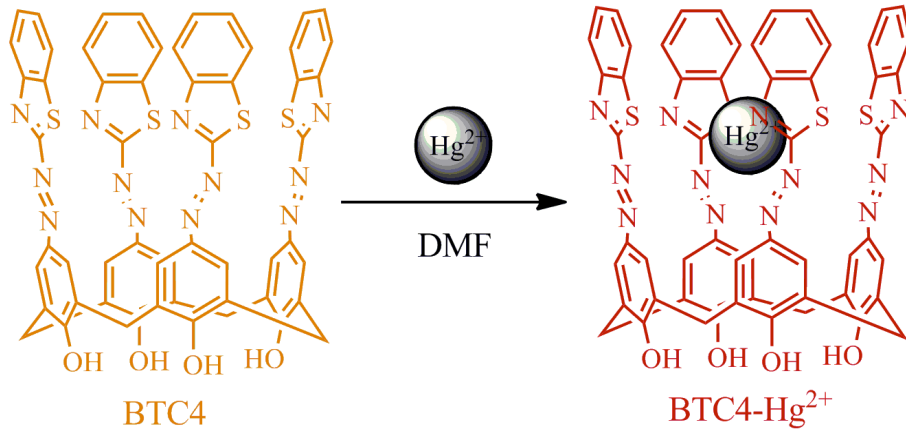
Şekil- 5. 9: Farklı metal iyon çözeltilerinin (3.0×10^{-3} M) *BTC4* çözeltisine (1.0×10^{-3} M) eklenmesiyle gözlenen diferansiyel puls voltamogramları (İlk tarama, Puls genliği 50 mV)



Şekilden görüldüğü gibi, Pb^{2+} ve Hg^{2+} metal iyonları haricinde kullanılan diğer metal iyonları ile alınan ölçümlerde *BTC4* bileşiğine ait olan anodik piklerin ikisinde de herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu da spektrofotometrik ölçümlerde elde edilen sonuçlarla paralellik göstermekte ve *BTC4* bileşiğinin Pb^{2+} ve Hg^{2+} metal iyonları haricinde kullanılan diğer metal iyonları ile herhangi bir etkileşme göstermediğini belirtmektedir. Bunun yanında, Pb^{2+} iyonu varlığında *BTC4* bileşiğinin voltametrik davranışı ihmal edilebilecek kadar az bir akım değişimi göstermekteyken, Hg^{2+} iyonu varlığında benzotiyazol grubuna atfedilen ikinci pik hemen hemen sönecek kadar büyük bir akım değişikliği göstermiştir.

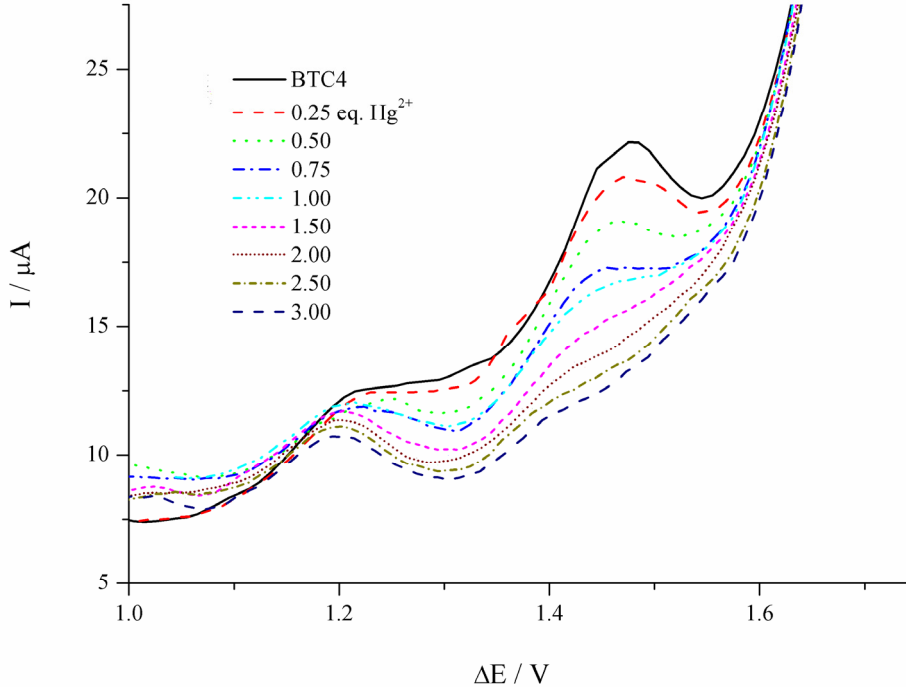
Bu sonuçlar daha önceki metotlarda elde edilen bulguları desteklerken, Hg^{2+} ve *BTC4* bileşiği arasındaki muhtemel konukçu-konuk etkileşmesinin benzotiyazol grupları ile gerçekleştiği sonucunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlara göre Hg^{2+} ile *BTC4* arasında gerçekleşen konukçu-konuk etkileşmesi Şekil – 5.10'daki gibi gösterilebilir.

Şekil-5. 10: Hg^{2+} ve BTC4 bileşiği arasındaki muhtemel etkileşme



Hg^{2+} iyonu konsantrasyonunun Hg^{2+} ve BTC4 bileşiği arasındaki konukçu-konuk kompleksleşmesi üzerindeki etkisini araştırmak için yapılan deneylerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları Şekil-5.11’de gösterilmiştir.

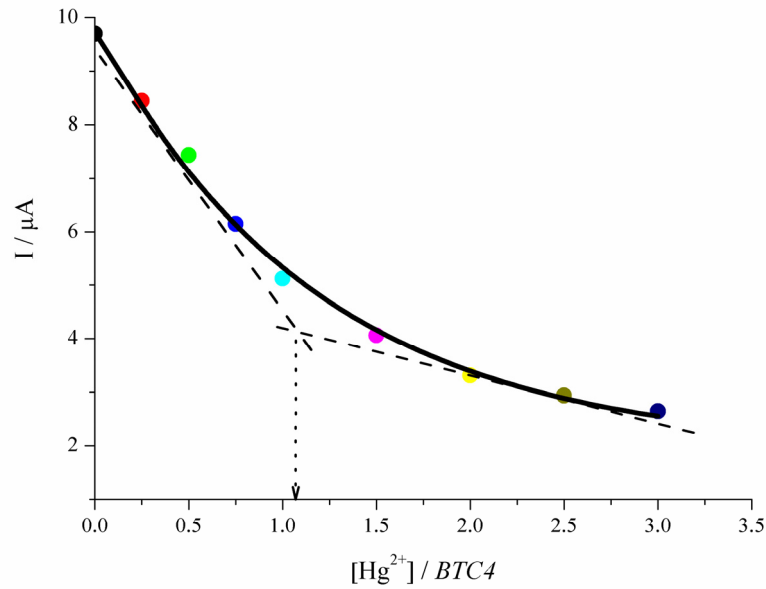
Şekil-5. 11: Artan Hg^{2+} (BTC4 konsantrasyonuna göre 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 ve 3.00 kat Hg^{2+}) iyonu konsantrasyonuna karşı diferansiyel puls voltamogramları (İlk tarama, Puls genliği 50 mV)



Elektrokimyasal hücre içerisindeki BTC4 çözeltisi üzerine Hg^{2+} iyonu konsantrasyonunu artırmak için farklı miktarlardaki Hg^{2+} iyonu eklenmesiyle ilk

pikte herhangi bir akım ya da potansiyel değişmesi gözlenmezken, ikinci pikte metal iyonu konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak kademeli bir akım değeri düşüşü gözlenmiştir. Buradaki düşüş eklenen metal iyonu konsantrasyonunun ortamdaki *BTC4* ile aynı oranda (1 eq.) olduğu ana kadar sert olmuş bu değerden sonra daha az bir düşüş değeri hatta sabitlenme gözlenmiştir.

Şekil- 5. 12: Mol oranları metoduna göre diferansiyel puls voltametri sonuçlarıyla konukçu-konuk (*BTC4*- Hg^{2+}) etkileşim stokiyometrisinin belirlenmesi



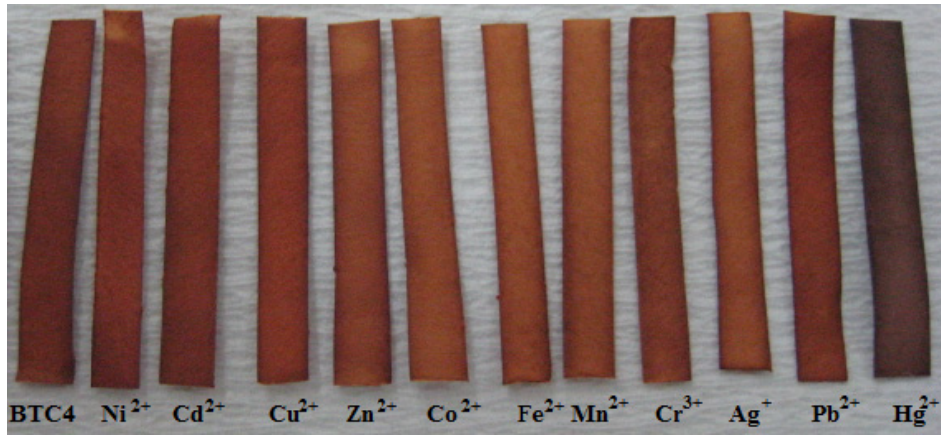
Bu sonuçlar mol oranları metoduna göre değerlendirildiğinde, Şekil 5.12’de gösterildiği gibi akım değerlerine karşı metal iyonu ve kromofor konsantrasyonu oranlarının grafiğe geçirildiğinde *BTC4* ve Hg^{2+} arasındaki konukçu-konuk etkileşmesinin spektrofotometrik deneyleri doğrular nitelikte 1:1 kompleksleşme stokiyometrisine göre yürüdüğü doğrulamaktadır.

5.1.4. Hg^{2+} İyonu Tayini için Hızlı Test Kit Uygulaması

Sentezlenen kromojenik kemosensörün pratik uygulaması için literatürde (Coronado, vd., 2005: 12351) belirtilen metoda göre test kâğıtları hazırlanmıştır. Bu amaçla, küçük boyutlarda filtre kağıtlarından hazırlanan test kağıtları DMF içerisindeki 0.1 M *BTC4* çözeltisine daldırılmıştır ve 55-60 °C arasında etüv içerisinde 1 saat kurutulmuştur. Şekil – 5.13’de gösterildiği gibi, kurutulan test

kâğıtları sulu ortamdaki metal iyonlarının çözeltilerine 30 saniye kadar bir zaman dilimi boyunca daldırıldığında, Hg^{2+} iyonu haricinde diğer metal iyonlarına daldırılan test kâğıtlarının renginde herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Hg^{2+} çözeltilisine daldırılan test kâğıdının rengi açık turuncu renkten kahverengi-siyahımsı renge doğru değişmiştir.

Şekil-5. 13: Belirtilen metal iyonlarının sulu çözeltilerine (1×10^{-3} M) 30 saniye süre boyunca daldırılan kuru test kâğıtlarındaki renk değişimleri



Kolorimetrik (naked-eye) deneylere benzer şekilde, Hg^{2+} iyonu konsantrasyonunun test kâğıtları üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yürütülen deneylerde, artan iyon konsantrasyonuna karşı renk değişiminin Şekil - 5.14'de görüldüğü gibi açık turuncudan koyu kahverengi-siyah tona doğru değiştiği gözlenmiştir.

Şekil-5. 14: Artan Hg^{2+} iyon konsantrasyonuna karşı test kâğıtlarındaki renk değişimi



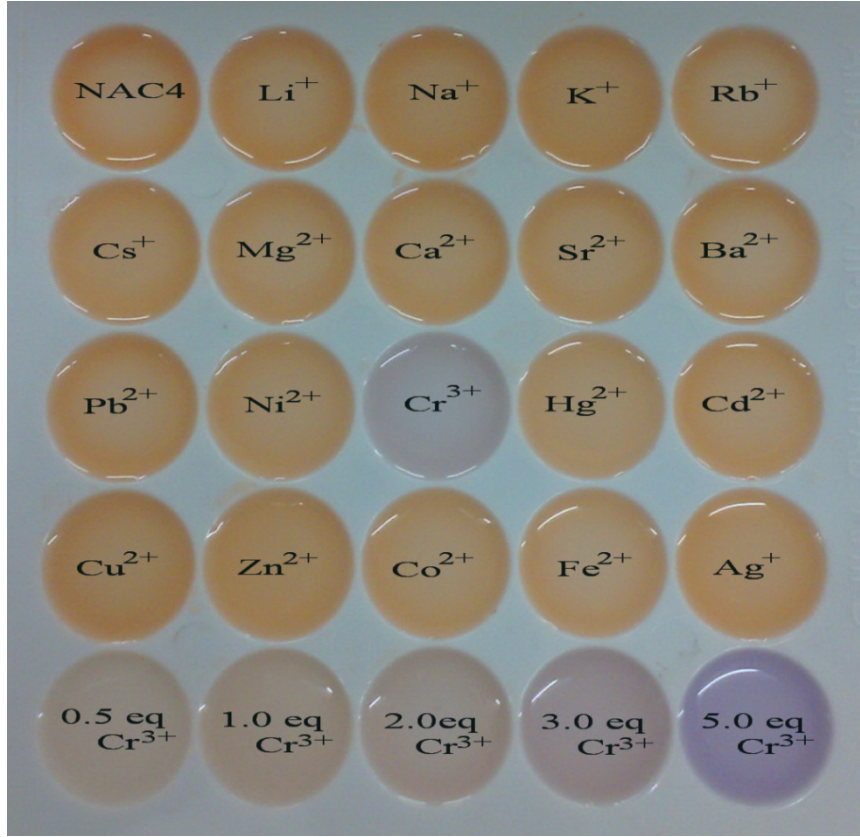
5.2. *NAC4* ile Gerçekleştirilen Kemosensör Uygulamaları

İlk defa grubumuz tarafından sentezlenen üst çember grubu naftil grupları ile fonksiyonlandırılmış olan ve kromojenik kemosensör özelliği taşıyan yeni bir azokaliksaren türevinin alkali, toprak alkali ve bazı ağır metallere (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ag^+) karşı göstermiş olduğu bağ yapabilme ve moleküler tanıma özellikleri kolorimetrik (naked-eye), UV-Vis spektroskopisi ve voltametrik tekniklerle incelenmiştir. Yürütülen deneyler sonucunda kullanılan azokaliksaren türevinin kullanılan metal iyonları arasından sadece Cr^{3+} iyonuna karşı seçicilik gösterdiği gözlemlenmiştir.

5.2.1. Kolorimetrik (Naked-eye) Ölçümler

Elde edilen kromojenik kemosensörün (*NAC4*) alkali, toprak alkali ve bazı ağır metallere (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+) karşı göstermiş olduğu kolorimetrik özellikler asetonitril (MeCN) ortamında kolorimetrik (naked-eye) olarak incelenmiştir. Metal çözeltileri konsantrasyonu 5×10^{-5} olan *NAC4* çözeltisi üzerine eklenmiş ve renk değişimleri izlenmiştir. Şekil-5.15’de gösterildiği gibi, sadece Cr^{3+} iyonu varlığında *NAC4* çözeltisinin rengi açık turuncu renkten menekşe-leylak renge bir renk geçişi sergilemiştir. Ayrıca şeklin son sütununda görüldüğü gibi *NAC4* çözeltisinin renginin artan Cr^{3+} konsantrasyonunu ile doğru orantılı bir şekilde koyu tona doğru değiştiği gözlemlenmiştir. Bu renk değişimi bize kullanılan kaliksaren türevinin kullanılan metal iyonları arasında sadece Cr^{3+} iyonuna karşı seçicilik gösterdiği hakkında bir ön bilgi vermektedir.

Şekil-5. 15: Asetonitril içerisindeki *NAC4*'ün (5.0×10^{-5} M) metal iyonları varlığındaki gözlenen renk değişimleri (3 eq). En alttaki sütun soldan sağa doğru 0.5-5 eq. aralığındaki metal iyonu varlığında gözlenen renk değişimini göstermektedir

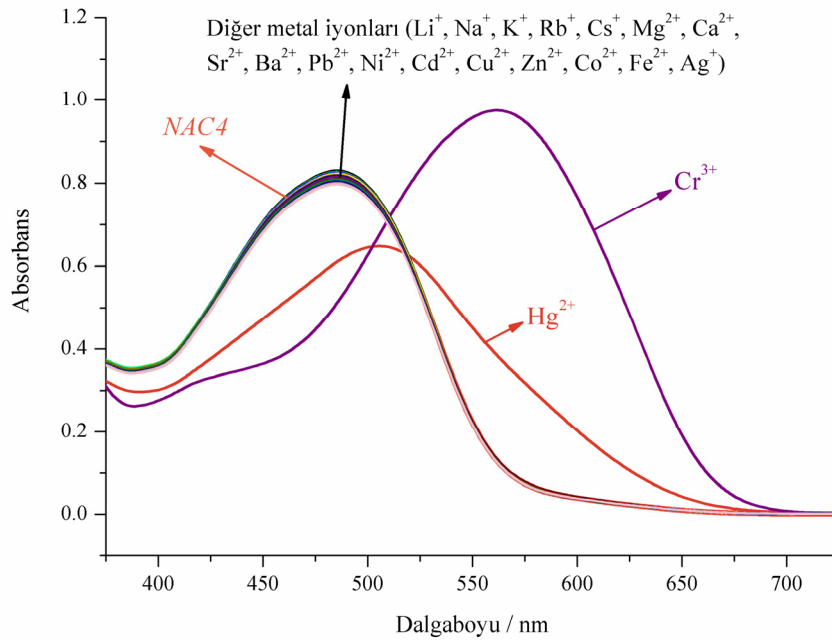


5.2.2. UV-Vis Spektrofotometrik Ölçümler

NAC4 ve kullanılan metal iyonları arasındaki muhtemel etkileşimleri incelemek için, UV-Vis spektrofotometri tekniği kullanılmıştır. Bu deneyler için 3 mL'lik kuvartz küvet içerisine sadece *NAC4* (5×10^{-5} M), *NAC4* ve metal çözeltileri (*NAC4* konsantrasyonunun 3 katı olacak şekilde) olacak şekilde karışımlar ayarlanmış ve asetonitril (MeCN)'e karşı spektrumlar alınmıştır. Şekil- 5.16 ile görüldüğü gibi, bir seri spektrofotometrik deney sonuçları elde edilmiştir. *NAC4* çözeltisi metal iyonları yokluğunda 485 nm'de bileşiğin üst gruplarındaki $-N=N-$ bağının göstermiş olduğu $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait bir maksimum absorpsiyon piki göstermiştir (Ho vd., 2007: 2434). *NAC4* çözeltisi (5×10^{-5} M) metal iyonları (1.5×10^{-4} M) ile karıştırılıp absorpsiyon spektrumları alındığında maksimum dalga boyunda sadece Cr^{3+} ve Hg^{2+} iyonları varlığında bathokromik kaymalar gözlenmiştir. Bu bathokromik kaymalardan Hg^{2+} iyonu varlığındaki kayda değer bir kayma değeri

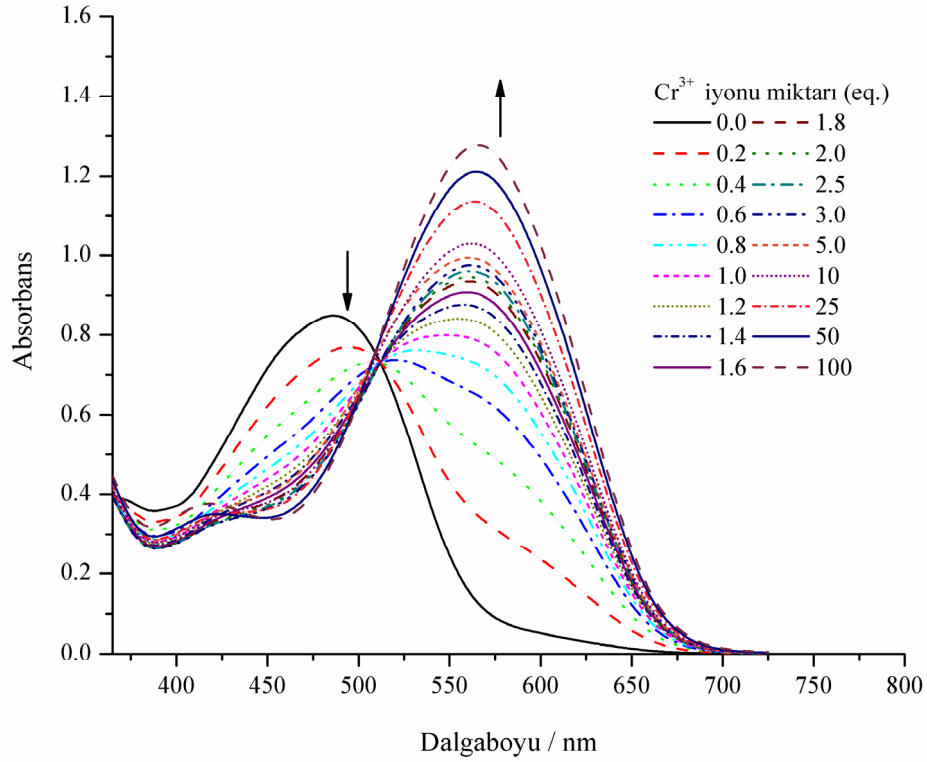
ifade etmezken, Cr^{3+} iyonu varlığında şiddetli bir kayma (80 nm) gözlenmiş hatta *NAC4* çözeltisinin 485 nm'de göstermiş olduğu absorpsiyon değerinde bir sönme etkisi gözlenmiş ve 565 nm'de gerçekleşmesi muhtemel olan $\text{Cr}(\text{NAC4})^{3+}$ konukçu-konuk kompleksine ait yeni kuvvetli bir pik ortaya çıkmıştır. Chetia ve Iyer ortaya çıkan bu yeni absorpsiyon bandının konukçu molekül ile konuk molekül arasındaki kararlı kompleksin varlığının işaretçisi olduğunu önermişlerdir (Chetia ve Iyer, 2008: 8115). Diğer metal iyon çözeltilerinin *NAC4* çözeltisi üzerine eklenmesiyle alınan absorpsiyon spektrumlarında kayda değer bir değişmeye rastlanmamıştır.

Şekil-5. 16: Farklı metal iyon çözeltilerinin (1.50×10^{-4} M) *NAC4* çözeltisine (5.0×10^{-5} M) eklenmesiyle gözlenen spektrum değişimleri.



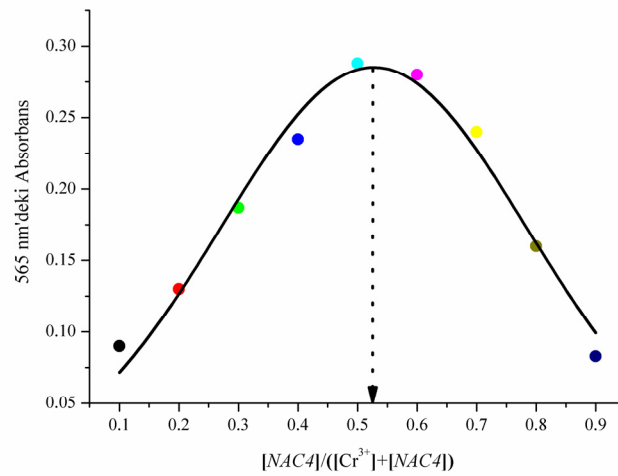
NAC4 bileşiği ile Cr^{3+} iyonu arasındaki etkileşmeye daha derin bir bakış açısı getirebilmek için Cr^{3+} iyon konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir seri UV-Vis titrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil-5.17'de de gösterildiği gibi, *NAC4*'e ait 485 nm'deki absorpsiyon piki artan Cr^{3+} iyonu konsantrasyonu ($0.0-5.0 \times 10^{-3}$ M) ile dereceli olarak bir azalma göstermiş hatta tamamen sönmüştür. Bunun yanında artan Cr^{3+} iyonu konsantrasyonu ile 509 nm'de iyi tanımlanabilen ve ortamda en az iki türün (*NAC4* ve *NAC4-Cr³⁺*) dengede olduğunu ifade eden bir izobestik nokta gözlenmiştir.

Şekil-5. 17: Artan Cr^{3+} (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 3.0, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, ve 100.0 eq. Cr^{3+}) konsantrasyonuna karşı 5.0×10^{-5} M *NAC4*'ün elde edilen UV-Vis titrasyon spektrumları.



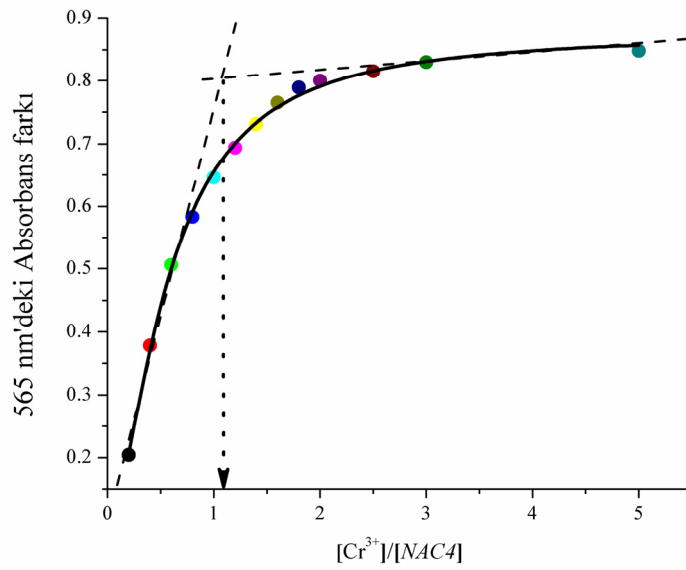
NAC4 bileşiği ile Cr^{3+} iyonu arasındaki etkileşmenin stokiyometrisini belirleyebilmek için Job sürekli değişme metodu ve mol oranları metodu kullanılmıştır.

Şekil-5. 18: 565 nm'deki *NAC4*- Cr^{3+} kompleks piki için Job eğrisi



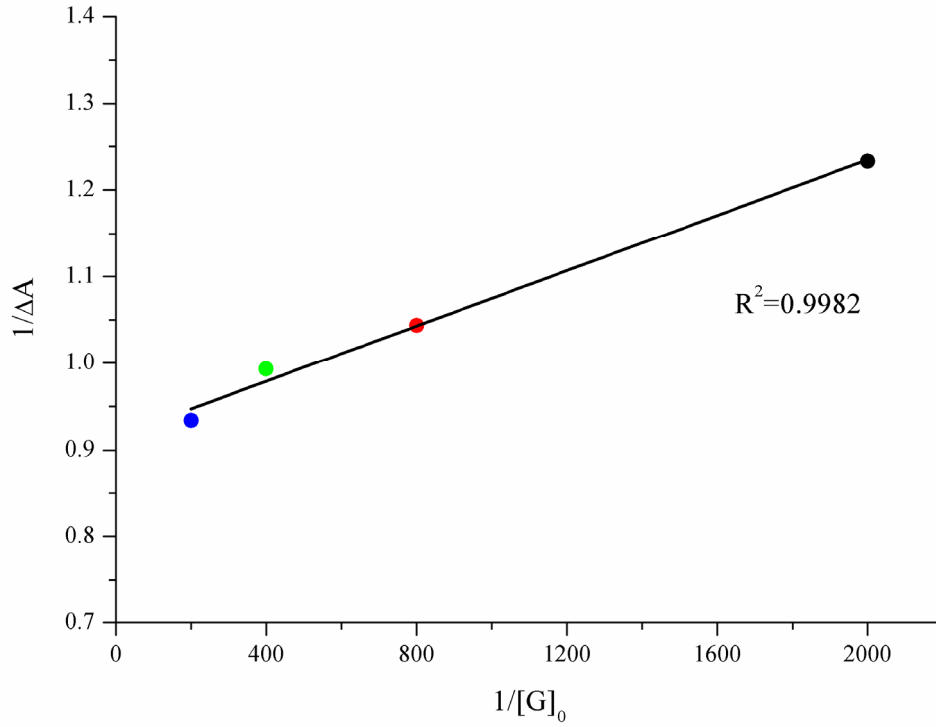
Şekil-5.18’de 565 nm deki kompleks piki için tipik Job eğrisi gösterilmiştir. $[NAC4]/([Cr^{3+}] + [NAC4])$ için 565 nm’deki mol fraksiyon oranı 0.52 olarak hesaplanmıştır. Bu değer oluşan konukçu-konuk kompleksin 1:1 stokiyometriye göre gerçekleştiğini göstermektedir. Job sürekli değişme metodu ile bulunan stokiyometri değeri mol oranları metodu kullanılarak doğrulanmıştır.

Şekil- 5. 19: *NAC4* bileşiği ile Cr^{3+} iyonu arasında gerçekleşen konukçu-konuk kompleksinin mol oranı metoduna göre stokiyometri grafiği



Şekil – 5.19’da 565 nm’deki absorpsiyon farklarına dayanarak elde edilen $Cr^{3+}/NAC4$ değeri 1.09 olarak hesaplanmıştır. Bu değer mol oranları metoduna göre gerçekleşen reaksiyonun 1:1 stokiyometriye göre yürüdüğünü göstermektedir. Kompleksleşme oranına ve UV bantlarındaki değişmelere göre *NAC4* ile Cr^{3+} arasında gerçekleşen kompleksin oluşum sabiti 1:1 stokiyometriye uygun olan Eşitlik-1.19’da verilen Benesi–Hildebrand eşitliği ile hesaplanmış ve Şekil–5.20’de gösterildiği gibi lineer eğri prosedürüne göre $(5.72 \pm 0.18) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

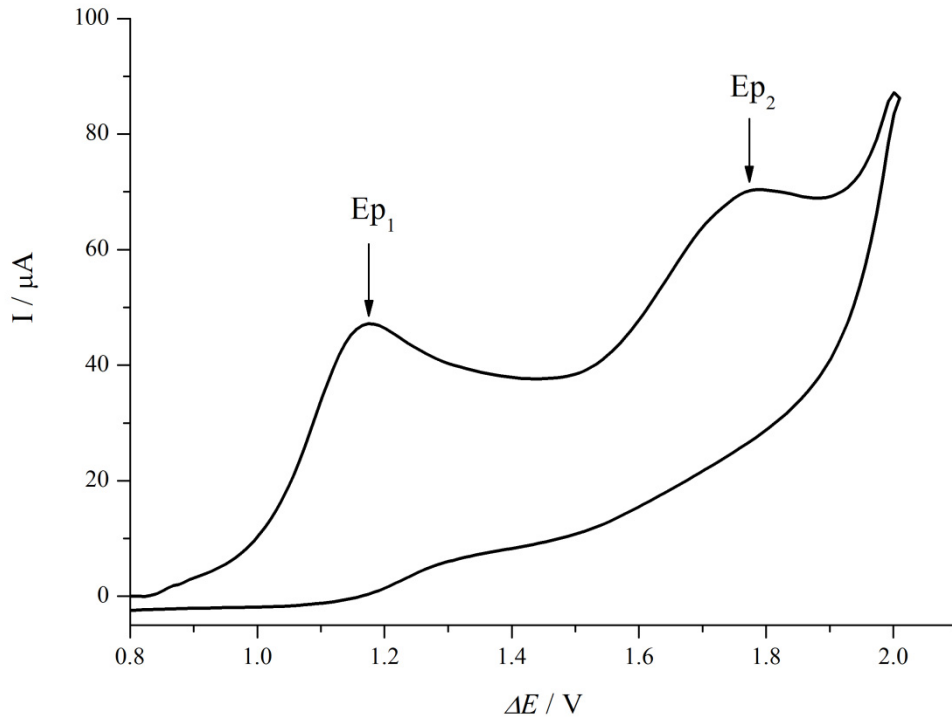
Şekil-5. 20: Aşırı Cr^{3+} (10-100 eq.) varlığında 565 nm de Benesi–Hildebrand eşitliğine göre lineer eğri grafiği



5.2.3. Voltametrik Ölçümler

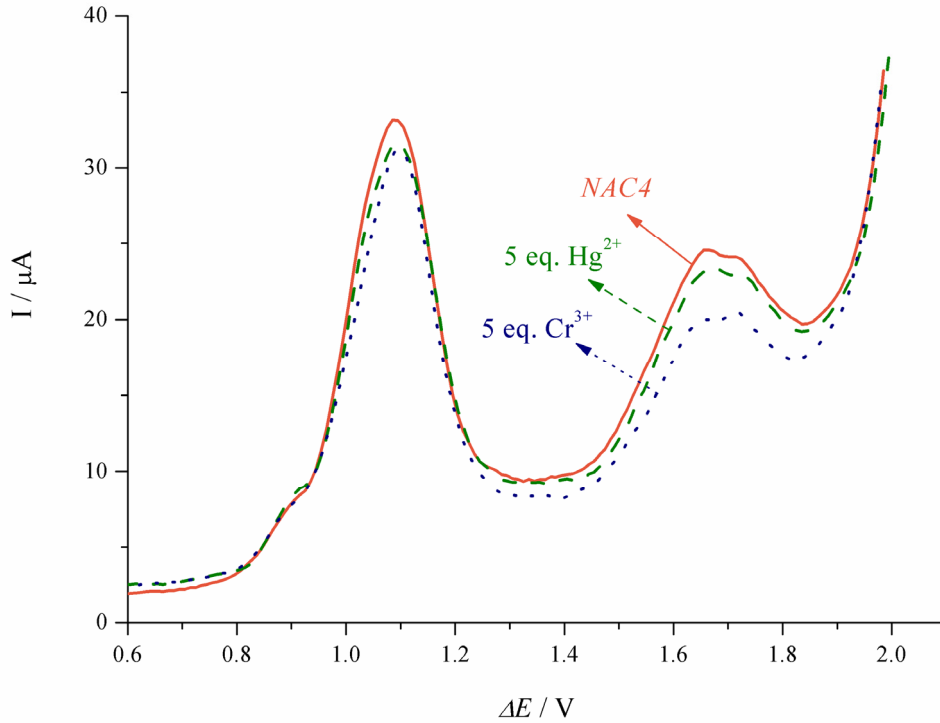
Kullanılan kemosensörün kolorimetrik (naked-eye) ve spektrofotometrik ölçümler ile belirlenmiş olan Cr^{3+} seçiciliğini elektrokimyasal olarak da incelemek, Cr^{3+} iyonunun *NAC4* bileşiği ile tam olarak hangi bölgesinden etkileşim gösterdiğini tahmin etmek ve değerlendirebilmek için dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri teknikleri kullanılmıştır. Bu amaçla fonksiyonlandırılmamış kaliksaren (*C4*) ve sentez bileşiği olan *NAC4*'ün dönüşümlü voltamogramları elde edilmiştir. Şekil-5.21 ile *NAC4*'ün dönüşümlü voltamogramı gösterilmiştir.

Şekil-5. 21: 1×10^{-3} M *NAC4* bileşiğinin dönüşümlü voltamogramı (İlk tarama, tarama hızı 0.1 Vs^{-1}).



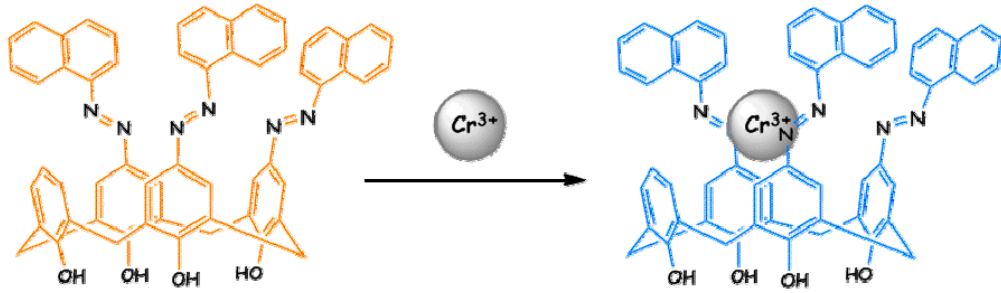
Daha önce literatürde belirtildiği gibi (Kim vd., 2004: 3759), *C4* bileşiği organik çözücü ortamında yaklaşık 1.22V potansiyel değerinde fenol gruplarından dolayı bir yükseltgenme piki sergilemiştir. Diğer taraftan *NAC4* bileşiğine ait olan voltamograma bakıldığında 1.18V (E_{p1}) ve 1.80V (E_{p2}) da tersinmez karaktere sahip iki anodik pik gözlemlenmiştir. İlk pik *C4* bileşiğinde olduğu gibi *NAC4* bileşiğindeki fonksiyonlandırılmayan fenol gruplarının yükseltgenmesine atfedilirken, ikinci pik *NAC4* bileşiğinin üst grubunda yer alan naftil azo gruplarının yükseltgenmesine atfedilmiştir. Bu nedenle, *NAC4* bileşiği ile metal iyonları arasında herhangi bir etkileşmenin olup olmadığını anlayabilmek için anodik 0-2.00V potansiyel aralığında diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılmıştır. *NAC4* bileşiği ve bu bileşiğin 5 katı konsantrasyonu metal iyonu varlığında alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil-5.22 ile gösterilmiştir.

Şekil-5. 22: Cr^{3+} ve Hg^{2+} iyon çözeltilerinin (5.0×10^{-3} M) *NAC4* çözeltisine (1.0×10^{-3} M) eklenmesiyle alınan diferansiyel puls voltamogramları (İlk tarama, Puls genliği 50 mV)



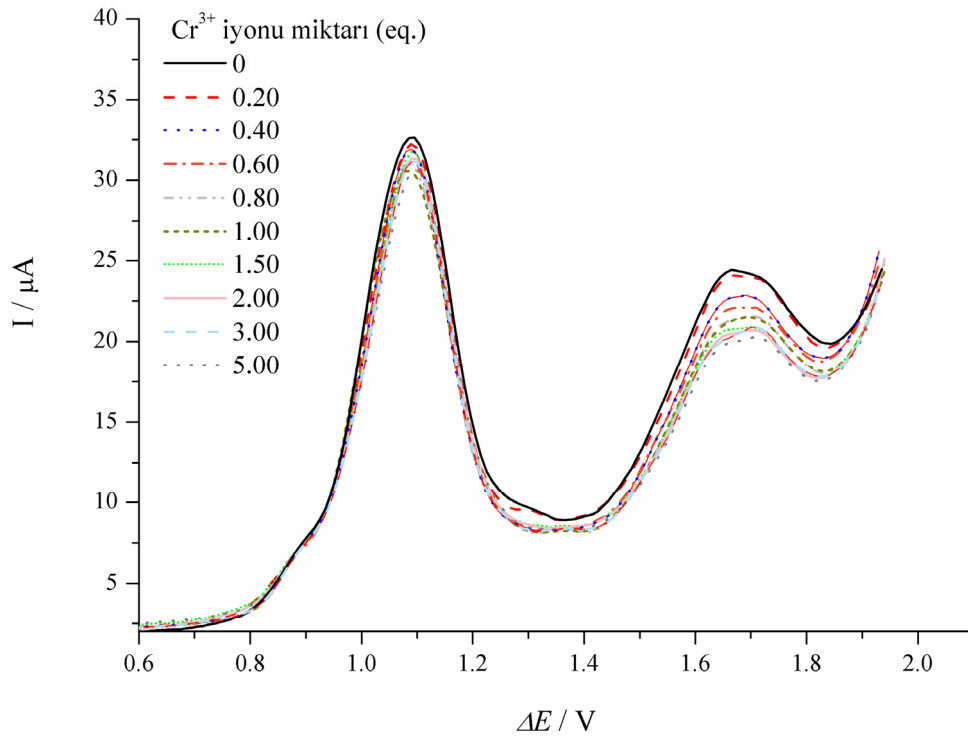
NAC4 için alınan diferansiyel puls voltamogramında iki tane anodik pik elde edilmiştir. Eklenen metal iyonları için Cr^{3+} ve Hg^{2+} iyonları haricinde *NAC4* bileşiğinin diferansiyel puls voltamogramındaki piklerde herhangi bir değişiklik gözlenmezken, Hg^{2+} iyonu varlığında naftil grubuna atfedilen ikinci pikin akım değerinde ihmal edilebilir bir azalma gözlenmiş, Cr^{3+} iyonu varlığında ise bu pikte hemen hemen sönecek kadar büyük bir azalma gözlenmiştir. Bu da spektrofotometrik ölçümlerde elde edilen sonuçlarla paralellik göstermekte ve *NAC4* bileşiğinin Cr^{3+} ve Hg^{2+} metal iyonları haricinde kullanılan diğer metal iyonları ile herhangi bir etkileşme göstermediğini belirtmektedir. Bu sonuçlar daha önceki metotlarda elde edilen bulguları desteklerken, Cr^{3+} ve *NAC4* bileşiği arasındaki muhtemel etkileşmenin naftil grupları ile gerçekleştiği sonucunu ortaya koymuştur (Şekil-5.23).

Şekil-5. 23: Cr^{3+} ve NAC4 bileşiği arasındaki muhtemel etkileşme



Cr^{3+} iyonu konsantrasyonunun Cr^{3+} ve NAC4 bileşiği arasındaki konuk-konuk kompleksleşmesi üzerindeki etkisini araştırmak için yapılan deneylerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları Şekil-5.24'te gösterilmiştir.

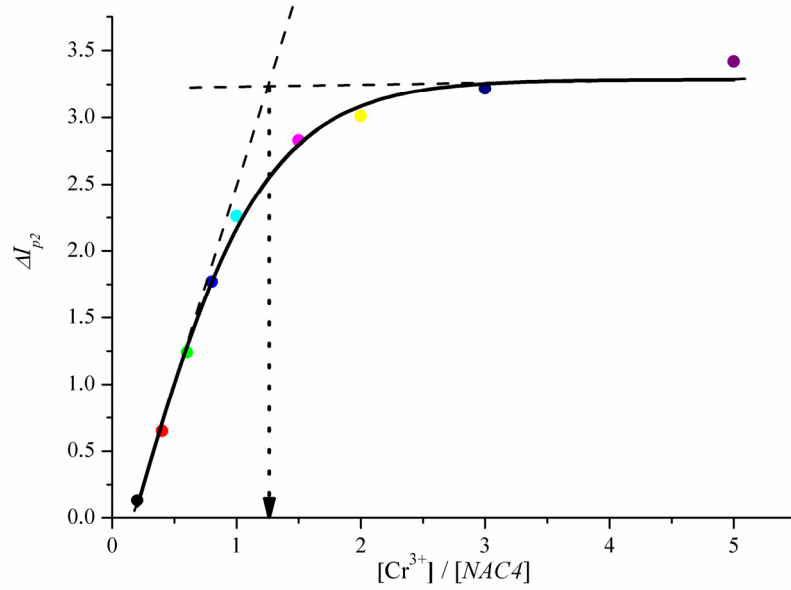
Şekil- 5. 24: Artan Cr^{3+} iyonu konsantrasyonuna karşı diferansiyel puls voltamogramları (İlk tarama, Puls genliği 50 mV)



Elektrokimyasal hücre içerisindeki NAC4 çözeltisi üzerine Cr^{3+} iyonu konsantrasyonunu artırmak için farklı miktarlardaki Cr^{3+} iyonu eklenmesiyle ilk pikte herhangi bir akım ya da potansiyel değişimi gözlenmezken, ikinci pikte metal iyonu konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak kademeli bir akım değeri düşüşü

gözlenmiştir. Buradaki düşüş eklenen metal iyonu konsantrasyonunun ortamdaki *NAC4* ile aynı oranda (1 eq.) olduğu ana kadar sert olmuş bu değerden sonra daha az bir düşüş değeri hatta sabitlenme gözlenmiştir.

Şekil- 5. 25: Mol oranları metoduna göre diferansiyel puls voltametri sonuçlarıyla konukçu-konuk (*NAC4*- Cr^{3+}) etkileşim stokiyometrisinin belirlenmesi



Bu sonuçlar mol oranları metoduna göre değerlendirildiğinde, şekil içerisindeki akım değerlerine karşı metal iyonu ve kromofor konsantrasyonu oranlarının grafiğe geçirildiği Şekil-5.25'te *NAC4* ve Cr^{3+} arasındaki konukçu-konuk etkileşmesinin spektrofotometrik deneyleri doğrular nitelikte 1:1 kompleksleşme stokiyometrisine göre yürüdüğü gözlemlenmiştir.

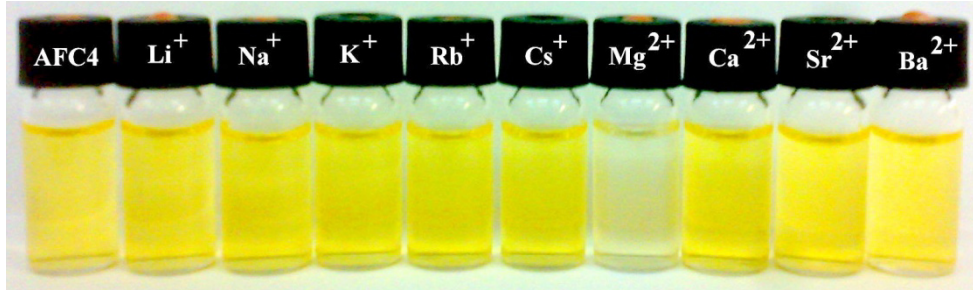
5.3. AFC4 ile Gerçekleştirilen Kemosensör Uygulamaları

İlk defa grubumuz tarafından sentezlenen üst çember grubu aminoasetofenon grupları ile fonksiyonlandırılmış olan ve kromojenik kemosensör özelliği taşıyan yeni bir azokaliksaren türevinin (*AFC4*) alkali, toprak alkali ve bazı ağır metallere (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+) karşı göstermiş olduğu bağ yapabilme ve moleküler tanıma özellikleri kolorimetrik (naked-eye), UV-Vis spektrofotometri ve voltametrik tekniklerle incelenmiştir. Yürütülen deneyler sonucunda kullanılan azokaliksaren türevinin alkali ve toprak alkali metal iyonları içerisinde Mg^{2+} iyonuna karşı seçicilik gösterdiği ve kullanılan ağır metal iyonlarından bazıları ile zayıf (Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+) bazıları ile kuvvetli (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}) etkileşimler gösterdiği gözlemlenmiştir.

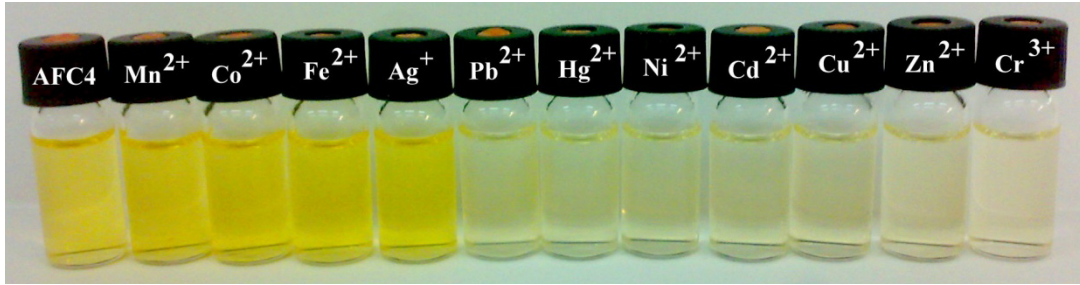
5.3.1. Kolorimetrik (Naked-eye) Ölçümler

Elde edilen kromojenik kemosensörün (*AFC4*) alkali, toprak alkali ve bazı ağır metallere (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+) karşı göstermiş olduğu kolorimetrik özellikler asetonitril (MeCN) ortamında kolorimetrik (naked-eye) olarak incelenmiştir. Metal çözeltileri (3×10^{-4} M) *AFC4* çözeltisi (6×10^{-5} M) üzerine eklenmiş ve renk değişimleri izlenmiştir. Şekil-5.26'da gösterildiği gibi, alkali ve toprak alkali metal iyonları içerisinde sadece Mg^{2+} iyonu varlığında *AFC4* çözeltisinin rengi sarı renkten şeffaf-açık sarı renge bir renk geçişi sergilemiştir. Bunun yanında kullanılan ağır metal iyonlarından Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ varlığında *AFC4* çözeltisinin renginde az bir değişiklik gözlenirken, Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} iyonları varlığında *AFC4* çözeltisi sarı renkten şeffaf-açık sarı renge bir renk geçişi sergilemiştir (Şekil- 5.27). Bu renk değişimi bize kullanılan azokaliksaren türevinin kullanılan alkali ve toprak alkali metal iyonları arasında sadece Mg^{2+} iyonuna karşı seçicilik gösterdiği ve kullanılan ağır metal iyonlarından bazıları ile zayıf (Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+) bazıları ile kuvvetli (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}) etkileşimler gösterdiği hakkında bir ön bilgi vermektedir.

Şekil-5. 26: Asetonitril içerisindeki *AFC4*'ün (6.0×10^{-5} M) alkali ve toprak alkali metal iyonları varlığındaki (5 eq) gözlenen renk değişimleri



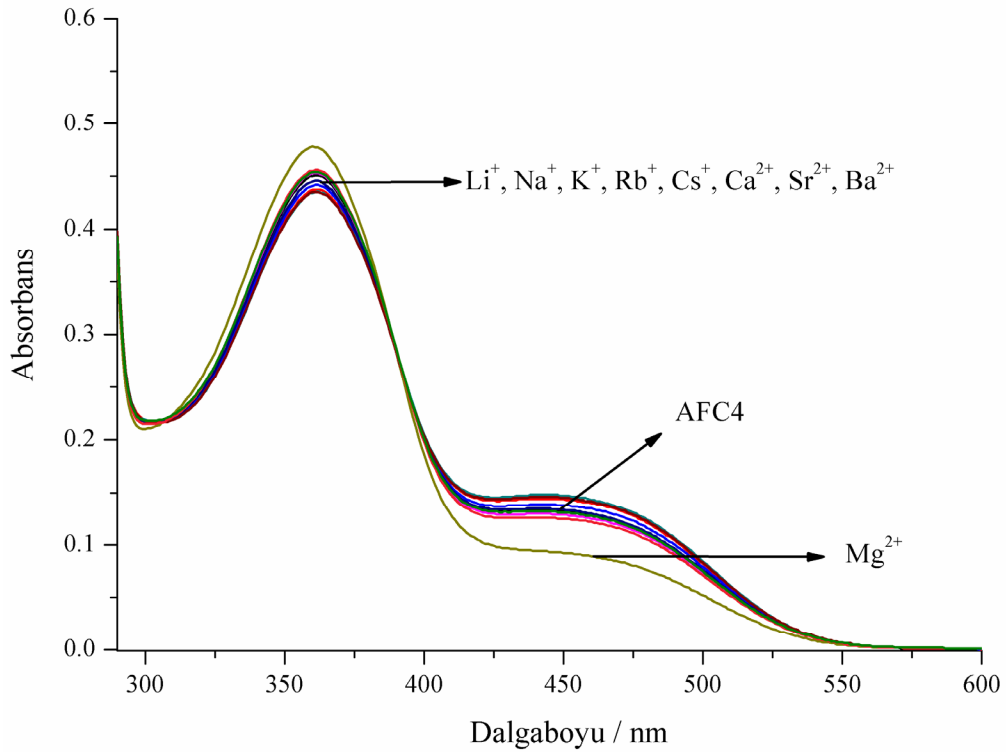
Şekil- 5. 27: Asetonitril içerisindeki *AFC4*'ün (6.0×10^{-5} M) bazı ağır metal iyonları varlığındaki (5 eq). gözlenen renk değişimleri



5.3.2. UV-Vis Spektrofotometrik Ölçümler

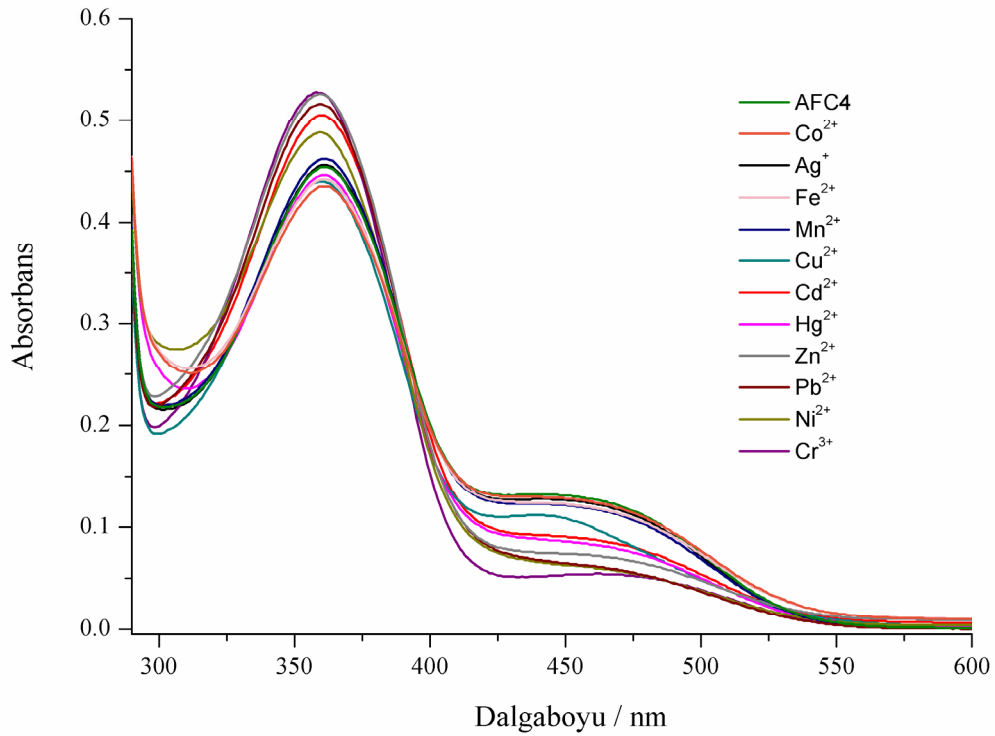
AFC4 ve kullanılan metal iyonları arasındaki muhtemel etkileşimleri incelemek için UV-Vis spektrofotometri tekniği kullanılmıştır. Bu deneyler için 3 mL'lik kuvarz küvet içerisine sadece *AFC4* (6×10^{-5} M), *AFC4* ve metal çözeltileri (*AFC4* konsantrasyonunun 5 katı olacak şekilde) olacak şekilde karışımlar ayarlanmış ve MeCN'e karşı spektrumlar alınmıştır (Şekil- 5.28). *AFC4* çözeltisi metal iyonları yokluğunda 361 ve 451 nm de iki maksimum absorpsiyon piki vermiştir. *AFC4* çözeltisi (6×10^{-5} M) metal iyonları (3×10^{-4} M) ile karıştırılıp absorpsiyon spektrumları alındığında alkali ve toprak alkali metal iyonlarından sadece Mg^{2+} varlığında kuvvetli etkileşim gösterdiği gözlemlenmiştir. Şekil-5.28'de gösterildiği gibi Mg^{2+} iyonu varlığında *AFC4* bileşiğine ait 361 nm'deki absorpsiyon piki artış gösterirken, 451 nm'deki absorpsiyon piki azalmıştır.

Şekil- 5. 28: Alkali ve toprak alkali metal iyon çözeltilerinin (3.0×10^{-4} M) *AFC4* çözeltilisine (6.0×10^{-5} M) eklenmesiyle gözlenen spektrum değişimleri.



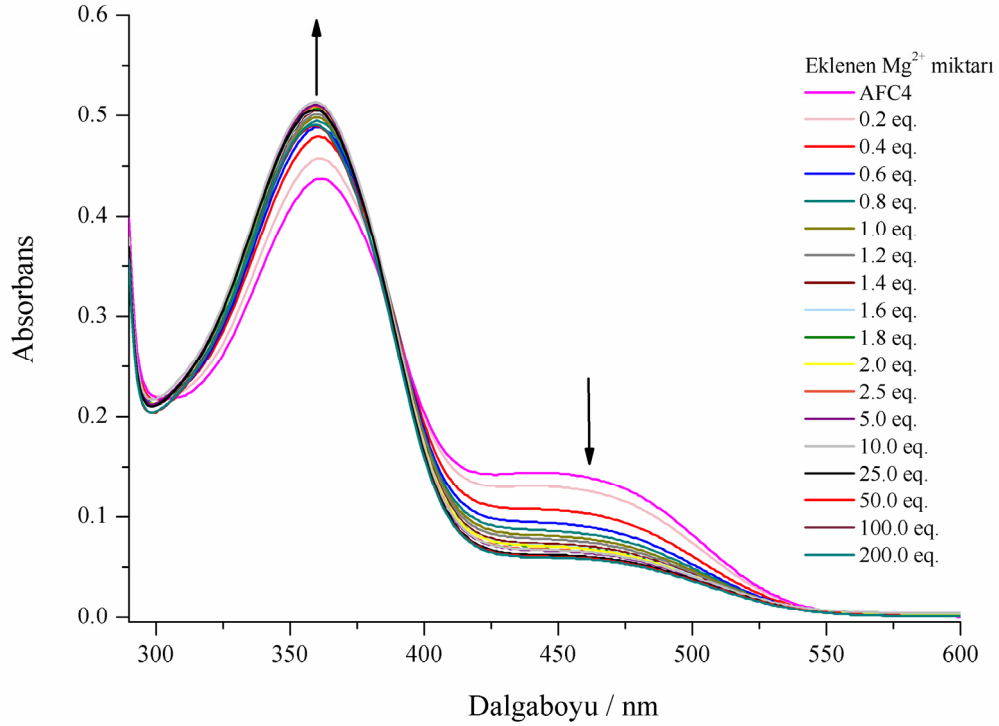
AFC4 çözeltilisi (6×10^{-5} M) ağır metal iyonları (3×10^{-4} M) ile karıştırılıp absorpsiyon spektrumları alındığında ağır metal iyonlarından Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ iyonları varlığında zayıf, Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} iyonları varlığında kuvvetli etkileşimler gösterdiği gözlemlenmiştir. Şekil-5.29’da gösterildiği gibi bazı ağır metal iyonları varlığında *AFC4* bileşiğine ait 361 nm’deki absorpsiyon piki artış gösterirken, 451 nm’deki absorpsiyon piki azalmış hatta bazı metal iyonları varlığında tamamen sönme göstermiştir.

Şekil-5. 29: Bazı ağır metal iyon çözeltilerinin (3.0×10^{-4} M) AFC4 çözeltilisine (6.0×10^{-5} M) eklenmesiyle gözlenen spektrum değişimleri



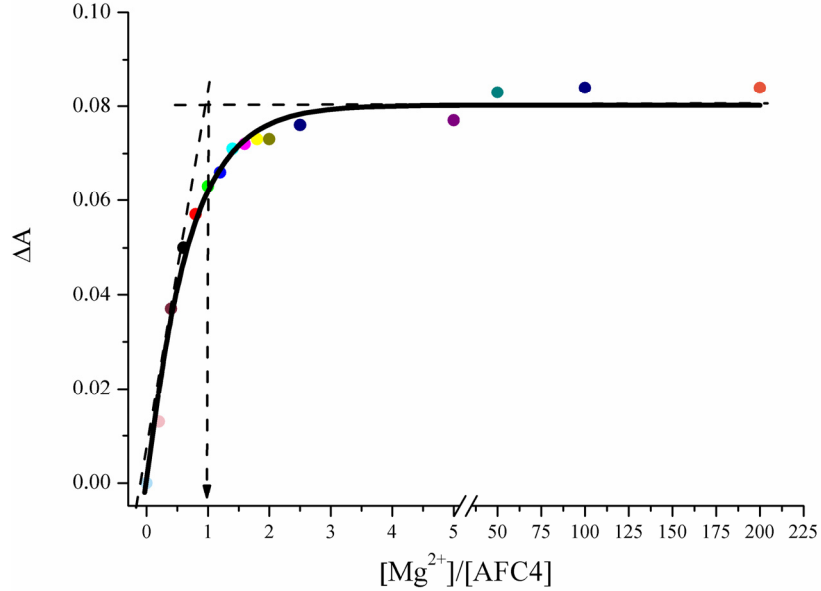
Bu etkileşimlerden alkali ve toprak alkali metal iyonlarından AFC4 bileşiğinin seçicilik gösterdiği Mg^{2+} iyonu ile AFC4 arasındaki etkileşimi daha detaylı olarak incelemek için Mg^{2+} iyon konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir seri UV-Vis spektrofotometrik titrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil-5.30'da gösterildiği gibi, AFC4'e ait 451 nm'deki absorpsiyon piki artan Mg^{2+} iyonu konsantrasyonu ($0.0-12.0 \times 10^{-3}$ M) ile dereceli olarak bir azalma göstermiş hatta tamamen sönmüştür. Ortama eklenen Mg^{2+} iyonunun konsantrasyon değerinin 12.0×10^{-3} M'dan sonra absorpsiyon spektrumunda herhangi bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmiştir. Bunun yanında artan Mg^{2+} iyonu konsantrasyonu ile 361 nm'deki absorpsiyon piki kademeli olarak bir artış göstermiş ve 392 nm'de iyi tanımlanabilen ve ortamda en az iki türün (AFC4 ve AFC4- Mg^{2+}) dengede olduğunu ifade eden bir izobestik nokta gözlenmiştir.

Şekil-5. 30: Artan Mg^{2+} (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.5, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0 ve 200.0 eq. Mg^{2+}) konsantrasyonuna karşı 5.0×10^{-5} M AFC4'ün elde edilen UV-Vis titrasyon spektrumları



Oluşan konukçu-konuk kompleksin stokiyometri değeri mol oranları metodu kullanılarak bulunmuştur. 451 nm'deki absorpsiyon farklarına dayanarak elde edilen $Mg^{2+} / AFC4$ değeri 1.00 olarak hesaplanmıştır (Şekil-5.31). Bu oran mol oranları metoduna göre gerçekleşen reaksiyonun 1:1 stokiyometriye göre yürüdüğünü göstermektedir.

Şekil – 5. 31: *AFC4* bileşiği ile Mg^{2+} iyonu arasında gerçekleşen konukçu-konuk kompleksinin mol oranı metoduna göre 451 nm'deki absorpsiyon farklarına dayanarak çizilen stokiyometri grafiği



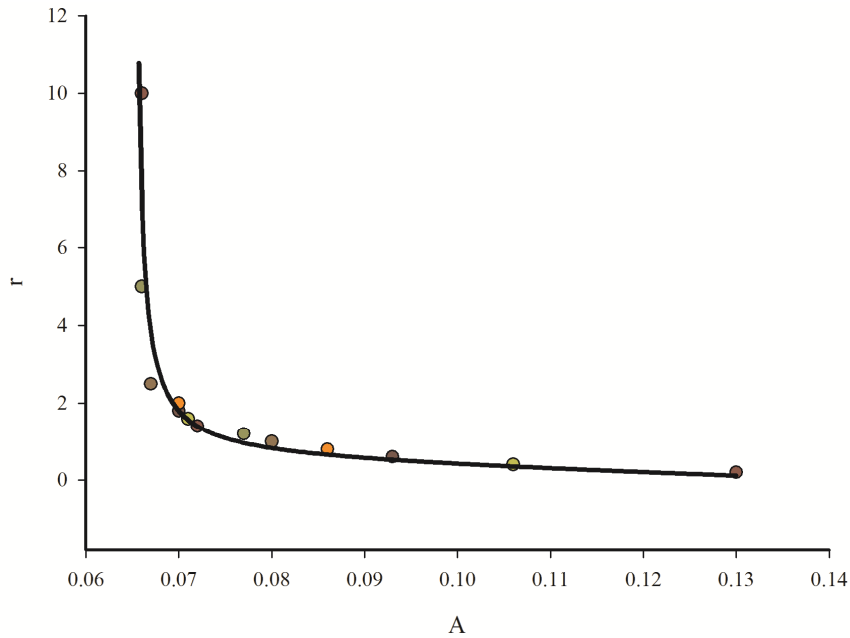
Metal iyonu eklenmesine karşı değişiklik gözlenen UV-Vis bantlarına ve metal iyonları ile kromofor arasındaki reaksiyon stokiyometrisine bağlı olarak oluşum sabiti lineer olmayan eğri prosedürüne uygun olarak Eşitlik-1.20 kullanılarak Sigma Plot 10 programı yardımıyla hesaplanmış ve elde edilen değerler Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo– 5. 1: Elde edilen *AFC4*–metal iyonu etkileşimlerinin oluşum sabitleri

Konukçu – Konuk Etkileşimi	Oluşum Sabiti ($L mol^{-1}$)
<i>AFC4</i> – Mg^{2+}	$(1.94 \pm 0.31) \times 10^5$
<i>AFC4</i> – Cu^{2+}	$(1.22 \pm 0.30) \times 10^5$
<i>AFC4</i> – Cd^{2+}	$(3.50 \pm 1.83) \times 10^5$
<i>AFC4</i> – Hg^{2+}	$(3.41 \pm 0.23) \times 10^5$
<i>AFC4</i> – Zn^{2+}	$(6.31 \pm 1.33) \times 10^4$
<i>AFC4</i> – Pb^{2+}	$(9.91 \pm 1.22) \times 10^4$
<i>AFC4</i> – Ni^{2+}	$(2.54 \pm 0.91) \times 10^5$
<i>AFC4</i> – Cr^{3+}	$(1.02 \pm 0.67) \times 10^5$

Alkali ve toprak alkali metal iyonları arasında Mg^{2+} iyonu hariç diğer iyonların ve bazı ağır metal iyonlarının (Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+) *AFC4* ile olan etkileşimleri zayıf ve veriler yetersiz olduğundan oluşum sabitleri hesaplanamamıştır. Şekil-5.32 alkali ve toprak alkali metal iyonları arasında *AFC4* ile Mg^{2+} arasında gerçekleşen konukçu-konuk etkileşiminin oluşum sabitinin hesaplandığı lineer olmayan eğri grafiğini göstermektedir.

Şekil- 5. 32: *AFC4* konsantrasyonuna göre 0.2-10.0 katı aralığında metal konsantrasyonunun eklenmesi ile 451 nm'deki absorbans değişiminin Eşitlik-1.20'ye göre lineer olmayan eğri grafiği.



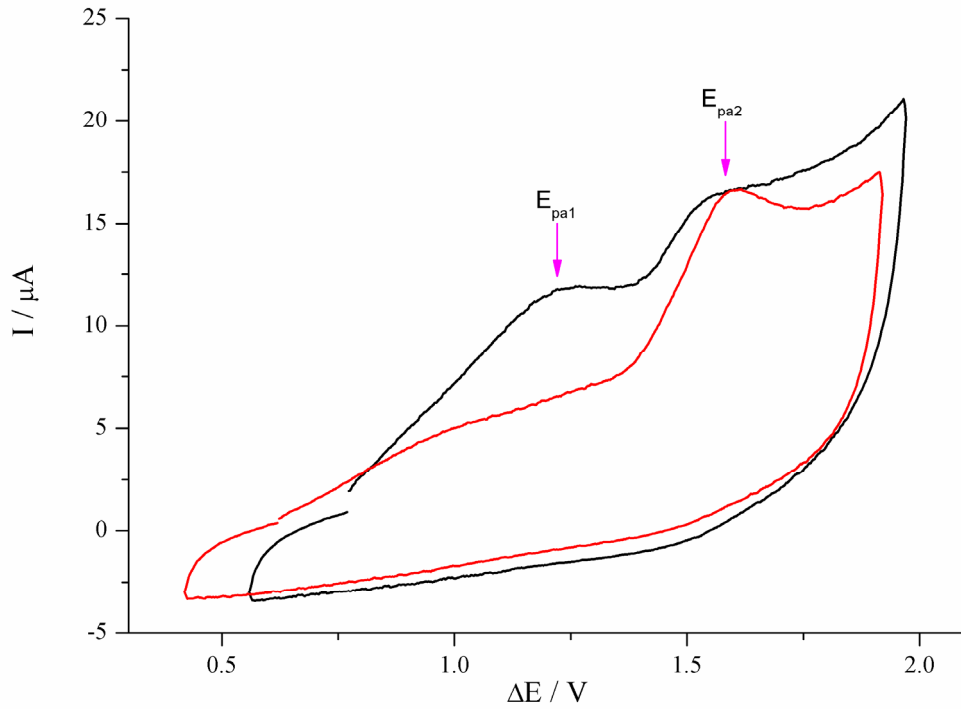
5.3.3. Voltametik Ölçümler

Kullanılan kemosensörün spektrofotometrik ölçümler ile belirlenmiş olan Mg^{2+} (alkali ve toprak alkali metal iyonları arasında) seçiciliğini elektrokimyasal olarak da incelemek, Mg^{2+} iyonunun *AFC4* bileşiği ile tam olarak hangi bölgesinden etkileşim gösterdiğini tahmin etmek ve değerlendirebilmek için dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri teknikleri kullanılmıştır. Bu amaçla sentez bileşiği olan *AFC4*'ün, Mg^{2+} iyonu varlığında ve yokluğunda dönüşümlü voltamogramları elde edilmiştir.

Şekil-5.33'de görüldüğü gibi ortamda herhangi bir metal iyonu yok iken *AFC4* bileşiği anodik bölgede tersinmez karaktere sahip birisi 1.23V (E_{p1}) diğeri 1.52V

(E_{p2})'da olmak üzere 2 tane yükseltgenme piki sergilemiştir (Şekil-5.33, siyah renkli voltamogram).

Şekil-5. 33: *AFC4* bileşiğinin Mg^{2+} iyonu varlığında (kırmızı) ve yokluğunda (siyah) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (İlk tarama, Tarama hızı 0.1 Vs^{-1})

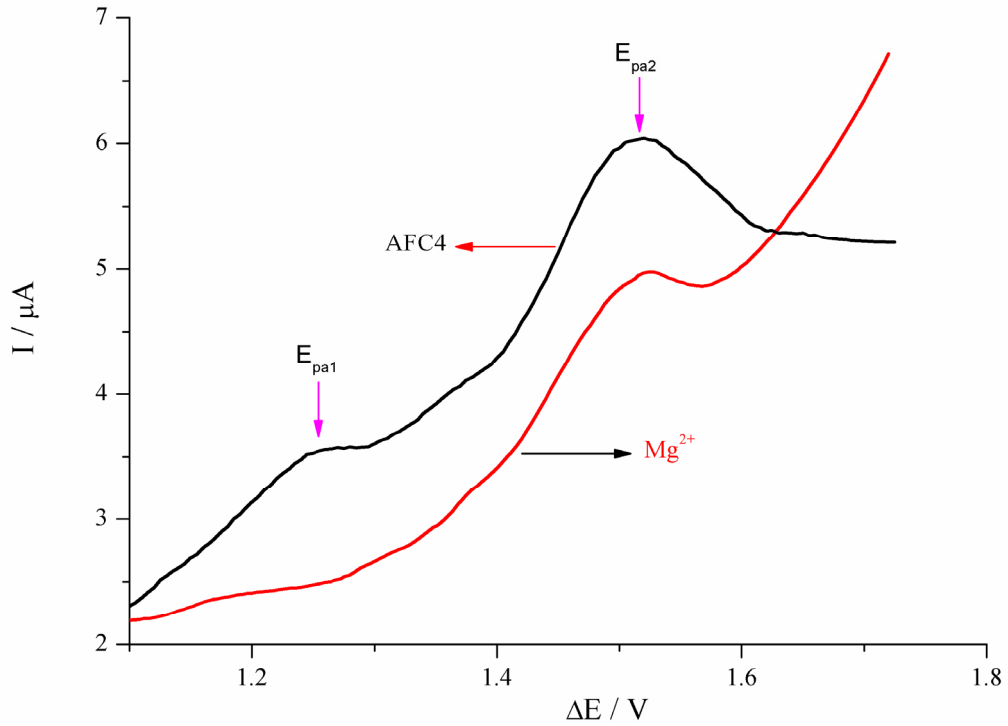


Daha önce literatürde belirtildiği gibi (Kim vd., 2004: 3759), fonksiyonlandırılmamış kaliks[4]aren (*C4*) bileşiği organik çözücü ortamında yaklaşık 1.22V potansiyel değerinde fenol gruplarından dolayı bir yükseltgenme piki sergilemiştir. Literatürde yer alan bu bilgiye göre *AFC4* bileşiğinin sergilemiş olduğu ilk pik *C4* bileşiğinde olduğu gibi fonksiyonlandırılmayan fenol gruplarının yükseltgenmesine atfedilirken, ikinci pik *AFC4* bileşiğinin üst grubunda yer alan aminoasetofenon gruplarının yükseltgenmesine atfedilmiştir. Bu nedenle, spektrofotometrik çalışmalarda alkali ve toprak alkali metal iyonları arasından Mg^{2+} ile etkileşme gösterdiği tespit edilen *AFC4* bileşiğinin Mg^{2+} iyonu varlığında anodik 0-2.00V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil- 5.33, kırmızı renkli voltamogram). Şekil- 5.33'de görüldüğü gibi azokaliks[4]aren türevinin üst gruplarına atfedilen 1.52V (E_{p2})'daki yükseltgenme pikinde herhangi bir değişiklik görülmezken, alt gruplarındaki hidroksil gruplarına atfedilen 1.23V

(E_{p1})'daki ilk pikte sönme gözlenmiştir. Bu sonuçlar daha önceki spektrofotometrik ve naked-eye metotlarında elde edilen bulguları desteklerken, Mg^{2+} ve $AFC4$ bileşiği arasındaki muhtemel etkileşimin hidrosil grupları ile gerçekleştiği sonucunu ortaya koymuştur.

Mg^{2+} iyonu ile $AFC4$ bileşiği arasında gerçekleşen konukçu-konuk etkileşmesi diferansiyel puls voltametri ile de incelenmiştir. Deneylerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları Şekil-5.34'te gösterilmiştir.

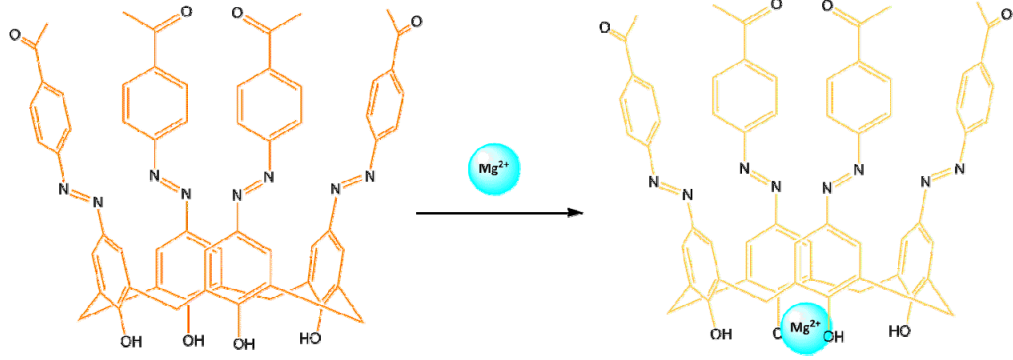
Şekil-5. 34: $AFC4$ bileşiğinin Mg^{2+} iyonu varlığında (kırmızı) ve yokluğunda (siyah) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (İlk tarama, Puls genliği 50 mV)



Şekil-5.34'te gösterildiği gibi dönüşümlü voltametri elde edilen sonuçlarda ortamda herhangi bir metal iyonu yok iken $AFC4$ bileşiğinin anodik bölgede sergilemiş olduğu iki yükseltgenme piki diferansiyel puls voltametrisinde de gözlenmiştir (Şekil-5.34, siyah renkli voltamogram). $AFC4$ bileşiğinin Mg^{2+} iyonu varlığında alınan (anodik 0.0-2.00V potansiyel aralığında) diferansiyel puls voltamogramına göre (Şekil- 5.34, kırmızı renkli voltamogram) dönüşümlü voltametri sonuçlarına paralel olarak hidrosil gruplarına atfedilen ilk pikin tamamen

kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, Mg^{2+} 'nın azokaliksaren türevinin hidroksil gruplarının bulunduğu halkadan etkileştiğini göstermektedir (şekil-5.35).

şekil-5. 35: Mg^{2+} ve AFC4 bileşiği arasındaki muhtemel etkileşme



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kromojenik gruplar ihtiva eden kaliksaren türevlerinin alkali (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), toprak alkali (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) ve bazı geçiş metallerine (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+) karşı gösterdiği seçici molekül algılama özellikleri incelendi. Mevcut organik moleküllere bağlı olarak uygun çözücü (MeCN veya DMF) seçildi. Organik moleküllerin metal iyonları ile göstermiş olduğu bağlanma özellikleri kolorimetrik (naked-eye) ve spektrofotometrik metotla belirlenmesinin ardından voltametrik (dönüşümlü ve diferansiyel puls) olarak da incelendi. Kolorimetrik (naked-eye) özellikleri belirlenen moleküler algılama reaksiyonlarının sulu çözeltiler için uygulanabilirliği de (test kiti olarak) incelendi.

Metal iyonu tayininin hedeflendiği çalışmamızda çeşitli yapılara sahip azokaliks[4]aren türevleri kullanıldı. Bu amaçla, bazı azokaliks[4]aren türevleri literatürde belirtilen metotlarla veya farklı metotlarla yeniden sentezlenirken, bazı azokaliks[4]aren türevleri ilk olarak bu çalışmada sentezlendi. Sonuç olarak sentezlenen 8 adet azokaliks[4]aren türevlerinden çalışmanın amacına uygun sonuçlar veren 3 tanesinin yapıları elementel analiz, IR ve H^1 -NMR ile aydınlatıldı. Çalışmamızda kullanılan metal iyonlarından (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+) sırasıyla Hg^{2+} , Cr^{3+} ve Mg^{2+} seçici azokaliks[4]aren türevlerinden 5,11,17,23-Tetrakis[(benzotiyazol)azo]-25,26,27,28- tetrahidroksi kaliks[4]aren (*BTC4*), 5,11,17-tris[(1-naftil)azo]-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]aren (*NAC4*) ve 5,11,17,23-Tetrakis[(asetofenon)azo]-25,26,27,28- tetrahidroksi kaliks[4]aren (*AFC4*) 'in spektrofotometrik, voltametrik ve kolorimetrik (naked-eye) deneyleri detaylı olarak gerçekleştirildi.

Spektrofotometrik çalışmalarda, yapının ihtiva ettiği kromofor gruba bağlı olarak yapıdaki konukçu-konuk etkileşimleri belirlendi. Belirlenen etkileşimin ardından oluşan komplekse ait fiziksel sabitler (stokiyometri, oluşum sabiti vb.) tespit edildi. Fiziksel nicelikleri belirlenen bu konukçu-konuk kompleksleri voltametrik metotlarla incelenerek moleküler olarak yapısal bağlanma özellikleri tespit edildi.

Deney sonuçlarına göre, spektrofotometrik çalışmalarda *BTC4* bileşiğinin kullanılan metal iyonları içerisinde Hg^{2+} iyonuna karşı seçicilik gösterdiği bulundu. *BTC4* ile Hg^{2+} arasında gerçekleşen etkileşimin 1:1 kompleks stokiyometrisine sahip olduğu bulundu. Metal iyonu eklenmesine karşı değişiklik gözlenen UV-Vis bantlarına ve metal iyonu ile kromofor arasındaki reaksiyon stokiyometrisine bağlı olarak oluşum sabiti lineer olmayan eğri prosedürüne uygun olarak $(6.11 \pm 0.31) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ olarak hesaplandı. Bu oluşum sabiti değeri literatürdeki diğer Hg^{2+} iyon seçici kemosensörlerle örneğin; azo-8-hydroxyquinoline benzoate kemosensör (Cheng vd., 2006: 6413), squaraine tabanlı kemosensör (Basheer vd., 2006: 605) ve benzoxadiazole-tabanlı kemosensör (Tan ve Yan, 2008: 9) ile kıyaslandığında *BTC4* bileşiğinin Hg^{2+} iyonu için daha iyi bir seçicilik ve kararlı bir kompleks yapabilme özelliği gösterdiği ve sırasıyla yaklaşık olarak 20, 4 ve 2 kat büyük oluşum sabiti değeri olduğu gözlemlendi.

Yürütülen spektrofotometrik çalışmalarda *NAC4* bileşiğinin Cr^{3+} iyonu ile göstermiş olduğu seçici kompleksleşme incelendiğinde, gerçekleştirilen job yöntemi ve mol oranları metoduna göre oluşan konukçu-konuk etkileşiminin 1:1 stokiyometriye göre gerçekleştiği bulundu. Benesi-Hildebrand metoduna göre *NAC4*- Cr^{3+} kompleksinin oluşum sabiti $(5.72 \pm 0.18) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ olarak hesaplandı. Elimizdeki literatür bilgilerine göre yürütülen çalışmalarda aynı anda birden fazla metal iyonu ve Cr^{3+} iyonuna karşı seçicilik gösteren azokaliks[4]aren türevi varken (Kim ve vd., 2008: 1656; Kim ve vd., 2007: 1296), sadece Cr^{3+} iyonuna karşı bu kadar yüksek seçicilik gösteren başka bir azokaliks[4]aren türevi olmadığı gözlenmiş olması fazla miktarlarda toksik etkisi olan ve çevre problemlerine yol açan Cr^{3+} iyonunun seçici olarak tayin edilebilmesi bu çalışmanın önemini artırmaktadır.

AFC4 bileşiği kullanılarak yürütülen spektrofotometrik çalışmalarda *AFC4* bileşiğinin kullanılan alkali ve toprak alkali metal iyonları içerisinde Mg^{2+} iyonuna karşı seçicilik gösterdiği bulundu. *AFC4* ile Mg^{2+} arasında gerçekleşen etkileşimin mol oranı metoduna göre 1:1 kompleks stokiyometrisine sahip olduğu bulundu. Metal iyonu eklenmesine karşı değişiklik gözlenen UV-Vis bantlarına ve metal iyonu ile kromofor arasındaki reaksiyon stokiyometrisine bağlı olarak oluşum sabiti lineer olmayan eğri prosedürüne uygun olarak $(1.94 \pm 0.31) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ olarak hesaplandı.

Kim vd., tarafından yürütülen çalışmada Mg^{2+} ile sentezledikleri ligand arasındaki oluşum sabitini 0.93×10^3 olarak hesaplamışlardır (Kim vd., 2002: 6517). Bu değer *AFC4* ile Mg^{2+} arasındaki gerçekleşen konukçu-konuk kompleksinininkinden yaklaşık 200 kat daha küçük bir değere sahiptir. Ayrıca, *AFC4*'ün alkali ve toprak alkali metallere sadece Mg^{2+} iyonuna seçicilik göstermesi diğer üstün yanı olmuştur.

Yukarıdaki çalışmada kullanılan iyonoforun bir veya bir kaç metal iyonuna karşı seçicilik göstermesi, iyonofor çözeltisinin içerisine metal iyonu çözeltisi eklendiği zaman göstermiş olduğu renk değişikliklerinden de anlaşılabilir. Bu özelliği kullanılarak elde edilen kaliksaren türevlerinin seçici olduğu metal iyonları için kolorimetrik değişimleri dedektör olarak çıplak insan gözünün kullanılması ile incelendi. Son yıllarda *naked-eye* olarak adlandırılan bu metotla elde edilen sonuçların fotoğrafları çekildi.

Yürütülen kolorimetrik (*naked-eye*) çalışmalarında *BTC4* bileşiğinin renginin Hg^{2+} iyonu hariç kullanılan diğer metal iyonları varlığında herhangi kaydedeğer bir renk değişimi gözlenmezken Hg^{2+} iyonu varlığında açık turuncu renkten kırmızımsı renge bir renk değişimi gösterdiği gözlemlendi. Yapılan detaylı çalışmalarda ortamda Hg^{2+} iyonu konsantrasyonunun artması ile renk değişiminin daha koyu bir renge doğru değiştiği gözlemlendi. Cheng vd., (2009: 283) sentezledikleri tiyöüre türevi ile gerçekleştirmiş oldukları kolorimetrik deneylerde ortamda Hg^{2+} iyonu varlığında çözelti renginin sarı renkten açık sarı-şeffaf renge bir değişiklik gösterdiğini gözlemlemişlerdir. *NAC4* için yürütülen *naked-eye* çalışmalarında *NAC4* bileşiğinin renginin Cr^{3+} iyonu hariç kullanılan diğer metal iyonları varlığında herhangi kayda değer bir renk değişimi gözlenmezken Cr^{3+} iyonu varlığında açık turuncu renkten menekşe-leylak renge bir renk değişimi gösterdiği gözlemlendi. Yapılan detaylı çalışmalarda ortamda Cr^{3+} iyonu konsantrasyonunun artması ile renk değişiminin daha koyu bir renge doğru değiştiği gözlemlendi. Kim vd. (2007: 1294) sentezlemiş oldukları azokaliks[4]aren türevi ile yapmış oldukları kolorimetrik deneylerde, ortamda Cr^{3+} iyonu varlığında çözelti renginin açık turuncu renkten kırmızı renge bir değişim gösterdiğini gözlemlemişlerdir. *AFC4* için yürütülen *naked-eye* çalışmalarında *AFC4* bileşiğinin renginin kullanılan alkali ve toprak alkali metal iyonları arasında Mg^{2+} iyonu hariç kullanılan diğer metal iyonları varlığında herhangi

kayda değer bir renk değişimi gözlenmezken Mg^{2+} iyonu varlığında sarı renkten şeffaf-sarı renge bir renk değişimi gösterdiği gözlemlendi. Ayrıca bu bileşiğin kullanılan ağır metal iyonlarından bazıları ile zayıf (Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+) bazıları ile kuvvetli (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}) renk değişimi (sarı renkten şeffaf-sarı renge) gösterdiği gözlemlendi. Kim vd. (2008: 1654) sentezlemiş oldukları azokaliks[4]aren türevi ile yapmış oldukları kolorimetrik deneylerde, ortamda Mg^{2+} iyonu varlığında çözelti renginin açık turuncu renkten kırmızı renge bir değişim gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Buradaki kolorimetrik değişimler uygun şartlar sağlanarak (çözünürlük vb.) *BTC4* için test kiti elde etmekte kullanıldı. *BTC4* için gerçekleştirilen test kiti deneylerinde Hg^{2+} iyonu için seçicilik gösteren bu bileşiğin hazırlanan test kâğıtlarında sulu ortamda sadece Hg^{2+} iyonu varlığında açık turuncu renkten kırmızı-siyah renge doğru değiştiği gözlemlendi. Yapılan detaylı test kiti çalışmalarında sulu ortamda Hg^{2+} iyonu tayininin 1×10^{-4} M' a kadar tayin edilebileceği gözlemlendi. Cheng vd., (2009: 283) sentezledikleri tiyöüre türevi ile gerçekleştirmiş oldukları test kiti deneylerinde hazırlamış oldukları test kitlerinden ortamda (DMSO/ H_2O =9/1, v/v) sadece Hg^{2+} iyonu varlığında sarı renkten kahverengi renge değiştiğini gözlemlemişlerdir. Gerçekleştirdikleri detaylı test kiti çalışmalarında Hg^{2+} iyonu tayin sınırını 5.0×10^{-5} M olarak bulmuşlardır. *NAC4* ve *AFC4* için yürütülen test kiti çalışmalarında kayda değer bir renk değişimi elde edilemedi.

Spektroskopik metotlarla seçicilik öngörüsü belirlenen moleküler algılama çalışmaları voltametrik tekniklerle de yapıldı. Burada dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi kullanıldı. Voltametrik ölçümler, üç elektrotlu sistemde farklı elektrot türleriyle gerçekleştirildi. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon kullanıldı. Deneyde, ilk olarak konukçu bileşiklerin dönüşümlü ve puls voltamogramları elde edildi ve ardından ortama metal iyonu ilave edildiğinde piklerdeki meydana gelen değişimlere göre gerekli yorumlar ve incelemeler yapıldı. Dönüşümlü voltametri ölçümlerine bağlı olarak metalin kaliksarenle gerçekleştirmiş olduğu etkileşimin muhtemel noktası (dar veya geniş çember) belirlendi.

Deneysel sonuçlara göre, *BTC4* için yürütülen elektrokimyasal deneylerde alınan dönüşümlü voltametri ölçümlerine göre biri *BTC4* bileşiğinin alt çemberindeki

hidroksil gruplarına diğeri üst çemberdeki benzotiyazol gruplarına atfedilen iki yükseltgenme piki elde edildi. *BTC4* bileşiğinin spektrofotometrik deneylerde seçicilik gösterdiği belirlenen Hg^{2+} iyonu ile yapmış olduğu konukçu-konuk etkileşiminin *BTC4* bileşiğindeki alt çember ya da üst çember gruplarından hangisi ile gerçekleştiğini belirleyebilmek için diferansiyel puls voltametri deneyleri yürütüldü. Elde edilen verilere göre gerçekleşen kompleksin *BTC4* bileşiğindeki benzotiyazol gruplarına ait olduğu düşünülen üst çemberden etkileşim gösterdiği belirlendi. Spektrofotometrik deneylerde 1:1 kompleks stokiyometrisine göre gerçekleştiği belirlenen *BTC4* ile Hg^{2+} iyonu arasında gerçekleşen konukçu-konuk etkileşiminin, yürütülen detaylı diferansiyel puls voltametri deneylerinde alınan amperometrik titrasyon ölçümleri ile doğrulandı. *NAC4* için yürütülen elektrokimyasal deneylerde alınan dönüşümlü voltametri ölçümlerine göre biri *NAC4* bileşiğinin alt çemberindeki hidroksil gruplarına diğeri üst çemberdeki naftil gruplarına atfedilen iki yükseltgenme piki elde edildi. *NAC4* bileşiğinin spektrofotometrik deneylerde seçicilik gösterdiği belirlenen Cr^{3+} iyonu ile yapmış olduğu konukçu-konuk etkileşiminin *NAC4* bileşiğindeki alt çember ya da üst çember gruplarından hangisi ile gerçekleştiğini belirleyebilmek için diferansiyel puls voltametri deneyleri yürütüldü. Elde edilen verilere göre gerçekleşen kompleksin *NAC4* bileşiğindeki naftil gruplarına ait olduğu düşünülen üst çemberden etkileşim gösterdiği belirlendi. Kim vd. (2007: 1294) sentezlemiş oldukları azokaliks[4]aren türevinin Cr^{3+} iyonu ile yapmış olduğu etkileşimin üst gruplar ile gerçekleştiğini önermişlerdir. Spektrofotometrik deneylerde 1:1 kompleks stokiyometrisine göre gerçekleştiği belirlenen *NAC4* ile Cr^{3+} iyonu arasında gerçekleşen konukçu-konuk etkileşiminin, yürütülen detaylı diferansiyel puls voltametri deneylerinde alınan amperometrik titrasyon ölçümleri ile doğrulandı. *AFC4* için yürütülen elektrokimyasal deneylerde alınan dönüşümlü voltametri ölçümlerine göre biri *AFC4* bileşiğinin alt çemberindeki hidroksil gruplarına diğeri üst çemberdeki naftil gruplarına atfedilen iki yükseltgenme piki elde edildi. *AFC4* bileşiğinin spektrofotometrik deneylerde alkali ve toprak alkali metal iyonları arasından seçicilik gösterdiği belirlenen Mg^{2+} iyonu ile yapmış olduğu konukçu-konuk etkileşiminin *AFC4* bileşiğindeki alt çember ya da üst çember gruplarından hangisi ile

gerçekleştiğini belirleyebilmek için Mg^{2+} iyonu varlığında dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri deneyleri yürütüldü. Elde edilen verilere göre gerçekleşen kompleksin *AFC4* bileşiğindeki hidroksil gruplarına ait olduğu düşünülen alt çemberden etkileşim gösterdiği belirlendi. Spektrofotometrik deneylerde 1:1 kompleks stokiometrisine göre gerçekleştiği belirlenen *AFC4* ile Mg^{2+} iyonu arasında gerçekleşen konukçu-konuk etkileşiminin, yürütülen detaylı diferansiyel puls voltametri deneylerinde Mg^{2+} iyonu varlığında ilk pikteki ani düşüş nedeniyle alınan amperometrik titrasyon ölçümleri ile doğrulanamadı. Elimizdeki literatür bilgilerine göre yürütülen çalışmalarda aynı anda birden fazla metal iyonu ve Mg^{2+} iyonu ile etkileşim gösteren azokaliks[4]aren türevi bulunmaktadır (Rouis vd., 2006: 249; Kim vd., 2008: 1656). Fakat *AFC4* bileşiği alkali ve toprak alkali metal iyonları içerisinde sadece Mg^{2+} iyonuna karşı seçicilik göstermiştir. *BTC4* ile *NAC4* bileşiklerinin yapmış oldukları seçici konukçu-konuk etkileşimleri (*BTC4*- Hg^{2+} , *NAC4*- Cr^{3+}), molekül yapılarındaki üst gruplar ile gerçekleşirken, *AFC4* bileşiğinin yapmış olduğu konukçu-konuk etkileşiminin (*AFC4*- Mg^{2+}) molekülün yapısındaki hidroksil grupları ile gerçekleştiği voltametrik olarak ortaya konuldu. Bu sonuç, konukçu-konuk etkileşimlerinin daha detaylı incelenmesinde voltametrik çalışmaların pahalı bir metot olan H-NMR tekniğine alternatif bir teknik olarak avantaj sunduğunu ortaya koymaktadır.

Bu çalışma, ülkemizde yapılan moleküler algılama reaksiyonları için bu üç tekniğin (kolorimetrik, spektrofotometrik ve voltametrik) bir arada kullanıldığı ilk çalışma olma özelliğine sahiptir. Ayrıca literatürde bu üç tekniğin bir arada kullanıldığı çalışma hemen hemen yok denecek kadar az sayıdadır. Sonuç olarak, moleküler algılama reaksiyonlarının farklı metotlarla incelendiği bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçların ve verilerin literatüre katkısının yüksek olduğuna inanılmaktadır.

7. KAYNAKÇA

- Aksuner, N (2008). *Development of New Optical Sensors for Metal Ion Sensing*. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Balta, D. K. (2009). *Poliaromatik Fotobaşlatıcıların Sentezi: Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bard, A.J. ve Faulkner, L.R. (2008). *Electrochemical Methods, Student Solutions Manual: Fundamentals and Applications*, (2. baskı), New York, Wiley.
- Basheer, M.C., Alex, S., Thomas, K. G., Suresh, C. H. ve Das, S. (2006). A Squaraine-based Chemosensor for Hg²⁺ and Pb²⁺. *Tetrahedron*, 62, 605-610.
- Başer, İ., ve İnanıcı, Y. (1990). Boyarmadde Kimyası, *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayın 482/2*, 207, İstanbul, 1990.
- Benesi, H. A. ve Hildebrand, J. M. (1949). A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2703-2707
- Bingöl, H. (2007). *Bazı Geçiş Metal İyonlarının Sıvı/Sıvı Arayüzden Tiyosemikarbazon Yardımlı Transferlerinin Voltametik Metotla İncelenmesi*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Büyükağa, M (2010). *Bazı Benzoksazolun Türevlerinin Asitlik Sabitlerinin (pKa) Ultraviyole Spektroskopisi, Potansiyometri ve Kapiler Elektroforez Teknikleri ile Belirlenmesi*. Yüksek lisans tezi, K.K.T.C. Yakın Doğu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Lefkoşa.
- Cheng, C-C., Chen, Z-S., Wu, C-Y., Lin, C-C., Yang, C-R. ve Yen, Y-P. (2009). Azo dyes Featuring a Pyrene Unit: New Selective Chromogenic and Fluorogenic Chemodosimeters for Hg(II). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 142, 280–287.
- Cheng, Y., Zhang, M., Yang, H., Li, F., Yi, T., Huang, C. (2008). Azo dyes based on 8-Hydroxyquinoline Benzoates: Synthesis and Application as Colorimetric Hg²⁺-selective Chemosensors. *Dyes and Pigments*, 76, 775-783.
- Cheng, Y.F., Zhao, D.T., Zhang, M., Liu, Z.Q., Zhou, Y.F., Shu, T.M., Li, F.Y., Yi, T., ve Huang, C.H (2006). Azo 8-hydroxyquinoline Benzoate as Selective Chromogenic Chemosensor for Hg²⁺ and Cu²⁺. *Tetrahedron Letters*, 47, 6413–6416.
- Chetia, B. ve Iyer, P.K. (2008). 2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridine as a Chemosensor for Fluoride Ions. *Tetrahedron Letters*, 49, 94-97.
- Chriswell, C.D. ve Schilt, A.A. (1975). New and Improved Techniques for Applying the Mole Ratio Method to the identification of Weak Complexes in Solution. *Analytical Chemistry*, 47, 1623-1629.

- Coronado, E., Galan-Mascaros, J.R., Marti-Gastaldo, C., Palomares, E., Durrant, J.R., Vilar, R., Gratzel, M., Nazeeruddin, Md.K. (2005). Reversible Colorimetric Probes for Mercury Sensing. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 12351–12356.
- Coşkun, A. (2007). *Ion Sensing and Molecular Logic in Supramolecular Systems*. Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Creaven, B.S., Donlon, D. F. ve McGinley, J. (2009). Coordination Chemistry of Calix[4]arene Derivatives with Lower rim Functionalisation and their Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 893-962.
- Çanakçı, D. (2010). *Azo Boyarmadde Polimerlerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Tekstil Boyacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- Deligöz, H. (1994). *Yeni Kaliks[n]arenlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerin incelenmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Dinake, P., Prokhorova, P. E., Talanov, V. S., Butcher, R. J. ve Talanova, G. G. (2010). A New Fluorogenic Calix[4]arene *N*-dansylcarboxamide in the *cone* Conformation for Selective Optical Recognition of Mercury(II). *Tetrahedron Letters*, 51, 5016–5019.
- Dong, Y., Kim, T. H., Kim, H. J., Lee, M. H., Lee, S. Y., Mahajan, R. K., Kim, H. ve Kim, J. S. (2009). Spectroscopic and Electrochemical Studies of Two Distal Diethyl Ester Azocalix[4]arene Derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 628, 119–124
- Ensafi, A. A. ve Aboutalebi, A. (2005). A Versatile Stable Cobalt Optical Sensor Based on Pyrogallol Red Immobilization on Cellulose Acetate Film. *Sensors & Actuators, Chemicals B*, 105, (2), 479-485.
- Ensafi, A. A. ve Bakhshi, M. (2003). New Stable Optical Film Sensor Based on Immobilization of 2-Amino-1-Cyclopentene-1-Dithiocarboxylic Acid on Acetyl Cellulose Membrane for Ni(II) Determination. *Sensors and Actuators B: Chemicals*, 96, (1-2), 435-440.
- Erdem, K. A. (1996) *Elektrokimyasal Sensörlerin Tasarımı ve Uygulamaları*. Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Guliyev, R. (2008). *Rational Design of Ratiometric Chemosensor via Modulation of Energy Donor Efficiency*. Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gutsche, C. D., Dhawan, B., No, K.H. ve Muthukrishnan, R. (1981). The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from *p*-*tert*-butylphenol. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 3782-3992
- Gündüz, T. (2002). *İnstrümental Analiz* (6. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi
- Ho, I.T., Lee, G.H. ve Chung, W.S. (2007). Synthesis of Upper-rim allyl- and *p*-methoxyphenylazocalix[4]arenes and Their Efficiencies in Chromogenic Sensing of Hg²⁺

ion. *J. Organ. Chem.*, 72, 2434–2442.

<http://cnx.org/content/m34525/latest/>, Erişim Tarihi: 10.10.2011

<http://macro.lsu.edu/HowTo/solvents/UV%20Cutoff.htm>, Erişim Tarihi: 10.10.2011

<http://web.inonu.edu.tr/~mkarakaplan/EnstrumentalAnaliz.pdf>, Erişim Tarihi: 10.10.2011

<http://www.scribd.com/doc/6379245/UV-SPECTROPHOTOMETER-THEORY>, 2011, 1-28, Erişim Tarihi: 10.10.2011

Joseph, R., Ramanujam, B., Pal, H. ve Rao, C.P. (2008). Lower rim 1,3-di-amide-derivative of Calix[4]arene Possessing bis- $\{N-(2,2\text{-dipyridylamide})\}$ pendants: A Dual Fluorescence Sensor for Zn^{2+} and Ni^{2+} , *Tetrahedron Letters*, 49, 6257–6261

Kara, D. (2001). *Bazı Metal katyonlarının N,N-Bis (2-Hidroksi-5-Bromo-Benzil)1,2-Diaminopropan ile Çözücü Ekstraksiyonu ve Uygulamaları*. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

Karaküçük, A. (2006). *Kimyasal ve Biyoteknolojik Yöntemlerle Kiral Polifonksiyonel Karbonil Bileşiklerinin Sentezleri*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Kaur, N. ve Kumar, S (2011). Colorimetric Metal Ion Sensors, *Tetrahedron*, 67, 9233-9264

Kim, H. J., Kim, S. H., Kim, J. H., Anh, L. N., Lee, J. H., Lee, C-H. ve Kim, J. S. (2009). ICT-based Cu(II)-sensing 9,10-anthraquinonecalix[4]crown. *Tetrahedron Letters*, 50, 2782–2786,

Kim, H. J., Park, J. E., Choi, M. G., Ahn, S. ve Chang, S-K (2010). Selective Chromogenic and Fluorogenic Signalling of Hg^{2+} Ions Using a Fluorescein-coumarin Conjugate. *Dyes and Pigments*, 84, 54–58,

Kim, T. H., Kim, J. S. ve Kim, H. (2008). Voltammetric Studies for Cation Recognition with thiacalix[4]crown-6s. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615, 103–109,

Kim, T. H., Kim, S. H., Tan, L. V., Dong, Y., Kim, H. ve Kim, J. S (2008). Diazo-coupled Calix[4]arenes for Qualitative Analytical Screening of Metal Ions *Talanta*, 74, 1654–1658.

Kim, T. H., Kim, S. H., Tan, L. V., Seo, Y. J., Park, S. Y., Kim, H., Kim, J. S. (2007). Transition Metal Ion Selective *ortho*-ester Diazophenylcalix[4]arene *Talanta*, 71, 1294–1297.

Kim, T. H., Lee, J. K., Bok, J. H., Kim, J. S., Kim, H. (2004). Voltammetric Studies of Thiacalix[4]arene and *p-tert*-butylthiacalix[4]arene and Their Analytical Application. *Electrochimica Acta*, 49, 3759–3763.

Kim, J. S., Shon, O. J., Yang, S. H., Kim, J. Y., ve Kim, M. J., (2002). Chromogenic Indoaniline Armed-Calix[4]azacrowns. *J. Org. Chem.*, 67, 6514-6518

- Kocabaş, E. (2007). *Kaliks[4]arenlerin homokiral amit türevlerinin sentezi ve enantiyomerlerin tanınmasında kullanılması*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, A., Şeker, R., Özcan, E. (1998). Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, *Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi*, Yayın No: 34, Konya.
- Kyba, E. P., Helgeson, R. C., Madan, K., Gokel, G. W., Tarnowski, T. L., Moore, S. S., and Cram, D. J (1977). Host-Guest Complexation, *J. Am. Chem. Soc.*, *99*, 2564-2571
- Lan, B. T. T ve Toth, K. (1998). Characterization of Chromogenic Calix[4]arene Derivative Based ion-selective Optical Sensors. *Analytical Science*, *14*, 191-197
- Lehn, J.M (1995). *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim.
- Lehn, J-M (1978). *Pure Appl. Chem*, *50*, 871.
- Lehn, J-M. (2002). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, *99*, 4763-4768
- Lehn, J-M., (1988). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, *27*, 89
- Liu, Y., Zhao, B-T., Chen L-X., He, X-W (2000). Liquid Membrane Transport and Silver Selective Electrode Based on Novel bis(3-pyridinecarboxylate) Calix[4]arene as Ionophore. *Microchemical Journal*, *65*, 75-79.
- Long Z., Yang, P., Xia, Y., Yang, Z., Wua, B (2009). A new Sulfonamide Derivative as Magnesium Ion receptor: N-tosyl-2,6-diisopropyl-4-(2,3-dimethoxybenzoylamide) aniline. *Tetrahedron Letters*, *50*, 1820-1824.
- Mahajan, R. K., Kaur, R., Bhalla, V., Kumar, M., Hattori, T., Miyano, S (2008). Mercury(II) Sensors Based on Calix[4]arene Derivatives as Receptor Molecules. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *130*, 290-294.
- Menon, S. K., Jose, P., Harikrishnan U., ve Pal, U. (2008). Calix[6]arene Derivative as Chromogenic Sensor for anti-hypertensivedrugs. *Indian Journal of Chemistry*, *47*, 246-250,
- Oehme, I., ve Wolfbeis, O. S. (1997). Fundamental Review: Optical Sensors for Determination of Heavy Metal Ions, *Microchim. Acta*, *126*, 177-192.
- Öter, Ö. (2007). *Investigation of Sensor Characteristics of some Chromoionophore Structures in Polymer and Sol-gel Matrices*. Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Özen, Ö. (2005). *Yeni mono- ve di-azokaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Öztekin, Y (2008). *Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Fenantrolin Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Rouis, A., Mlika, R., Dridi, C., Davenas, J., Ben Ouada, H., Halouani, H., Bonnamour, I., ve Jaffrezic, N. (2006). Optical spectroscopy studies of the complexation of chromogenic azocalix[4]arene with Eu^{3+} , Ag^+ and Cu^{2+} ions. *Materials Science and Engineering C*, 26, 247–252
- Sağıroğlu, F. (2008). *Preparation of pH and Lead Ion Optical Sensor Films Based on Immobilized Reagents and Investigation of Their Performance*. Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- Shaw, M. J. ve Haddad, P. R. (2004). The Determination of Trace Metal Pollutants in Environmental Matrices using Ion Chromatography. *Environment International*, 30, 403–431.
- Shriver, J. A. (2002). *Structural and Electronic Effects of Calix[n]pyrrole Based Anion Sensors*. Doktora Tezi, The University of Texas, Austin
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1998). *Enstrümental Analiz İlkeleri* (Çevirenler: Esmâ Kılıç, Fitnat Köseoğlu, Hamza Yılmaz). Ankara: Bilim Yayıncılık
- Song, K. C., Choi, M. G., Ryu, D. H., Kim, K. N., ve Chang, S-K (2007). Ratiometric Chemosensing of Mg^{2+} Ions by a Calix[4]arene diamide Derivative. *Tetrahedron Letters*, 48, 5397–5400,
- Steed, J. W ve Atwood, J. L. (2000). *Supramolecular Chemistry*, Wiley.
- Steed, J. W, Turner, D.R ve Wallace, K. J. (2007). *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. England, John Wiley & Sons, Ltd.
- Stellmach J. (1984). Fluorescent Redox Dyes. *Histochemistry*, 80, 137-143.
- Şaki, M (2004). *Xanthene-based Artificial Enzymes and a Dimeric Calixpyrrole as a Chromogenic Chemosensor*. Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tan, J. ve Yan, X.P (2008). 1,3-Benzoxadiazole-based Selective Chromogenic Chemosensor for Rapid Naked-eye Detection of Hg^{2+} and Cu^{2+} . *Talanta*, 76, 9–14.
- Taner, T (2006). *Katyonik Alkitrimetilamonyum Bromür Surfaktantlar ile C.I. Reactive Orange 16 Etkileşimi*. Yüksek lisans tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Turhan, G. D. (2006). *Azo Boyarmaddelerin Fotokimyasal Prosesler ile Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Uçar, İ. (2007). *Bazı Skuarat Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Analizi ve Voltametrik özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Uemori, Y., Osada, A., Munakata, H. ve Imai, H. (2006). Calcium-ion Induced Color Changes of a Porphyrin Solution. *Inorganica Chimica Acta*, 359, 4594–4600.
- Valeur, B. ve Leray, I. (2000). Design Principles of Fluorescent Molecular Sensors for Cation Recognition. *Coordination Chemistry Reviews*, 205, 3–40.

- Wang, R. (2007). *Cucurbit[n]uril Host-guest Complexes: The Effects of Inclusion on the Chemical Reactivity and Spectroscopic Properties of Aromatic Guest Molecules*. Doktora Tezi, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada.
- Wilke S. ve Wang H. (1999). Transfer of heavy metal ions across the water_nitrobenzene microinterface facilitated by the cadmium selective ionophore ETH1062. *J. Electroanal. Chem.*, 475, 9-19
- Yagi, S., Nakamura, S., Watanabe, D. ve Nakazumi, H. (2009). Colorimetric sensing of metal ions by bis(spiropyran) podands: Towards naked-eye detection of alkaline earth metal ions. *Dyes and Pigments*, 80, 98–105
- Yuan, L (2008). *Host-guest complexation based on cucurbiturils*. Doktora Tezi, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada.
- Zencir, S. (2005). *Diazolu ve schiff bazlı kaliks[4]aren bileşikleri ve metal kompleksleri*. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Zeyrek, M (2008). *Determination of anions in geothermal waters with ion chromatography and bicarbonate with spectroscopic method*. Yüksek lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı:	Erhan ZOR	İmza:		
Doğum Yeri:	İskenderun/HATAY			
Doğum Tarihi:	01.10.1985			
Medeni Durumu:	Bekar			
Öğrenim Durumu				
Derece	Okulun Adı	Program	Yer	Yıl
İlköğretim	İnönü İlköğretim Okulu		İSKENDERUN	1996
Ortaöğretim	İnönü İlköğretim Okulu		İSKENDERUN	1999
Lise	Cumhuriyet Lisesi (YDA)		İSKENDERUN	2003
Lisans	Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi	Kimya Öğretmenliği	KONYA	2009
Becerileri:	Microsoft Office Word, Excel, Powerpoint, CorelDraw Çizim Programı, Sigma Plot ve Origin İstatistik Programları			
İlgi Alanları:	Kimya Eğitimi, Kimya Eğitiminde Alternatif Öğretim Yöntemleri, Fizikokimya, Elektrokimya, Voltametri, Spektrofotometri			
Hakkımda bilgi almak için önerebileceğim şahıslar:	Prof. Dr. Tevfik ATALAY; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ; S.Ü. Fen Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Habil. Dr. Arunas RAMANAVICIUS; Vilnius Üniversitesi, Kimya Fakültesi, Vilnius, Litvanya Doç. Dr. Ahmet COŞKUN; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Emine G. AKGEMCİ; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN; S.Ü. Fen Fakültesi Öğretim Üyesi			
Tel:	0544 779 66 36			
Adres	Selçuk Üniversitesi A.K. Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı Meram/KONYA 42099			