

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**NAFTALDİMİN GRUBU İÇEREN YENİ FLORESENT
MAKROBİSİKLIK LİGANDLARIN KOMPLEKSLEŞME
ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK METODLARLA İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aysel BAŞOĞLU

**AĞUSTOS 2008
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**NAFTALDİMİN GRUBU İÇEREN YENİ FLORESENT
MAKROBİSİKLIK LİGANDLARIN KOMPLEKSLEŞME
ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK METODLARLA İNCELENMESİ**

Aysel BAŞOĞLU

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarihi: 15.07.2008
Tezin Savunma Tarihi : 07.08.2008**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ümmühan OCAK

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ

Enstitü Müdür V.: Doç. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2008

ÖNSÖZ

Bu çalışma, halen devam etmekte olan 106T642 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programında hazırlanmıştır. Sentez ve analiz kısımlarıyla ilgili tüm deneysel çalışmalar K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Biyoanalitik Kimya Lisansüstü Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmanın gerçekleşmesinde değerli görüş ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam ve danışmanım sayın Doç. Dr. Ümmühan OCAK'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarında her türlü destek ve yardımını gördüğüm, sayın Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e, Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e, Yrd. Doç. Dr. Miraç OCAK'a ve Yrd. Doç. Dr. Hakan ALP'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen çalışma grubumuzdan yüksek lisans öğrencisi Semanur PARLAYAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme ve eşim Arş. Gör. Mehmet BAŞOĞLU'na en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Aysel BAŞOĞLU
Trabzon 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Makrosiklik Bileşikler	1
1.2. Makrosiklik Bileşiklerin Kompleks Oluşturma Özellikleri	3
1.3. Crown Eterler	7
1.3.1. Crown Eterlerin Yapısal Özellikleri.....	9
1.3.2. Crown Eterlerin Kompleks Oluşturma Özellikleri.....	10
1.4. Kriptandlar.....	13
1.5. Schiff Bazları.....	17
1.6. Moleküler Sensörler	18
1.7. Floroiyonoforlar	20
1.8. Katyon Bağlayıcı Floresent Sensörler	22
1.9. Katyon Bağlayıcı Floresent Sensörlerin Çalışma Mekanizmaları	23
1.9.1. PET Sensörler.....	24
1.9.1.1. Crown Eter İçeren PET sensörler	25
1.9.1.2. Kriptand İçeren PET Sensörler.....	26
1.9.1.3. Excimer Oluşumu İçeren PET Sensörler.....	27
1.9.2. PCT Sensörler.....	28
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	32

2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	32
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
2.3.	Titrasyonda Kullanılan Ligandların Sentezi.....	33
2.3.1.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi	33
2.3.1.1.	1,2-bis(2'-hidroksietoksi)Benzen Sentezi	33
2.3.1.2.	1,2-bis-(2'-kloroetoksi)Benzen Sentezi	33
2.3.1.3.	1,2-bis-(2'-kloroetoksi) 4'-nitro Benzen Sentezi.....	34
2.3.1.4.	1,2-dinitro-4,5-bis (2'-kloroetoksi) Benzen Sentezi	35
2.3.1.5.	1,2-bis-(2'-iyodoetoksi) 4'-nitro Benzen Sentezi	35
2.3.1.6.	1,2-dinitro-4,5-bis (2'-iyodoetoksi) Benzen Sentezi.....	36
2.3.1.7.	2-Merkaptobenzen Metanol Sentezi.....	36
2.3.1.8.	2-((2-Aminoetil)tiyo) Benzenmetanol Sentezi	37
2.3.1.8.1.	6,7,15,16-Tetrahidrobenzo[f,m][1,8,4,11]ditiyadiazosiklotetradecin Sentezi.....	38
2.3.1.8.2.	6,7,8,9,15,16,17,18-Octahidrobenzo[f,m][14,8,11]ditiyadiazasiklotetradecin Sentezi	39
2.3.1.9.	Mononitro Supstite Olmuş Dioksaditiyadiazamakrosiklik Sentezi.....	40
2.3.1.10.	Dinitro Supstite Olmuş Dioksaditiyadiazamakrosiklik Sentezi	41
2.3.1.11.	Monoamin Supstite Olmuş Dioksaditiyadiazamakrosiklik Sentezi	42
2.3.1.12.	Diamin Supstite Olmuş Dioksaditiyadiazamakrosiklik Sentezi.....	43
2.3.2.	Naftil Florofor İçeren Yeni N ₂ O ₂ S ₂ Karışık Donörlü Makrosiklik Ligandların Sentezi.....	44
2.3.2.1.	Yeni Makrobisiklik Ligand (15)'in Sentezi	44
2.3.2.2.	Yeni Makrobisiklik Ligand (16)'nın Sentezi	46
2.4.	Yapılan Ölçümler	47
2.4.1.	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması	47
2.4.2.	Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması	47
2.4.3.	Spektrofotometrik Ölçümler.....	48
2.4.4.	Spektroflorimetrik Ölçümler	48
2.4.5.	Kompleks Bileşiminin Tayini	49
2.4.6.	Kararlılık Sabiti Tayini.....	50

3.	BULGULAR	52
3.1.	Spektrofotometrik Ölçüm ve Grafikler	52
3.1.1.	15 ve 16 Ligandlarına Sabit Konsantrasyondaki Metal Perkloratların Etkisi	52
3.1.2.	15 ve 16 Ligandlarına Değişen Konsantrasyondaki Metal Perkloratların Etkisi.....	56
3.1.3.	Spektrofotometrik Ölçümler ile Kompleks Bileşimi Tayini	66
3.1.4.	Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini	69
3.2.	Spektroflorimetrik Ölçüm ve Grafikler	72
3.2.1.	15 ve 16 Ligandlarına Sabit Konsantrasyondaki Metal Perkloratların Etkisi	72
3.2.2.	15 ve 16 Ligandlarına Değişen Konsantrasyondaki Metal Perkloratların Etkisi.....	74
3.2.3.	Spektroflorimetrik Ölçümler ile Kompleks Bileşimi Tayini.....	80
3.2.4.	Spektroflorimetrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini	83
4.	TARTIŞMALAR.....	87
5.	SONUÇLAR	94
6.	ÖNERİLER	95
7.	KAYNAKLAR.....	96
8.	EKLER	101
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Bu çalışmada makrobisiklik kısım içeren iki yeni Schiff bazı tasarlandı ve ilgili makrobisiklik amin bileşikleri ile 2-hidroksi-1-naftaldehid'in reaksiyonu sonucunda sentezlendi.

Yeni N₂O₂S₂ karışık donörlü makrobisiklik ligandların karakterizasyonu ¹H NMR, ¹³C NMR, IR Spektroskopisi, Kütle ve Elementel Spektrel verileri ile yapıldı. Analitik kısım çalışmaları ise spektrofotometresi ve PTI QM-4 2006 Spektroflorometresi ile gerçekleştirilmiştir.

2-hidroksi-1-naftil grubu içeren N₂O₂S₂ karışık dönörlü makrobisiklik ligandların spektroskopik özelliklerine Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺ ve Cu²⁺ gibi metal katyonların etkisi asetonitril-diklorometan (9.5-0.5) karışımında absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi ile incelendi.

Yeni makrobisiklik ligandların test edilen metallerle kompleksleşme özellikleri, spektroflorimetrik ve spektrofotometrik olarak titrasyonlar ile belirlendi. Ayrıca bu sonuçlara göre oluşan metal-ligand komplekslerinin bileşimleri ve kararlılık sabitleri hesaplandı. Kompleks bileşimlerinin tesbiti için molar oranlar metodu kullanıldı.

Emisyon spektrumları, naftil floresentin geçiş metal katyonları ile belirgin bir maviye kayma ve kuencing gösterdiğini ortaya koydu. Oysa ki benzer etkinin toprak alkali metal katyonlarına karşı çok zayıf olduğu görüldü. Özellikle, ligandların Ni²⁺ ve Hg²⁺ metalleri ile etkileşimi naftalen grubunun floresans şiddetinde %90 dan daha fazla kuencingine sebep oldu.

Anahtar Kelimeler: N₂O₂S₂ makrobisiklik ligand, 2-hidroksi-1-naftaldehid, Floresans Spektroskopisi, Kararlılık Sabiti, Metal Katyon.

SUMMARY

The Investigation of Complexation Properties of Novel Fluorescent Macrobicyclic Ligands Containing Naphtaldimine Groups with Spectroscopic Methods

In this study, two new Schiff bases containing macrobicyclic moiety were designed and synthesized by reaction of the corresponding macrobicyclic compound and 2-hydroxy-1-naphtaldehyde.

The Structures of the ligands are demonstrated according to ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR, elemental and mass spectral data. Also analytical results is taking from spectrophotometer ve PTI QM-4 2006 Spectrofluorimeter.

The influence of metal cations such as Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} and Cu^{2+} on the spectroscopic properties of the 2-hydroxy-1-naphtyl group linked to the macrobicyclic ligands with $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ mixed donor was investigated in acetonitrile-dichloromethane solution (9.5/0.5) by means of absorption and emission spectrometry. Additinally according to these results stability constant of complexes with metal cations is calculated. The molar ratio method was used to determinate the complex composition.

The results of spectrofluorimetric titration experiments disclosed the complexation properties with the tested metal cations of the novel macrobicyclic ligands. Emission spectra undergo a marked blue shift and quenching of naphtyl fluorescence with the transition metal cations whereas the similar effects are weaker with alkaline earth metal cations. Especially, interaction of Ni^{2+} and Hg^{2+} with the ligands causes quenching of naphtyl fluorescence higher than 90 %.

Key Words: $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ macrobicyclic ligand, 2-hydroxy-1-naphtaldehyde, Fluorescence spektroskopy, Stability constant, Matal Cation.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Makrosiklik olarak düşünülmeyen bazı siklik moleküller	1
Şekil 2. Makrosiklik bileşiklere bazı örnekler	2
Şekil 3. Farklı donör atomlar içeren bazı makrosiklik bileşikler	2
Şekil 4. [K(dibenzo-18-crown-6)I] kompleksinin yapısı	4
Şekil 5. [Na(12-crown-4) ₂]ClO ₄ bileşiğinde sandviç yapı	5
Şekil 6. Tris-etilendiamin nikel (II) perklorat ve aseton arasındaki reaksiyon	5
Şekil 7. İlk planlı sentetik makrosiklik ligand sentezi	6
Şekil 8. 25 °C (μ=0,1) de Sulu Çözeltilerdeki Tetramin Ligandların Ni ⁺² komplekslerinin oluşum termodinamikleri [12].	7
Şekil 9. İlk sentezlenen crown-eter; dibenzo-18-crown-6	8
Şekil 10. Bazı tipik crown eterlerin yapıları, ticari isimleri ve kodlandırılmaları	9
Şekil 11. Kristal crown-eter komplekslerinde tipik katyon /ligand yerleşme örnekleri [21].	12
Şekil 12. Bazı kriptand makrosiklik bileşikler [21].	14
Şekil 13. Kriptand [2.2.2]'nin üç konformasyonu	14
Şekil 14. K ⁺ iyonu için makrosiklik etki ve kriptat etkinin Log K değerleri ile ifadesi	16
Şekil 15. Antrasil metil crown eter bileşikleri ve saksitoksin, STX [42].	19
Şekil 16. STX için bazı sentetik kemosenörler [43].	19
Şekil 17. C153-crown(O ₄) n=1, C153-crown(O ₃) n=0 ve (C153) ₂ -K22 [44].	20
Şekil 18. Bazı floresent gruplar	21
Şekil 19. Çeşitli floroiyonoforların şematik gösterimleri [41].	22
Şekil 20. Katyon bağlayıcı floresent moleküler sensörlerin temel gösterimi [41].	23
Şekil 21. Metal katyonu ile ışına dayalı elektron transferindeki (PET) değişim [41].	24
Şekil 22. Crown eter içeren floresent PET sensörler [46, 47].	25
Şekil 23. Kriptand içeren bazı PET sensörler [41].	26

Şekil 24. Excimer oluşturan bazı makrosiklik yapıdaki kaliksaren sensörler [49, 50].	27
Şekil 25. Farklı konsantrasyonlarda LiSCN içeren E-1 bileşiğinin dietileterdeki floresans spektrumu. [LiSCN] (mol.l ⁻¹)= (a) 0; (b) 1.0×10 ⁻⁵ ; (c) 4.0×10 ⁻⁵ ; (d) 1.0×10 ⁻⁴ ; (e) 2.0×10 ⁻³ [49].....	28
Şekil 26. PCT sensörlerde bir katyonun elektron veren veya alan grupla etkileşimi sonucu oluşan spektral kaymalar [41].	29
Şekil 27. Bazı PCT sensörler [41].	30
Şekil 28. PCT-3'ün kompleksleşmesi. Denenen metal perkloratlar içinden magnezyum perklorata karşı spektrumlarında değişim gözlenmemiştir [41].	31
Şekil 29. (1) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	33
Şekil 30. (2) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	34
Şekil 31. (3) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	34
Şekil 32. (4) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	35
Şekil 33. (5) bileşiğinin sentez reaksiyonu	36
Şekil 34. (6) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	36
Şekil 35. (7) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	37
Şekil 36. (8) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	38
Şekil 37. (9) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	39
Şekil 38. (10) Bileşiğinin Sentez reaksiyonu.....	39
Şekil 39. (11) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	40
Şekil 40. (12) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	41
Şekil 41. (13) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	43
Şekil 42. (14) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	44
Şekil 43. Yeni makrobisiklik ligand 15'in sentez reaksiyonu	44
Şekil 44. Yeni makrobisiklik ligand 16'nın sentez reaksiyonu	46
Şekil 45. K ⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Rb ⁺ , Pb ²⁺ metallerinin 15 ligandına etkisinin absorbans spektrumları ile incelenmesi. [Metal perkloratlar]: 2.58x 10 ⁻³ M, [15 ligandı]: 2.58x 10 ⁻⁵ M. (Ligand 15: Siyah, K ⁺ : Mavi, Sr ⁺ : Kırmızı, Ca ²⁺ : Kahverengi, Mg ²⁺ : Pembe, Al ³⁺ : Yeşil, Rb ⁺ : Turkuaz, Pb ²⁺ : Turuncu).	52
Şekil 46. Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Hg ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ metallerinin 15 ligandına etkisinin absorbans spektrumları ile incelenmesi. [Metal perkloratlar]: 2.58x10 ⁻³ M, [15 ligandı]: 2.58x 10 ⁻⁵ M (Ligand 15: Siyah, Ni ²⁺ : Mavi, Co ²⁺ : Kırmızı, Hg ²⁺ : Kahverengi, Zn ²⁺ : Pembe, Mn ²⁺ : Yeşil, Fe ²⁺ : Turkuaz, Cd: Açık yeşil).	53

Şekil 47. K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Rb^+ , Pb^{2+} metallerinin 16 ligandına etkisinin absorpsiyon spektrumları ile incelenmesi. [Metal perkloratlar]: 2.58×10^{-3} M, [16 ligandı]: 2.58×10^{-5} M. (Ligand 16: Siyah, Sr^{2+} : Kırmızı, Ca^{2+} : Kahverengi, Mg^{2+} : Pembe, Al^{3+} : Yeşil, Rb^+ : Turkuaz, Pb^{2+} : Turuncu).....	54
Şekil 48. Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} metallerinin 16 ligandına etkisinin absorpsiyon spektrumları ile incelenmesi. [Metal perkloratlar]: 2.58×10^{-3} M, [16 ligandı]: 2.58×10^{-5} M. (Ligand 16: Siyah, Ni^{2+} : Mavi, Co^{2+} : Kırmızı, Hg^{2+} : Kahverengi, Zn^{2+} : Pembe, Mn^{2+} : Yeşil, Fe^{2+} : Turkuaz, Cd : Açık yeşil)....	55
Şekil 49. 200-320 nm arasında 15 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Cd^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [$Cd(ClO_4)_2$]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.....	56
Şekil 50. 250-500 nm arasında 15 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Cd^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [$Cd(ClO_4)_2$]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.....	57
Şekil 51. 200-320 nm arasında 15 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [$Co(ClO_4)_2$]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.....	58
Şekil 52. 250-500 nm arasında 15 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [$Co(ClO_4)_2$]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.....	59
Şekil 53. 200-320 nm arasında 15 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Ni^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [$Ni(ClO_4)_2$]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.....	60
Şekil 54. 250-500 nm arasında 15 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Ni^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [$Ni(ClO_4)_2$]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.....	61
Şekil 55. 200-320 nm arasında 16 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Zn^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [$Zn(ClO_4)_2$]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.....	62
Şekil 56. 250-600 nm arasında 16 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Zn^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [$Zn(ClO_4)_2$]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.....	63
Şekil 57. 200-320 nm arasında 16 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [$Co(ClO_4)_2$]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.....	64
Şekil 58. 250-600 nm arasında 16 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [$Co(ClO_4)_2$]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.....	65
Şekil 59. Cd^{2+} içeren 15 ligandı için $[M]/[L]$ 'ye karşı A_0 -A grafiği.....	66
Şekil 60. Co^{2+} içeren 15 ligandı için $[M]/[L]$ 'ye karşı A_0 -A grafiği.....	66
Şekil 61. Ni^{2+} içeren 15 ligandı için $[M]/[L]$ 'ye karşı A_0 -A grafiği	67

Şekil 62. Co ²⁺ içeren 16 ligandı için [M]/ [L]'ye karşı A ₀ -A grafiği.....	67
Şekil 63. Zn ²⁺ içeren 16 ligandı için [M]/ [L]'ye karşı A ₀ -A grafiği.....	68
Şekil 64. Cd ²⁺ içeren 15 ligandının [M] ⁻¹ 'e karşı A ₀ /(A ₀ -A) grafiği.....	69
Şekil 65. Co ²⁺ içeren 15 ligandının [M] ⁻¹ 'e karşı A ₀ /(A ₀ -A) grafiği.....	69
Şekil 66. Ni ²⁺ içeren 15 ligandının [M] ⁻¹ 'e karşı A ₀ /(A ₀ -A) grafiği	70
Şekil 67. Co ²⁺ içeren 16 ligandının [M] ⁻¹ 'e karşı A ₀ /(A ₀ -A) grafiği.....	70
Şekil 68. Zn ²⁺ içeren 16 ligandının [M] ⁻¹ 'e karşı A ₀ /(A ₀ -A) grafiği.....	71
Şekil 69. Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ ve Hg ²⁺ metallerini içeren 15 ligandının floresans spektrumları. [Metal perkloratlar]: 2.58x 10 ⁻³ M. [15 ligandı]: 2.58x 10 ⁻⁵ M.....	72
Şekil 70. Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ ve Hg ²⁺ metallerinin 15 ligandına etkisinin floresans spektrumları ile incelenmesi. Metal perkloratlar: 2.58x 10 ⁻⁴ M, 16 ligandı: 2.58x 10 ⁻⁶ M. Çözücü: MeCN.....	73
Şekil 71. Değişen konsantrasyonlarda Cd ²⁺ içeren 15 ligandının floresans spektrumu. [15 Ligandı]: 2.58x 10 ⁻⁵ M. [Cd(ClO ₄) ₂]: 2.58x10 ⁻⁶ M – 7.74x10 ⁻⁵ M. Eksidasyon dalga boyu: 398 nm.....	74
Şekil 72. Değişen konsantrasyonlarda Co ²⁺ içeren 15 ligandının floresans spektrumu. [15 Ligandı]: 2.58x 10 ⁻⁵ M. [Co(ClO ₄) ₂]: 2.58x10 ⁻⁶ M – 7.74x10 ⁻⁵ M. Eksidasyon dalga boyu: 398 nm.....	75
Şekil 73. Değişen konsantrasyonlarda Hg ²⁺ içeren 15 ligandının floresans spektrumu. [15 Ligandı]: 2.58x 10 ⁻⁵ M. [Hg(ClO ₄) ₂]: 2.58x10 ⁻⁶ M – 7.74x10 ⁻⁵ M. Eksidasyon dalga boyu: 398 nm.....	76
Şekil 74. Değişen konsantrasyonlarda Ni ²⁺ içeren 15 ligandının floresans spektrumu. [15 Ligandı]: 2.58x 10 ⁻⁵ M. [Hg(ClO ₄) ₂]: 2.58x10 ⁻⁶ M – 7.74x10 ⁻⁵ M. Eksidasyon dalga boyu: 398 nm.....	77
Şekil 75. Değişen konsantrasyonlarda Co ²⁺ içeren 16 ligandının floresans spektrumu. [16 Ligandı]: 2.58x 10 ⁻⁵ M. [Co(ClO ₄) ₂]: 2.58x10 ⁻⁶ M – 7.74x10 ⁻⁵ M. Eksidasyon dalga boyu: 380 nm.....	78
Şekil 76. Değişik konsantrasyonlarda Ni ²⁺ içeren 16 ligandının floresans spektrumu. [16 Ligandı]: 2.58x 10 ⁻⁵ M. [Ni(ClO ₄) ₂]: 2.58x10 ⁻⁶ M – 7.74x10 ⁻⁵ M. Eksidasyon dalga boyu: 380 nm.....	79
Şekil 77. Cd ²⁺ içeren 15 ligandı için [M]/ [L]'ye karşı I ₀ -I grafiği.....	80
Şekil 78. Co ²⁺ içeren 15 ligandı için [M]/ [L]'ye karşı I ₀ -I grafiği.....	80
Şekil 79. Ni ²⁺ içeren 15 ligandı için [M]/ [L]'ye karşı I ₀ -I grafiği	81
Şekil 80. Hg ²⁺ içeren 15 ligandı için [M]/ [L]'ye karşı I ₀ -I grafiği	81
Şekil 81. Co ²⁺ içeren 16 ligandı için [M]/ [L]'ye karşı I ₀ -I grafiği.....	82
Şekil 82. Ni ²⁺ içeren 16 ligandı için [M]/ [L]'ye karşı I ₀ -I grafiği	82

Şekil 83. Cd ²⁺ içeren 15 ligandının [M] ⁻¹ 'e karşı I ₀ / (I ₀ -I) grafiği. λ = 503 nm.....	83
Şekil 84. Co ²⁺ içeren 15 ligandının [M] ⁻¹ 'e karşı I ₀ / (I ₀ -I) grafiği. λ = 503 nm.....	83
Şekil 85. Hg ²⁺ içeren 15 ligandının [M] ⁻¹ 'e karşı I ₀ / (I ₀ -I) grafiği. λ = 503 nm.....	84
Şekil 86. Ni ²⁺ içeren 15 ligandının [M] ⁻¹ 'e karşı I ₀ / (I ₀ -I) grafiği. λ = 503 nm.....	84
Şekil 87. Co ²⁺ içeren 16 ligandının [M] ⁻¹ 'e karşı I ₀ / (I ₀ -I) grafiği. λ = 467 nm.....	85
Şekil 88. Ni ²⁺ içeren 16 ligandının [M] ⁻¹ 'e karşı I ₀ / (I ₀ -I) grafiği. λ = 467 nm.....	85
Şekil 89. 503 nm'de metal katyonlarını içeren çözeltilerin floresans şiddetlerinin ligand 15'in floresans şiddetine oranı. [15 ligandı]=2.58x10 ⁻⁵ M.[Metal perklorat]=2.58x10 ⁻³ M.....	86
Şekil 90. 15 ligandı için enol-keto formu.....	88

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Katyon ve kavite çaplarının karşılaştırılması	11
Tablo 2. [18]-crown-6'nın ve bazı sülfür- ve azot-analog koronandlarının K^+ - ve Ag^+ - komplekslerinin $\log K_s$ değerlerinin karşılaştırılması [21].....	13
Tablo 3. 15 ve 16 ligandlarının belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kompleks bileşimleri ve kararlılık sabitleri.....	71
Tablo 4. 15 ve 16 ligandlarının belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerin spektroflorimetrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kompleks bileşimleri ve kararlılık sabitleri.....	86

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
e.n	: Erime Noktası
EtOH	: Etanol
g	: Gram
IR	: Infrared Spektroskopisi
M	: Molarite
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
Pd/C	: Palladyum Aktif Karbon
pH	: H ⁺ iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
T	: Sıcaklık
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
¹³ C NMR	: Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DMSO-d ₆	: Dötoro Dimetilsülfoksit
¹ H NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
K _a	: Kararlılık sabiti
M ⁺	: Metal İyonu
Å	: Angstrom
δ _{ppm}	: Kimyasal Kayma Değeri
ΔH	: Oluşum Entalpisi
ΔS	: Oluşum Entropisi

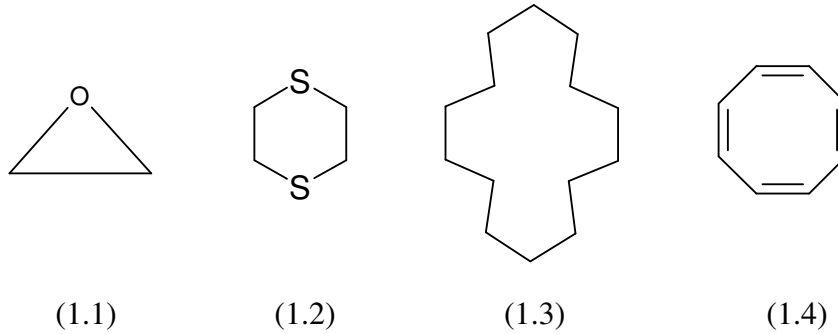
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik ligandları içeren koordinasyon bileşikleri 19. yüzyılın başlarından itibaren bilinip çalışılmalarına rağmen yakın geçmişe kadar sayıları ve çeşitleri sınırlıydı. Porfirinler, korinler ve ftalosiyanimler, “hem, strom ve klorofil gibi doğal olarak oluşan önemli türlerle olan ilişkileri ve pigment veya boyar madde olma potansiyelleri nedeniyle incelenmişlerdir [1]. Hayatın devamı için gerekli olan kandaki hemoglobinin yapısında bulunan hemin prostetik grubu ve bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren yeşil pigment klorofil maddesi içerdikleri makrosiklik yapıları sayesinde pek çok literatüre konu olmuşlardır [2]

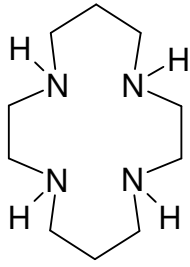
Makrosiklik bileşik en az dokuz atomlu bir halkada üç veya daha fazla potansiyel donör atomu içeren halkalı bir moleküldür [3].

Bu kriterlere göre etilen oksit (1.1), 1,4-ditiyon (1.2), siklotetradekan (1.3) ve siklooktatetraen (1.4) bileşikler makrosiklik bileşik değildirler (Şekil 1).

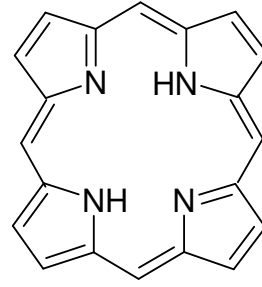


Şekil 1. Makrosiklik olarak düşünülmemeyen bazı siklik moleküller

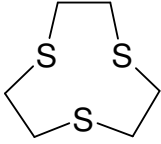
Oysa ki siklam (1.5), porfirin (1.6), 1,4,7-tritiosiklononan (1,7) ve dibenzo-18-crown-6 (1.8) molekülleri makrosiklik bileşiklere örnek olarak verilebilirler (Şekil 2) [3].



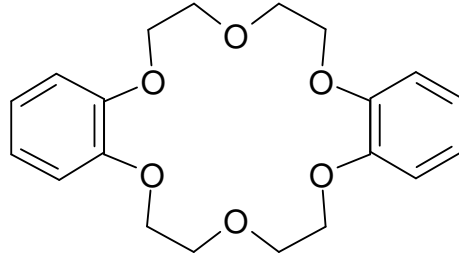
(1.5)
siklam



(1.6)
porfirin



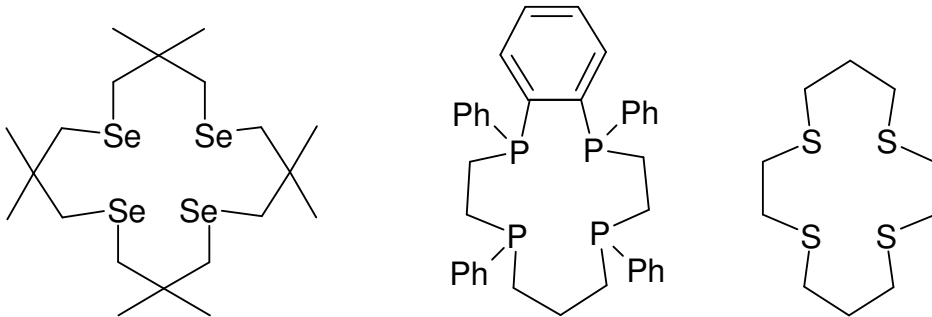
(1.7)
[9]aneS₃



(1.8)
dibenzo-18-crown-6

Şekil 2. Makrosiklik bileşiklere bazı örnekler

Makrosiklik halkada yer alan heteroatomlar oksijen, azot, kükürt ve nadiren de olsa fosfor, arsenik, selenyum ve silisyum gibi atomlar olabilir [4].



Şekil 3. Farklı donör atomlar içeren bazı makrosiklik bileşikler

Makrosiklik bileşiklerde nadiren bulunan donör atomları (azot, oksijen dışında) içeren bazı makrosiklik ligandlar Şekil 3'te gösterilmiştir [3].

1.2. Makrosiklik Bileşiklerin Kompleks Oluşturma Özellikleri

Makrosiklik bileşik yapıları incelediğinde tipik olarak merkezde elektropozitif veya elektronegatif atomları bağlayabilen hidrofilik bir kavite (boşluk) ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir iskeletten oluşmaktadır [5]. Makrosiklik bileşikler birçok kation ya da anyon bağlama sırasında çoğunlukla belli konformasyonel değişikliklere uğrarlar. Hidrofobik dış çevreleri onların susuz çözücülerde ve membran ortamlarında iyonik maddeleri çözebilmelerine imkan sağlar [6].

Makrosiklik bileşikler alkali, toprak alkali ve geçiş metalleriyle kompleks oluştururken genellikle "sert-sert, yumuşak-yumuşak" uyumuna göre hareket ederler. Buradaki sertlik kavramı asitlerin ve bazların her ikisi içinde elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, yani polarlaşabilirliği düşük olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Benzer olarak yumuşaklık kavramı da elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, yani polarlaşabilirliği yüksek olan atom, molekül veya iyonları kapsamaktadır [7].

Sert oksijen donör atomlarını içeren makrosiklikler A grubu sert asitleri, azot donör atomlarını içeren makrosiklikler sertlik-yumuşaklık sınırındaki geçiş metal iyonlarını, yumuşak kükürt donör atomlarını içeren makrosiklikler ise B grubu yumuşak asitler olan ağır metal iyonlarını iyon-dipol etkileşimi ile kolaylıkla bağlayabilirler.

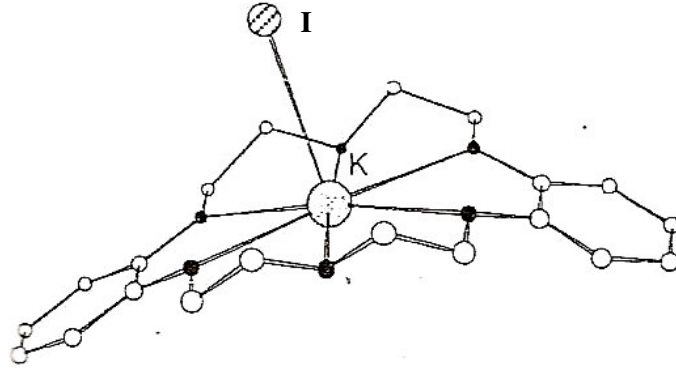
Alkali, toprak alkali ve geçiş metal kompleksleri ile makrosiklik bileşikler konak-konuk etkileşimi yaparlar. Kaviteye yerleşen metal konuk, makrosiklik bileşik ise bir konak olarak davranır.

Cram ve çalışma arkadaşları tarafından konak-konuk arasındaki etkileşimler açıklanmıştır. Bu etkileşimler hidrojen bağı, Van der Waals çekim kuvvetleri, π -asit ile π -baz etkileşimleri, iyon paylaşımı ve çözücü ile yeniden organizasyon şeklinde özetlenebilir [8].

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının makrosiklik ligandlarla oluşturdukları bağların elektrostatik doğal bir oluşum olduğu düşünülebilir. Bazik ligand gruplar, mümkün olduğu kadar gerekli bir pozitif yük küresi üzerine dağılma eğilimindedirler. Bu eğilim koordinasyon sayısına ve geometrisine çok sayıda çeşitlilik getirir [6]. Örneğin K^+ ,

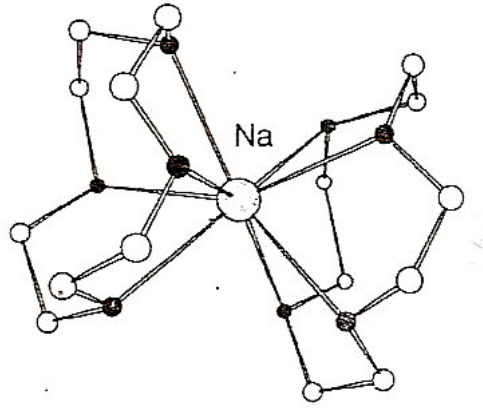
bis-benzo-15-crown-5 kompleksinde 10, 18-crown-6 kompleksinde (düzlemsel) 6, dibenzo-24-crown-8 kompleksinde 8, dibenzo-27-crown-9 kompleksinde 9, dibenzo-30-crown-10 kompleksinde 10, valinomisin kompleksinde ise (oktohedral) 6 koordinasyon sayısı bulunmaktadır [9].

Daha önceden de bahsedildiği gibi crown eterler alkali ve toprak alkali metalleri ile kompleks oluşturabilirler. Kompleks oluşumu için makrosiklik eterin kavite büyüklüğü çok önemlidir. 1. ve 2. grup metaller kaviteye girebilecek büyüklükte dirler. Örneğin K^+ iyonu, 18-crown-6 bileşiğinin kavite büyüklüğüne uygun büyüklükte dir. Benzer bir bileşik olan dibenzo -18-crown-6'nın K^+ iyonuyla yaptığı komplekste K^+ iyonu O_6 -düzleminde sadece 0,1 Å yukarıdadır. Ayrıca aksiyel bağlı bir anyon da mevcuttur (Şekil 4).



Şekil 4. $[K(\text{dibenzo-18-crown-6})I]$ kompleksinin yapısı

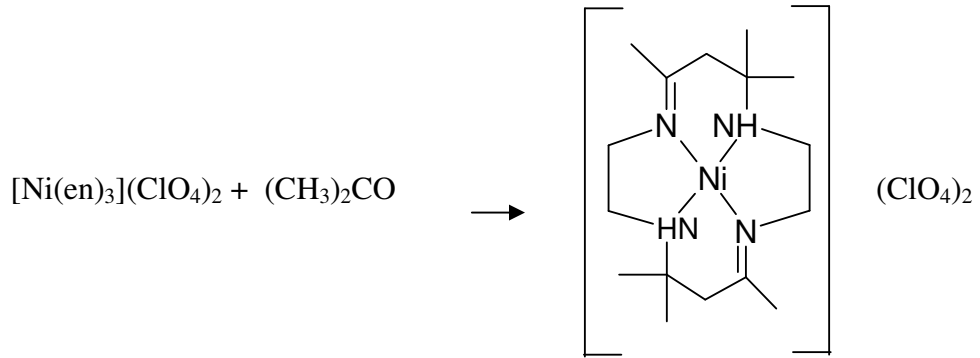
Makrosiklik kaviteye uygun olmayan metaller de komformasyonel değişikliklerle kompleks oluşturabilirler. Örneğin Na^+ katyonu 12-crown-4 ligandı için çok büyüktür. Bu durumda sandviç türde kompleks oluşumu gözlenebilir (Şekil 5) [3].



Şekil 5. $[\text{Na}(12\text{-crown-4})_2]\text{ClO}_4$ bileşiğinde sandviç yapı

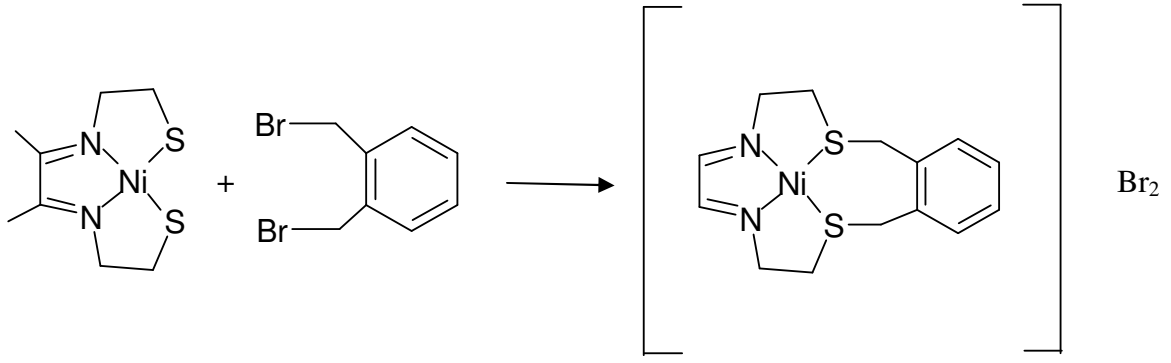
1960'lı yılların başlarında sentetik makrosiklik ligand içeren değişik koordinasyon bileşikleri pek çok grup tarafından sentezlenmiştir [1].

Yeni Zealand'da çalışan Curtis, bir çalışmasında tris-etilendiamin nikel(II) perklorat ve aseton arasındaki reaksiyonu bulmuştur [10]. Daha sonra ise Şekil 6'da ürün olan makrosiklik yapıyı ortaya koymuştur [11].



Şekil 6. Tris-etilendiamin nikel (II) perklorat ve aseton arasındaki reaksiyon

Curtis'in bu keşfiyle yaklaşık aynı zamanlarda, A.B.D'de çalışan Thomson ve Busch tarafından ilk planlı sentetik makrosiklik ligand olan bileşik sentezlendi (Şekil 7) [12, 13].



Şekil 7. İlk planlı sentetik makrosiklik ligand sentezi

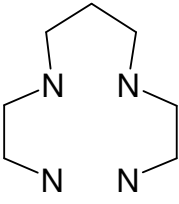
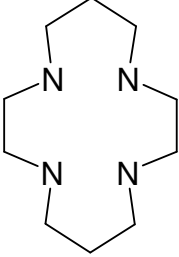
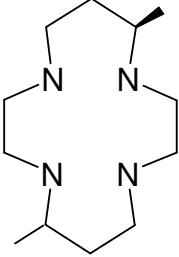
Pedersen, Frensdorff ve Izatt ise oksijen içeren makrosiklik kimyası üzerinde araştırma yaptılar. Çeşitli makrosiklik komplekslerin yapılarını, termodinamik özelliklerini ve kation-makrosiklik kompleksleşme reaksiyonlarını incelediler [12].

Makrosiklik etki, Cabbiness ve Margerum tarafından ilk defa belirlenmiştir [14]. Makrosiklik etki terimi, siklik ligandların komplekslerinin kararlılıklarının, benzer yapılardaki açık zincirli olanlara göre daha fazla olduğu gerçeğini açıklar.

Cabbiness ve Margerum yaptıkları çalışmalarda, siklik tetraamin ligandlarının benzer lineer yapılara göre kararlılık artışının, tek dişli ve çok dişli Cu^{+2} içeren amin komplekslerinin şelat etkisinden yaklaşık on kat daha fazla olduğunu ortaya koymuşturlar. Ayrıca benzer şekilde siklik polieterler de onların açık zincirli analoglarından çok daha fazla kararlı komplekslerdir.

Daha sonraları ise Hinz ve Margerum tarafından tetraamin ligandların Ni^{+2} komplekslerinin sulu çözeltilerinin termodinamik özellikleri incelenmiş; makrosiklik etkinin kaynağı ligand çözünürlüğüne ve konfigürasyona dayandırılmıştır (Şekil 8) [12].

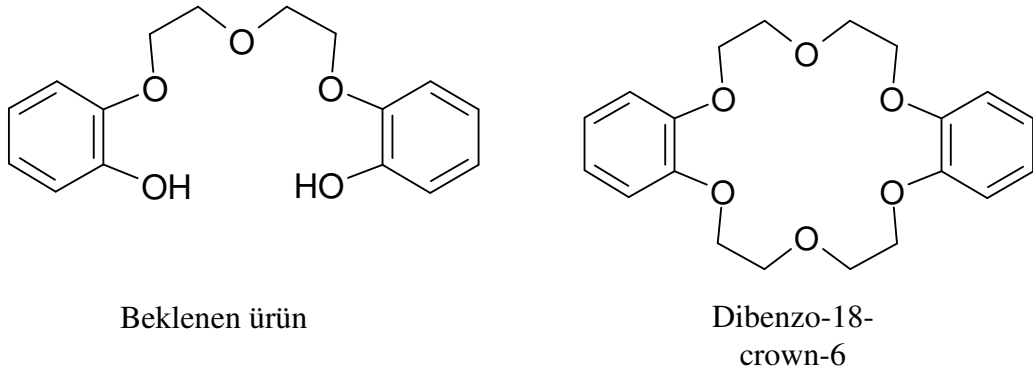
Makrosiklik polieterler, politiyoeterler, poliaminler, kriptantlar, kaliksarenler, ftalosiyeninler, rotaksenler, porfirazinler, podandlar ve daha bir çok bileşik grubu makrosiklik bileşikler sınıfında yer alır [6].

Ligand	LogK	ΔH (kcal mol ⁻¹)	T ΔS (kcal mol ⁻¹)
 (2,3,2-tet)	15,3	-16,8	4,1
 (siklam)	22,2	-31	0,6
 (Me ₂ siklam)	21,9	-28	2,4

Şekil 8. 25 °C ($\mu=0,1$) de Sulu Çözeltilerdeki Tetramin Ligandların Ni⁺² komplekslerinin oluşum termodinamikleri [12].

1.3. Crown Eterler

Polieterler sınıfından crown eterlerin sentezi oldukça ilginçtir. Wilmington, A.B.D.'de bir şirketin elastomer kimyasallar bölümünde laborant olarak çalışan Charles Pedersen, 1967'de yaptığı bir çalışma sırasında tesadüfi bir şekilde crown eterleri bulmuş ve yapısını aydınlatmıştır. Pedersen, yaptığı bu çalışmasında istenilen ürün bis(fenol) bileşiğinin yanında ilk crown eter olan dibenzo-18-crown-6 bileşiğinin elde edildiğini belirlemiştir (Şekil 9) [15].



Şekil 9. İlk sentezlenen crown-eter; dibenzo-18-crown-6

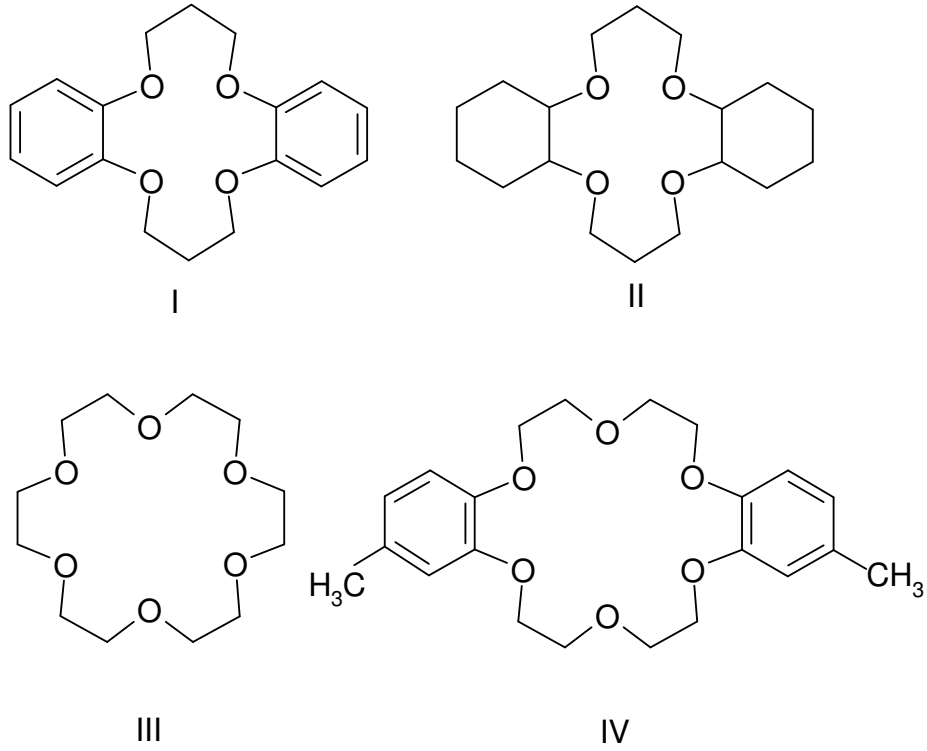
Daha sonra yan ürün olan bileşiğin katyon bağlama özelliğinin yine Pedersen tarafından ortaya konulması bu alandaki sayısız çalışmanın temelini oluşturmuştur [16].

Pedersen, yan ürün olarak elde ettiği bu bileşiklerin yapısını aydınlattıktan sonra, bu bileşiklerin moleküler modellerini bir kral tacına benzetti ve isimlerini “crown-eterler” olarak tanımladı [16].

IUPAC kuralları, organik bileşiklerin kolayca anlaşılabilen adlandırma şeklini belirlemesine rağmen, makrosikliklerin adlandırılmasında uygulandığında ise güçlükler çıkarır. Örneğin, 18 üyeli substitue olmamış crown eterin sistematik adlandırılması 1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklooktadekan’dır ve bu bileşiğin crown eterlerin en basitlerinden biri olduğu düşünülürse karmaşık crown eterlerin adlandırılmasının zor olacağı açıktır.

Oysa crown eterlerin adlandırılması daha kolay anlaşılır bir şekilde Pedersen tarafından yapılmış olup, onun izlediği sıra şöyledir [5] ; bağlı hidrokabon varsa sayısı ve türü, polieter halkasındaki atomların sayısı, crown adı, polieter halkasındaki oksijenlerin sayısı sırasıyla belirtilerek adlandırılma yapılır.

Adlandırmadaki karışıklığı gidermek için Vögtle ve Weber tarafından bazı sistematikleştirmeler geliştirildi. Değişik heteroatom içeren tek makro halkalı bileşiklere “koronandlar”, yine değişik heteroatom içeren iki veya daha çok halkalı bileşiklere “kriptandlar” ve zincir yapısındaki kriptand ve koronand analoglarına “podandlar” adı verilmektedir. Bu tanımlara göre crown eterler ise; heteroatom olarak yalnızca oksijen ihtiva eden “koronandlar” olarak adlandırılmıştır [17].



I	Dibenzo-14-crown-4	DB14C4
II	Disikloheksil-14-crown-4	DC14C4
III	18-crown-6	18C6
IV	4,4'-dimetildibenzo-18-crown-6	4,4'DiMeDB18C6

Şekil 10. Bazı tipik crown eterlerin yapıları, ticari isimleri ve kodlandırılmaları

1.3.1. Crown Eterlerin Yapısal Özellikleri

Crown eterler tesadüfî bir şekilde bulunmuştur fakat, hemen sonrasında polieterlerin 1. grup bileşiklerin varlığında beklenmedik özellikler gösterdiği fark edildi. Örneğin, 18-crown-6 veya dibenzo-18-crown-6'nın benzendeki çözeltileri katı potasyum permanganat (KMnO₄) ile çalkalandığında bazı tuzlar renkli bir çözelti (mor renkli benzen) vermek için çözünürler. Crown eterler yokluğunda ise KMnO₄, benzende hiçbir çözünme göstermez [3].

Crown eterler suda ve alkolde çok az çözünmelerine rağmen, aromatik çözücülerde iyi, metil klorür ve kloroformda çok iyi çözümlenirler.

Crown eterlerin olağanüstü iyon bağlama özellikleri vardır. Bazı anyon, katyon hatta nötral moleküllerle bağ yapmaya yatkındırlar. Crown eterler, hidrofobik dış çevreleri sayesinde, pek çok iyonik maddeyi organik çözücülerde ve membran ortamında çözülmüş halde tutabilirler.

Bir antibiyotik olan Nonaktin, düzenli sıralanmış oksijen atomları içeren boşluklu bir yapıdır. Nonaktin, sodyum ve potasyum iyonlarının her ikisinin de bulunduğu bir ortamda sadece K^+ iyonlarını yakalayarak hücre duvarlarından içeriye sızdırır. Bu esnada sodyum iyonlarının geçişi mümkün olmamaktadır [18].

Crown eterler, alkali ve toprak alkali metallerle seçimli kompleks oluşturabildikleri için iyon seçici kompleks yapımında ve hücrelerde Na/K seçimliliğini düzenlenmesinde faydalı bileşiklerdir [19].

Crown eterler, hidrofobik dış çevreleri sayesinde, biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımında model bileşik olarak kullanılabilirler [20]. Yapısal olarak ilişkilendirildikleri polieter antibiyotiklerle kıyaslanabilen ligandlar, iyon tutabilme ve onları lipofilik ortamdaki geçirebilme yetenekleri nedeniyle *ionofor* olarak adlandırılırlar. Onların ilk olarak bu iyonoforik davranışları tespit edilmiştir. Bu iyonoforlar, antijen-antikor reaksiyonlarında ve enzimatik reaksiyonlarda önemli rol oynamaktadırlar.

1.3.2. Crown Eterlerin Kompleks Oluşturma Özellikleri

Makrosiklik bileşikler, amonyum dahil nötral moleküllerle, değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks oluşturabilmektedirler. İyon makrosiklik bileşik komplekslerin oluşumunu ve termodinamik kararlılığını etkileyen faktörler şunlardır:

1. Halkadaki bağ yapıcı uçların tipi,
2. Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı,
3. Halkadaki bağ yapıcı uçların yerleşimi,
4. İyonun ve polieter halkanın kavitesinin bağlı büyüklükleri,
5. Halkadaki sterik engeller,
6. Çözücü ve iyon bağ yapıcı uçların solvatasyon derecesi,
7. İyonun elektriksel yükü [2].

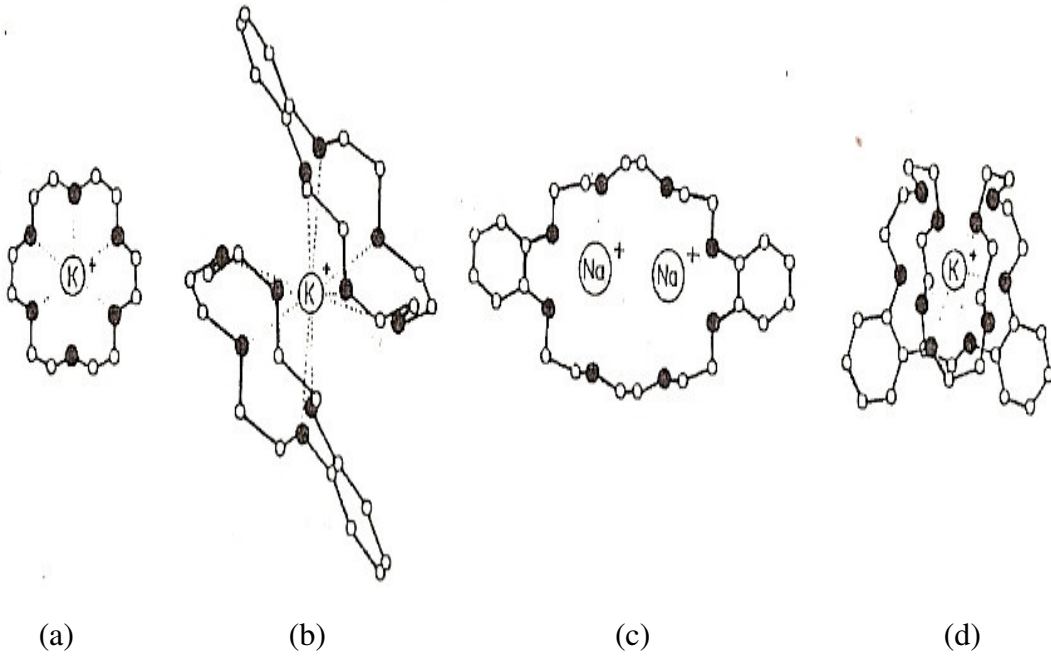
Değişik crown-eterlerin hidrofobik kavite büyüklüklerinin, bazı alkali ve toprak alkali metal iyonların çaplarıyla karşılaştırılması sonucu; [12]-crown-4 (I) kompleksinin Li^+ iyonu ile, [15]-crown-5 (II) kompleksinin Na^+ iyonu ile, [18]-crown-6 (III) kompleksinin K^+ iyonu ile ve [21]-crown-7 kompleksinin ise Cs^+ iyonu ile kavite büyüklüğü açısından iyi uyumlu olduğu ortaya çıkmıştır (Tablo 1) [21].

Tablo 1. Katyon ve kavite çaplarının karşılaştırılması

Katyon	Katyon Çapı [Å]	Crown-eter	Kavite Çapı
Li^+	1,36	[12]-crown-4	1,2-1,5
Na^+	1,90	[15]-crown-5	1,7-2,2
K^+	2,66	[18]-crown-6	2,6-3,2
Cs^+	3,38	[21]-crown-7	3,4-4,3

Klasik bir crown-eter kompleksinin istenilen yapısı, halkadaki oksijen atomlarının simetrik eş düzlem düzeni ile sağlanır. Bu oksijen atomları, aritmetik olarak hesaplanan atomlar arası uzaklıklarda merkeze yerleşen katyon atomu ile etkileşirler. K^+ -[18]-crown-6 kompleksinde bu durum incelenmiştir (Şekil 11a) [21].

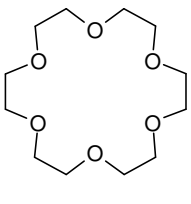
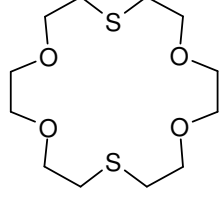
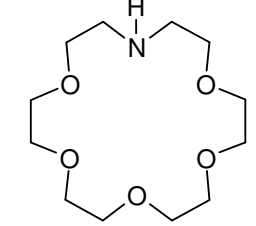
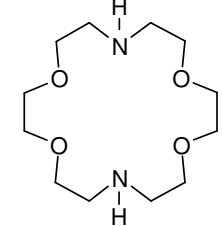
Kaviteye az uyumlu katyonların komplekse yerleşme düzeni bazı sınırlara dayanır. Örneğin, etkileşim esnasında ligand iskeletinin deformasyonuna veya katyonun halka düzleminin dışına hareketine dayanır. Etkin farklılıklar durumunda örneğin, katyon çapı kavite çapından çok büyük olduğunda ve tersi durumunda; 2:1-stokiyometride sandvich (*sandwich*) kompleksler (Şekil 11b), 1:2- stokiyometride “iki-çekirdekli” (*two-nuclei*) kompleksler (Şekil 11c) veya yine 1:1-stokiyometriye sahip sarılmış (*coiled*) yapılar (Şekil 11d) oluşmaktadır [21].



Şekil 11. Kristal crown-eter komplekslerinde tipik katyon /ligand yerleşme örnekleri [21].

Kavite geometrisi (ligandın stereokimyası) dışında, donör atomların yapısı kompleksleşme seçiciliğinde en önemli rolü oynar. Örneğin, crown-eter komplekslerine kükürt atomlarının eklenmesiyle Ag^+ (yumuşak) gibi geçiş metal iyonlarıyla kompleksleşme etkisi artar buna karşın alkali metallerle (sert) kompleksleşmeler engellenir. Öte yandan halkadaki azot donör atomları alkali metallerin kompleksleşmesini düşürmeksizin geçiş metal iyonlarının (Ag^+) kompleksleşmesini destekleyerek ılımlı bir rol oynar (Tablo 2’de log K_s değerleri) [21].

Tablo 2. [18]-crown-6'nın ve bazı sülfür- ve azot-analog koronandlarının K^+ - ve Ag^+ - komplekslerinin log K_s değerlerinin karşılaştırılması [21]

Ligand				
Log K_s $K^{+(a)}$	6,10	1,15	3,90	2,04
Log K_s $Ag^{+(b)}$	1,60	4,34	3,30	7,80

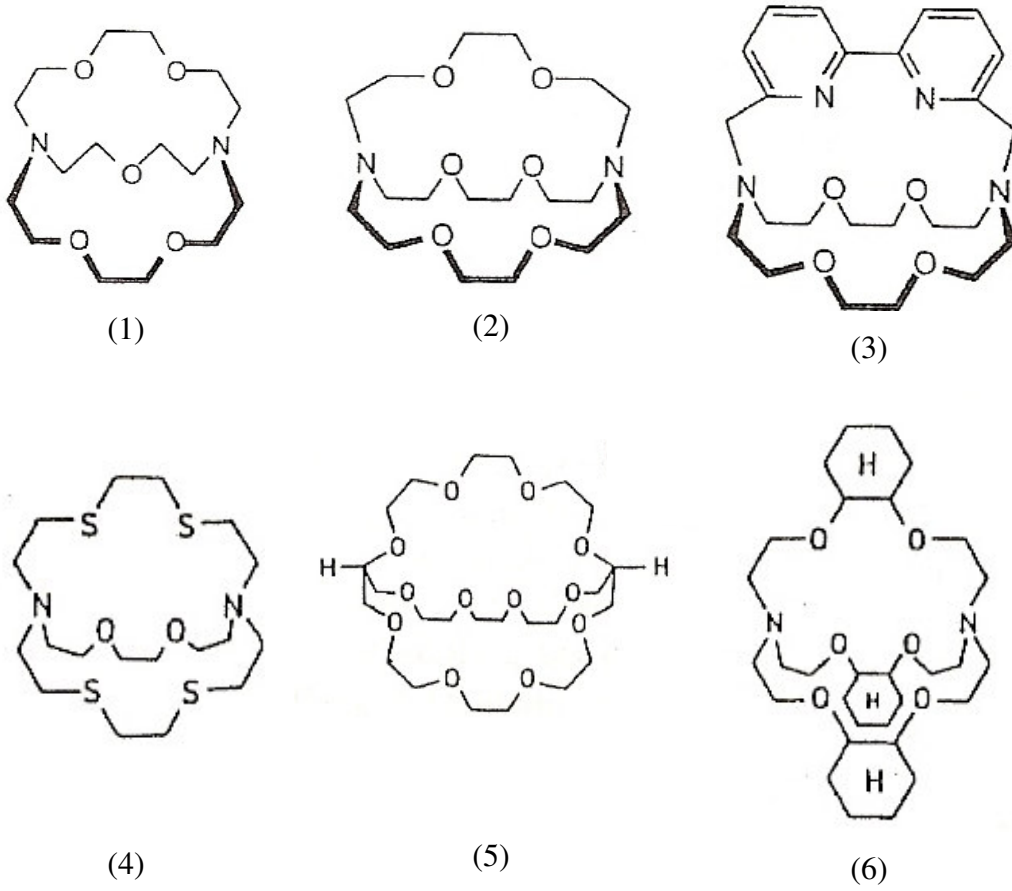
(a): metanolde, (b): suda

1.4. Kriptandlar

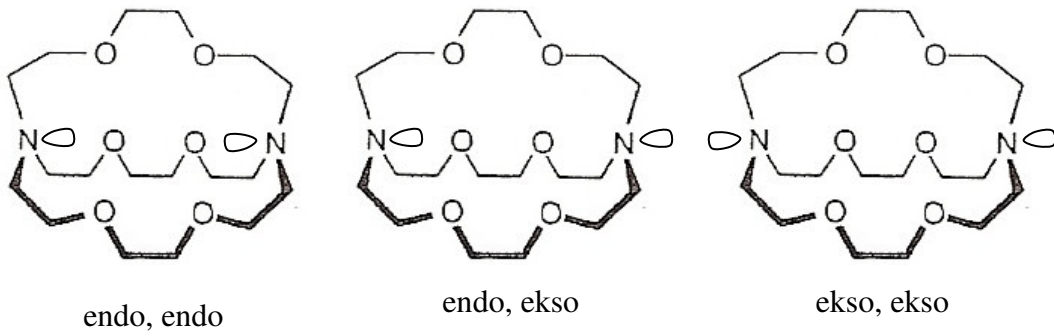
Klasik bir makrosiklik crown-eterin ek bir oligoeter ile köprülenmesi, bisiklik tipte yeni bir ligand oluşumuna yol açar. Bu ligandları ilk defa bulan, Lehn, özel topolojik şekillerini ifade edebilmek için onları “kriptand”lar (mağara manasına gelen Yunanca bir kelime olan cryptos kelimesinden türetilmiştir) olarak adlandırmıştır [22]. Kriptandların komplekslerine “kriptatlar” denir.

Ticari kriptandlar, üç farklı uzunluktaki oligookso zincir ve donör atomları tarafından birleştirilen iki köprü başı azot atomuna sahiptir. Kriptandlar, köprülerinde bulunan oksijen donör atomlarının sayısına bağlı olarak adlandırılırlar. Böylece Şekil 12'deki 1; kriptand [2.2.1] (C221), 2; kriptand [2.2.2] (C222) olarak bilinir. Ayrıca, 3 benzeri ligandlar da hazırlanmıştır. Fakat bazı kriptandlar azot atomuna sahip değildir. Ayrıca kriptand makrosikliklerin donör atomları oksijen yerine sülfür veya azot atomları da olabilir (Şekil 12) [21].

Kriptand C222 ligandı, azot atomlarının ortaklanmamış elektronlarının dağılımına bağlı olarak değişik konformasyonlar gösterebilir. Bu ortaklanmamış elektronlar her iki azot için kavite dışına doğru yöneldiğinde; “ekso, ekso” konformasyon, kavite içine yöneldiğinde ise; “endo, endo” konformasyon oluşur. Bu yalnız elektronların biri kavite içine biri dışına doğru yönelirse yapı “endo, ekso” konformasyon adını alır (Şekil 13).



Şekil 12. Bazı kriptand makrosiklik bileşikler [21].



Şekil 13. Kriptand [2.2.2]'nin üç konformasyonu

C222 kriptandı bir metal iyonu ile koordine olurken bu konformasyonlardan her hangi birini içerebilir. Sezgisel olarak endo, endo konformasyonun terci edileceği düşünülebilir, çünkü kompleksi kararlı hala getirebilecek ek N-M etkileşimi bu durumda

mümkün olabilir. Aynı zamanda bu kararlılığın sebebinin metal iyonunun kriptand kavitesine uygunluğu olduğu da düşünülür [3].

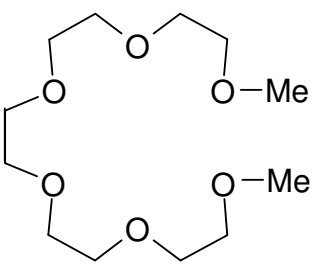
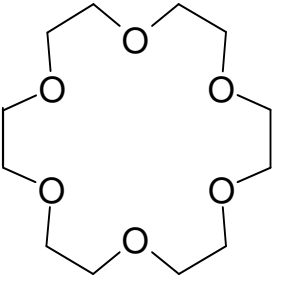
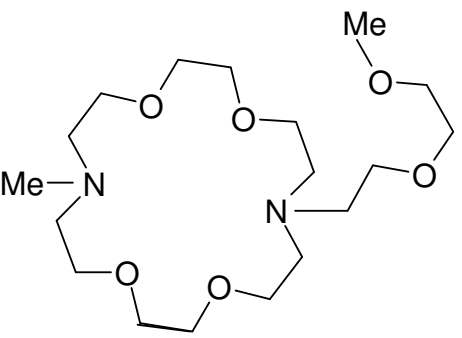
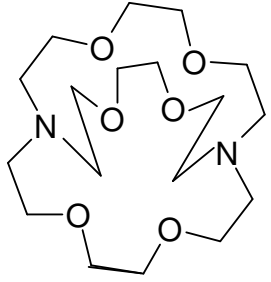
Gerçekte, kriptand [2.2.2], kavitede Na^+ , K^+ , Rb^+ ve Cs^+ kationları ile 1:1 kompleksleri oluşturur, bunlardan her biri endo, endo konformasyonu gösterir [3].

Makrobisiklik bileşiklerin benzer yapılı olan makrosiklik ligandlara göre çok daha fazla kararlı olduğu Lehn ve çalışma arkadaşları tarafından bulunmuştur. Kararlılıktaki bu artış “kriptat etkiden” kaynaklanmaktadır

Kriptat etki, kriptant kompleksler için ek bir makro siklik etkidir [23]. Makrosiklik ligandların açık-zincirli ligandlardan daha kararlı kompleksler oluşturmaları gibi, polisiklik ligandlar da benzer makrosiklik yapılardan daha kararlı kompleksler oluştururlar. Örneğin, 18-crown-6'nın potasyum kompleksi, açık zincirli benzer yapılarından yaklaşık 10^4 kat daha kararlıdır. Kararlılıktaki böyle bir fark, kriptant [2.2.2] ve benzer yapılı makrosiklik kompleksler arasında görülmektedir (Şekil 14) [3].

Kriptat etkinin kesin kaynağı makrosiklik etki gibi detaylarıyla çalışılmamıştır. Fakat, belirlendiği kadarıyla entalpi ve entropi değerlerinin dengesi, farklı solvasyonlar kriptat etki için önemlidir [3].

Kriptat etki, Kauffman ve arkadaşlarına çalışma konusu olmuştur. K^+ ile kriptant kompleks oluşturan belirli kriptantların reaksiyonlarının kalorimetrik çalışmalarında kriptat etkinin entalpik kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır [24].

Ligand	LogK (K ⁺)
	2,2
 (18-crown-6)	6,1
	4,8
 (Kriptant [2.2.2])	9,75

Şekil 14. K⁺ iyonu için makrosiklik etki ve kriptat etkinin Log K değerleri ile ifadesi

1.5. Schiff Bazları

Aldehitler ve aminler arasındaki reaksiyon sonucu oluşan Schiff bazları potansiyel şelat oluşturuşu ligandlardır. Schiff bazlarının yapısındaki imin grubu azot atomu kompleksleşmede kullanılır. Özellikle orto-hidroksi grubu içeren Schiff bazlarının kompleksleri literatürde incelenmiştir [25]. Orto hidroksillenmiş Schiff bazları keto-enol tautomerisi gösterebilir. Bu tautomerik dengeyi etkileyen önemli faktörlerden birinin çözücü olduğu literatürde ortaya konulmuştur. Kromofor aromatik gruplar içeren böyle Schiff bazlarının kromofor özelliklerinin çözücü etkisi ile değışmesi solvatokromizim olarak bilinir [26]. Fotofiziksel özelliklerin ışın etkisi ile değışmesine fotokromizim, ısı etkisi değışmesine ise termokromizim denir [26]. Bu her iki özellikte (fotokromik ve termokromik) hidroksil oksijeni ve imin azotu arasındaki molekül içi proton transfer oluşumu ile doğrudan ilişkilidir. Proton transferi iyi bilindiğı gibi temel ve /veya yükseltgenmiş halde gerçekleşebilir.

Poliaromatik yapılı orto-hidroksi Schiff bazları çözücü, ışın ve ısı etkisi ile fotofiziksel özellikleri değışebilecek olan potansiyel bileşiklerdir. Bu özellikleri, enol-imin (N-H...O) ve keto-amin (N...H-O) formları arasındaki tautomerik dengeye bağıdır ve iki form arasında molekül içi bir proton transferi söz konusudur [27, 28, 29, 30].

Bu reaksiyonlar, lazer boyalarının, optik hafızaların ve elektrik anahtarlarının geliştirilmesinde, radyasyon şiddetinin kontrolünde kullanılmıştır [31, 32].

2-hidroksinaftaldehid'den türevlendirilen pek çok Schiff bazı, katı halde NMR spektroskopisiyle ve X-ray analiziyle incelenmiştir [33, 34, 35]. Bazı 2-hidroksi Schiff bazların polar ve apolar çözücülerdeki UV-Vis spektraları incelenmiştir [36]. 400nm'nin üzerindeki absorpsiyon bandı, Schiff bazların keto-amin formuna aittir [37]. Bu tür Schiff bazları için sonuçlar, enol-imin formunun apolar çözücülerde keto-amin formunun ise polar çözücülerde baskın olduğunu göstermiştir [37, 38].

İlginç katyon bağılı ligandlar oluşturmak için Schiff bazları crown eter yapılar ile birleştirilmiştir. Bu yapılarda katyon, donör atom veya katyon karakterine bağılı olarak crown kavitesine yerleşebilir veya imin grupları sayesinde Schiff bazı kompleksi oluşturabilir. Yapılan çalışmalarda orto-hidroksillenmiş Schiff bazları içeren-bazı crown eterler sentezlenmiş ve onların geçiş metal katyonlarıyla kompleksleşme özellikleri incelenmiştir [39, 40]. Bu bileşiklerde crown eter kısmında sadece oksijen ve azot atomları bulunur.

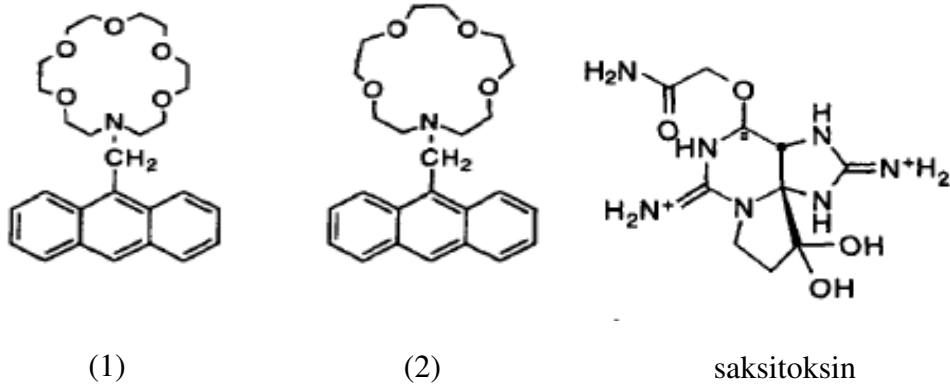
1.6. Moleküler Sensörler

Literatürde, henüz orto hidroksillenmiş Schiff bazı taşıyan azot-oksijen-sulfür karışık donör atomlu makrobisiklik bileşik bulunmamaktadır.

Moleküler sensörler veya kemosensörler analit ile etkileştiğinde tespit edilebilen bir değişiklik gösteren moleküllerdir. Bu değişiklikler genellikle spektroskopik olarak incelenebilen değişikliklerdir. Yani sensörün analitle etkileşmesi sensör molekülün spektroskopik özelliklerini değiştirir. Mesela sensör, floresans özelliği gösteren bir molekül ise bu özelliği azalabilir, kaybolabilir veya artabilir. Bu değişimin incelenmesinden analitin tayini yapılabilir.

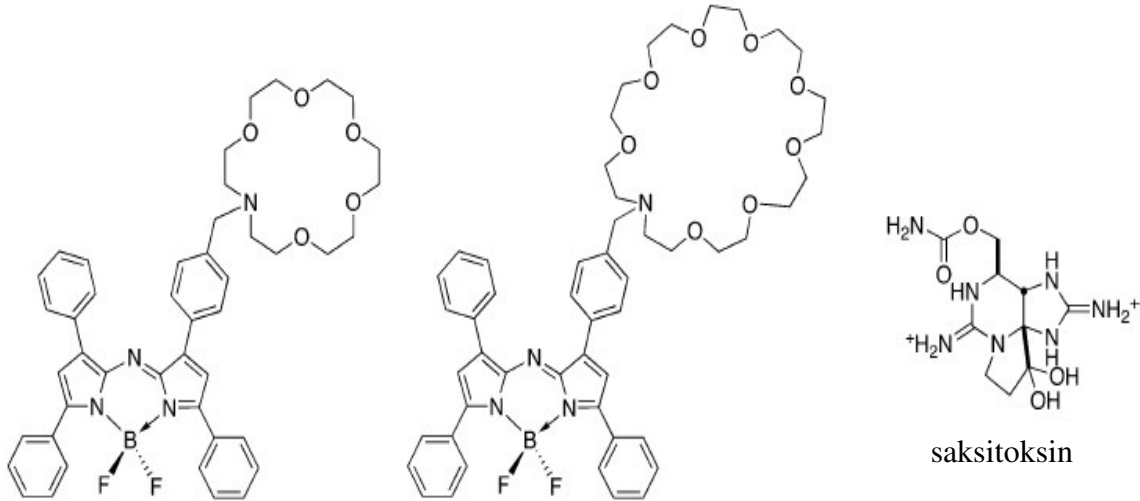
Analitik kimyada moleküler sensörlerin uygulama alanını açıklamak için son zamanlarda “supramoleküler analitik kimya” adı altında bir araştırma alanı gelişti [41].

“Saksitoksin (STX)” deniz canlılarından elde edilen norötoksik bir maddedir. Kimyasal silah yapımında kullanılmaktadır. Saksitoksinin tespiti ve tayini bu nedenle önemlidir. Bu madde için literatürde bazı antrasilmetil crown eter bileşikleri moleküler sensörler olarak önerilmiştir. STX bir guanidinyum iyonudur ve yapılan bir çalışmada guanidinyumların crown eterlere bağlanabilmeleri nedeniyle antresen ile modifiye olmuş iki crown eterin, (Şekil 15’de 1 ve 2 bileşikleri) floresans sinyalleri test edilmiştir. Aminometilantrasenler, serbest ligand olarak düşük ışın yayarlar. Çünkü azot atomunun ortaklanmamış elektronlarından uyarılmış basamaktaki florofora elektron transferi söz konusu olur. Bu da floresansı azaltır (PET artar). Ortaklanmamış elektronlar bir proton veya bir alkali katyon ile bağlanarak PET’e engel olur ve böylece antrasenin floresansında artışa sebep olur. Bu durum STX için şöyle açıklanmıştır: STX sahip olduğu yedi hidrojen atomundan birini crown eter halkasındaki benzilik azot atomlarından birine vererek PET’e engel olmakta ve antrasenin floresansını sağlamaktadır [42].



Şekil 15. Antrasil metil crown eter bileşikleri ve saxitoksin, STX [42].

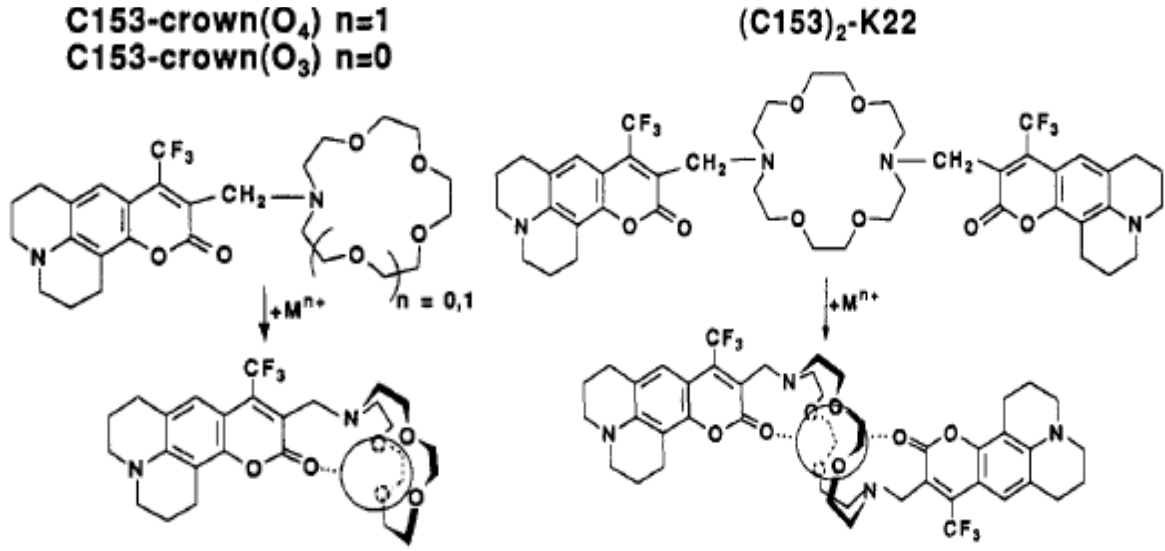
Yapılan başka bir çalışmada ise saxitoksin için yeni kemosensörler (Şekil 16) belirlenmiştir. Bu sensörün çalışması PET mekanizmasına dayanır. Saxitoksinin crown eterle etkileşmesi ışına dayalı elektron transferi (PET) işleminin azalmasına sebep olur. PET'in azalması floresansın artmasına sebep olur. Sensörün bor atomu taşıyan kısmı floresansın görünür bölgeye kaymasını sağlar [43].



Şekil 16. STX için bazı sentetik kemosensörler [43].

Diğer bir çalışmada ise kumarin 153 içeren monoaza-12-crown-4, monoaza-12-crown-5 ve diaza-18-crown-6 makrosiklik bileşiklerinin oluşturduğu floroanyonoforların özellikleri belirlenmiştir (Şekil 17). Bu bileşiklerde crown eter bileşiklerinin azot atomları kumarin ile konjuge olmadığı için fotofiziksel özelliklerin değişimi, kumarin karbonili ile

metal arasındaki direkt etkileşime bağlıdır. Bu etkileşimde kation bağ yük yoğunluğu çok önemli olduğu görülmüştür. Bu durum intermoleküler yük transferi mekanizması ile açıklanmıştır. İnceleme sonucu bu iyonoforların potasyum ve baryum iyonlarına bağlanmasının floresan kuvantum verimini arttırdığı belirlenmiştir [44].



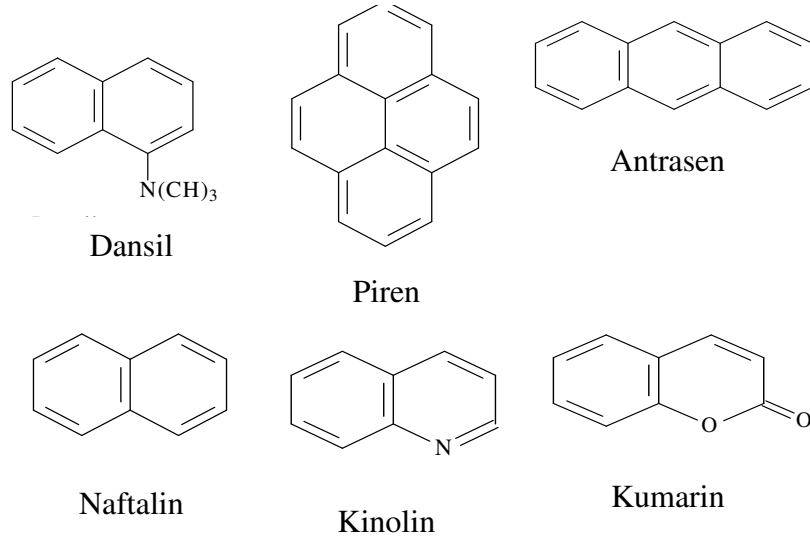
Şekil 17. C153-crown(O₄) n=1, C153-crown(O₃) n=0 ve (C153)₂-K22 [44].

1.7. Floroionoforlar

İyon bağlama özelliği gösteren moleküllere “iyonofor” maddeler denir. Eğer bir iyonofora floresans grup dahil edilirse oluşan bileşik “floroionofor” olarak adlandırılır ve kationun moleküle bağlanması üzerinden floresans özellik gösteren grubun floresans özelliklerindeki değişimin takibi ile kompleks oluşumunun incelenmesi mümkündür. Bu anlamda floroionoforları iyon tayinlerinde kullanılabilen moleküler sensörler olarak düşünebiliriz. Makrosiklik bileşikler de bu moleküler sensörlerin iyon bağlayıcı kısımlarını oluşturur. Moleküler sensörlerin iyonofor kısımları olarak crown eterler, kriptandlar ve kaliksarenler kullanılabilir. Bu tür bileşikler supramoleküler kimyanın çalışma konusu olmuştur [45].

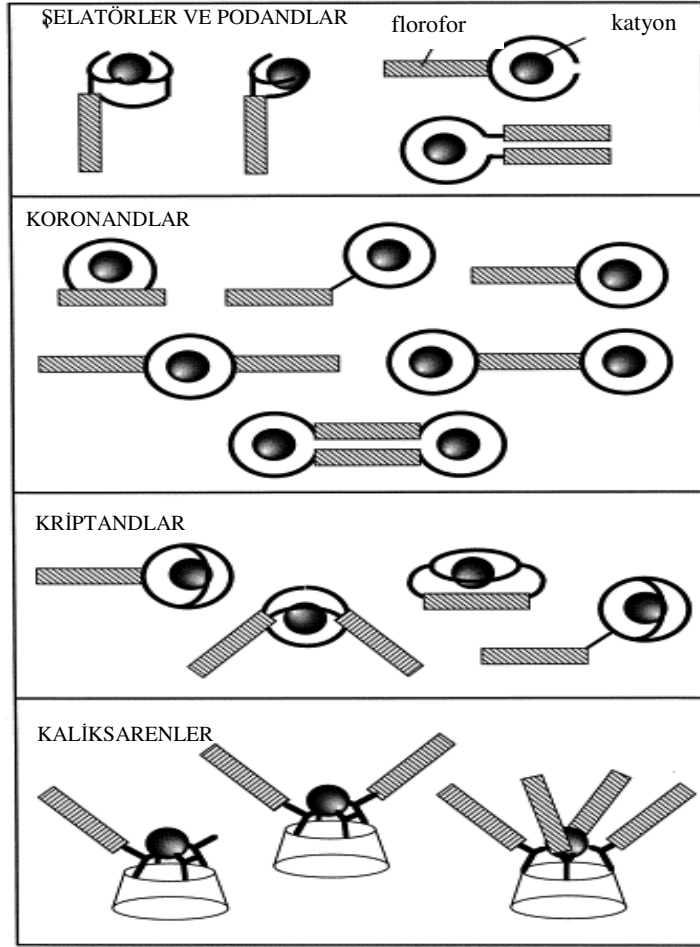
Floresans özellik taşıyan bazı bileşik sınıfları floroionoforların yapısında sinyal üretici olarak kullanılır. Bu türden bileşikler genellikle konjuge çifte bağlar taşıyan organik bileşiklerdir. Bunlara örnek olarak piren, antrasen, naftalin, kinolin, kumarin ve dansil gibi bileşikler verilebilir (Şekil 18). Bu bileşiklerin çeşitli substitue olmuş halleri

makrohalkalara bağlandığında floresent sensorler elde edilir.



Şekil 18. Bazı floresent gruplar

Çeşitli şekillerde floroiyonoforlar oluşabilir. Bu oluşumlarda floresent sinyal üretici kısım iyonofora bir ara kısım ile bağlanabileceği gibi direkt bağlanma da gerçekleştirilebilir. Ayrıca iyonoforun bazı atomlarının kompleksleşmeye katıldığı floroiyonofor oluşumları mevcuttur. Şekil 19’de bazı floroiyonoforların topolojileri gösterilmektedir [41].

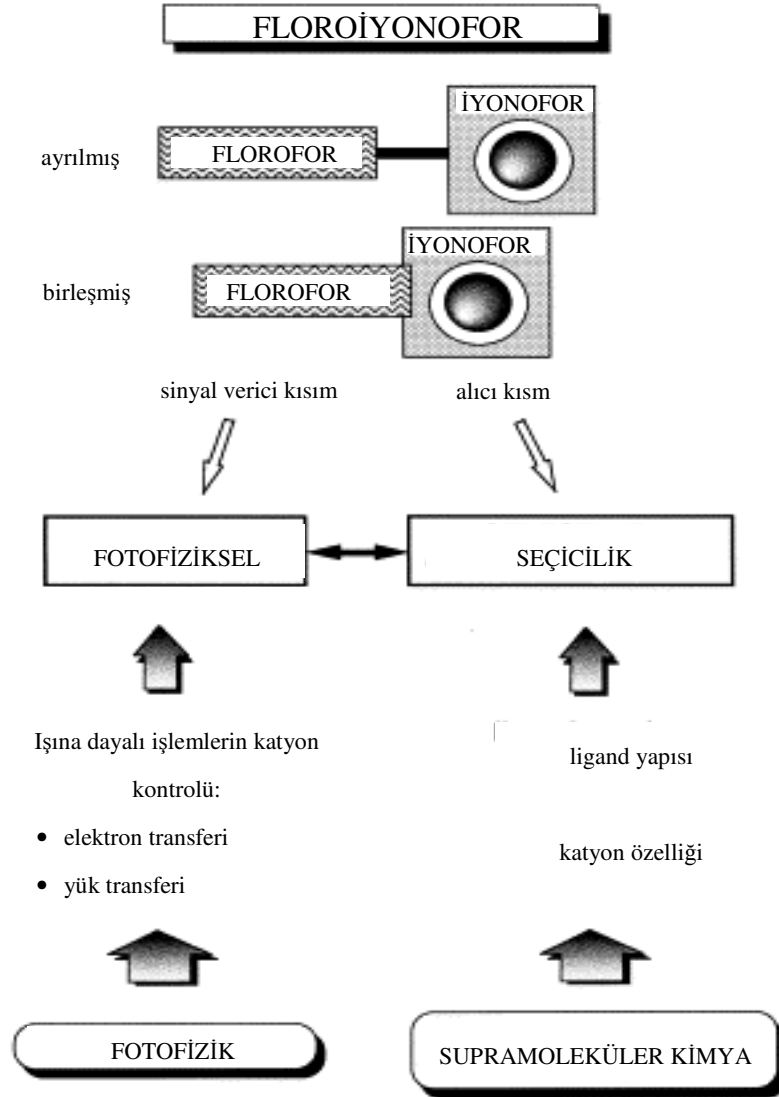


Şekil 19. Çeşitli floroiyonoforların şematik gösterimleri [41].

1.8. Katyon Bağlayıcı Floresent Sensörler

Katyon bağlayıcı floresent sensörlerin dizaynı ve işlevleri Şekil 20’de gösterilmiştir. Bu sensörlerin oluşumunda katyon alıcı ve sinyal üretici kısımlar çok önemlidir. Sinyal kısmı sinyal dönüştürücüsü olarak görev yapar. Örneğin, katyon bağlanmasını; florofoforun fotofiziksel özelliğinde bir değişiklik olarak ifade eden optik bir sinyale dönüştürür. Bu değişikliklerin sebebi katyon bağlanma ile elektron transferi, yük transferi, enerji transferi, excimer veya exciplex oluşumu ve sönme gibi ışına dayalı işlevlerin etkilenmesidir. Bu bakış açısı fotofizik alanı ile ilişkilidir.

Floroiyonoforun alıcı kısmı ise, ligandın yapısına, katyon özelliklerine (iyon çapı, yükü, koordinasyon sayısı, sertliği gibi) ve çözücünün türüne bağlı olan katyon bağının seçiciliğinden ve verimliliğinden sorumludur. Bu görüş ise supramoleküler kimya alanı ile ilişkilidir [41].



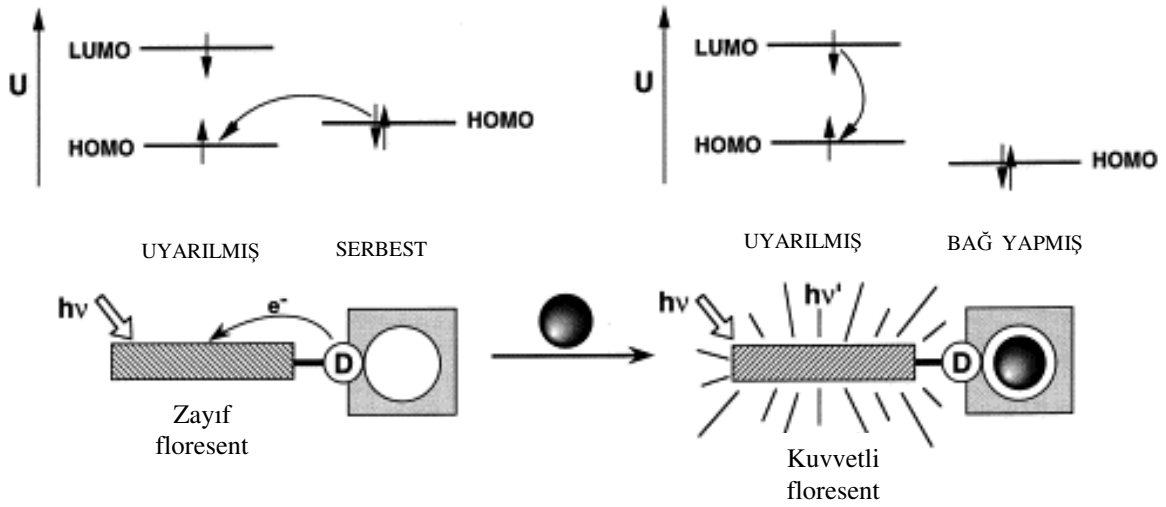
Şekil 20. Katyon bağlayıcı floresent moleküler sensörlerin temel gösterimi [41].

1.9. Katyon Bağlayıcı Floresent Sensörlerin Çalışma Mekanizmaları

Katyon bağlayıcı floresent sensörleri ışına dayalı işlemlerin yapısına göre 1) ışına dayalı elektron transferi (PET), 2) ışına dayalı yük transferi (PCT), 3) excimer oluşumu şeklinde sınıflandırabiliriz [41].

1.9.1. PET Sensörler

Kasyon bağlayıcı PET sensörler büyük ölçüde çalışma konusu olmuşlardır. Şekil 21’de gösterildiği gibi kasyon alıcısının bir elektron donör olduğu (örneğin amino grupları) ve floroforun bir akseptör olarak rol oynadığı floriyonoforda ışına dayalı elektron transferi (PET) bir kasyon tarafından kontrol edilir.



Şekil 21. Metal katyonu ile ışına dayalı elektron transferindeki (PET) değişim [41].

Kasyon bağlanmadan önce sensörün florofor kısmı ışınla uyarıldığında HOMO orbitalindeki bir elektron LUMO orbitaline geçer. Bu durumda reseptör kısmındaki donör atomun (örneğin amino grubundaki) HOMO orbitalinden floroforun HOMO orbitaline bir elektron aktarılır. Böylece floroforun HOMO orbitalindeki elektron eşleşmiş olur. Bu durumda floresans ışınmasına sebep olacak olan LUMO orbitalinden HOMO orbitaline elektron aktarılması mümkün olmaz. Bu da floresans kuencingine yani floresans kaybına sebep olur.

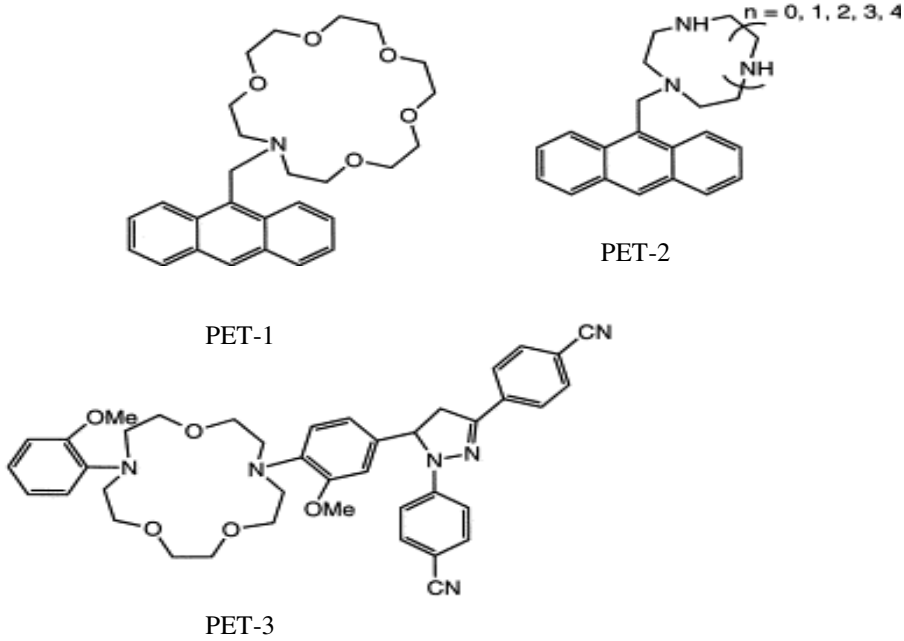
Sensörün reseptör kısmı kasyon bağladığında ise; donör atomun redoks potansiyeli artmıştır. Böylece donör atomun HOMO orbitali floroforun HOMO orbitalinden daha düşük enerjili olmuştur ve PET işlemi gerçekleşmez. Bu durumda floroforun LUMO orbitalinden HOMO orbitaline elektron geçişi mümkün olur. Bu da floresans ışınmasının artması anlamına gelir.

Makrosiklik kompleksleştirici içeren floriyonoforların ilk örnekleri crown eter

halkası taşıyanlardır. Aza, oksa ve tiya crown eter bileşiklerine antrasen, piren ve naftalen yan kolları takılarak elde edilen yeni ligandların özellikle katyonlarla kompleksleşmesi spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Bu tür çalışmalardan selektif katyon tayininde kullanılabilen yeni organik ayraçlar literatüre kazandırılmıştır [41].

1.9.1.1. Crown Eter İçeren PET sensörler

PET-1 ile gösterilen bileşik, ilk ve en basit koronand PET sensördür. Potasyum bağlanması sonucunda bu bileşiğin metanoldeki floresans kuvantum verimi 0.003'ten 0.14'e artar. PET-2 Zn (II) gibi yumuşak metal iyonların tutulması için tasarlanmıştır. Azot atomlarının orta yumuşaklıktaki geçiş metallere olan ilgisi bilinmektedir [46, 47].

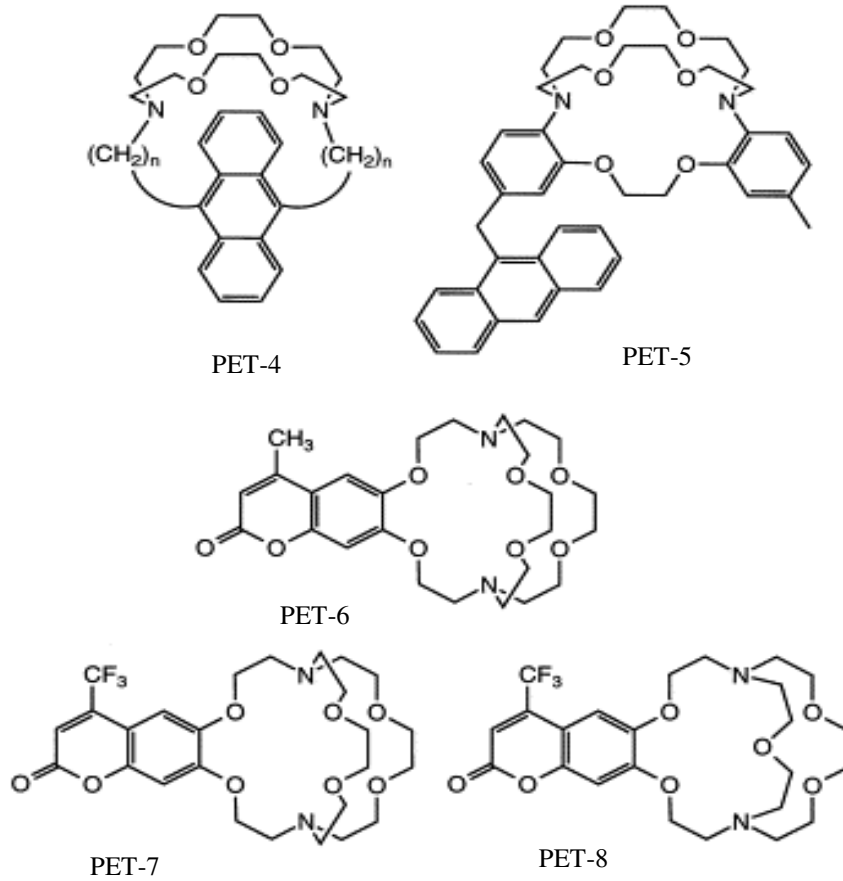


Şekil 22. Crown eter içeren floresent PET sensörler [46, 47].

PET-3'deki metoksi grubunun Na^+ ile kompleksleşmeye katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durum "Lariat eterler" in dizayn prensibine hizmet eder. Lariat eterler crown halkalarına fonksiyonel yan grupların takılması ile elde edilen kollu ligandlardır ve kompleksin daha kararlı olmasını sağlayabilirler. PET-3'de kuvvetli sodyum bağlanması sayesinde floresans gerçekleşir [48].

1.9.1.2. Kriptand İçeren PET Sensörler

PET-4, PET-5, PET-6, PET-7 makrobisiklik (kriptandlar) yapıların (Şekil 23) alkali katyonlara karşı makrosiklik yapılardan daha seçici olduğu düşünülmektedir. PET-5, PET-6 ve PET-7 yapılarının kavitesi K^+ iyonunun büyüklüğüne uygunken PET-8 yapısı ise Na^+ iyonuna uygundur. PET-6, kanda ve biyolojik membranda potasyum seviyesinin belirlenmesi için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Fakat bu bileşiklerinin azot atomlarının protonlanması üzerinden gerçekleşen pH duyarlılıkları nedeniyle pH kontrol edilmelidir. pH kontrolü PET-5 bileşiğinde başarıyla sağlanmıştır. PET-5'nin aromatik azotlarını pKa değerleri alifatik aminlerinkinden daha düşüktür.

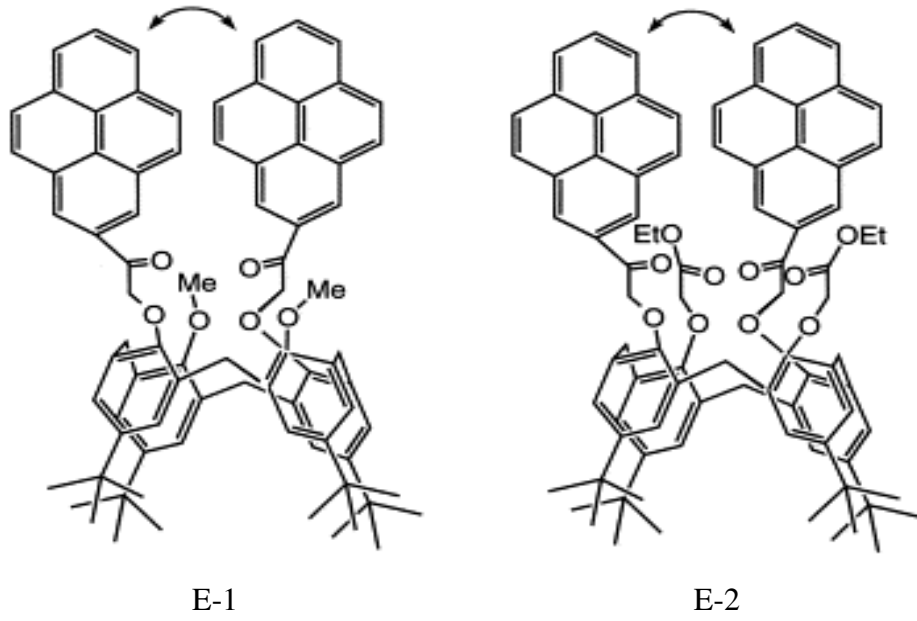


Şekil 23. Kriptand içeren bazı PET sensörler [41].

PET-4 bileşiğinin exciplex oluşturma kapasitesi ilginç bir özelliktir. Yüksek dalga boyunda fazladan bir band olarak karakterize edilen PET-4'deki exciplexler sayesinde iki farklı dalga boyunda orantılı ışın ölçümleri gerçekleştirilebilir [41].

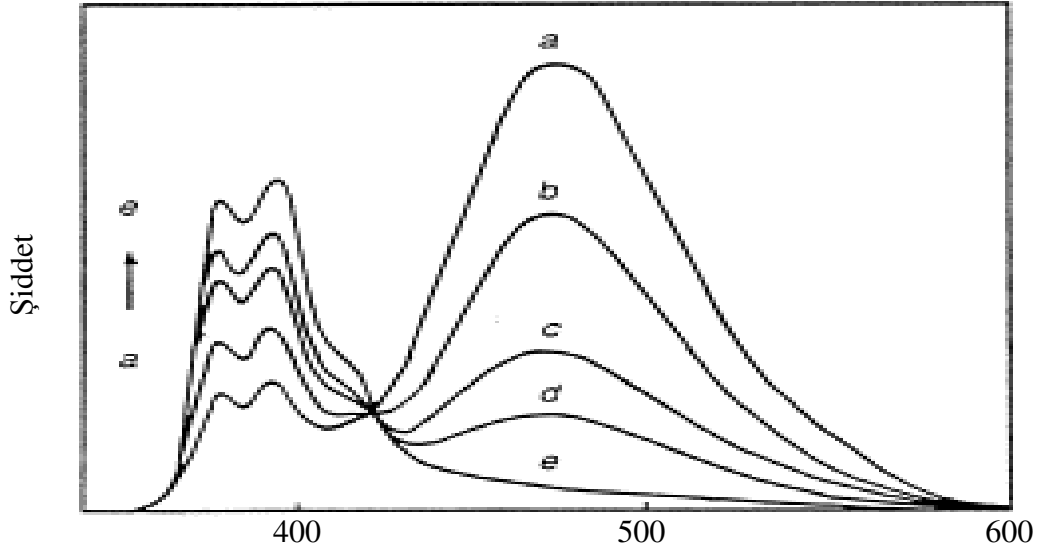
1.9.1.3. Excimer Oluşumu İçeren PET Sensörler

Antrasen ve piren gibi bazı floroforlar excimer (uyarılmış dimer) oluşturabilir. Uyarılmış molekül uyarılmış hal süresi içerisinde bir diğer uyarılmış moleküle yaklaşabilir. Bu durumda bir monomer bandı ve daha uzun dalga boyunda yayıyan görünümlü bir excimer bandı olmak üzere iki band gözlenir.



Şekil 24. Excimer oluşturan bazı makrosiklik yapıdaki kaliksaren sensörler [49, 50].

E-1 ilk florofor içeren iyonoforik kaliksarendir (Şekil 24). Bu sınıf floresent sensör için merak uyandıran bir bileşik olmuştur. Bu makrosiklik sahip olduğu iki piren birimi katyon yokluğunda excimer oluşturabilir. Şekil 25’de görüldüğü gibi alkali metal iyonlarının varlığında ise excimer emisyonuna karşı monomer etkilenir [49].



Şekil 25. Farklı konsantrasyonlarda LiSCN içeren E-1 bileşiğinin dietileterdeki floresans spektrumu. $[\text{LiSCN}]$ (mol.l^{-1})= (a) 0; (b) 1.0×10^{-5} ; (c) 4.0×10^{-5} ; (d) 1.0×10^{-4} ; (e) 2.0×10^{-3} [49].

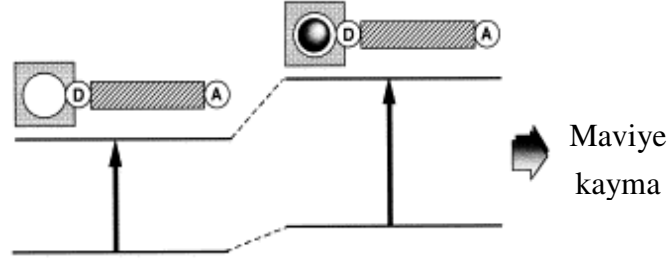
Aynı prensibe göre E-2 bileşiği, Na^+ 'nin tayini için tasarlandı; Na^+/K^+ seçiciliği, komplekslerin kararlılık sabitleri oranı ile ölçülerek 154 olarak bulunmuştur. Oysa ki yapılan bu çalışmalarda Li^+ iyonu için E-2'nin ilgisinin (affinitesinin) oldukça düşük olduğu belirlenmiştir [50].

1.9.2. PCT Sensörler

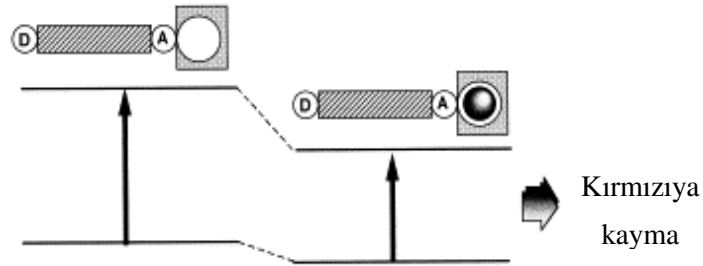
Elektron-veren gruplar içeren bir florofor elektron çeken grup ile konjuge olduğunda ışık ile uyarılma sırasında donörden akseptöre molekül içi yük transferi azalır. Bir katyonun donör veya akseptör kısım ile etkileşmesi durumunda ise floroforun fotofiziksel özelliklerinin değişmesi beklenir. Çünkü kompleksleşmiş katyon molekül içi yük transfer oranını etkiler.

Floresent PCT sensörlerin PET sensörlerden temel farkı, katyon bağlanması ile PCT sensörlerde floresans spektrumunda meydana gelen kaymadır (Şekil 26). Floresent PET sensörlerde kayma gözlenmez. Bu kaymalar katyon reseptörünün yapısındaki fonksiyonel gruplara bağlıdır. PCT sensörlerde katyon bağlanması sonucunda floresans şiddeti azalabilir veya artabilir. Genellikle PCT ile floresans artışı PET ile olan kadar fazla değildir.

- donör grupla etkileşim

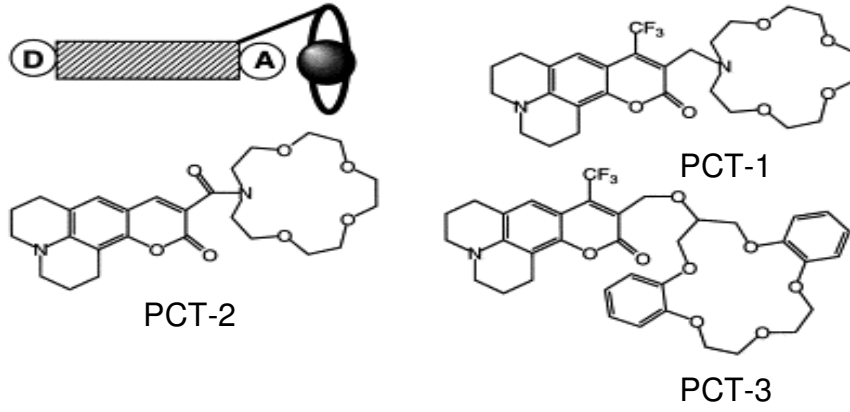


- Akseptör grupla etkileşim



Şekil 26. PCT sensörlerde bir katyonun elektron veren veya alan grupla etkileşimi sonucu oluşan spektral kaymalar [41].

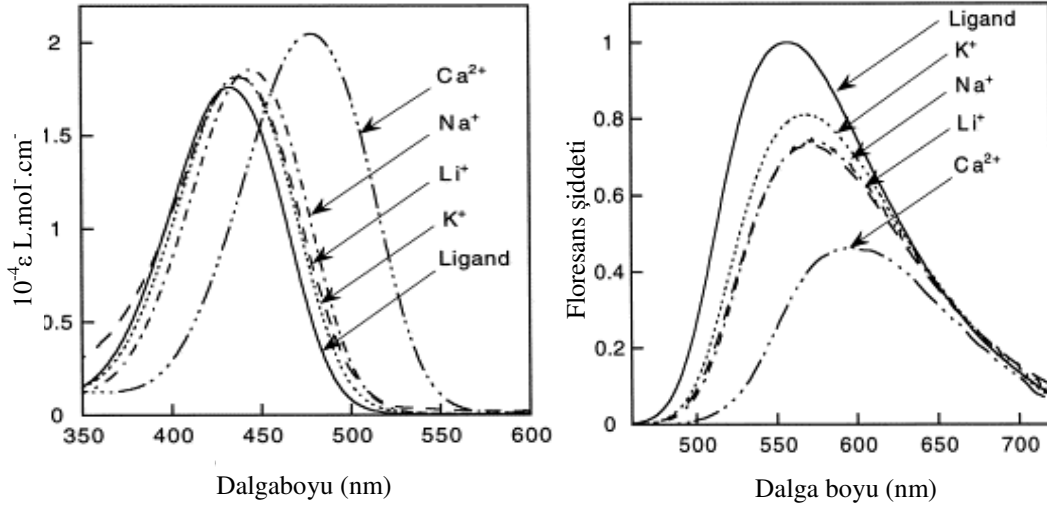
Bu sensörlerde florofor kısım elektron donör ve elektron akseptör kısımlar bulundurabilir. Işınla etkileşme sonucunda bu iki kısım arasında molekül içi yük aktarımı gerçekleşir. Floroforda elektron veren bir grup (bir amino grubu) katyonla etkileştiğinde konjugasyon azaldığı için bu grubun elektron verme karakteri düşer, geçiş için daha çok enerji gerekir ve maviye kayma gözlenir. Tersine akseptör grupla etkileşen bir katyon bu grubun elektron çekme karakterini artırır. Böylece absorpsiyon spektrumunda daha az enerji ile kırmızıya-kayma ve molar absorpsiyon katsayısında yükselme görülür. Ayrıca bu tür etkileşimler ile kuvantum veriminde de değişiklikler belirlenmiştir. Floresans spektrumundaki bu kayma prensipleri absorpsiyon spektrumu içinde geçerlidir [41]. Bazı PCT sensörler Şekil 27’de gösterilmiştir.



Şekil 27. Bazı PCT sensörler [41].

PCT-1'deki crownun azot atomları kolayca protonlanabilir. PCT-1'deki metilen köprüsü PCT-2'de olduğu gibi amid köprüsü ile yer değiştğinde bu pH duyarlılığı engellenmiş olur. Ayrıca amid grubunun daha rijid olması nedeniyle de alkali katyonlara göre toprak alkali katyonlar arasında seçiciliğin geliştirilmesi sağlanır. Seçiciliği geliştirmenin diğer bir yöntemi ise dibenzocrown veya tribenzocrown gibi fenil grupları içeren daha rijid crownlar kullanılmaktadır. PCT-3'da monoaza15-crown-5'dan daha rijid dibenzocrown bulunmaktadır. PCT-3 asetonda bazı katyonlar için seçicidir. Örneğin $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ için 12500 ve $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ için 16 olan kararlılık sabitleri oranı olarak seçiciliği ifade eder [41].

PCT-3 bileşğinde katyon eklenmesi ile kırmızıya kaymalar gözlenir; katyon PCT-3'deki karbonil grubu ile koordine olur, uyarılmış hal temel halden daha kararlı hale gelir ve böylece absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının her ikisi de kırmızıya kayar (Şekil 28).



Şekil 28. PCT-3'ün kompleksleşmesi. Denenen metal perkloratlar içinden magnezyum perklorata karşı spektrumlarında değişim gözlenmemiştir [41].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrofotometresi	: Perkin-Elmer 1600-IR Spektrofotometresi
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 MHz spektrofotometre
Kütle Spektrofotometresi	: Micromas Quattro LC-MS/MS
Elementel Analiz	: Costech 4010 CHNS cihazı
PTIQ Spektroflorimetresi	: QM-4-2006 A Photon Technologies International Quanta Master Spectrofluorimeter
UV-Spektrofotometresi	: Unicam Model UV2
pH Metre	: Orion Research Model 601 Digital İonalyzer
Analitik Terazı	: Gec Avery VA-304-IAA2M13AAE
Vorteks Çalkalayıcı	: Labnet Model No 50100-320 V

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez ve titrasyon için kullanılan maddeler:

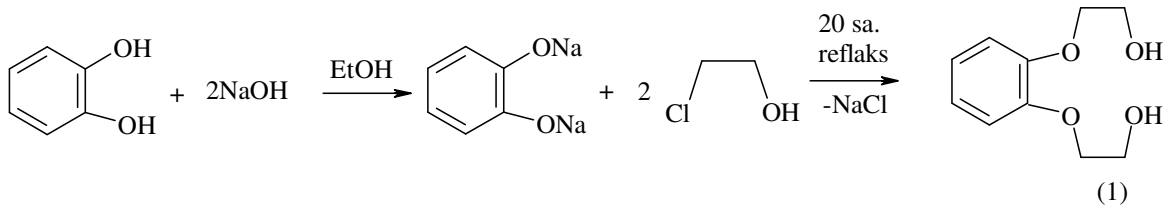
2-metkaptobenzoik asit (Fluka), 2-kloroetanamin hidroklorür (Fluka), Na metali (Merck), LiAlH_4 (Merck), baryum manganat (Fluka), kateol (Merck), SOCl_2 (Merck), Cs_2CO_3 (Merck), Pd/C aktif kömür (Merck), hidrazinhidrat (%100 Merck), 2-hidroksi naftaldehit (Fluka), NaI (Merck), P_2O_5 (Merck), NaOH (Fluka), KOH (Merck), Na_2SO_4 (Merck), MgSO_4 (Merck), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ (Merck), tetrahydrofran (Merck), Der. H_2SO_4 (Merck), Der. HCl (Merck), diklorometan (Merck), diklorometan (spectrometric grade, Merck), etanol (Merck), metanol (Merck), der. NH_3 (%32 Merck), 2-kloroetanol (Teknik), benzen (Merck), piridin (Merck), CH_3COOH (Merck), der. HNO_3 (% 70 Merck), aseton (Merck), asetonitril (Merck), asetonitril (spectrometric grade, Merck), 1,2-dioksan (Merck), KClO_4 (Aldrich), $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), RbClO_4 (Aldrich), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (Aldrich), $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ (Alfa Aesar), $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich),

2.3. Titrasyonda Kullanılan Ligandların Sentezi

2.3.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1.1. 1,2-bis(2'-hidroksietoksi)Benzen Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [51]. Azot atmosferinde 500 ml. absölu etanol içerisine 55 g (500 mmol) prokateol ve daha sonrada 50,5 g (126 mmol) NaOH ilave edildi. Yağ banyosu 50 °C'ye ısıtıldı ve çözünmeyi kolaylaştırmak için 20 ml. su eklendi. Çözünme tamamlandıktan sonra 96 g (126 mmol), 80 ml 2-kloroetanol 15 dak. içerisinde damlatıldı. Damlatma sonrasında yağ banyosunun sıcaklığı artırıldı ve 20 sa. reflaks edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulularak oluşan tuz mavi banttandır süzöldü ve absölu alkol ile yıkandı. Çözücü düşük basınç altında buharlaştırıldı. Oluşan kahverengi yağimsı madde 1.5 lt. CHCl₃ ile çözüldü, %10'luk NaOH ve su ile ekstrakte edildi. Sarı renkli kloroform fazı MgSO₄ ilavesiyle bir gece kurutuldu, MgSO₄ süzölerek uzaklaştırıldı. Kloroformun düşük basınç altında uzaklaştırılması ile oluşan beyaz katı madde benzen-petrol eteri karışımı ile kristallendirildi. Verim: 67.1 (%68), en: 78-80 °C.

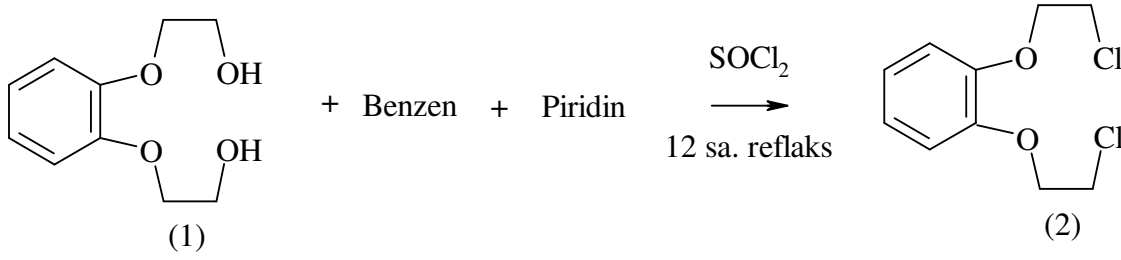


Şekil 29. (1) Bileşiminin sentez reaksiyonu

2.3.1.2. 1,2-bis-(2'-kloroetoksi)Benzen Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [51]. Bunun için 30 g (151 mmol) 1,2-bis(2'-hidroksietoksi)benzen, 142 mL (156 mmol) benzen ve 28.0 mL (340 mmol) piridin üç boyunlu balona konularak 86 °C'de çözünmeyi tamamlanmasıyla reflaks başlatıldı. Sonrasında 24.6 mL tanyonil klorür karışmakta olan reaksiyon karışımına üç saatte damla damla ilave edildi . İki fazlı reaksiyon karışımı 12 sa reflaks edildi. Bu süre sonunda oda

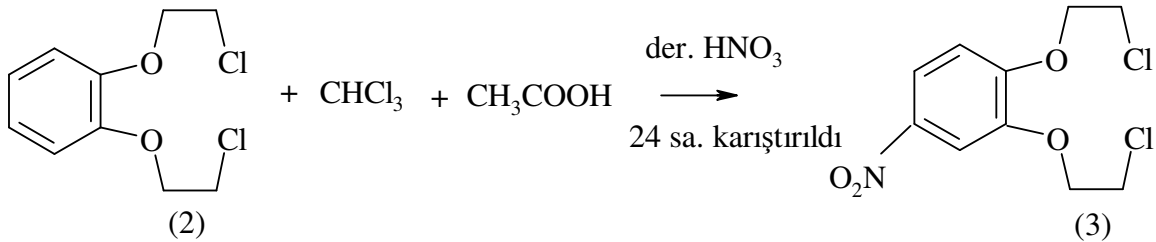
sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımında oluşan beyaz yağimsı katı kısım, 3.55 mL der. HCl'in 14.2 mL sudaki çözeltisinin ilave edilmesiyle çözüldü. Alttaki sulu fazın uzaklaştırılmasıyla benzen fazının çözücüsü yüksek basınç altında buharlaştırıldı. Bu işlem sonunda pul kristalimsi beyaz katı elde edildi. Verim:26.2 g (%74), en:54-56°C.



Şekil 30. (2) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.1.3. 1,2-bis-(2'-kloroetoksi) 4'-nitro Benzen Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [51]. 12 g (510 mmol) 1,2-bis-(2'-kloroetoksi) benzen'in, 191 mL CHCl_3 ve 166 mL asetik asit içindeki çözeltisine oda sıcaklığında 51 mL der. HNO_3 1.5 sa. içerisinde karıştırarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 sa. daha karıştırılmaya devam edildi. Sonra çözelti karışımı pH metre kontrolünde Na_2CO_3 ile nötralleştirildi. Kloroform fazı ayrıldı ve MgSO_4 ile kurutuldu. MgSO_4 ve çözücünün uzaklaştırılmasıyla sarımsı-beyaz katı elde edildi. Verim: 11.2 g (%78), en: 85-89°C.



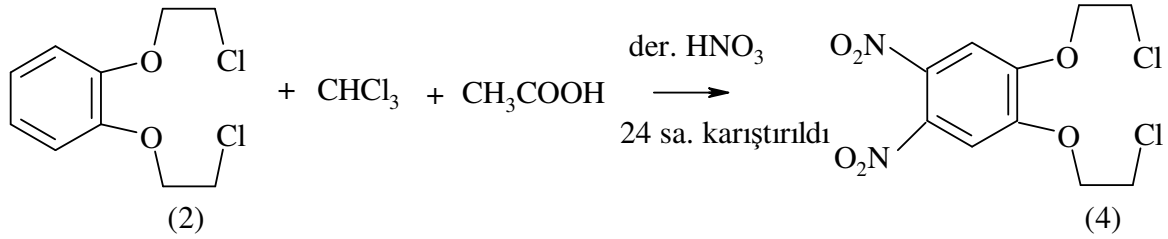
Şekil 31. (3) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.1.4. 1,2-dinitro-4,5-bis (2'-kloroetoksi) Benzen Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [52]. Oda sıcaklığında 14.2 g (605 mmol) 1,2-bis-(2'-kloroetoksi) benzen bileşiğine 40 mL der. HNO₃ (%70) bir saat içinde damla damla ilave edildi. Daha sonra 60°C'de reaksiyon karışımı yedi saat karıştırıldı ve bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutuldu, süzüldü, su ve soğuk alkol ile yıkandı. Sarı katı ürün metanol ile kristallendirildi ve vakum etüvünde P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim:12.3 g (%63), en: 99-103°C.

NMR (DMSO-d₆, ppm) : δ 7.81 (s, 2 H, Ar-H), 4.52 (t, 4 H, CH₂O), 4.05 (t, 4 H CH₂Cl).

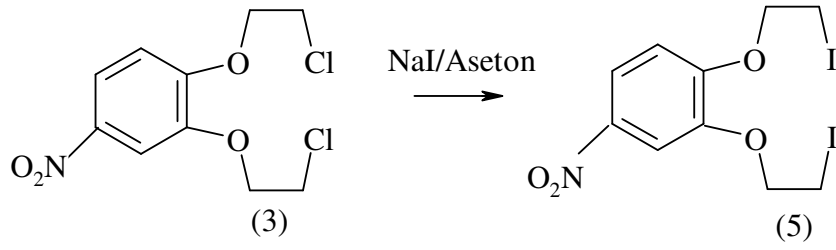
IR (KBr, cm⁻¹) : 3031 (Ar-H), 2978 (C-H), 1337 (NO₂), 1288-1223 (Ar-O-C), 678 (C-Cl).



Şekil 32. (4) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.1.5. 1,2-bis-(2'-iyodoetoksi) 4'-nitro Benzen Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [51]. Bunun için azot atmosferi altında 36.7 g (245mmol) kuru NaI içeren kuru aseton içerisinde 11.2 g (400 mmol) 1,2-bis-(2'-kloroetoksi) 4'-nitro benzen bileşiği çözüldü ve 55 saat reflaks edildi. Reflaks başladıktan sonra reaksiyon karışımı bulanıklaştı ve katı oluşumu gözlemlendi. Reflaks süresi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, cam krozeden süzüldü ve süzüntü kuru aseton ile yıkandı. Ana süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilerek kuruluğa kadar yüksek basınç altında buharlaştırıldı. Oluşan koyu yeşil renkli ürün petrol eteri ve alkol ile yıkandı. Sonuç olarak açık sarı renkli kristal ürün elde edildi. Verim: 16 g (%86), en:83-84°C.



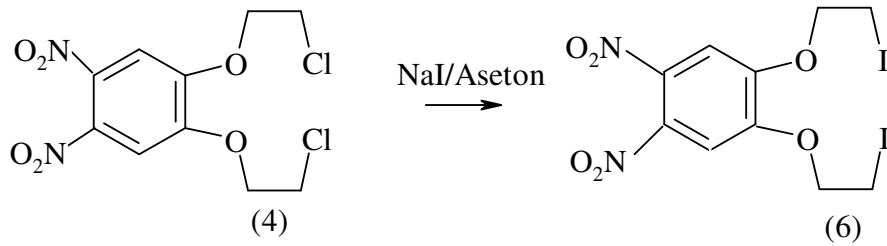
Şekil 33. (5) bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.1.6. 1,2-dinitro-4,5-bis(2'-iyodoetoksi) Benzen Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [52]. 1,2-dinitro-4,5-bis(2'-iyodoetoksi) benzen sentezi 1,2-bis-(2'-iyodoetoksi) 4'-nitro benzen sentezi gibi gerçekleştirildi. Bu sentezde 3 bileşiği yerine 12.2 g (38 mmol) 4 bileşiği, 22.5 g (147 mmol) kuru NaI ve 305 mL kuru aseton kullanılarak açık-sarı ürün elde edildi. Verim:16.4 g (%86), en: 114°C.

NMR (DMSO-d₆, ppm) : δ 7.67 (s, 2 H, Ar-H), 4.41 (t, 4 H, CH₂O), 3.52 (t, 4 H CH₂I).

IR (KBr, cm⁻¹) : 3055 (Ar-H), 2883 (C-H), 1369 (NO₂), 1291-1224 (Ar-O-C), 662 (C-I).



Şekil 34. (6) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

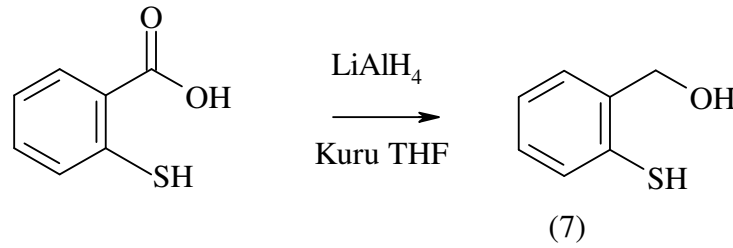
2.3.1.7. 2-Merkaptobenzen Metanol Sentezi

Bu sentez literatüre göre gerçekleştirildi [53]. Bunun için 0°C'de 500 mL kuru tetrahidrofuran çözeltisine 12.5 g (330 mmol) LiAlH₄ ilave edilerek süspanse karışım oluşturuldu. 125 mL kuru THF'daki 30 g (195 mmol) 2-merkaptobenzoik asit bu süspanse

karışıma bir saatte damla dala ilave edildi. Daha sonra 30 dak. reflaks edilerek 0°C'ye soğutuldu ve LiAlH₄'ün fazlası 37.5 mL H₂SO₄'deki NaSO₄ (18 M) çözeltisiyle dekompoze edildi. Gri çökelek selit yerleştirilmiş cam krozedden süzüldü ve 450 mL diklorometan ile yıkandı. Süzüntünün çözücüsü kukuluğa kadar düşük basınç altında buharlaştırıldı. Sonuç olarak turuncu yağimsı ürün elde edildi. Verim: 22.5 g (%82).

NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 7.40-7.00 (m, 4 H, ArH), 4.67 (s, 2 H, CH₂O).

IR (KBr disk, cm⁻¹) : 3350 cm⁻¹ (ν_{OH}), 2585 cm⁻¹ (ν_{SH}).



Şekil 35. (7) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

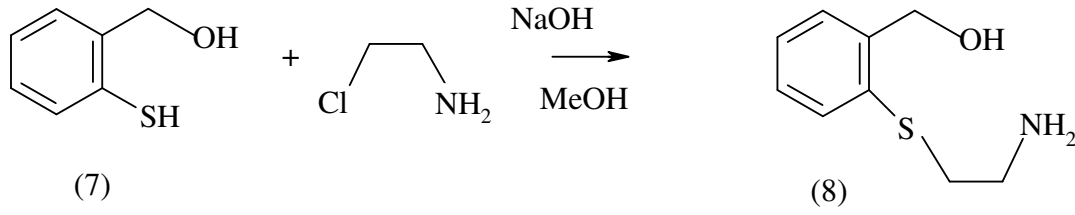
2.3.1.8. 2-((2-Aminoetil)tiyo) Benzenmetanol Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [53]. 12.5 g (90 mmol) merkaptan (7 bileşiği) ve 16 g (135 mmol) 2-kloroetilamin hidroklorür'ün 150 mL metanoldeki çözeltisine oda sıcaklığında 9.2 g (230 mmol) NaOH'in 125 mL etanoldeki çözeltisi yavaş bir şekilde ilave edildi. Bu reaksiyon karışımı bir gece karıştırıldı ve oluşan tuzlar selit ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü yüksek buhar basıncı altında uzaklaştırıldı ve yağimsı ürüne 150 mL su ilave edilerek 375 mL DCM ile üç defa ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ ile kurutulan ekstrakt çözücüsünden uzaklaştırıldığında turuncu yağimsı madde oluştu. Bu madde EtOH-DCM çözelti karışımı ile kristallendirildi ve beyaz katı ürün elde edildi. Verim: 9.0 g (%55), en:71-73°C.

¹H NMR (CDCl₃) :δ7.42-7.20 (m, 4 H, ArH), 4.74 (s, 2 H, CH₂O), 2.98 (t, 2 H, ⁴J=6.3 Hz, CH₂N), 2.81 (t, 2 H, ³J=6.3 Hz, CH₂S), 2.74 (s, 3 H, NH₂, OH)

¹³C (CDCl₃) :δ142.4-127.4 (ArC), 63.4 (CH₂O), 40.5 (CH₂N), 38.3 (CH₂S)

IR(KBr, cm⁻¹) :3340-3280 cm⁻¹ (ν_{OH}, ν_{NH})



Şekil 36. (8) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

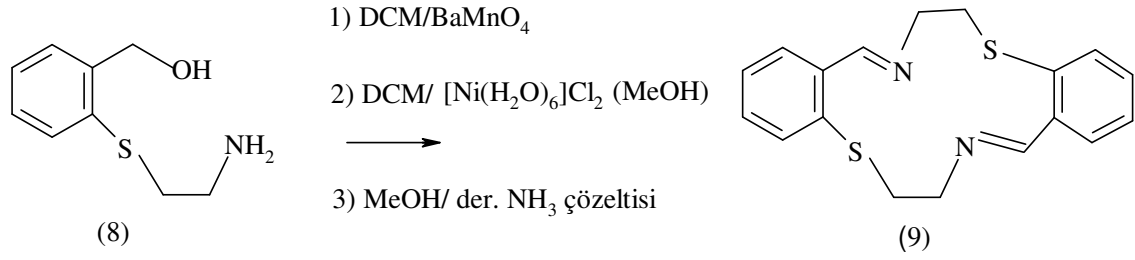
2.3.1.8.1. 6,7,15,16-Tetrahidrobenzo[f,m][1,8,4,11]ditiyadiazosiklotetradecin Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [53]. 9.0 g (50 mmol) 2-((2-aminoetil)tiyo) benzenmetanol'ün 546 mL DCM'daki çözeltisine, 64 g BaMnO₄'ün biraz fazlası ilave edildi ve oda sıcaklığında 12 sa. karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı selit yerleştirilmiş cam krozedden süzüldü . Süzüntü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı ürün 46 mL DCM'da çözüldü ve 6.4 g (27 mmol) [Ni(H₂O)₆]Cl₂'ün 61 ml MeOH'deki sıcak çözeltisiyle su banyosunda muamele edildi. Bu karışım 30 dak. su banyosunda karıştırıldı ve sonra oda sıcaklığına kadar soğutularak açık yeşil Ni(II) kompleksi süzüldü. Ayrıca ek Ni(II) kompleksi süzüntüden de elde edilir. Toplam verim: 10.1 g, %90. Elde edilen Ni(II) kompleksi 46 mL MeOH'de süspanse edildi ve 227 mL der. NH₃ çözeltisi bu süspanse karışıma yavaş yavaş ilave edildi. Bir gece karıştırılan karışımdan beyaz kristal madde süzülerek ayrıldı; 91 mL der. NH₃ çözeltisi ve 273 ml su ile yıkandı, 40°C'de vakum etüvünde P₂O₅ kurutuldu. Verim: 6.7 g (%95), e.n: 206-209°C.

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.83 (s, 2 H, CH=N), 8.06 (dd, 2 H, ³J=7.8 Hz, ⁴J=1.7 Hz, Ar-2H), 7.66-7.27 (m, 6 H, ArH), 3.60 (t, 4 H, ³J=5.0 Hz, CH₂N), 3.38 (t, 4 H, ³J=5.0 Hz, CH₂S)

¹³C NMR (CDCl₃): δ 162.9 (CH=N), 139.3-127.4 (ArC), 59.3 (CH₂N), 39.1 (CH₂S).

IR (KBr, cm⁻¹) : 1640 cm⁻¹ (ν_{C=N})



Şekil 37. (9) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

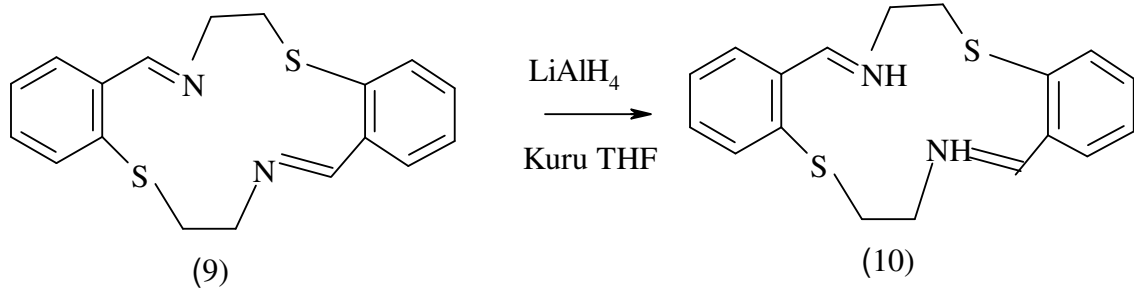
2.3.1.8.2. 6,7,8,9,15,16,17,18-Octahidrobenzo[f,m][14,8,11]ditiyadiaza-siklotetradecin Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [53]. 6.7 g (21 mmol) dimin 9 bileşiği 1.6 g (42 mmol) LiAlH₄'ün 509 mL kuru THF'deki süspansne karışımına 0°C'de küçük miktarlarda ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra karışım 2 sa. reflaks edildi ve buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu. LiAlH₄'ün fazlası sırasıyla 1.6 mL su, 1.6 mL %15'lik NaOH'in sulu çözeltisi ve tekrar 4.8 mL su ile dekompoze edildi. Bozulmuş LiAlH₄ selit yerleştirilmiş cam krozedden süzüldü ve 135 mL THF ile yıkandı. Süzüntünün çözücüsü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve beyaz katılar oluştu. Ürün diklorometan-dietil eter çözelti karışımı ile kristallendirildi ve renksiz saf kristaller elde edildi. Verim: 5 g (%74), e.n: 134-136°C.

¹H NMR (CDCl₃) :δ 7.26-6.99 (m, 8 H, ArH), 3.85 (s, 4 H, ArCH₂), 3.24 (t, 4 H, ³J=5.3 Hz, CH₂N), 2.70 (t, 4 H, ³J=5.3 Hz, CH₂S)

¹³C NMR (CDCl₃) :δ 130.8-125.7 (ArC), 52.1, 45.6 (CH₂N), 33.7 (CH₂S)

IR (KBr, cm⁻¹) :3300 cm⁻¹ (ν_{NH})



Şekil 38. (10) Bileşiğinin Sentez reaksiyonu

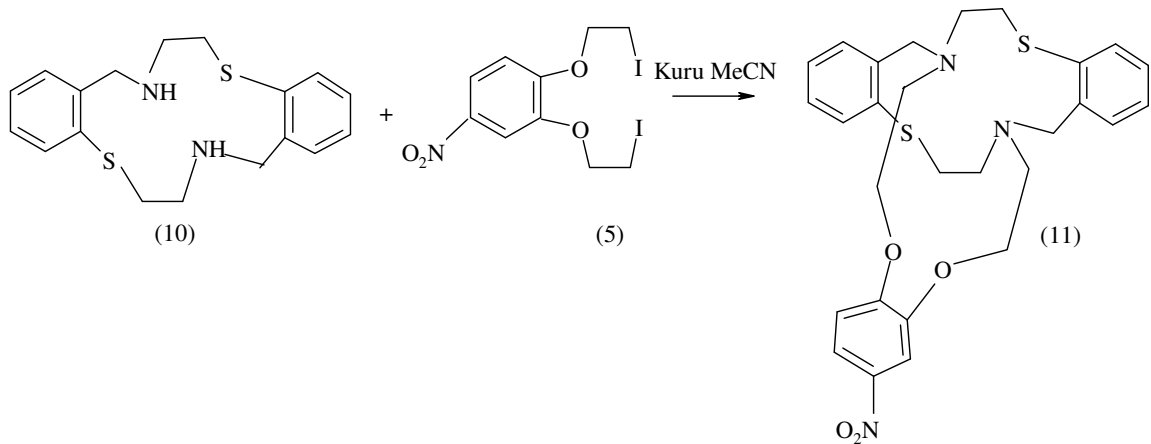
2.3.1.9. Mononitro Supstítue Olmuş Dioksaditiyadiazamakrosiklik Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [54]. N₂ gazı altında soğutucu takılmış yuvarlak dipli balona 80 mL kuru asetonitril ilave edilerek ortam vakum sistemi ile de 3-4 defa degaz edilerek temizlendi. 1.3 g (3.9 mmol) sentezlenmiş olan 10 bileşiği ve sonrasın da ise 3.2 g (9.79 mmol) Cs₂CO₃ reaksiyona ilave edildi ve oda sıcaklığında karıştırıldı. 5 bileşiğinin reaksiyon karışımına eklenmesiyle reaksiyon karıştırılarak 92 sa. reflaks edildi. Reaksiyon TLC [kloroform-aseton- petrol eteri (4:6:1)] ile kontrol edildi. Bu sũrenin sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve ũrũn sũzũlerek sırasıyla su, alkol ve dietileter ile yıkandı. Elde edilen sarı katı ũrũn vakum etũvũnde kurutuldu. Katı ũrũn kloroform-aseton ile kristallendirildi. Verim: 1.7 g (%80), e.n: 216-219°C.

IR (KBr, cm⁻¹) :3087(Ar-H), 3056 (Ar-H), 2948-2787 (C-H), 1337 (NO₂), 1278-1218 (Ar-O-C).

¹H NMR (CDCl₃) δ :7.90 (d, 1H, ArH), 7.67 (s,1H, ArH), 7.24-6.93 (m, 8H, ArH), 6.82 (d, 1H, ArH), 4.22 (t, 4H, CH₂O), 3.68 (s, 4H, ArCH₂), 3.37 (m, 8H, NCH₂), 2.74 (t, 4H, SCH₂).

¹³C NMR (CDCl₃) δ :148.04, 140.385, 134.72, 134.36, 132.03 131.85, 127.74, 126.97, 126.78, 117.53, 110.66, 107.31, 66.22, 59.77, 52.88, 46.45, 33.32.



şekil 39. (11) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

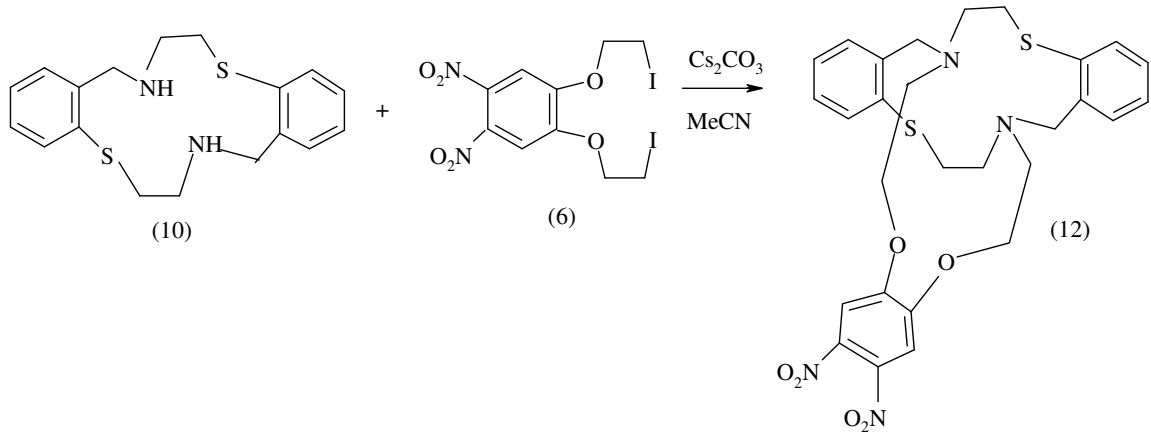
2.3.1.10. Dinitro Supstítue Olmuş Dioksaditiyadiazamakrosiklik Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [52]. Azot atmosferi altındaki balona 2.0 g (6mmol) sentezlenen 10 bileşiği ve 181mL kuru aseton konuldu. Yağ banyosunun sıcaklığı 40°C'ye çıkarılarak oluşan berrak reaksiyon karışımına 3.1 g (6.1 mmol) 6 bileşiği ilave edildi. Çözünme tamamlandıktan sonra ise 4.9 g (6.0 mmol) Cs₂CO₃ eklendi. N₂ geçirilen reaksiyon ortamına vakum sistemi takılarak 2-3 defa degaz işlemi gerçekleştirildi. Sonrasında sıcaklık reflaks sıcaklığına getirilerek 94 sa. reaksiyon devam ettirildi. Bu süresin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı süzöldü ve süzölen sarı katı ürün sırasıyla su, alkol ve eter ile yıkandı ve vakum etövünde kurutuldu. Verim: 2.07 g (% 58), e.n:240°C.

IR (KBr, cm⁻¹) :3055(Ar-H), 2923-2786 (C-H), 1375 (NO₂), 1288-1218 (Ar-O-C).

¹H NMR (DMSO-d₆) :đ 7.62 (s, 2H, Ar-H), 7.15 (m, 8H, Ar-H), 4.20 (t, 4H, CH₂O), 4.14 (s, 4H, ArCH₂), 3.47 (m, 8H, NCH₂), 2.69 (t, 4H, SCH₂).

¹³C NMR (DMSO-d₆) :đ 151.38, 139,27,135.92, 132.71, 131.67, 128.59, 127.87, 126.23, 107.44, 66.94, 60.01, 52.74, 32.85.



şekil 40. (12) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

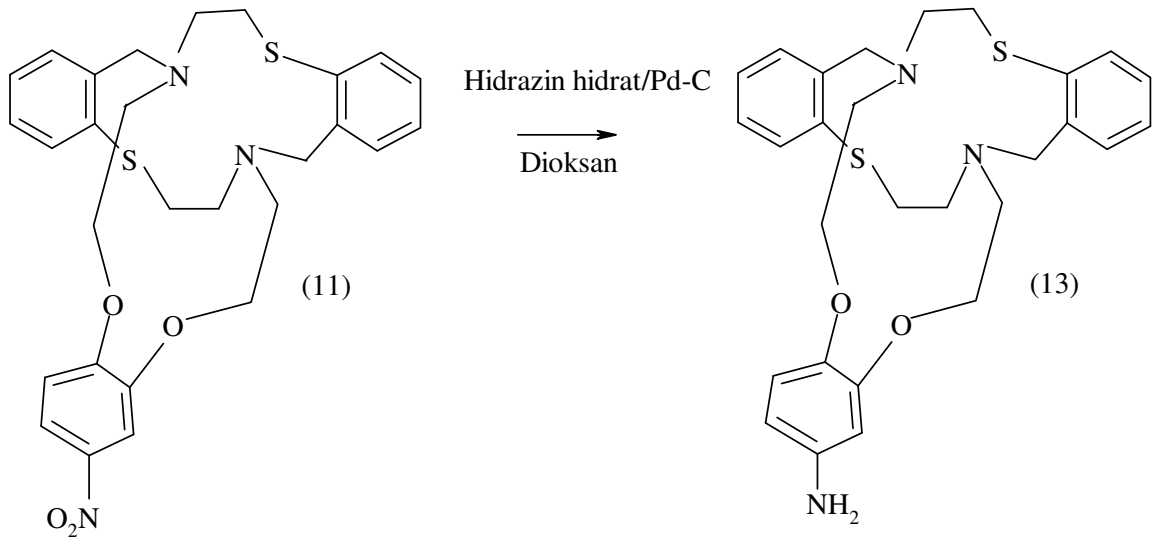
2.3.1.11. Monoamin Supstitue Olmuş Dioksaditiyadiazamakrosiklik Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [54]. 1.7 g (3.16 mmol) önceden sentezlenmiş 13 bileşiğinin 220 mL kuru dioksandaki çözeltisine 1.36 g Palladyum-aktif karbon (%10'luk) eklendi ve sıcaklık reflaks sıcaklığına getirildiğinde ise 15.5 mL susuz hidrazin hidrat reaksiyon karışımına dikkatli bir şekilde damla damla ilave edildi. Damlatmanın ardından reflaksa devam edildiğinde karışımda köpürmeler gözlemlendi. Reaksiyon süresi TLC [Petrol eteri-aseton (1:2)] ile kontrol edildi. 15 sa. reflaksın ardından reaksiyon karışımı selit yerleştirilmiş krozedden süzüldü ve süzüntü 15 mL 'ye kadar düşük basınç altında deriştirildi. Buzlukta -20°C'de bekletilen çözelti karışımında oluşan kırık beyaz kristaller süzüldü, soğuk alkol ve dietil eter ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 1.2 g (%72), e.n:195-197°C.

IR (KBr, cm^{-1}) :3448-3365 (NH_2), 3050 (Ar-H), 3024 (Ar-H), 2920-2787 (C-H), 1617 (NH_2), 1289-1219 (Ar-O-C).

^1H NMR (DMSO- d_6) δ :7.22-6.96 (m, 8H, ArH), 6.67 (d, 1H, ArH), 6.27 (s, 1H, ArH), 6.10 (d, 1H, ArH), 4.60 (s, 2H, NH_2), 4.18 (t, 4H, ArOCH_2), 3.62 (s, 4H, ArCH_2), 3.46 (m, 8H, NCH_2) 2.96 (t, 4H, SCH_2),

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ :145.31, 142.42, 138,25, 134,04, 132.10, 128.13, 127.41, 126.15, 125.52, 114.90, 106.97, 100.10, 65.78, 58.20, 52.26, 45.21, 33.76.



Şekil 41. (13) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

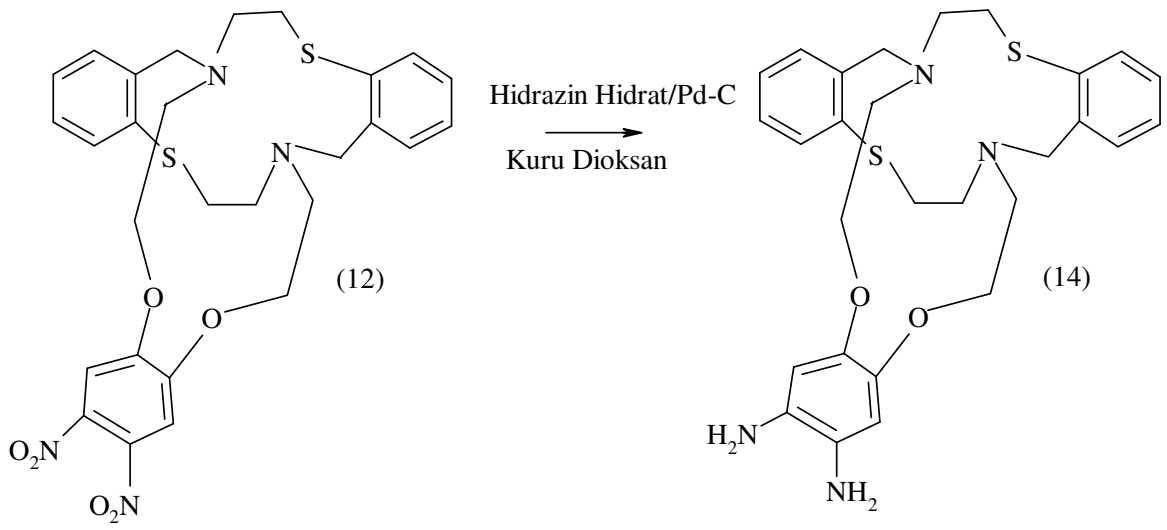
2.3.1.12. Diamin Supstítue Olmuş Dioksaditiyadiazamakrosiklik Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [52]. Bu madde 13 bileşiğinin sentezine benzer şekilde gerçekleştirildi. 2.07 g (3.55 mmol) önceden sentezlenmiş 12 bileşiği 122 mL kuru dioksanda çözüldü ve sırasıyla 60°C'de 1.52 g Pd/C, reflaks sıcaklığında ise 6.3 mL susuz hidrazin hidrat reaksiyon ortamına dikkatli bir şekilde damla damla ilave edilir. 15 sa. reaksiyon karıştırılarak reflaks edildi. Bu süre sonunda karışım selitten süzülür ve süzüntü düşük basınç altında 20 mL 'ye deriştirildi. -18°C'de bekletilen reaksiyon karışımında oluşan kırık beyaz katı ürün süzülür, soğuk etanol ve etil eter ile yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 1.39 g (%67), e.n:178-181°C.

IR (KBr, cm^{-1}) : 3349 (NH_2), 3053 (Ar-H), 2958-2852 (C-H), 1605 (N-H), 1234-1199 (Ar-O-C).

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) : δ 7.22 (s, 2H, Ar-H), 7.04-6.97 (m, 6H, Ar-H), 6.31 (s, 2H, Ar-H), 6.31 (s, 2H, Ar-H), 4.30 (s, 2H, Ar-H), 7.04-6.97 (m, 6H, Ar-H), 6.31 (s, 2H, Ar-H), 4.30 (m, 4H, Ar-OCH₂), 3.88 (m, 4H, Ar-CH₂), 3.58 (s, 4H, NH₂), 3.27 (m, 8H, CH₂-N), 2.61 (m, 4H, CH₂-S).

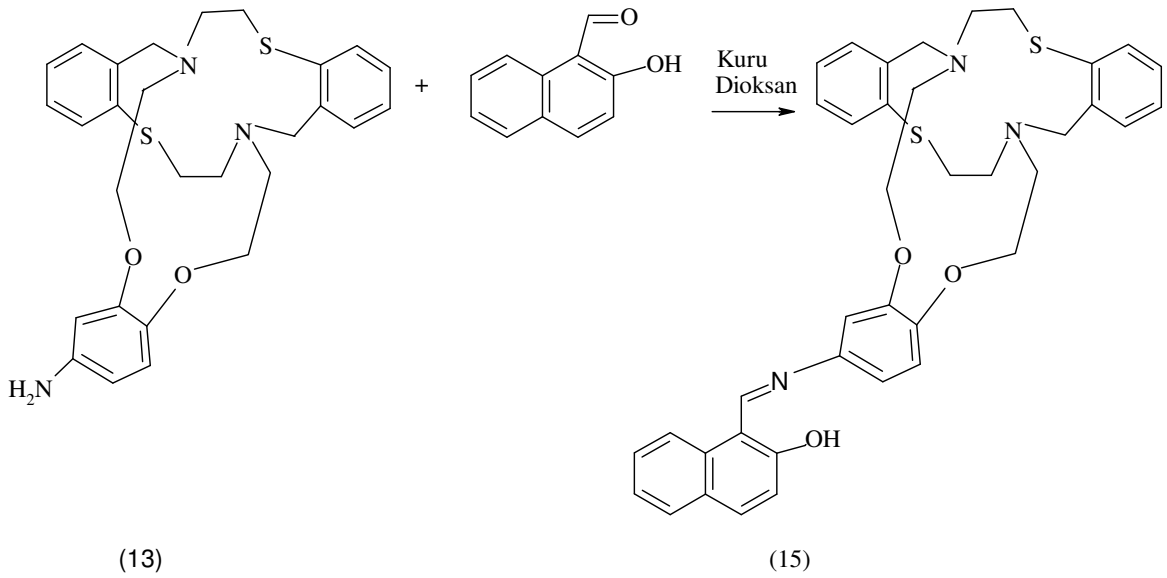
^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm) : δ 148.15, 146.67, 129.88, 128.21, 128.12, 127.83 125,95, 122.89, 103.87, 65.82, 59.54, 53.41, 33.92



Şekil 42. (14) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.2. Naftil Florofor İçeren Yeni $N_2O_2S_2$ Karışık Donörlü Makrosiklik Ligandların Sentezi

2.3.2.1. Yeni Makrobisiklik Ligand (15)'in Sentezi



Şekil 43. Yeni makrobisiklik ligand 15'in sentez reaksiyonu

N₂ atmosferi altında, 0.543 g (1.07 mmol) sentezlenen 13 bileşiği, 45 mL kuru dioksan'da çözüldü. 0.184 g (1.07 mmol) 2-hidroksi-1-naftaldehit'in 30 mL kuru dioksan'daki çözeltisi, 40°C'deki reaksiyon ortamına 30 dak. içerisinde damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon karışımı reflaks sıcaklığına getirildi ve ilerleyen saatlerde reaksiyon TLC [silika jel (Petrol eteri:Aseton) (1:2)] ile kontrol edildi. Reaksiyon karıştırılarak 39 sa. reflaks edildi. Bu sürenin sonunda parlak sarı reaksiyon karışımının çözeltisi evaporatörde 10 mL'ye kadar buharlaştırıldı ve oluşan sarı katılar süzüldü. Sıcak alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı, vakumda kurutuldu. Etanol-kloroform yapılan kristallendirme ile sarı katı ham ürün (15 bileşiği) elde edildi. Verim: 0.536 g (%74), e.n:128-132°C.

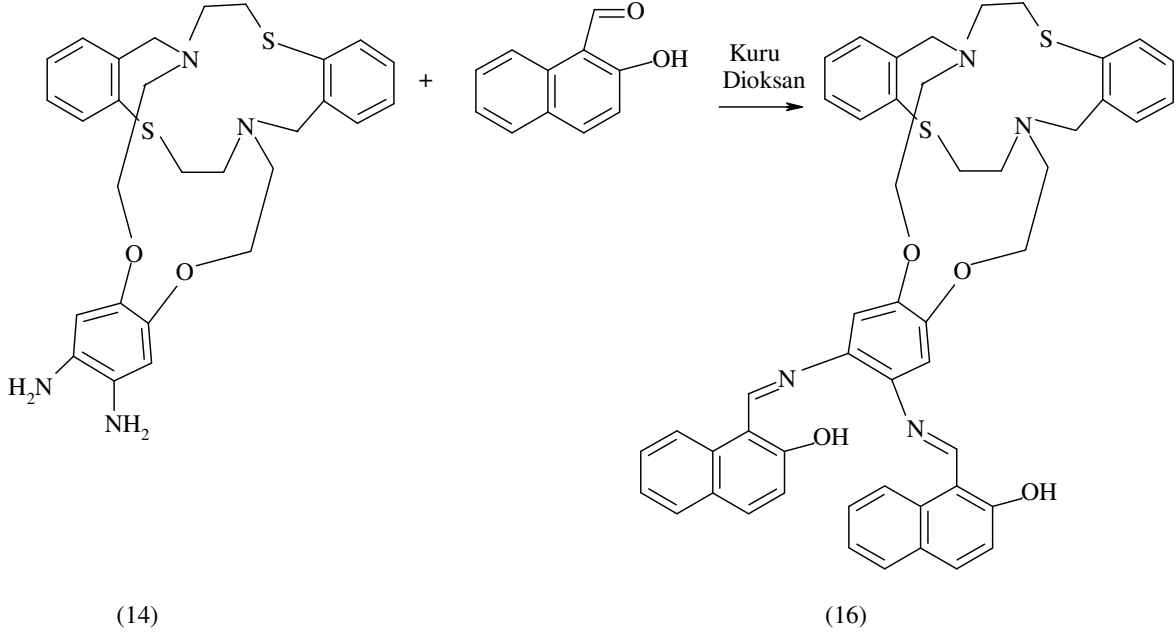
IR (KBr, cm⁻¹) : 3435 (O-H), 3049 (Ar-H), 2912-2793 (C-H), 1621 (C=N).

¹H NMR (CDCl₃) : δ 15.71 (s, 1H, O-H), 9.28 (s, 1H, CH=N), 7.53-8.14 (m, 6H, naft-H), 6.83-7.49 (m, 11H, makrosik.-H) 4.22 (s, 4H, Ar-CH₂), 3.79 (t, 4H, O-CH₂), 3.37-2.66 (m, 8H, N-CH₂), 2.53 (t, 4H, S-CH₂).

¹³C NMR (CDCl₃) : δ 169.62, 153.54, 148.92, 147.22, 141.01, 138.17, 136.21, 135.77, 134.61, 133.13, 132.11, 129.36, 127.90, 127.23, 123.36, 122.19, 118.89, 112.57, 111.41, 108.74, 105.60, 65.87, 59.80, 53.20, 51.11, 33.71, 29.70.

MS : 662.25 [M+1]

2.3.2.2. Yeni Makrobisiklik Ligand (16)'nın Sentezi



Şekil 44. Yeni makrobisiklik ligand 16'nın sentez reaksiyonu

N_2 atmosferi altında, 0.200 g (38.0 mmol) 14 bileşiği 20 mL kuru dioksan'da çözüldü. 0.131 g (76.0 mmol) 2-hidroksi-1-naftaldehit'in 30 mL kuru dioksan'daki çözeltisi, 40°C'deki reaksiyon ortamına 30 dak. içerisinde damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon karışımı reflaks sıcaklığına getirildi ve ilerleyen saatlerde reaksiyon TLC [silika jel (Etilalkol)] ile kontrol edildi. Reaksiyon karıştırılarak 32 sa. reflaks edildi. Bu sürenin sonunda kırmızı reaksiyon karışımının çözeltisi evaporatörde 10 mL 'ye kadar buharlaştırıldı ve oluşan koyu kırmızı katılar süzüldü, sıcak alkol ve soğuk dietil eter ile yıkandı ve sonra vakumda kurutuldu. Etanol ile yapılan kristallendirme sonucu koyu kırmızı katı ürün elde edildi. Verim: 0.305 g (96%), e.n: 233-235 °C.

IR (KBr, cm^{-1}) : 3433 (O-H), 3053 (Ar-H), 2928-2797 (C-H), 1620 (C=N).

1H NMR ($CDCl_3$) : δ 15.26 (s, 2H, O-H), 9.35 (s, 2H, CH=N), 7.51-8.146(m, 12H, naft-H), 6.80-7.74 (m, 10H, makrosik.-H) 4.25 (s, 4H, Ar-CH₂), 3.41 (t, 4H, O-CH₂), 3.35-2.61 (m, 8H, N-CH₂), 2.57 (t, 4H, S-CH₂).

^{13}C NMR (CDCl_3) : δ 167.68, 155.30, 148.01, 140.81, 135.93, 135.25,
135.01, 132.98, 132.49, 132.44, 132.01, 129.34, 127.82,
127.48, 123.44, 122.72, 119.14, 109.36, 103.17, 66.52, 59.97,
53.25, 51.26, 33.65.
MS : 881.32 [M+1]

2.4. Yapılan Ölçümler

2.4.1. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Metal ligand etkileşimi, UV-Vis spektrofotometrede alınan absorpsiyon spektrumları ve spektrofotometrede alınan floresans spektrumları ile incelendi. 15 ve 16 ligandının absorpsiyon spektrumunun alınması için asetonitrilde 2.58×10^{-3} M metal perklorat çözeltileri hazırlandı ve bu çözelti absorbans ölçümlerinde kullanıldı. Aynı şekilde floresans spektrumlarının alınmasında ise ligand 15 ve 16 için sırasıyla 2.58×10^{-3} M ve 2.58×10^{-4} M metal perklorat çözeltileri hazırlandı ve bu çözelti floresans ölçümlerinde kullanıldı.

Ayrıca absorbans ve floresans ölçümleriyle kararlılık sabiti ve kompleks bileşimi hesapları yapıldı. Bu nedenle asetonitrideki metal perklorat çözeltileri 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M konsantrasyon aralığında hazırlanarak her iki ligand (15 ve 16) için absorbans ve floresans ölçümlerinde kullanıldı.

2.4.2. Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması

Absorpsiyon spektrumlarının ölçülmesi için 15 ve 16 ligandının çözeltileri asetonitril-diklorometan (9.5:0.5) çözelti karışımında 2.58×10^{-5} M olarak hazırlandı. Ligand 15'in bu 2.58×10^{-5} M'lık çözeltisi spektrofotometride ligand-metal etkileşimini belirlemek için floresans spektrumlarının ölçülmesinde kullanıldı. Floresans ölçümleri için ligand 16'nın konsantrasyonu ise 2.58×10^{-6} M olarak hazırlandı ve bu çözeltilerden seyreltmek suretiyle hazırlanan çözeltiler ölçümlerinde kullanıldı.

Kararlılık sabiti ve kompleks bileşimi hesaplanması için yapılan floresans ve absorbans ölçümlerinde ise yine asetonitril-diklorometan (9.5:0.5) çözelti karışımında

1.29×10^{-5} M'lık sabit konsantrasyonda ligand (15, 16) çözeltileri kullanıldı.

2.4.3. Spektrofotometrik Ölçümler

2 mL $2,58 \cdot 10^{-5}$ M ligand çözeltisine 2 mL $2,58 \cdot 10^{-3}$ M metal perklorat (K^+ , Rb^+ , Ca^{+2} , Pb^{+2} , Sr^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2}) çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 5-10 dak. vorteks çalkalayıcı ile çalkalandı. Her iki ligand (15, 16) için de aynı ilaveler yapılarak spektrofotometresinde absorpsiyon spektrumları ölçüldü (Şekil 45 - Şekil 48). Kör okumaları için; ayrıca 2 mL $2,58 \cdot 10^{-5}$ M ligand çözeltisi 2 mL asetonitril çözeltisi karıştırıldı, oluşan çözeltinin absorpsiyon spektrumu alındı. Bu grafiklerde ligand 15 ve 16 için maksimum absorbansın olduğu dalga boyları sırasıyla 398 ve 380 nm'idi.

Ayrıca Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} metallerinin değişen konsantrasyonlarının sabit konsantrasyondaki ligand 15'in absorpsiyon spektrumları üzerine etkisi incelendi. Bu spektrumlar Şekil 49-54 arasında verildi. Benzer değerlendirme 16 ligandı için Co^{2+} , Zn^{2+} metallerine karşı yapıldı. Spektrumlar Şekil 55-58 arasında gösterildi.

15 ligandı için incelenen metal katyonlarından Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} 'un absorpsiyon spektrumuna olan etkisinden oluşan komplekslerin kararlılık sabitleri ve kompleks bileşimleri hesaplandı [55, 56, 57]. Hesaplanan bu değerler Tablo 3'de gösterilmiştir. Zn^{2+} için ise kararlılık sabiti ve kompleks bileşimi hesaplanabilecek veriler elde edilemedi.

16 ligandı için incelenen metal katyonlarından sadece Co^{2+} ve Zn^{2+} 'nın absorpsiyon spektrumuna etkisinden oluşan komplekslerin kararlılık sabitleri ve kompleks bileşimleri hesaplanabildi [55, 56, 57]. Hesaplanan bu değerler Tablo 3'de gösterilmiştir. Cd^{2+} ve Ni^{2+} 'nın ise 16 ligandının absorpsiyon spektrumuna etkisinden kompleks bileşimi tespit edilemedi ve kararlılık sabiti hesaplanamadı.

2.4.4. Spektroflorimetrik Ölçümler

Spektroflorimetrik ölçümlerde 2 mL $2,58 \times 10^{-5}$ M 15 ligandı 2 mL $2,58 \times 10^{-3}$ M metal perklorat çözeltileri (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+}) ile karıştırılarak oda sıcaklığında 5-10 dak. vorteks çalkalayıcı ile çalkalandı. Bu çözelti karışımları ile 398 nm'de uyarılma yapılarak 400-600 nm arasında floresans ölçümleri yapıldı. Ligand 15 için 398 nm'de uyarılma 503 nm'de maksimum bir emisyon

bandı verdi (Şekil 69).

Ligand 16 içinde aynı şekilde floresans ölçümler yapıldı. Kullanılan ligand 16'nın konsantrasyonu 2.58×10^{-6} M'di; uyarılma 380 nm'de yapıldı ve yine 400-600 nm arasında floresans spektrumları alındı. Ligand 16 için 380 nm'de uyarılma 463 nm'de maksimum bir emisyon bandı verdi (Şekil 70).

Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} ve Ni^{2+} kationlarının değişen konsantrasyonlarının 15 ve 16 ligandlarının (sabit konsantrasyonda, 1.29×10^{-5} M) floresans spektrumları üzerine etkisi incelendi. Spektrumlar, 15 ligandı için Şekil 71-74 arasında, 16 ligandı için ise Şekil 75 ve 76'da gösterilmiştir. Bu verilerden kararlılık sabitleri ve kompleks bileşimleri tespit edildi [55, 56, 57].

15 ligandı için incelenen metal kationlarından (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+}) sadece Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} ve Ni^{2+} 'nin floresans spektrumuna etkisinden oluşan komplekslerin kararlılık sabitleri ve kompleks bileşimleri hesaplanabildi. Hesaplanan bu değerler Tablo 4'de verilmiştir.

16 ligandı için ise incelenen metal kationlarından (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+}) sadece Co^{2+} ve Ni^{2+} 'in floresans spektrumuna etkisinden oluşan komplekslerin kararlılık sabitleri ve kompleks bileşimleri hesaplanabildi. Hesaplanan bu değerler Tablo 4'de verilmiştir.

2.4.5. Kompleks Bileşiminin Tayini

Kompleks bileşimi tayini molar oranlar yöntemine göre yapıldı [56, 57]. Absorbans değerleri kullanılarak yapılan hesaplamalar için $[\text{M}]/[\text{L}]$ 'ye karşı A_0-A değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 59-63). Grafiklerden elde edilen iki doğrunun kesiştiği noktadan x eksenine dikme indirildiğinde x ekseninde bulunan değer M:L kompleksinin bileşimini verir.

Bu grafikler, 15 ligandı için Şekil 59-61 arasında, 16 ligandı için ise Şekil 62 ve 63'de verildi.

Emisyon değerleri kullanılarak da aynı yöntemle kompleks bileşimi tayin edilebilir. Bu defa $[\text{M}]/[\text{L}]$ 'ye karşı I_0-I değerleri grafiğe geçirildi. Grafiklerden elde edilen iki doğrunun kesiştiği noktadan x eksenine dikme indirildiğinde x ekseninde bulunan değer yine M:L kompleksinin bileşimini verir.

Bu grafikler, 15 ligandı için Şekil 77-80 arasında, 16 ligandı için ise Şekil 81 ve 82'de verildi.

15 ve 16 ligandı için absorptans ve emisyon değerleri ile hesaplanan kompleks bileşimleri sırasıyla Tablo 3 ve Tablo 4'de verilmiştir.

2.4.6. Kararlılık Sabiti Tayini

Serbest ligand (L) ve metal (M) içeren kompleks (ML) arasındaki dengeyi kontrol eden kararlılık sabiti (K), belirlenen uygun dalga boyundaki absorptans ve floresans değişiminde tayin edilebilir.



Absorptans değişimi incelendiğinde; serbest ligandın absorptansını (A_0) ve metal katyonunu içeren çözeltinin absorptansınının (A) yer aldığı aşağıdaki eşitlikler elde edilir [55]:

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = \frac{\epsilon_L c_0}{\epsilon_L c_0 - (\epsilon_L [L] + \epsilon_{ML} [ML])} \quad (2)$$

Burada C_0 ligandın başlangıç konsantrasyonudur. ϵ_L ve ϵ_{ML} sırasıyla ligandın ve kompleksin molar absorpsivitesidir.

Eşitlik 1 ve 2'nin yeniden düzenlenmesi ile Eşitlik 3 elde edilir:

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = \frac{\epsilon_L}{\epsilon_L - \epsilon_{ML}} (K^{-1} [M]^{-1} + 1) \quad (3)$$

$$\frac{\epsilon_L}{\epsilon_L - \epsilon_{ML}} = n \text{ denilirse;}$$

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = nK^{-1} [M]^{-1} + n \quad (4)$$

$nK^{-1} = m$ denilirse;

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = m[M]^{-1} + n \quad (5)$$

eşitliği elde edilir.

Buradan $[M]^{-1}$ 'e karşı A_0/A_0-A grafiği $y=mx+n$ doğru denklemi ile ifade edilebilir. Böylece denklemin kesim noktasının (n) eğime (m) oranı kararlılık sabitini verir.

Benzer bir eşitlik floresans ölçümleri için de türetilebilir.

$$\frac{I_0}{I_0 - I} = \frac{\varepsilon_L \Phi_L}{\varepsilon_L \Phi_L - \varepsilon_{ML} \Phi_{ML}} (k^{-1}[M]^{-1} + 1) \quad (6)$$

$$\frac{I_0}{I_0 - I} = m[M]^{-1} + n \quad (7)$$

Böylece Eşitlik 6'dan Eşitlik 7 elde edilir.

Burada Φ_L ve Φ_{ML} sırasıyla ligandın ve kompleksin kuvantum verimidir. $[M]^{-1}$ 'e karşı I_0/I_0-I grafiğinin $y=mx+n$ denkleminde yine kesim noktasının eğime oranı kararlılık sabitini verir.

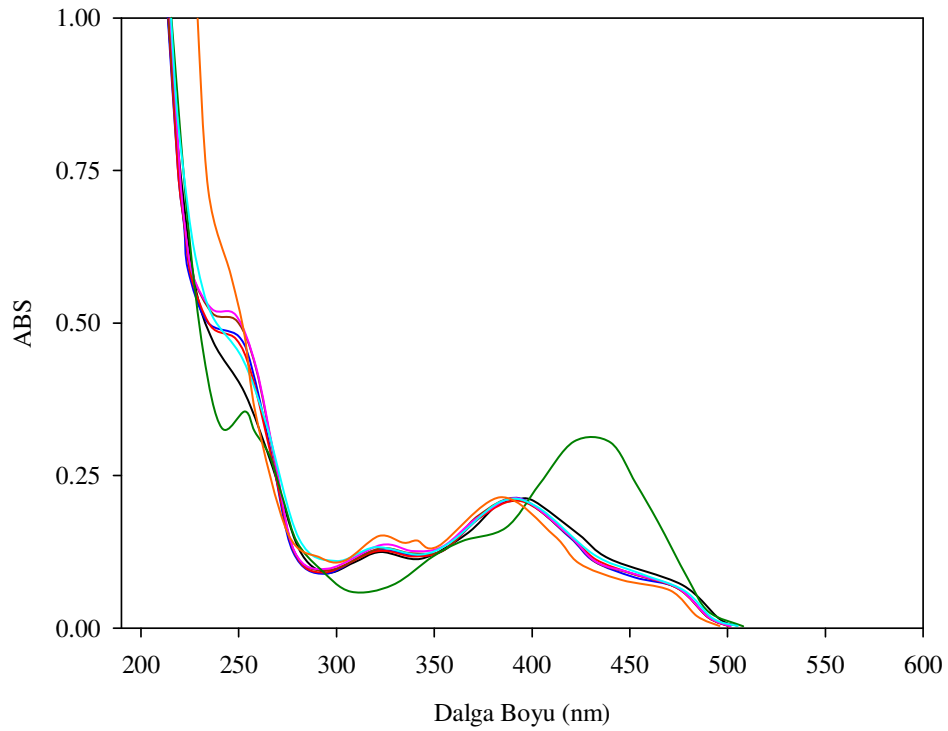
Absorbans ölçümlerinden kararlılık sabiti hesabında çizilen grafikler ligand 15 için Şekil 64-66 arasında, ligand 16 için ise Şekil 67 ve 68'de verildi.

Floresans ölçümlerinden kararlılık sabiti hesabında çizilen grafikler ligand 15 için Şekil 83-86 arasında, ligand 16 için ise Şekil 87 ve 88'de verildi.

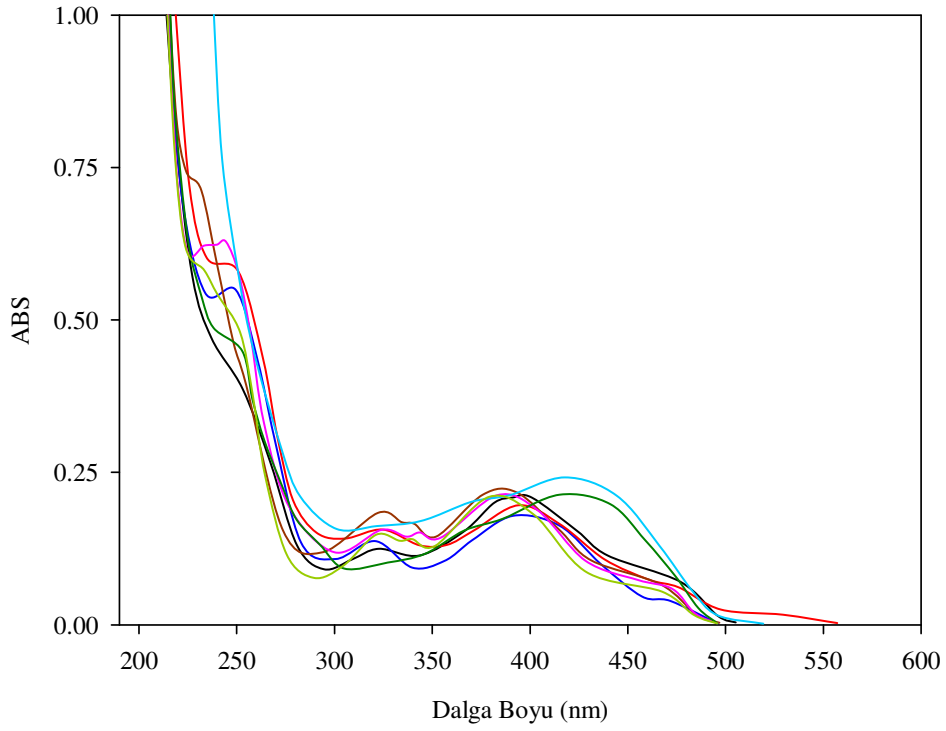
3. BULGULAR

3.1. Spektrofotometrik Ölçüm ve Grafikler

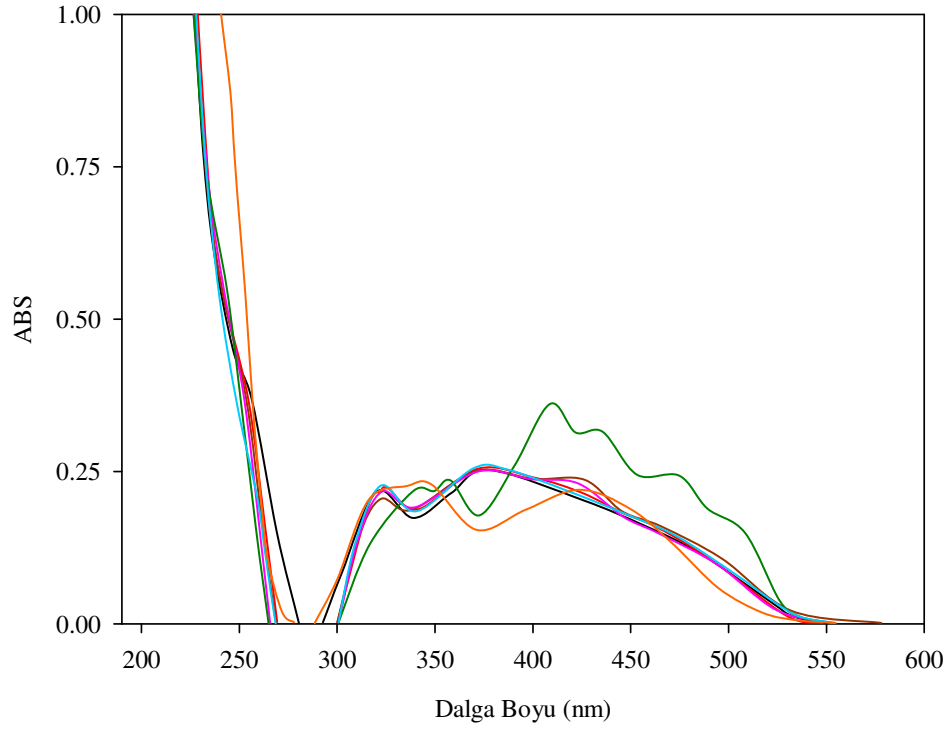
3.1.1. 15 ve 16 Ligandlarına Sabit Konsantrasyondaki Metal Perkloratların Etkisi



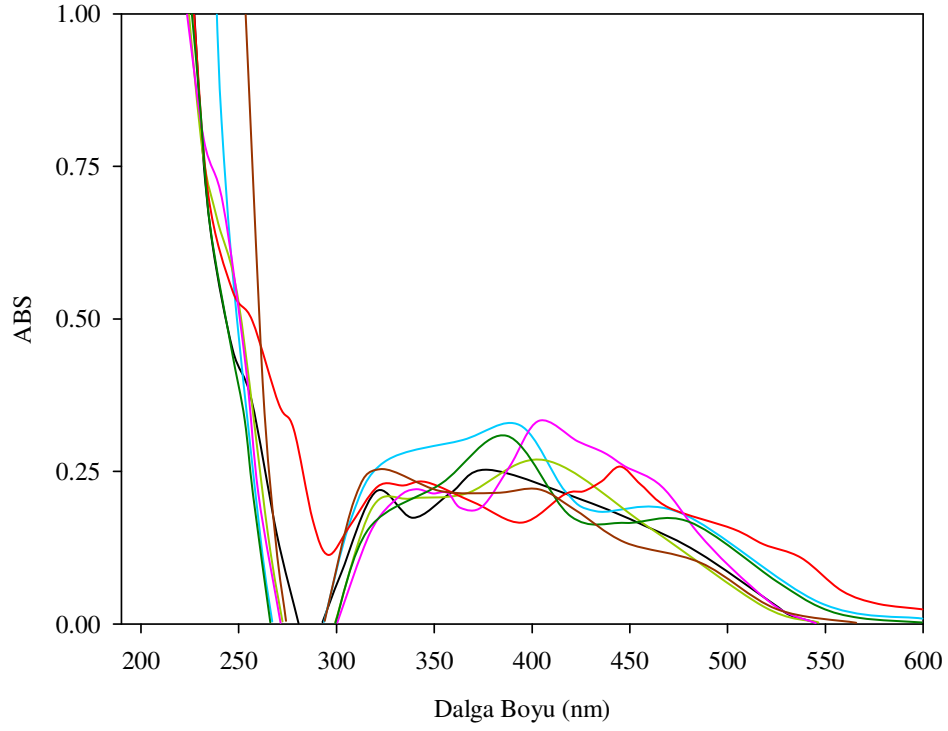
Şekil 45. K⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Rb⁺ ve Pb²⁺ metallerinin 15 ligandına etkisinin absorbans spektrumları ile incelenmesi. [Metal perkloratlar]: 2.58×10^{-3} M, [15 ligandı]: 2.58×10^{-5} M. (Ligand 15: Siyah, K⁺: Mavi, Sr⁺: Kırmızı, Ca²⁺: Kahverengi, Mg²⁺: Pembe, Al³⁺: Yeşil, Rb⁺: Turkuaz, Pb²⁺: Turuncu).



Şekil 46. Ni²⁺, Co²⁺, Hg²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ ve Cd²⁺ metallerinin 15 ligandına etkisinin absorbans spektrumları ile incelenmesi. [Metal perkloratlar]: 2.58×10^{-3} M, [15 ligandı]: 2.58×10^{-5} M (Ligand 15: Siyah, Ni²⁺: Mavi, Co²⁺: Kırmızı, Hg²⁺: Kahverengi, Zn²⁺: Pembe, Mn²⁺: Yeşil, Fe²⁺: Turkuaz, Cd: Açık yeşil).

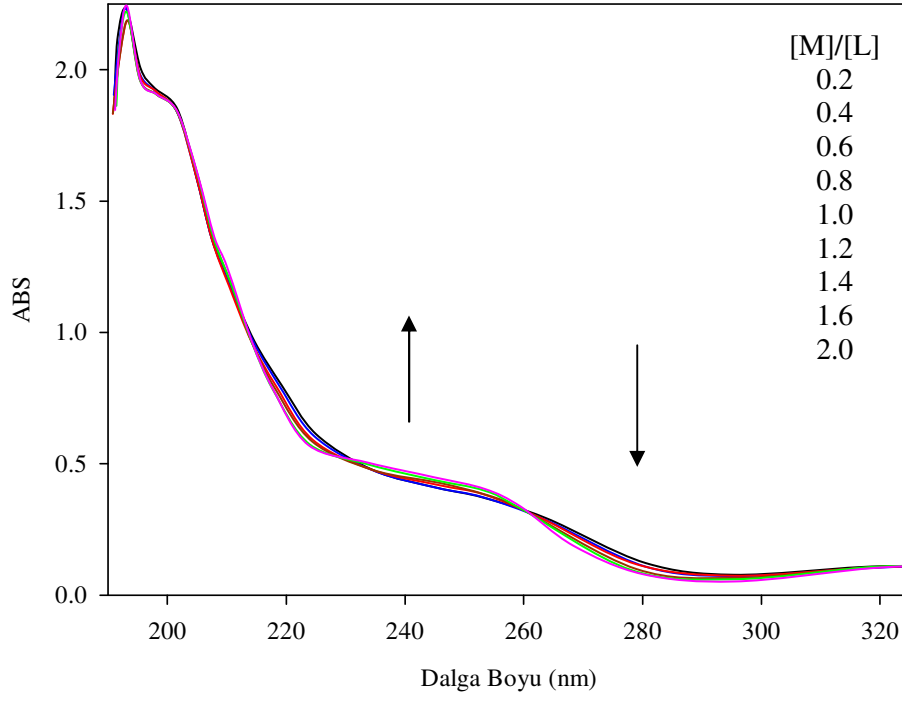


Şekil 47. K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Rb^+ ve Pb^{2+} metallerinin 16 ligandına etkisinin absorbans spektrumları ile incelenmesi. [Metal perkloratlar]: 2.58×10^{-3} M, [16 ligandı]: 2.58×10^{-5} M. (Ligand 16: Siyah, Sr^{2+} : Kırmızı, Ca^{2+} : Kahverengi, Mg^{2+} : Pembe, Al^{3+} : Yeşil, Rb^+ : Turkuaz, Pb^{2+} : Turuncu).

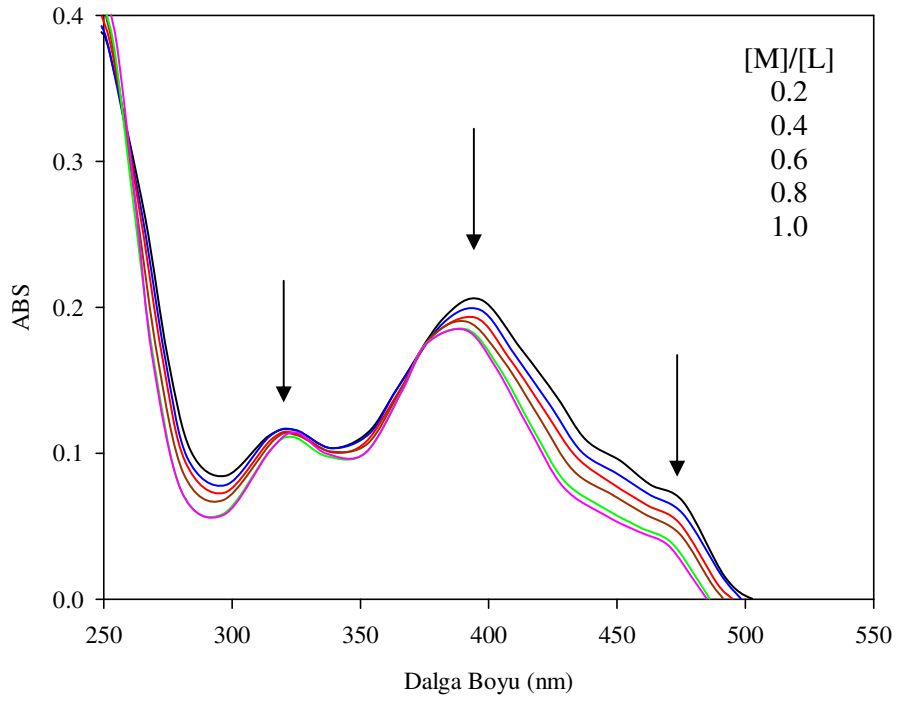


Şekil 48. Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} ve Cd^{2+} metallerinin 16 ligandına etkisinin absorbans spektrumları ile incelenmesi. [Metal perkloratlar]: 2.58×10^{-3} M, [16 ligandı]: 2.58×10^{-5} M. (Ligand 16: Siyah, Ni^{2+} : Mavi, Co^{2+} : Kırmızı, Hg^{2+} : Kahverengi, Zn^{2+} : Pembe, Mn^{2+} : Yeşil, Fe^{2+} : Turkuaz, Cd: Açık yeşil).

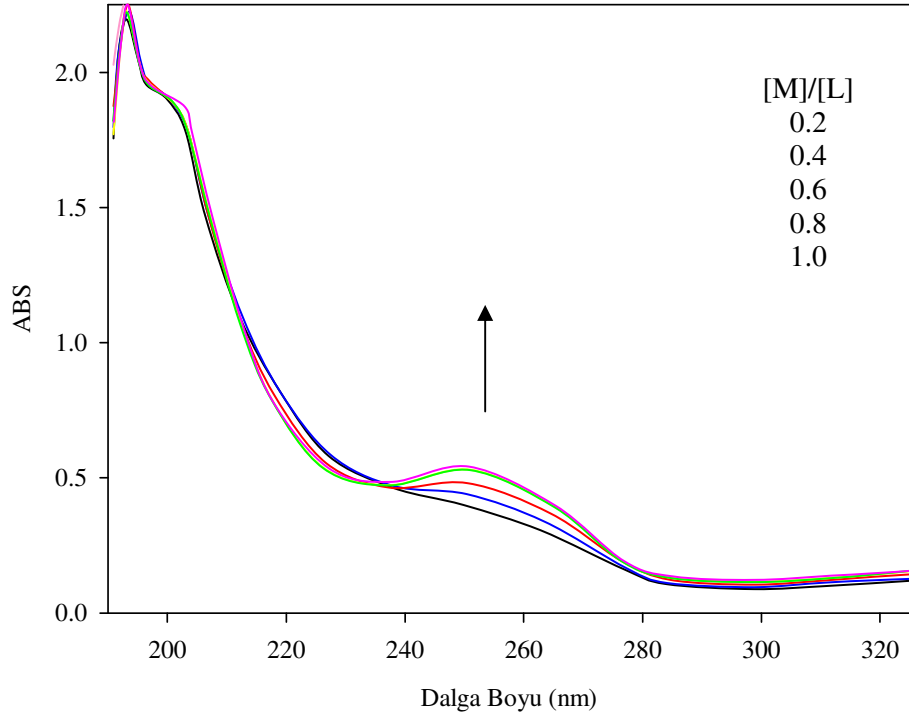
3.1.2. 15 ve 16 Ligandlarına Değişen Konsantrasyondaki Metal Perkloratların Etkisi



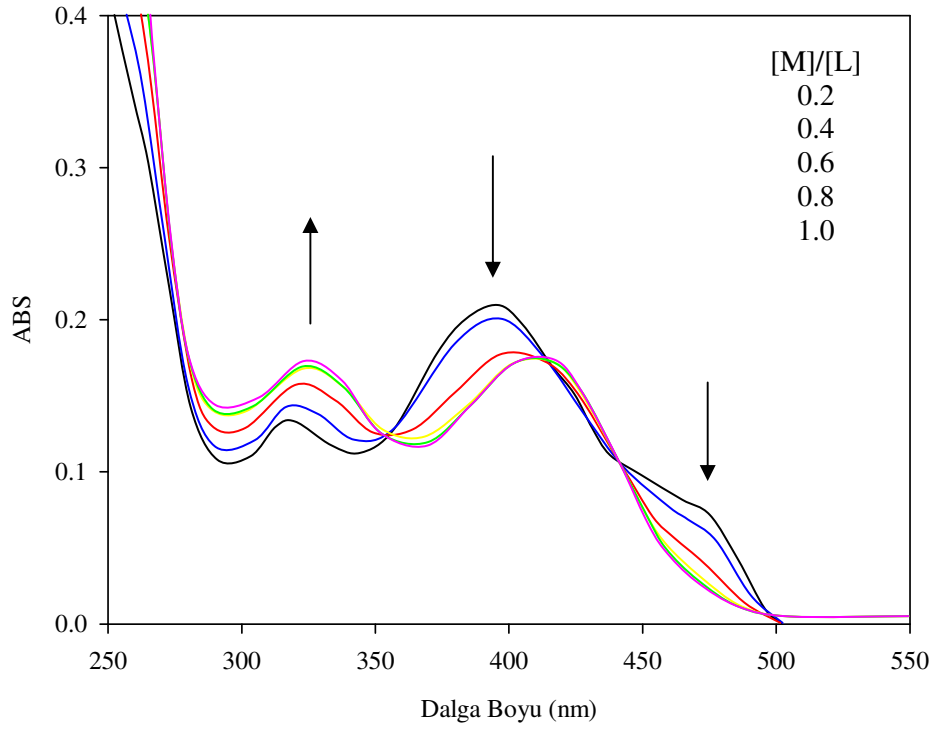
Şekil 49. 200-320 nm arasında 15 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Cd²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [Cd(ClO₄)₂]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.



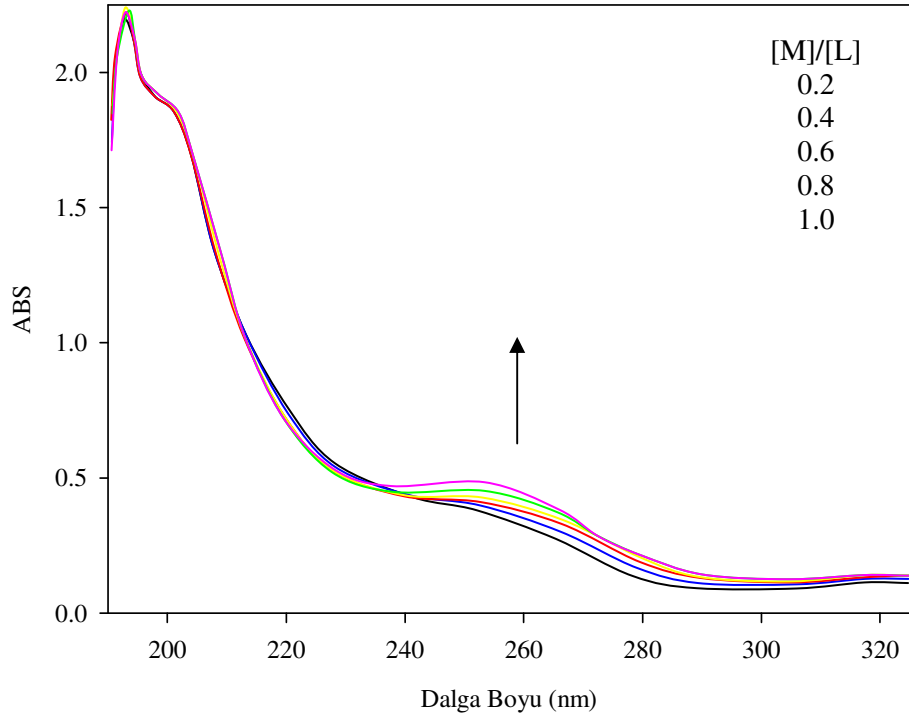
Şekil 50. 250-500 nm arasında 15 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Cd²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [Cd(ClO₄)₂]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.



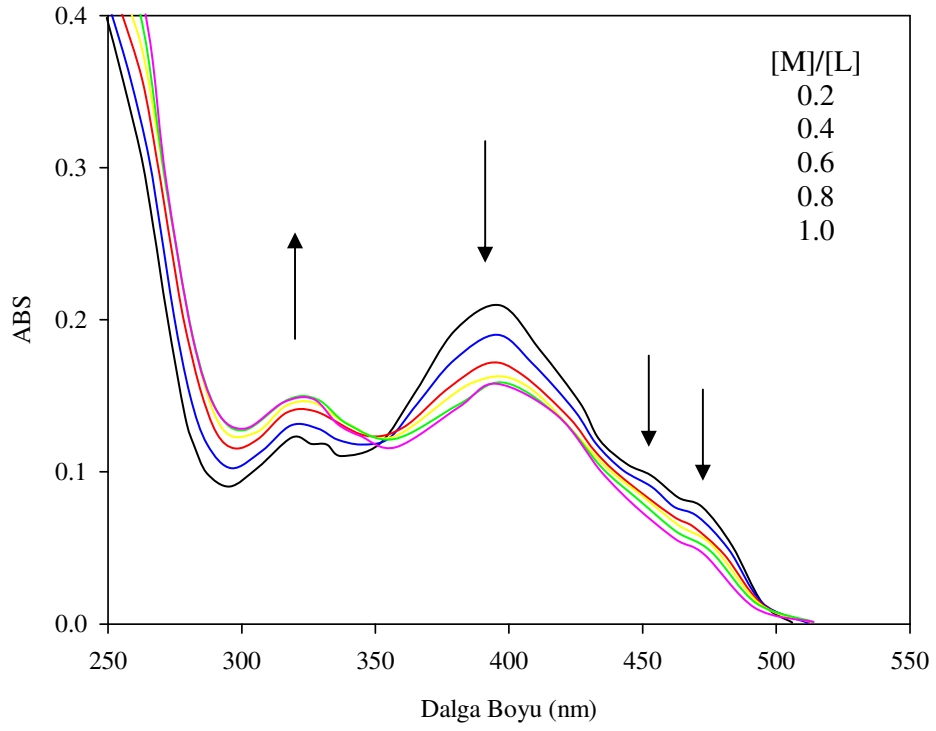
Şekil 51. 200-320 nm arasında 15 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M



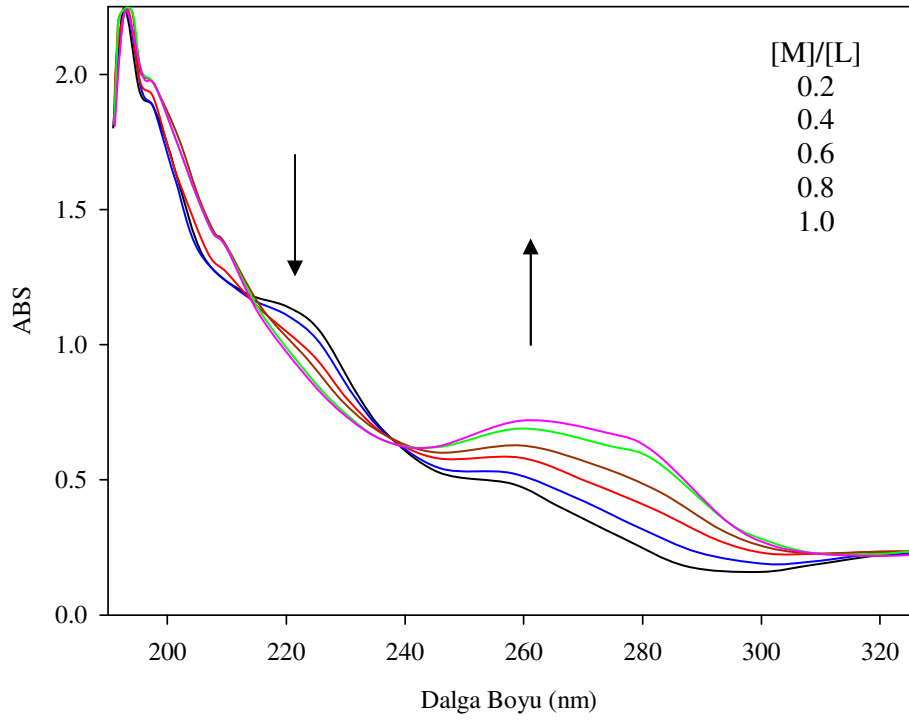
Şekil 52. 250-500 nm arasında 15 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M



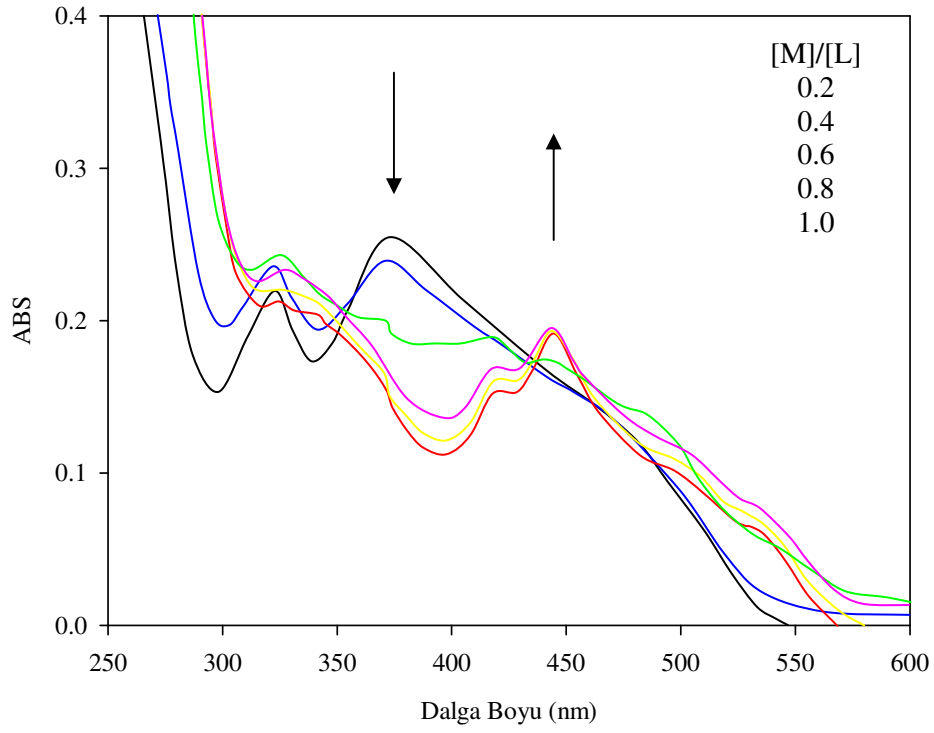
Şekil 53. 200-320 nm arasında 15 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Ni²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [Ni(ClO₄)₂]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.



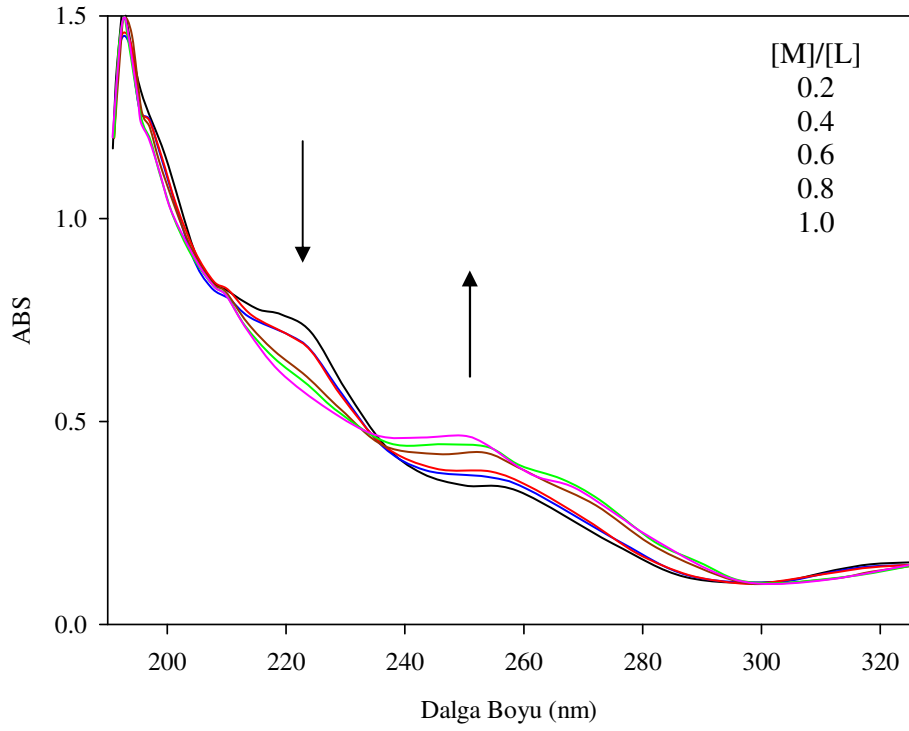
Şekil 54. 250-500 nm arasında 15 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Ni²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [Ni(ClO₄)₂]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.



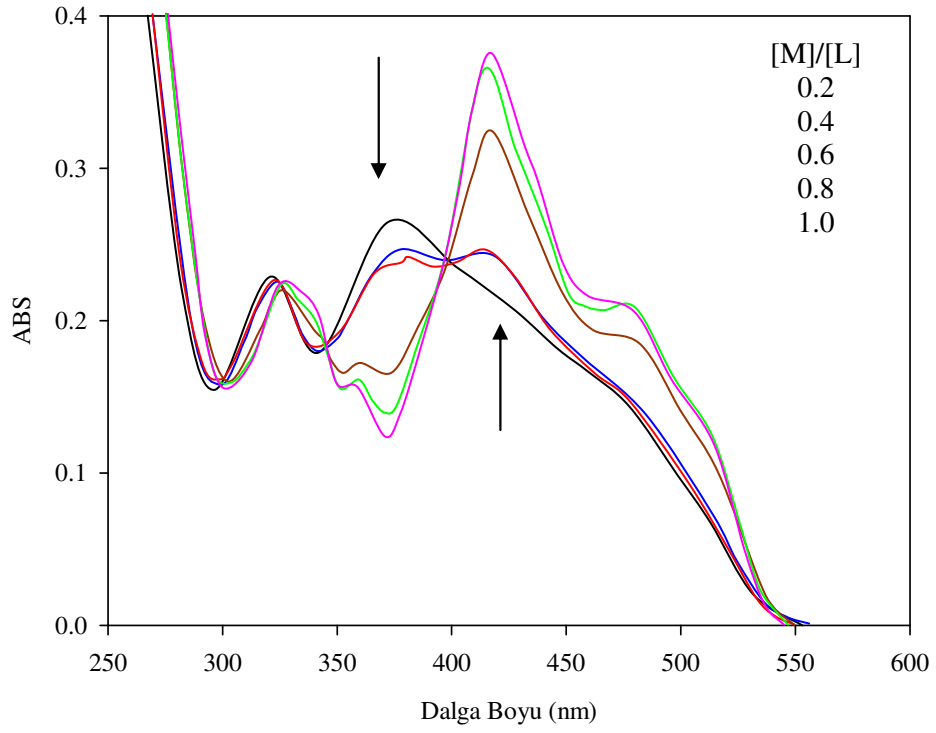
Şekil 55. 200-320 nm arasında 16 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Zn²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [16 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [Zn(ClO₄)₂]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M



Şekil 56. 250-600 nm arasında 16 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Zn²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [16 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [Zn(ClO₄)₂]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.

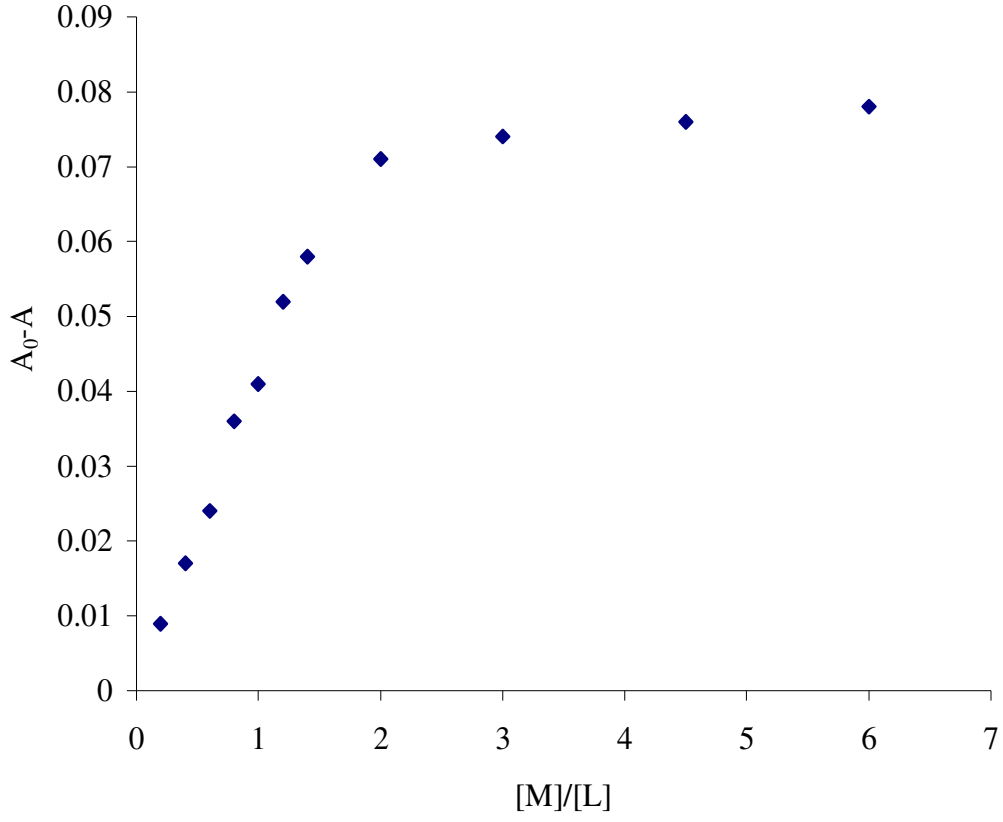


Şekil 57. 200-320 nm arasında 16 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [16 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.

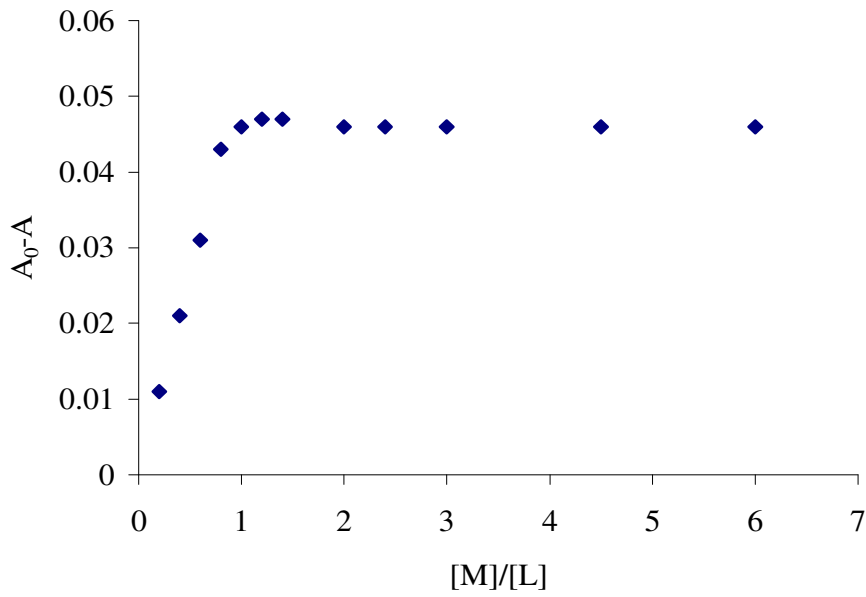


Şekil 58. 250-600 nm arasında 16 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [16 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M.

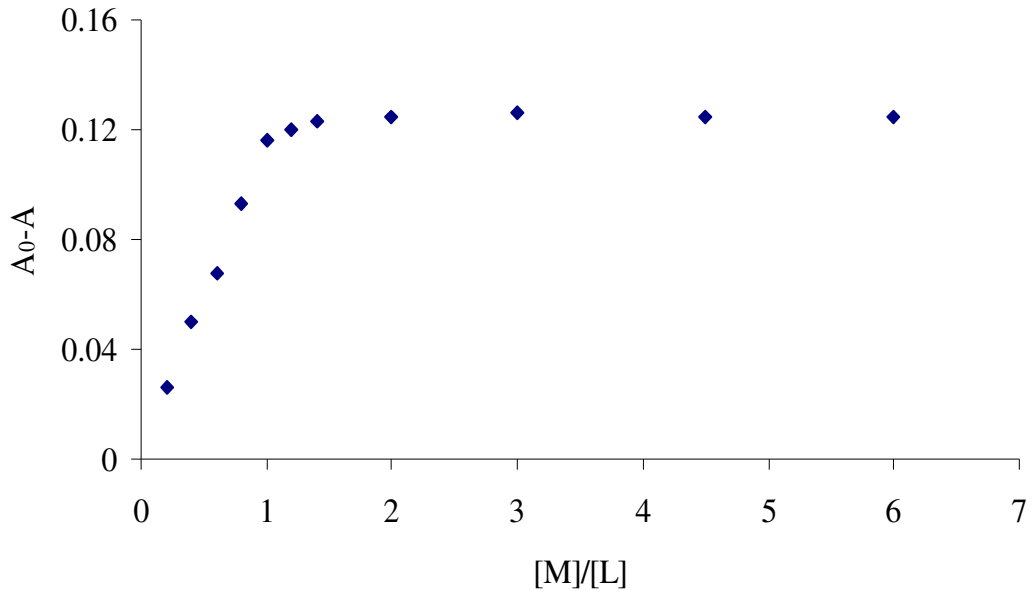
3.1.3. Spektrofotometrik Ölçümler ile Kompleks Bileşimi Tayini



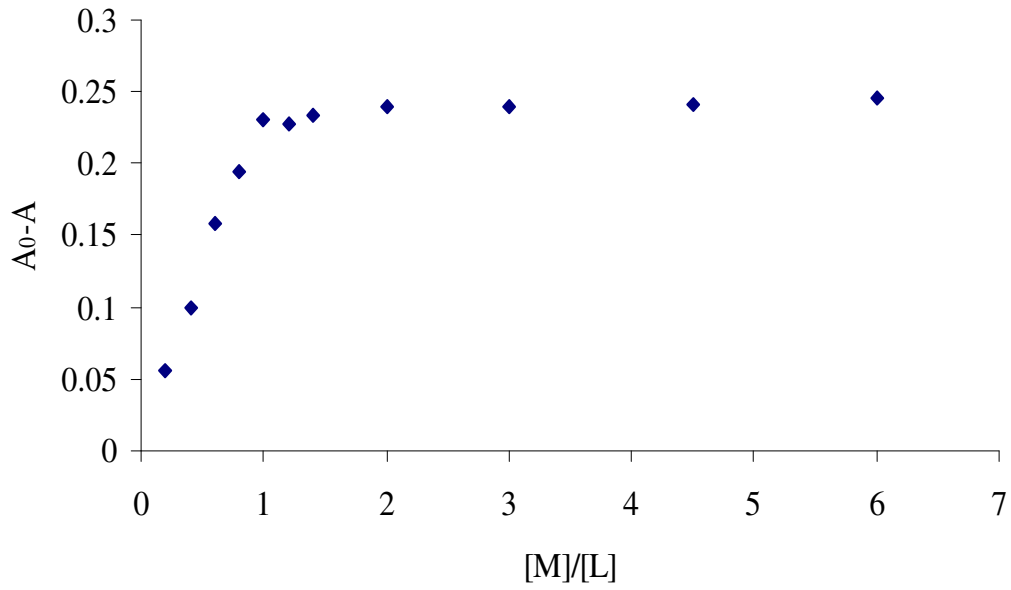
Şekil 59. Cd^{2+} içeren 15 ligandı için $[\text{M}]/[\text{L}]$ 'ye karşı A_0-A grafiği



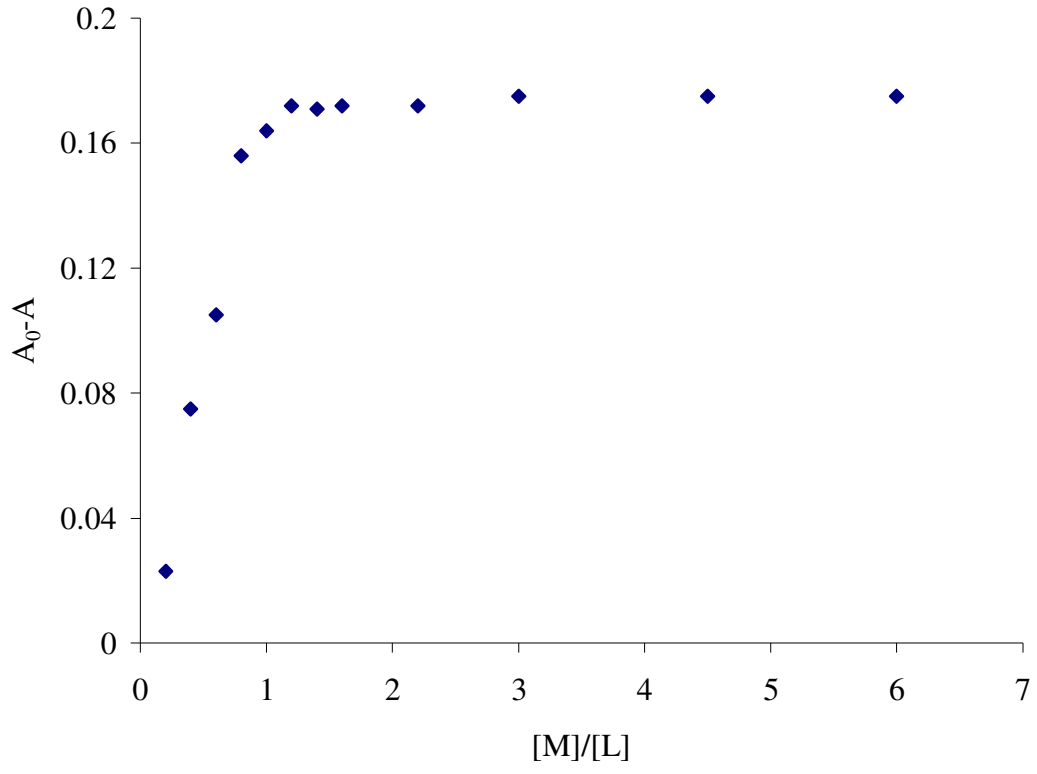
Şekil 60. Co^{2+} içeren 15 ligandı için $[\text{M}]/[\text{L}]$ 'ye karşı A_0-A grafiği



Şekil 61. Ni²⁺ içeren 15 ligandı için [M]/ [L]'ye karşı A₀-A grafiği

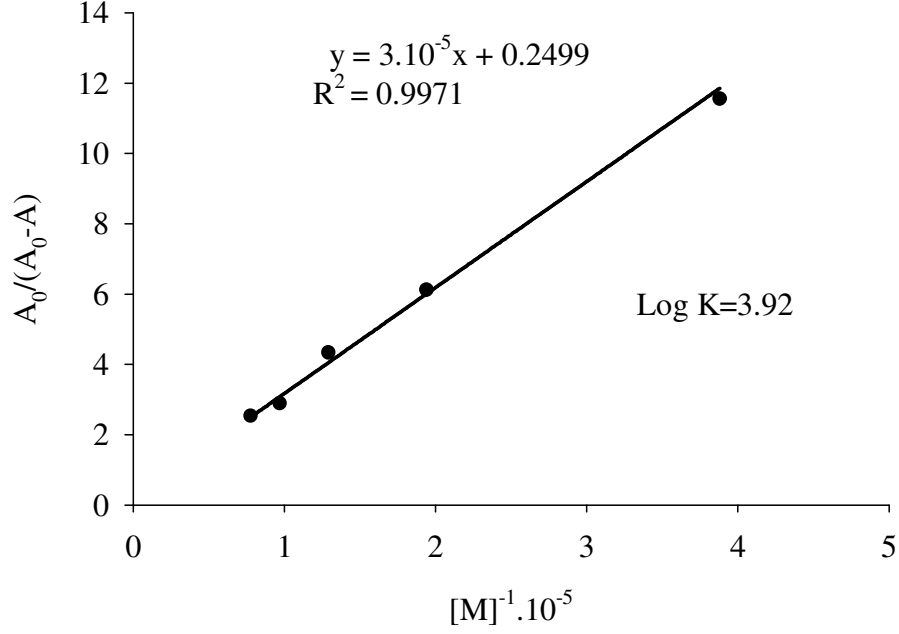


Şekil 62. Co²⁺ içeren 16 ligandı için [M]/ [L]'ye karşı A₀-A grafiği

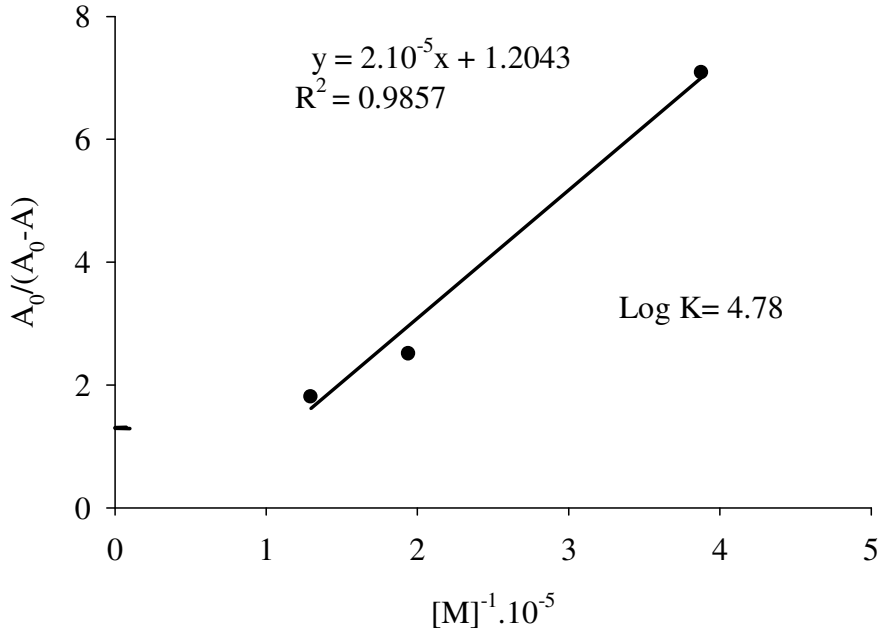


Şekil 63. Zn^{2+} içeren 16 ligandı için $[M]/[L]$ 'ye karşı $A_0 - A$ grafiği

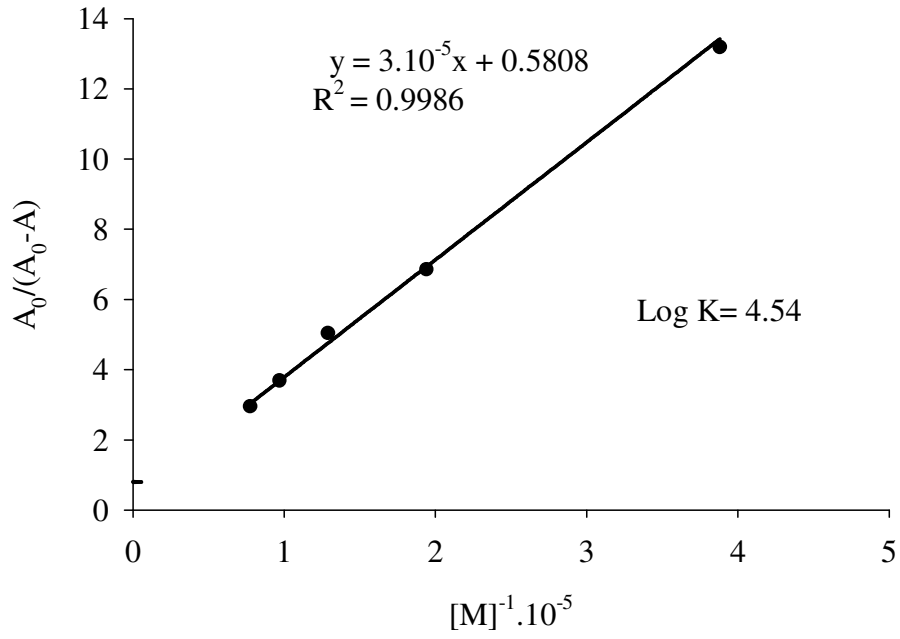
3.1.4. Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini



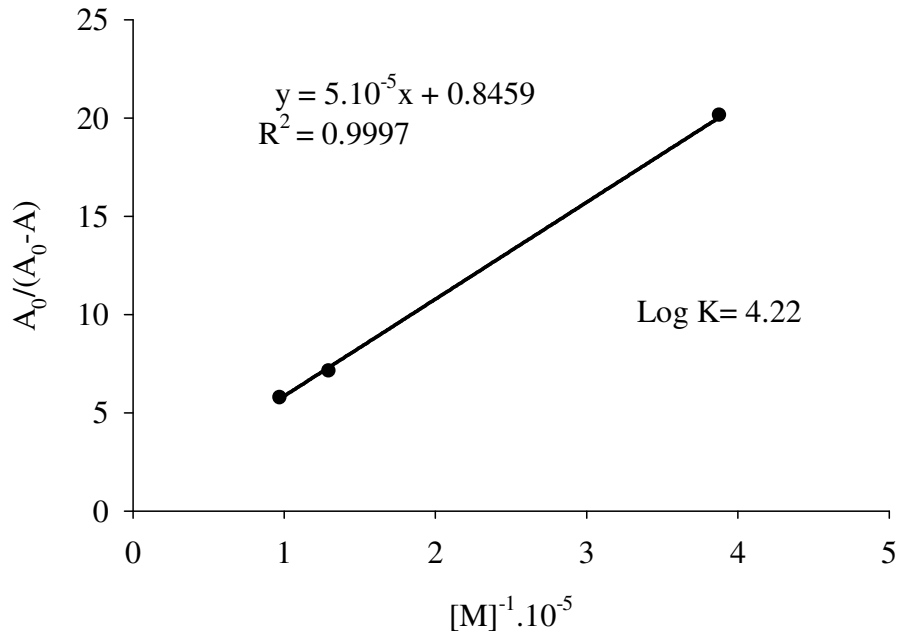
Şekil 64. Cd^{2+} içeren 15 ligandının $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği



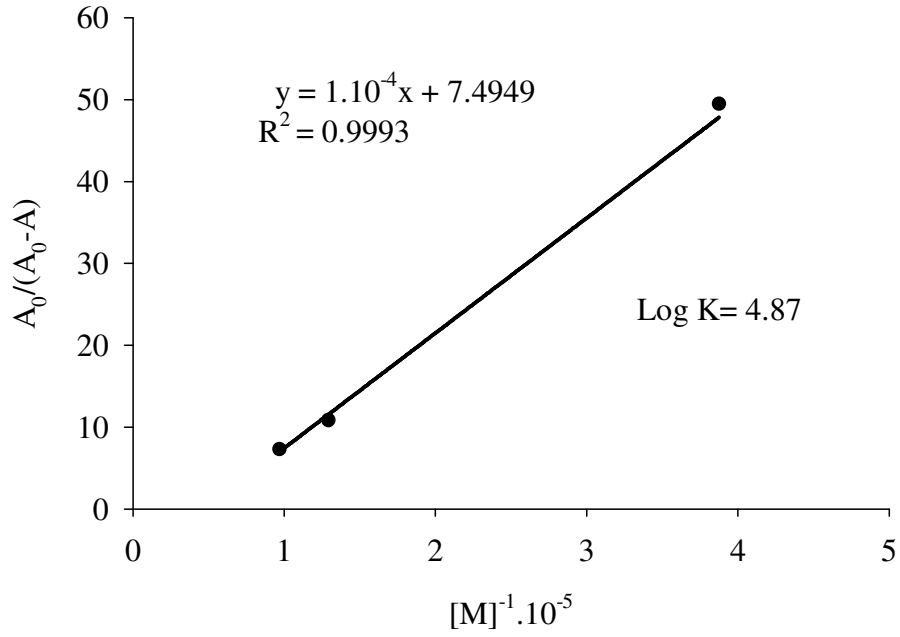
Şekil 65. Co^{2+} içeren 15 ligandının $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği



Şekil 66. Ni^{2+} içeren 15 ligandının $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği



Şekil 67. Co^{2+} içeren 16 ligandının $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği



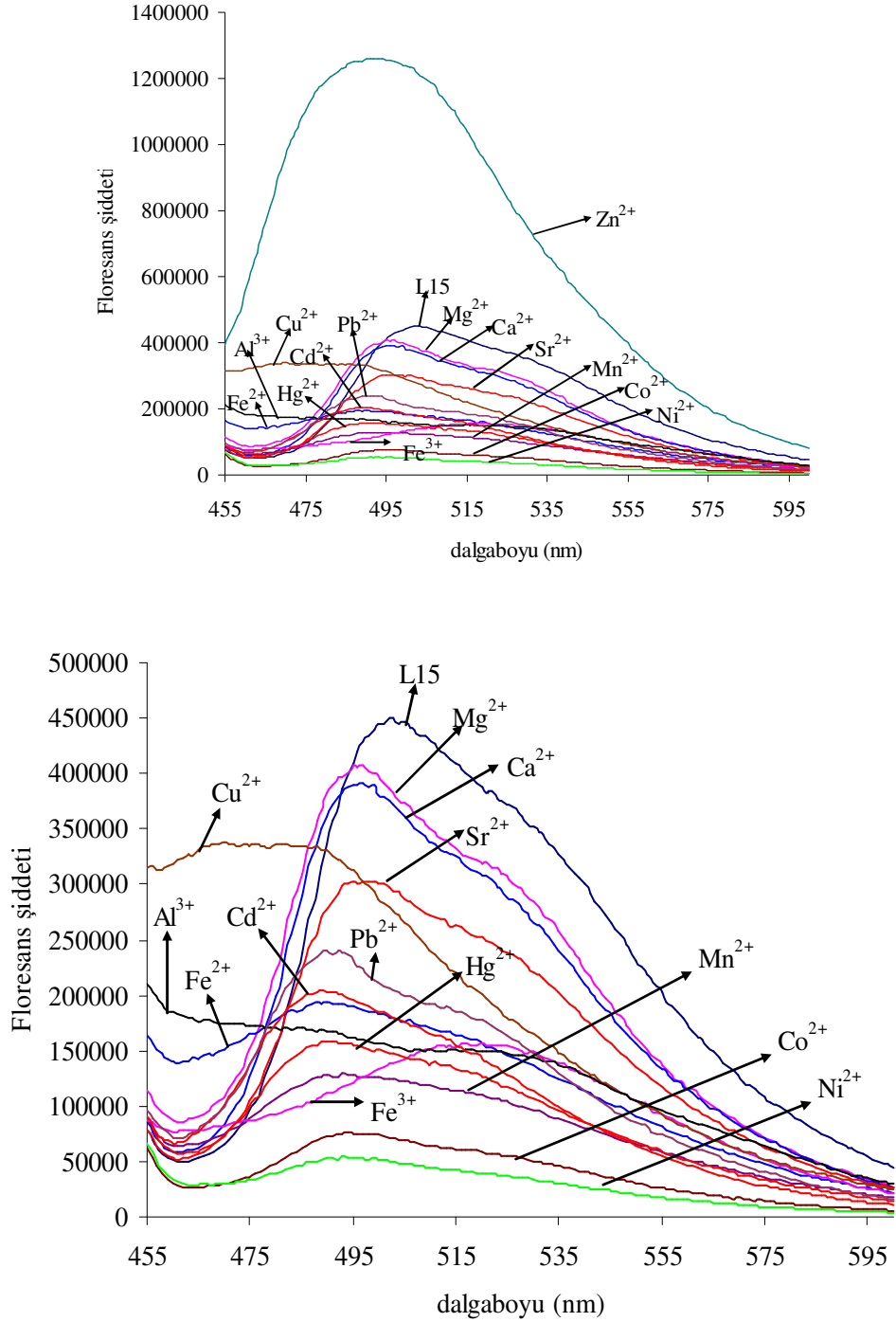
Şekil 68. Zn^{2+} içeren 16 ligandının $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği

Tablo 3. 15 ve 16 ligandlarının belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kompleks bileşimleri ve kararlılık sabitleri

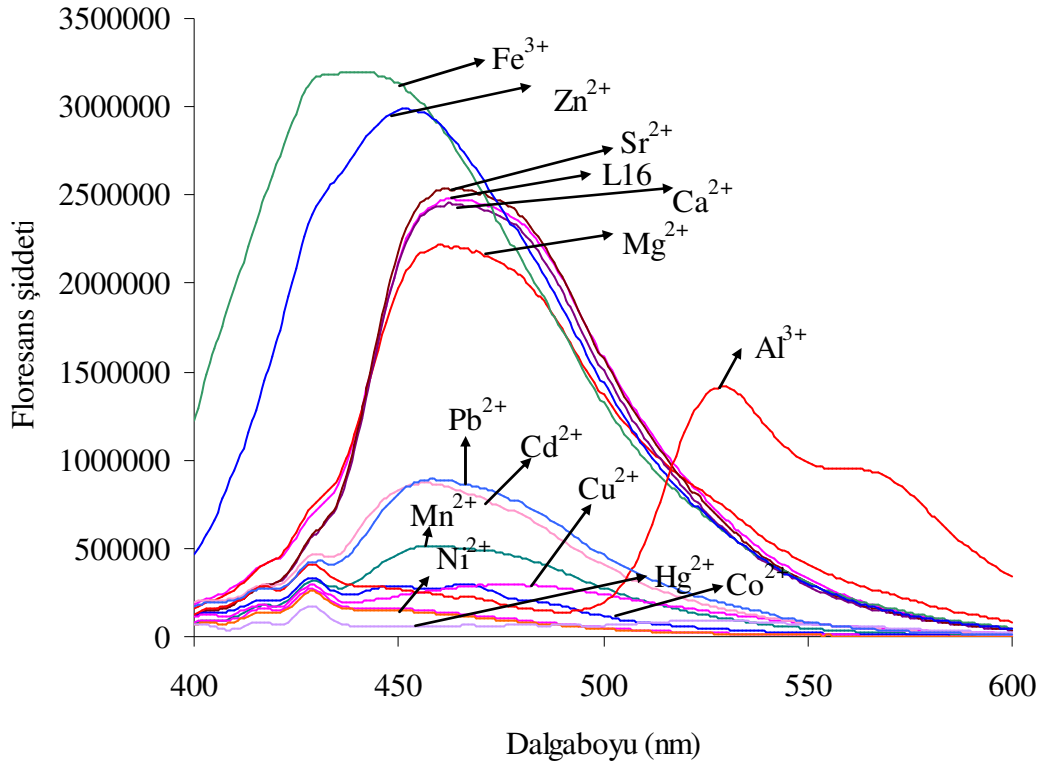
Metal	Ligand 15		Ligand 16	
	M/L	LogK	M/L	LogK
Co^{2+}	1:2	4.78 ± 0.20	1:1	4.22 ± 0.41
Ni^{2+}	1:1	4.54 ± 0.18	-	-
Cd^{2+}	2:1	3.92 ± 0.35	-	-
Zn^{2+}	-	-	1:1	4.87 ± 0.30

3.2. Spektroflorimetrik Ölçüm ve Grafikler

3.2.1. 15 ve 16 Ligandlarına Sabit Konsantrasyondaki Metal Perkloratların Etkisi

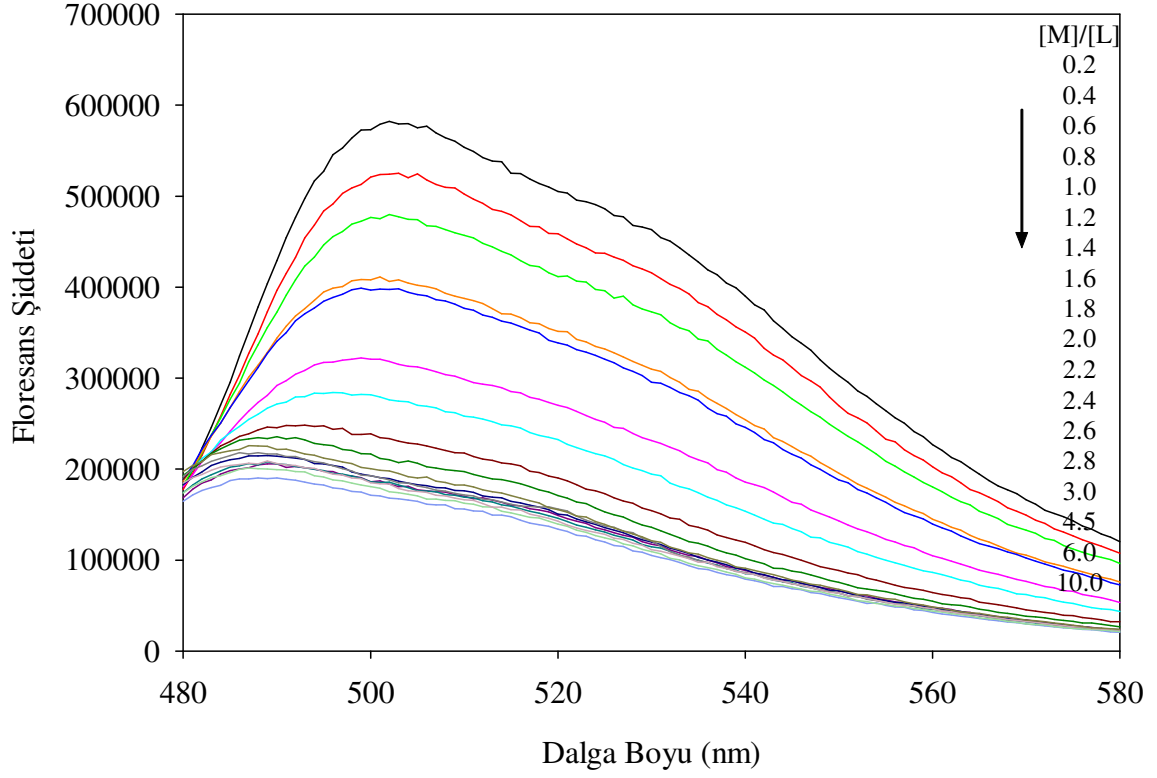


Şekil 69. Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ ve Hg²⁺ metallerini içeren 15 ligandının floresans spektrumları. [Metal perkloratlar]: 2.58x 10⁻³ M. [15 ligandı]: 2.58x 10⁻⁵ M

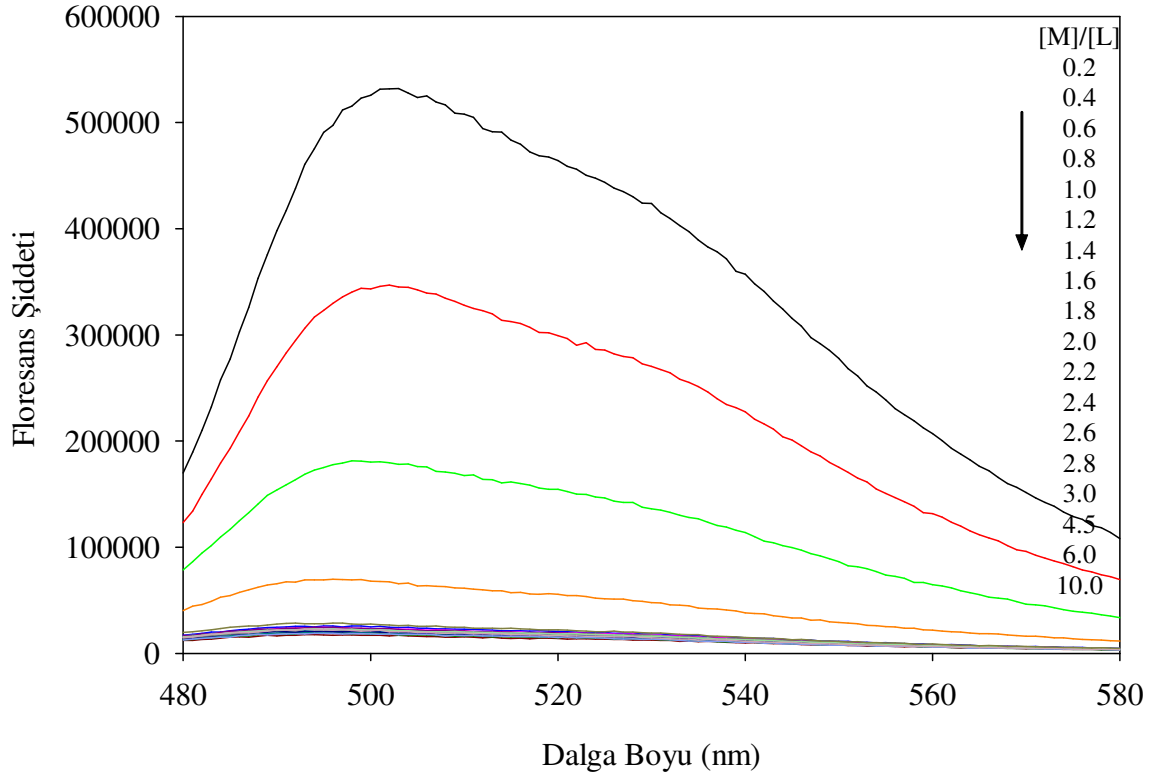


Şekil 70. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ve Hg^{2+} metallerinin 15 ligandına etkisinin floresans spektrumları ile incelenmesi. Metal perkloratlar: 2.58×10^{-4} M, 16 ligandı: 2.58×10^{-6} M. Çözücü: MeCN

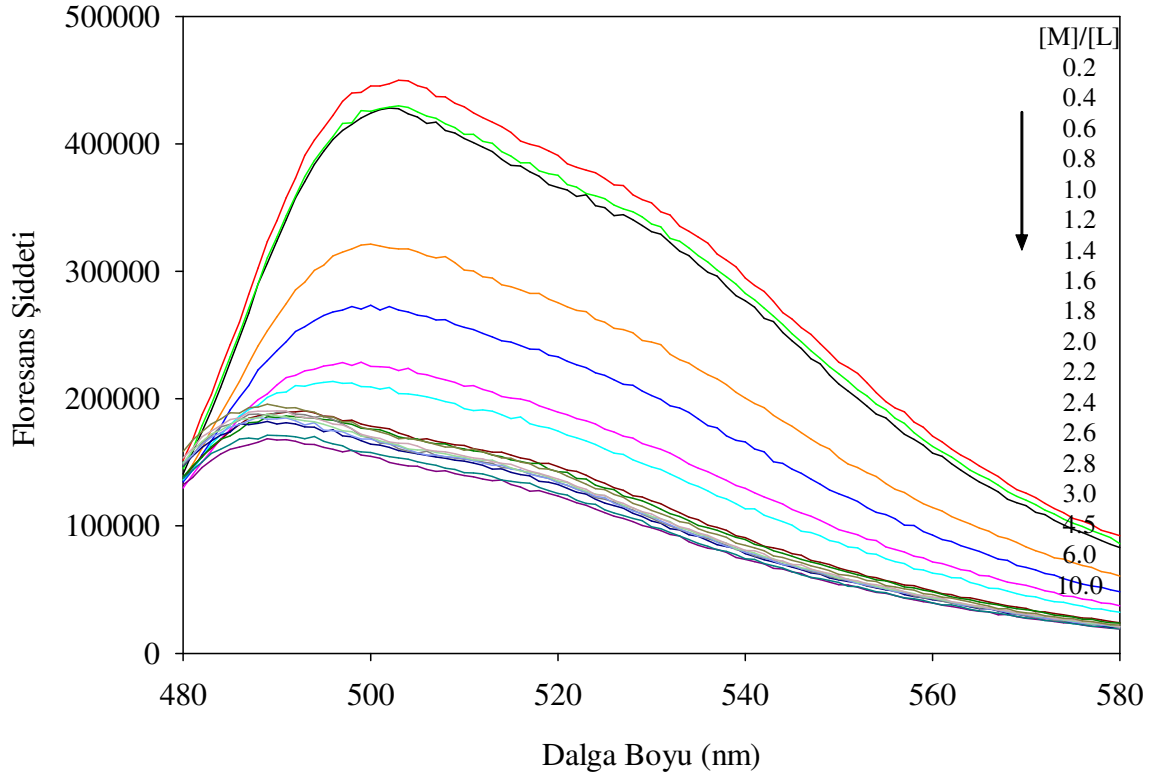
3.2.2. 15 ve 16 Ligandlarına Değişen Konsantrasyondaki Metal Perkloratların Etkisi



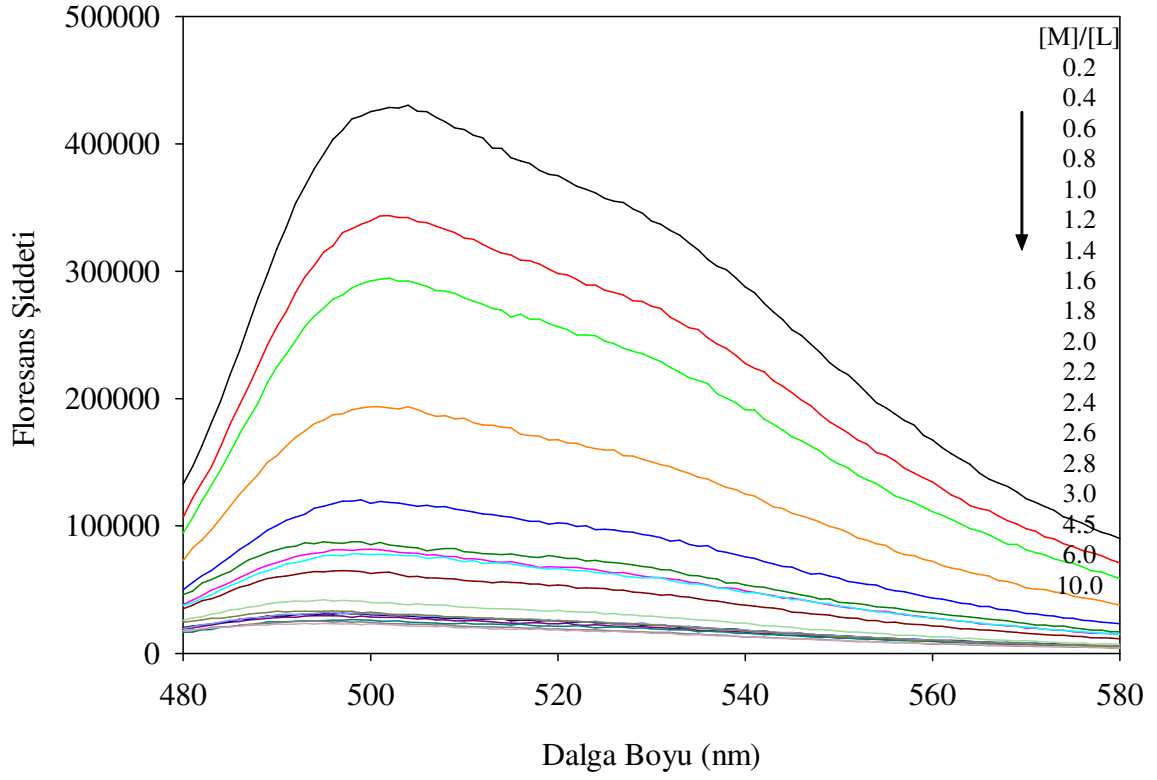
Şekil 71. Değişen konsantrasyonlarda Cd²⁺ içeren 15 ligandının floresans spektrumu. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [Cd(ClO₄)₂]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M. Eksidasyon dalga boyu: 398 nm



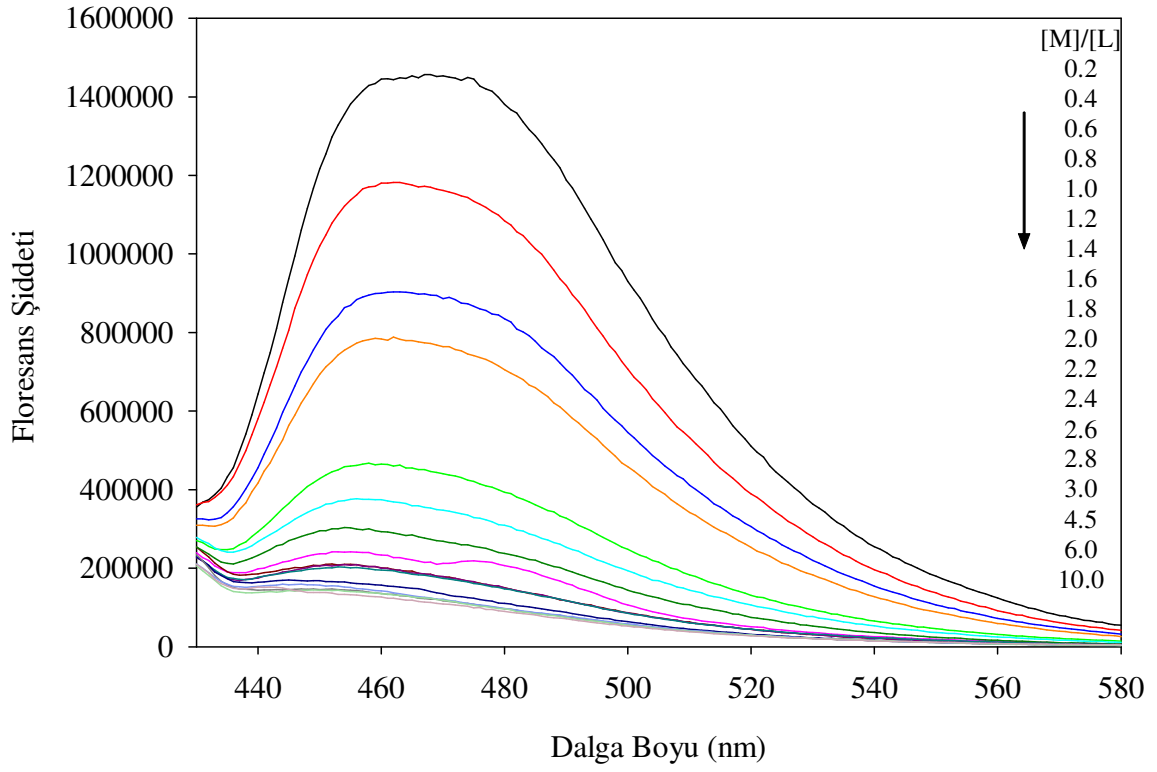
Şekil 72. Değişen konsantrasyonlarda Co^{2+} içeren 15 ligandının floresans spektrumu. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M. Eksidasyon dalga boyu: 398 nm



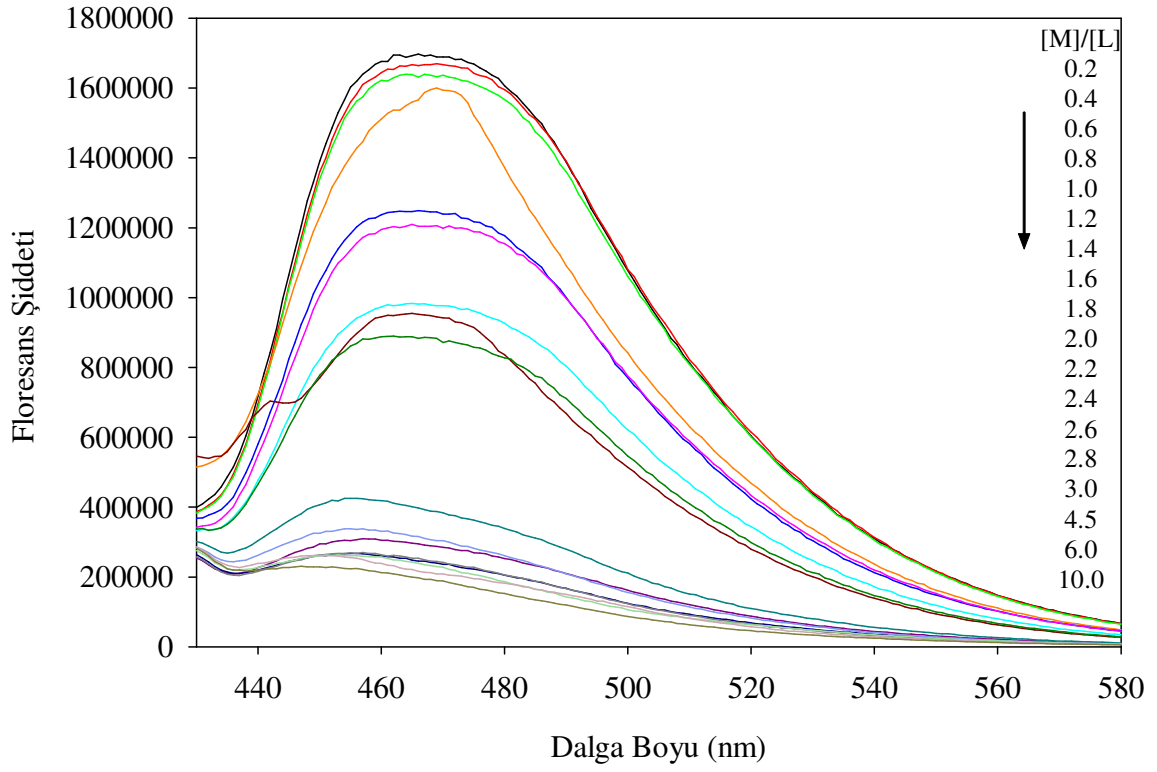
Şekil 73. Değişen konsantrasyonlarda Hg^{2+} içeren 15 ligandının floresans spektrumu. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2]$: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M. Eksidasyon dalga boyu: 398 nm



Şekil 74. Değişen konsantrasyonlarda Ni²⁺ içeren 15 ligandının floresans spektrumu. [15 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. [Hg(ClO₄)₂]: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M. Eksidasyon dalga boyu: 398 nm

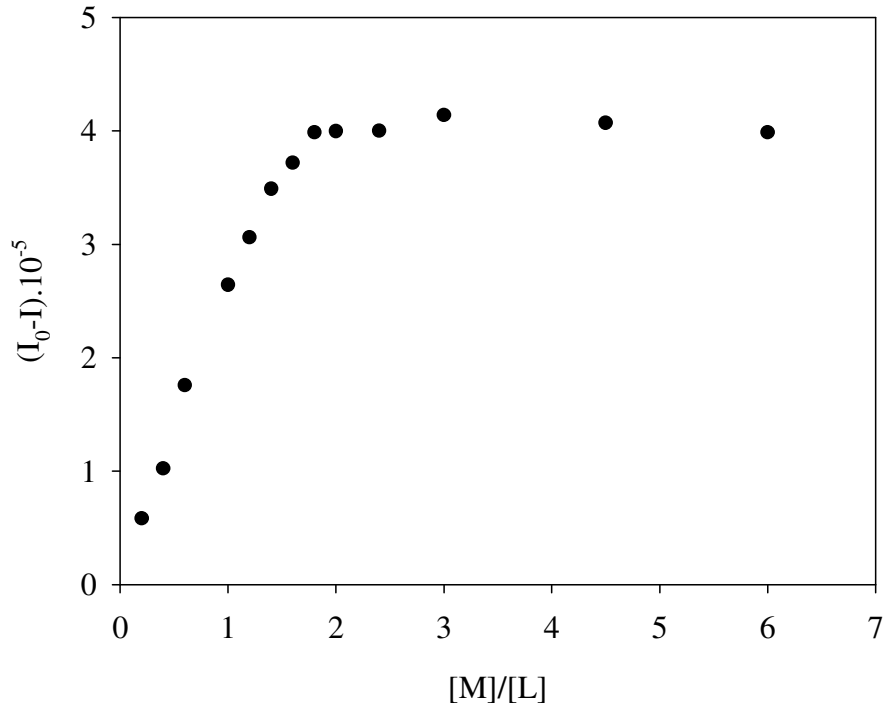


Şekil 75. Değişen konsantrasyonlarda Co^{2+} içeren 16 ligandının floresans spektrumu. [16 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M. Eksidasyon dalga boyu: 380 nm

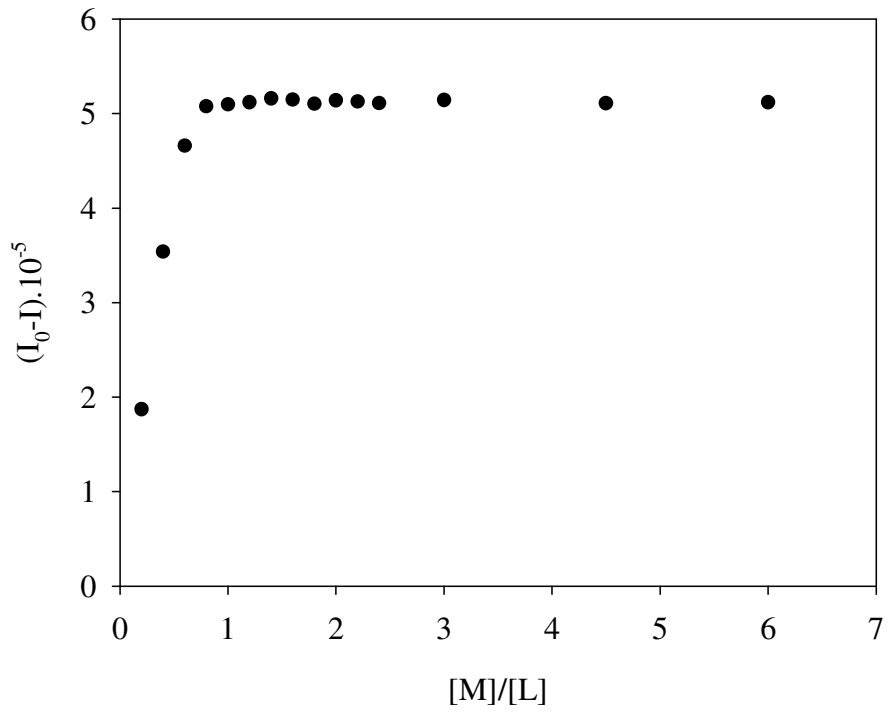


Şekil 76. Değişik konsantrasyonlarda Ni^{2+} içeren 16 ligandının floresans spektrumu. [16 Ligandı]: 2.58×10^{-5} M. $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]$: 2.58×10^{-6} M – 7.74×10^{-5} M. Eksidasyon dalga boyu: 380 nm

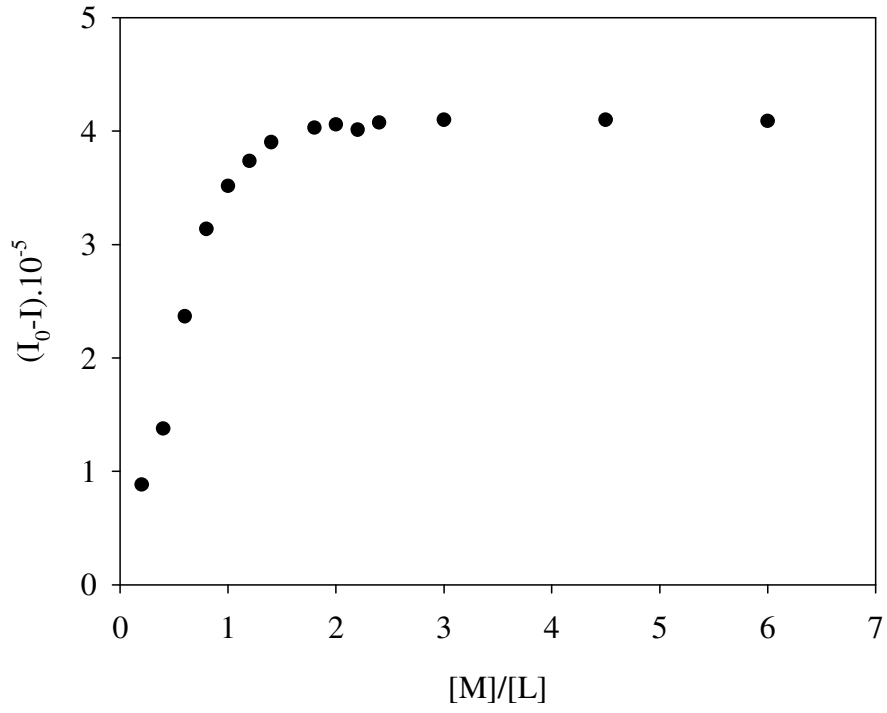
3.2.3. Spektroflorimetrik Ölçümler ile Kompleks Bileşimi Tayini



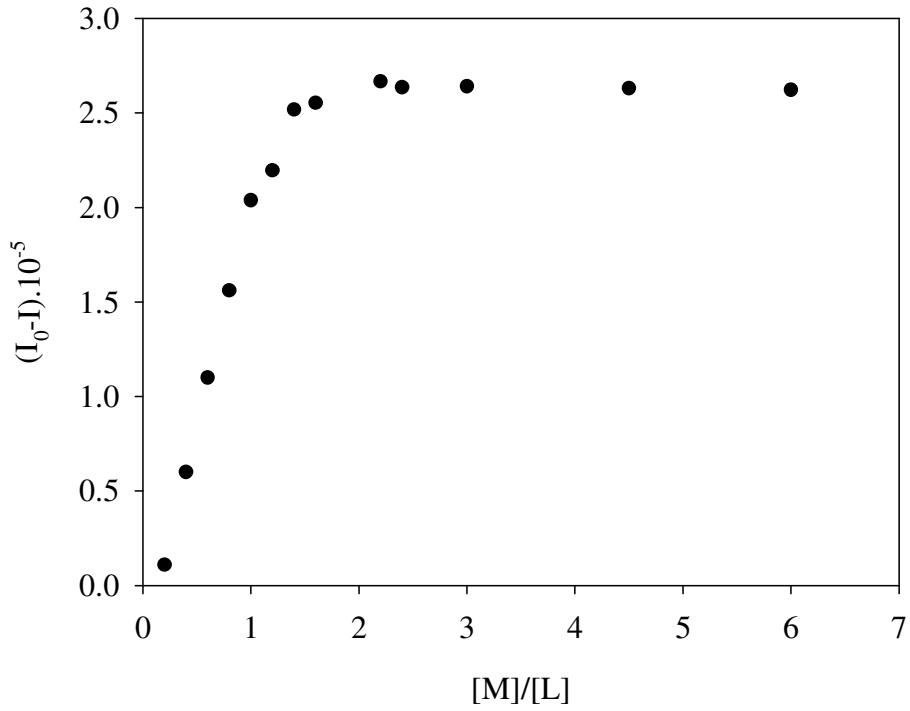
Şekil 77. Cd^{2+} içeren 15 ligandı için $[M]/[L]$ 'ye karşı I_0-I grafiği



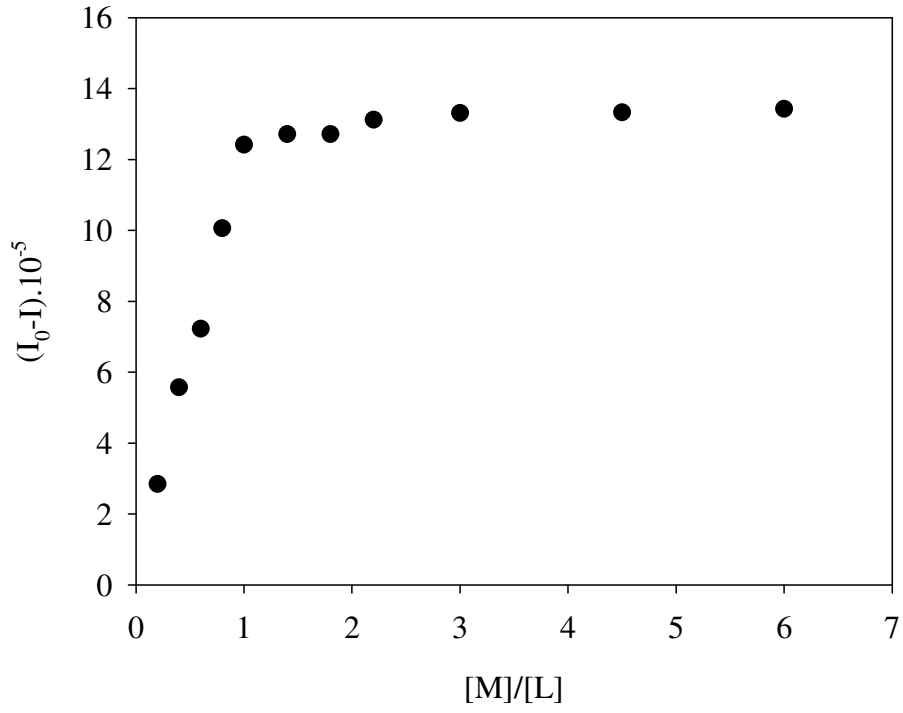
Şekil 78. Co^{2+} içeren 15 ligandı için $[M]/[L]$ 'ye karşı I_0-I grafiği



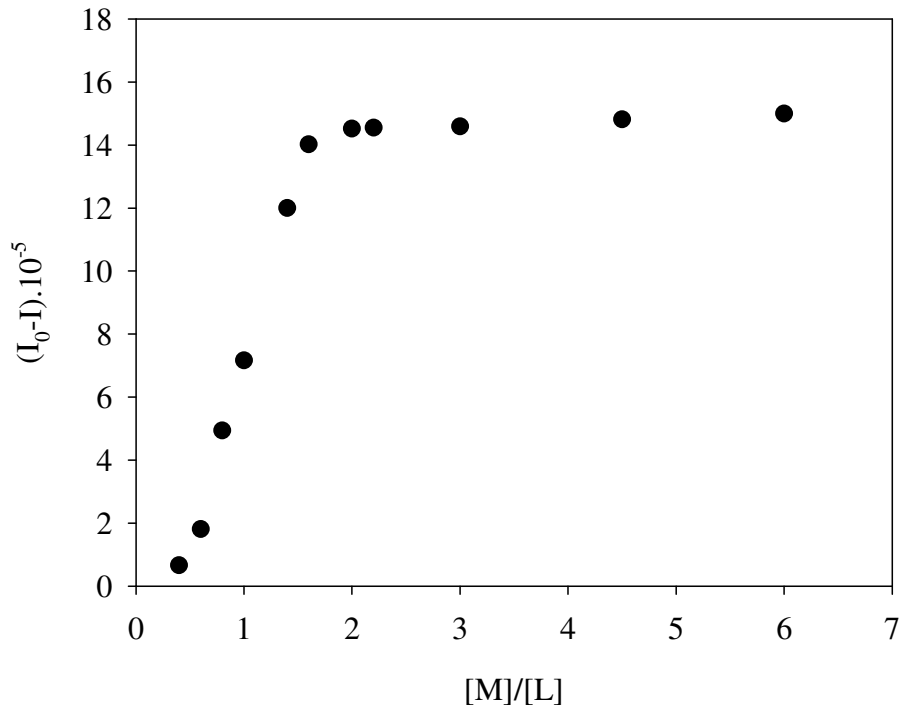
Şekil 79. Ni^{2+} içeren 15 ligandı için $[\text{M}]/[\text{L}]$ 'ye karşı I_0-I grafiği



Şekil 80. Hg^{2+} içeren 15 ligandı için $[\text{M}]/[\text{L}]$ 'ye karşı I_0-I grafiği

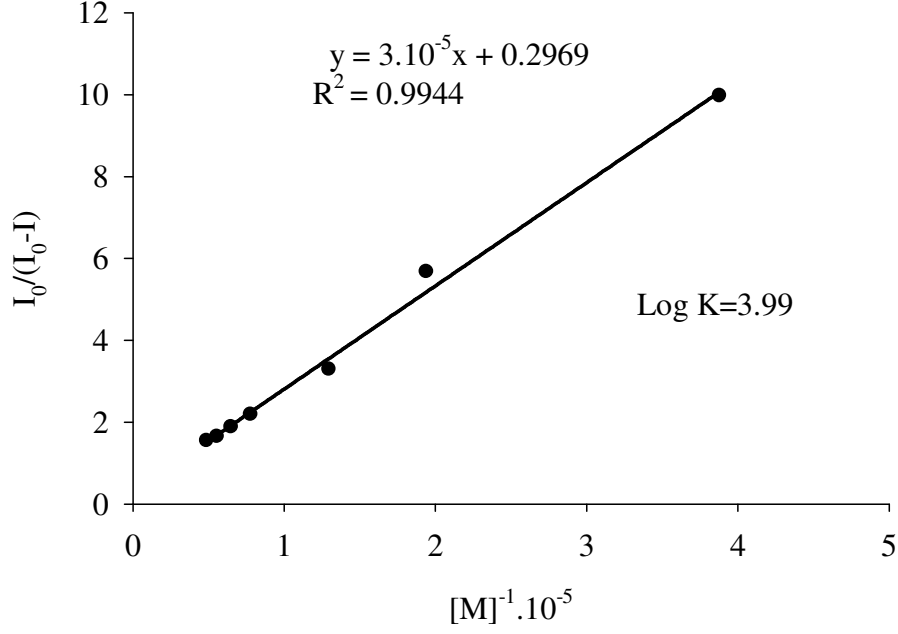


Şekil 81. Co^{2+} içeren 16 ligandı için $[M]/[L]$ 'ye karşı $I_0 - I$ grafiği

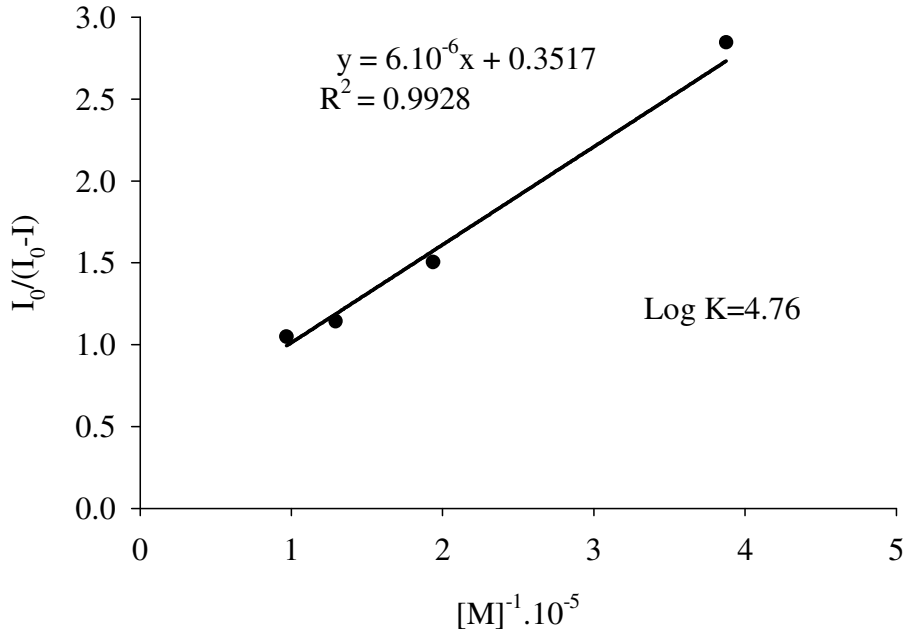


Şekil 82. Ni^{2+} içeren 16 ligandı için $[M]/[L]$ 'ye karşı $I_0 - I$ grafiği

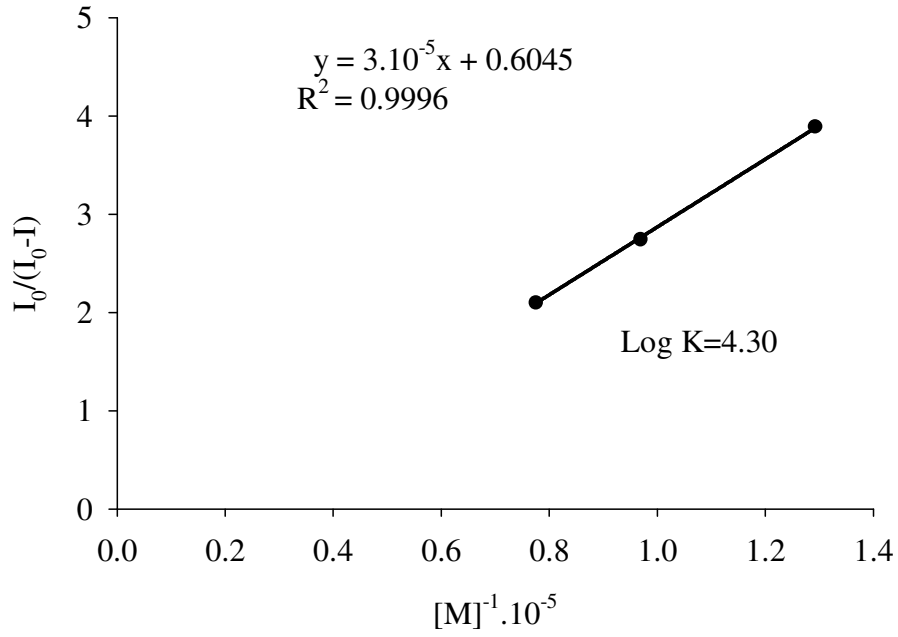
3.2.4. Spektroflorimetrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini



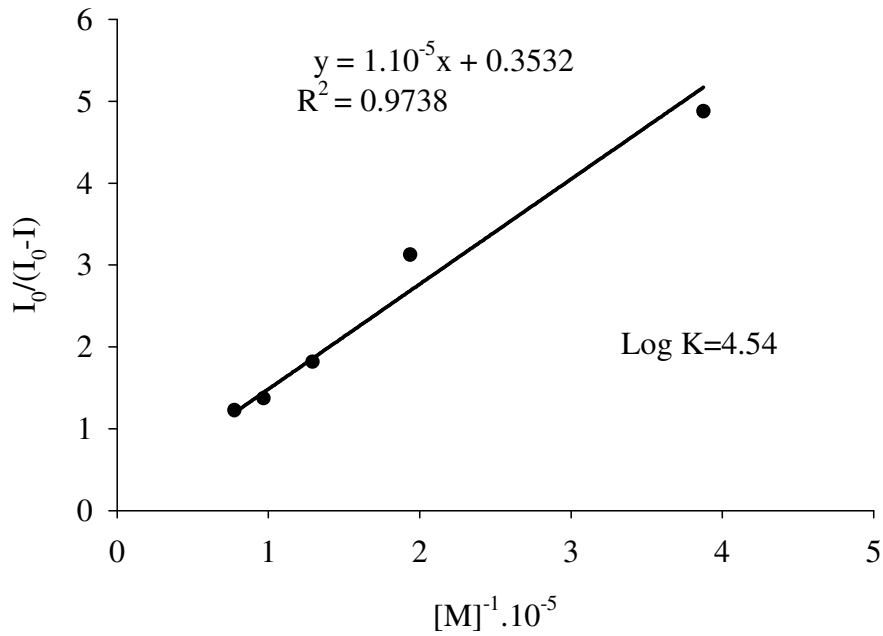
Şekil 83. Cd^{2+} içeren 15 ligandının $[M]^{-1}$ 'e karşı $I_0/(I_0-I)$ grafiği. $\lambda = 503$ nm



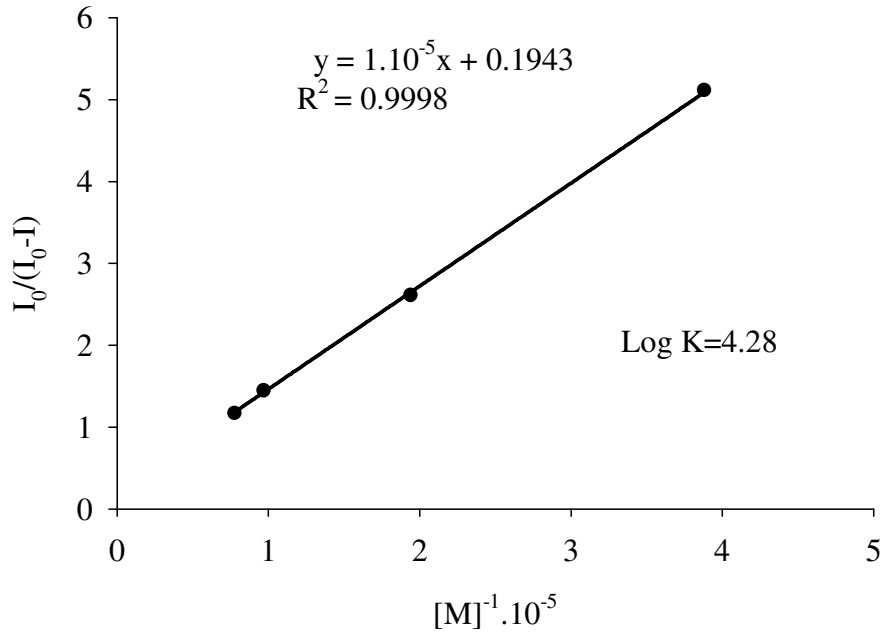
Şekil 84. Co^{2+} içeren 15 ligandının $[M]^{-1}$ 'e karşı $I_0/(I_0-I)$ grafiği. $\lambda = 503$ nm



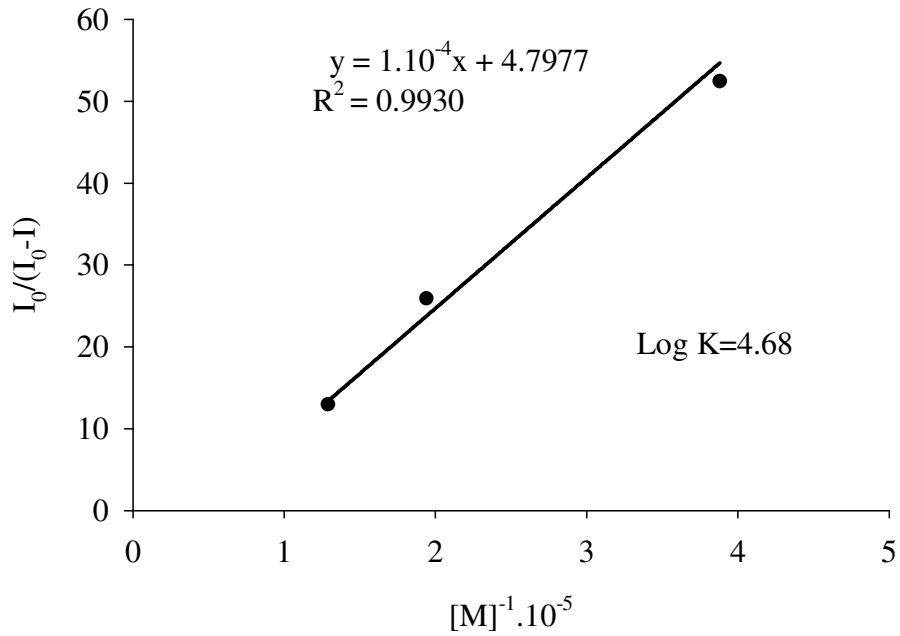
Şekil 85. Hg^{2+} içeren 15 ligandının $[M]^{-1}$ 'e karşı $I_0/(I_0-I)$ grafiği. $\lambda = 503$ nm



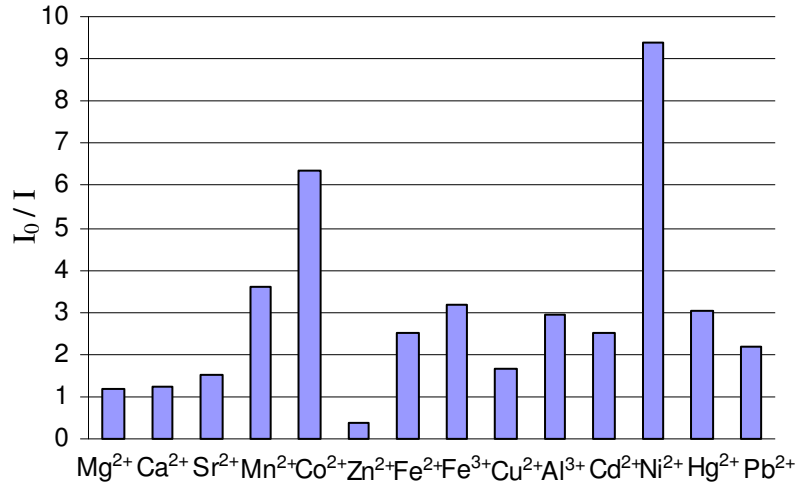
Şekil 86. Ni^{2+} içeren 15 ligandının $[M]^{-1}$ 'e karşı $I_0/(I_0-I)$ grafiği. $\lambda = 503$ nm



Şekil 87. Co^{2+} içeren 16 ligandının $[M]^{-1}$ 'e karşı $I_0/(I_0-I)$ grafiği. $\lambda = 467 \text{ nm}$



Şekil 88. Ni^{2+} içeren 16 ligandının $[M]^{-1}$ 'e karşı $I_0/(I_0-I)$ grafiği. $\lambda = 467 \text{ nm}$



Şekil 89. 503 nm’de ligand 15’in floresans şiddetinin metal katyonlarını içeren çözeltilerinin floresans şiddetlerine oranı. [15 ligandı]= 2.58×10^{-5} M. [Metal perklorat]= 2.58×10^{-3} M

Tablo 4. 15 ve 16 ligandlarının belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kompleks bileşimleri ve kararlılık sabitleri

Metal	15 Ligandı		16 Ligandı	
	M/L	LogK	M/L	LogK
Co ²⁺	1:2	4.76±0.15	1:1	4.22±0.14
Ni ²⁺	1:1	4.54±0.14	2:1	4.68±0.04
Cd ²⁺	2:1	3.99±0.40	-	-
Hg ²⁺	1:1	4.30±0.34	-	-

4. TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında iki diazadioksiditiya makrobisiklik amin bileşiğinin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile reaksiyonundan iki yeni Schiff bazı sentezlendi. Bu bileşiklerin karakterizasyonu için IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz kullanıldı.

15 nolu ligandın IR spektrumunda 3435 cm⁻¹'de OH bandının görünmesi ve 2-hidroksi-1-naftaldehite ait C=O gerilme titreşiminin kaybolması önerilen yapıyı doğrulamaktadır. Ayrıca 1621 cm⁻¹'deki orta şiddetli pik C=N bağına aittir. Bu bileşiğin ¹H NMR spektrumunda 15.71 ppm'de görülen singletin D₂O ile exchange yapıldığında kaybolması O-H grubunun yapıdaki varlığını doğrular. Ayrıca 9.28 ppm'deki singlet HC=N protonuna aittir. ¹H NMR spektrumunda hidroksil ve azometin protonlarının integral değerlerinin aynı olduğunun (bir protonluk) gözlenmesi önerilen yapıyı doğrulamaktadır. ¹³C NMR spektrumunda 153.54 ppm'deki pik azometin grubunun karbon atomuna, 169.62 ppm'deki pik ise OH grubunun bağlı olduğu karbon atomuna aittir. Bunun yanında 15 ligandının kütle spektrumundaki m/z = 662.25 [M+1] piki yapıyı desteklemektedir. Ayrıca deneysel kısımda verilen elementel analiz sonuçları da teorik olarak beklenen değerlere çok yakın olması nedeniyle önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

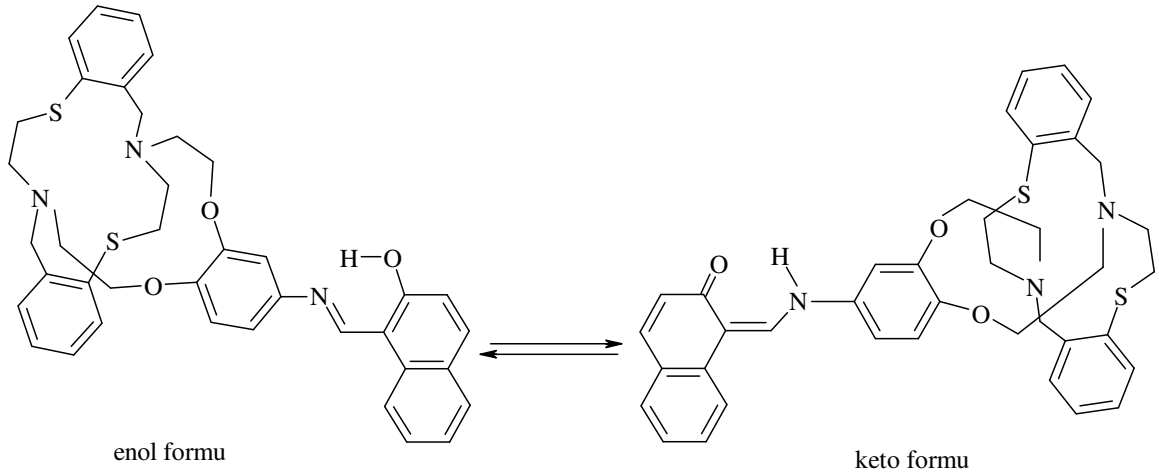
16 nolu ligandın IR spektrumunda 3433 cm⁻¹'de OH bandı ve 1620 cm⁻¹'de C=N gerilimi gözlenmiştir. Başlangıç bileşiğine ait karbonil pikinin de spektrumda gözlenmemesi önerilen yapıyı doğrular niteliktedir. ¹H NMR spektrumunda 15.26 ppm'deki 2 H'lük singlet O-H grubu protonuna aittir ve D₂O ilavesiyle kaybolmaktadır. Bu durum O-H grubunun varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca 9.35'deki yine 2 H'lük singlet azometin gruplarına ait protonların varlığını doğrulamaktadır. ¹³C NMR spektrumunda fenolik karbon atomlarına ait pik 167.68 ppm'de, azometin grubu karbonuna ait pik ise 155.30 nm'de gözlenmiştir. Bu verilere ilaveten kütle spektrumunda m/z = 831.06'daki pik moleküler iyon pikidir. Elementel analiz sonuçlarının da teorik olarak beklenen değerlerle oldukça uyumlu olması 16 ligandının karakterizasyonunu tamamlamaktadır.

Ligandların karakterizasyonundan sonra çeşitli metal katyonlarının ligandların absorpsiyon ve floresans spektrumlarına etkisi incelendi.

Absorpsiyon ve floresans ölçümleri iki kısımda gerçekleştirildi. Birinci kısım çalışmalarda metal katyonlarının aşırısının sabit ligand çözeltilerinin spektrumları üzerine

etkisi incelendi. UV-Vis spektrofotometre ile yapılan bu çalışmaların sonuçları Şekil 45-48 arasında verilmiştir. Şekil 45-46'daki spektrumlar 15 ligandına Şekil 47-48'deki spektrumlar ise 16 ligandına aittir. Her iki ligand için de kullanılan çözelti konsantrasyonu 2.58×10^{-5} M iken metal perkloratların konsantrasyonları ise 2.58×10^{-3} M'dı. Ligand çözeltileri asetonitril:diklorometan (9.5:0.5) karışımında hazırlanarak kullanılırken, metal perkloratların sadece asetonitrildeki çözeltileri kullanıldı.

Şekil 45 K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Rb^+ ve Pb^{2+} 'nin ligand 15'in absorbans spektrumuna etkisini göstermektedir. Metal içermeyen ligand 15 bu spektrumda görüldüğü gibi 321 ve 398 nm'de iki yayvan pik vermektedir. Bu pikler ligandın 2-hidroksinaftalimin kısmında ortaya çıkan enol tautomerine ait piklerdir. Literatürde bu tip Schiff bazlarına ait keto-enol tautomerisi geniş ölçüde incelenmiştir [27, 28]. Al^{3+} hariç diğer metal kanyonları spektrumun bu bölgesinde önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Al^{3+} 'nin ligand 15 ile etkileşmesi bu çalışma şartları altında enol tautomerini önemli miktarda 400 nm üzerinde kendini gösteren keto tautomerine kaydırmaktadır. 2-hidroksi-1-naftaldiminlerindeki keto formu spektrumlarında 400 nm ve üzerinde ortaya çıkmaktadır [38]. Şekil 45'de Pb^{2+} içeren 15 ligandının 398 nm'deki pikinin maviye kaydığı gözlenmektedir. Pb^{2+} 'nin ligandın Schiff bazı kısmı ile etkileştiği düşünülebilir.



Şekil 90. 15 ligandı için enol-keto formu

Alkali ve toprak alkali metallerin özellikle 321 ve 398 nm piklerinde değişikliğe sebep olmaması; bu kanyonların Schiff bazı kısmı ile kompleks oluşturmadığını gösterir.

250 nm'deki omuz crown-benzenleri ile ilgilidir [58]. Bahsedilen metal katyonlarının spektrumların bu bölgesinde değişikliğe sebep olması metal katyonlarının benzen halkasının π elektron sistemi ile etkileşmiş olabileceğini gösterir.

Şekil 46 Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} ve Fe^{2+} 'nin ligand 15'in absorpsiyon spektrumuna etkisini gösterir. Şekilden görüldüğü gibi Fe^{2+} ve Mn^{2+} enol-keto tautomeri dengesini keto tautomerine kaydırmaktadır. 250 nm'deki benzer değişiklikler bu metal katyonları için de geçerlidir.

Şekil 47 K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Rb^+ ve Pb^{2+} 'nin ligand 16'nı absorpsiyon spektrumu üzerine etkisini göstermektedir. Ligand 16 321 ve 377 nm'de enol tautomerine ait pikler vermektedir. Özellikle Al^{3+} keto-enol tautomeri dengesini keto yönüne kaydırmıştır.

Şekil 48 Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} ve Cd^{2+} katyonlarını ligand 16'nın absorpsiyon spektrumu üzerine etkisini göstermektedir. Özellikle Co^{2+} ve Zn^{2+} 'nun keto-enol tautomerini keto yönüne kaydıracağı gözlenmektedir.

spektrofotometre ile yapılan ikinci kısım çalışmalarda bazı metal katyonlarının değişen konsantrasyonlarının ligandların absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu sonuçlar 220-320 nm arası ve 250-500 nm arası spektrumları olarak ayrı ayrı verilmiştir.

Şekil 49 değişen konsantrasyonlarda Cd^{2+} katyonunun ligand 15'in absorpsiyon spektrumundaki sebep olduğu değişiklikleri 200-320 nm arasında vermektedir. Şekilden görüldüğü gibi yaklaşık 230 ve 265 nm'de iki izobestik nokta mevcuttur. Bu durum kompleksleşme sırasında iki ayrı dengenin mevcut olduğunu gösterir. Yine spektrumdan yaklaşık 250 nm'deki absorpsiyon değerleri düzenli olarak artmaktadır. Bu durum Cd^{2+} 'nin crown-eter benzenleri ile etkileştiğini göstermektedir. Ayrıca yaklaşık 280 nm'de artan metal konsantrasyonu ile düzenli absorpsiyon azalması görülmektedir. Bu değişim naftalen grubunun π - elektron sistemi ile Cd^{2+} 'nin etkileşmesinin sonucu olabilir. Literatürde yaklaşık 280 nm'deki bu absorpsiyon bandının naftalen halkası ile ilgili olduğu bilinmektedir [58]. Şekil 50 Cd^{2+} 'nin 250-500 nm arasında ligand 15'in absorpsiyon spektrumu üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi özellikle 398 nm'deki absorpsiyonun artan metal konsantrasyonu ile azaldığı ve maviye kaydığı dikkati çekmektedir. Cd^{2+} 'nin ligandı hem enol hem keto formu ile etkileştiği söylenebilir. Artan Cd^{2+} konsantrasyonunun 450 ve 475 nm'lerdeki keto formuna ait bandların absorpsiyonlarında düzenli azalmaya sebep olduğu Şekil 50'den görülmektedir. Şekil 50'de

yaklaşık 375 nm’de bir izobestik nokta dikkati çekmektedir. Bu sonuç Cd^{2+} ile ligand 15’in etkileşmesi sırasında bir başka kimyasal dengenin daha olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 51 artan Co^{2+} konsantrasyonunun ligand 15’in 200-300 nm arasında absorpsiyon spektrumuna etkisini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi yaklaşık 250 nm’de artan Co^{2+} konsantrasyonu ile absorbansta düzenli bir artış gözlenmektedir. Cd^{2+} ’de olduğu gibi Co^{2+} ’nin de crown-eter benzenleri ile etkileştiğini söyleyebiliriz. Şekil 52’de artan Co^{2+} konsantrasyonunun ligand 15’in 250-500 nm arasında absorpsiyon spektrumuna etkisini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi yaklaşık 360, 412 ve 445 nm’lerde çok iyi tesbit edilmiş üç izobestik nokta vardır. Bu noktalar kompleksleşme sırasında üç ayrı denge olduğunu gösterir. Ayrıca kompleksleşme absorbansta 321 nm’de düzenli artışa, 398 nm’de azalışa sebep olmaktadır. Yine grafikten bu dalga boylarından uzun dalga boylarına kaymalar söz konusudur. 475 nm’de keto formunun absorbanсында düzenli azalma dikkati çekmektedir. Özellikle 321 nm’deki düzenli kırmızıya kayma kompleksleşme ile çifte bağ konjugasyonunda bir artışın sonucu olabilir.

Şekil 53 artan Ni^{2+} konsantrasyonunun 200-320 nm arasında ligand 15’in absorpsiyon spektrumuna etkisini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi Cd^{2+} ve Co^{2+} ’de olduğu gibi Ni^{2+} için de kompleksleşme sırasında crown-eter benzenlerine ait 250 nm civarında absorbansta düzenli artış söz konusudur. Bu durum Ni^{2+} ’nin benzenin π -elektron sistemi ile etkileşiminin sonucu olabilir. Şekil 54 artan Ni^{2+} konsantrasyonunun 250-320 nm arasında ligand 15’in absorpsiyon spektrumuna etkisini göstermektedir. Çok belirgin olmamakla birlikte 350 nm’de bir izobestik nokta söz konusudur. Bu da en az iki absorplayıcı türün ortamda bulunduğunu gösterir. Co^{2+} ’dekine benzer şekilde absorpsiyonda 321 nm’de artış, 398 nm’de azalış söz konusudur. Yine her iki dalga boyunda artan Ni^{2+} konsantrasyonu ile kırmızıya kaymalar görülür. Benzer şekilde 445 ve 475 nm’deki keto formuna ait bandlar için absorbanlar azalmıştır.

Şekil 55 artan Zn^{2+} konsantrasyonunun 200-320 nm arasında ligand 16’nın absorpsiyon spektrumuna etkisi görülmektedir. Şekilden yaklaşık 215 ve 240 nm’de iki izobestik nokta rahatlıkla tesbit edilmektedir. Naftalen grubuna ait 280 nm civarında artan Zn^{2+} konsantrasyonu ile artan absorban değerleri göze çarpmaktadır. Bu sonuç Zn^{2+} ’nin kompleksleşme sırasında ligand 16’nın naftalen gruplarına ait π -elektron sistemi ile etkileştiğini göstermektedir. Şekil 56 aynı kationun 250-600 nm arasındaki etkisini göstermektedir. Şekilden, Zn^{2+} kompleksleşmesi sırasında 377 nm’deki enol formuna ait bandın absorbanсында düzenli azalma olduğu görülmektedir. Bunun yanında yaklaşık 435

nm'de keto formunu destekleyen pikler belirlemiştir.

Şekil 57 artan Co^{2+} konsantrasyonunun 200-320 nm arasında ligand 16'nın absorpsiyon spektrumuna etkisini göstermektedir. Şekilde 210 ve 235 nm'de iki izobestik nokta görülmektedir. Etkileşmenin şekli Zn^{2+} 'nininkine benzemektedir. Ancak yaklaşık 280 ve 250 nm'lerdeki absorbanslarda artışlar naftalen ve crown-eter benzenlerine ait π elektron sistemleri ile etkileşmenin sonucudur. Fakat absorbanslardaki artış Zn^{2+} daki kadar fazla değildir. Bu sonuç Tablo 3'deki kararlılık sabitlerine de Zn^{2+} 'nin lehine yansımıştır. Zn^{2+} 'nin bu ligandla oluşturduğu kompleksin kararlılık sabiti Co^{2+} 'ninkinden daha büyüktür. Şekil 58 Co^{2+} 'nin artan konsantrasyonunun ligand 16'nın 250-600 nm arasında absorpsiyon spektrumuna etkisini göstermektedir. Şekilden yaklaşık 350 ve 400 nm'de iki izobestik nokta göze çarpmaktadır. Toplam dört izobestik nokta dört dengenin varlığını göstermektedir.

Şekil 59-63'deki grafikler molar oranlar metoduna göre kompleks bileşiminin tesbiti için çizilen grafiklerdir. Bu grafiklerin değerlendirilmesinde elde edilen sonuçlar Tablo 3'de gösterilmiştir. Tablo 3'de görüldüğü gibi Co^{2+} ligand 15 ile 1:2, Ni^{2+} 1:1 ve Cd^{2+} 2:1 kompleksi oluşturmaktadır. Ligand 16 ise hem Co^{2+} hem de Zn^{2+} ile 1:1 kompleksi vermektedir. Şekil 64-68'deki grafiklerden oluşan komplekslerin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir ve sonuçlar Tablo 3'de gösterilmiştir. Ligand 15 bu katyonlar arasında en kararlı kompleksi Co^{2+} ile oluşturmuştur. Bu durumda log K değeri 4.78'dir. Ligand 16 Zn^{2+} ile Co^{2+} 'ye göre daha kararlı kompleks oluşturmaktadır. Zn^{2+} 'nin ligand 16 ile oluşturduğu kompleks için log K 4.87 iken Co^{2+} için bu değer 4.22'dir. Tablo 3'deki log K değerleri absorbansta düzenli değişimin olduğu üç dalga boyunda yapılan hesaplamaların ortalamasıdır ve ölçümlerin standart sapmaları tabloda verilmiştir.

Şekil 69 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Hg^{2+} metallerinin ligand 15'in floresans spektrumu üzerine etkisini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi Zn^{2+} haricinde bütün metal katyonları ligandın floresans şiddetinde değişen miktarlarda azalmaya (Quenching) sebep olmuştur. Aynı zamanda Fe^{3+} hariç bütün metal katyonları maksimum floresansın olduğu 503 nm'de kısa dalga boyuna kaymaya sebep olmuştur. Bu durum Zn^{2+} ve Fe^{3+} ile ligand 15'in etkileşme mekanizmasının diğer metal katyonlarıninkinden farklı olduğunu gösterir. Zn^{2+} haricindeki metal katyonlarının ligand 15 ile etkileşmesi PCT mekanizması ile açıklanabilir. Zn^{2+} 'nin bu ligandla etkileşim mekanizmasının PET olduğu düşünülebilir. Şekilden görüldüğü gibi Zn^{2+} ile etkileşmede çok büyük miktarda ligandın floresans

şiddetinde artış gözlenmektedir. Yine şekilden gözlenen önemli bir sonuç özellikle Co^{2+} ve Ni^{2+} 'nin kompleksleşme ile ligandın floresans şiddetinde çok önemli bir kuencinge sebep olduğudur. Zn^{2+} haricindeki diğer geçiş metalleri için gözlenen bu kuencing ikinci bir PET mekanizma ile açıklanabilir [41]. Bu durumda florofor kısımdan bağlı metal katyonuna elektron transferi söz konusu olur ve florofor grubun floresans ışınması yapmasını engeller böylece kuencing gözlenir. Dexter mekanizması da bu kuencing sebebi olabilir [41].

Şekil 70 metal katyonlarının 100 kat aşırısının ligand 16'nın floresans spektrumu üzerine etkisini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi Al^{3+} hariç bütün metal katyonları ligand 16'nın floresans spektrumunda maviye kaymaya sebep olur. Zn^{2+} ve Fe^{3+} ligandın floresans şiddetinde önemli artışa sebep olurken benzer bir artış Sr^{2+} için çok az gözlenmektedir. Ca^{2+} ve Mg^{2+} bir miktar kuencinge sebep olurken Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Hg^{2+} sırasında kuencinge artmaktadır. Al^{3+} 'ün floresans spektrumu üzerine etkisi diğer metallerinkinden oldukça farklıdır. Uzun dalga boyuna kaymakla birlikte spektrumun şeklinde de değişikliğe sebep olmuştur. Bununla birlikte Al^{3+} 'ün spektrofotometrik titrasyonlar sonucunda bir kompleks oluşturduğu tespit edilememiştir. Çünkü ligand 16'ın sabit konsantrasyonu üzerine artan Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi ligandın floresans cevabında düzenli bir değişime sebep olmamıştır. Benzer şekilde Co^{2+} ve Ni^{2+} dışındaki metal katyonları için de kompleks oluşumunu tesbit edecek düzenli floresans değişimleri bu ligand için tesbit edilememiştir.

Şekil 71-74 Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} ile ligand 15'in spektrofotometrik titrasyon eğrilerini gösterirken Şekil 75-76 ise Co^{2+} ve Ni^{2+} 'nin ligand 16 ile spektrofotometrik titrasyon eğrilerini göstermektedir.

Şekil 77-80'de Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} ve Ni^{2+} katyonların ligand 15 ile oluşturduğu komplekslerin bileşimlerini veren molar oranlar metoduna ait grafikler verilmiştir. Ligand 15 için floresans şiddetleri 503 nm'deki floresans şiddetleridir. Şekil 81-82 Co^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarının ligand 16 ile oluşturduğu komplekslerin bileşimlerini veren molar oranlar metoduna ait grafikler verilmiştir. Ligand 16 için floresans şiddetleri 467 nm'deki floresans şiddetleridir. Bu grafiklerin kırılma noktalarından kompleks bileşimleri tesbit edilmiş ve Tablo 4'de verilmiştir.

Şekil 83-86 Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} ve Ni^{2+} 'nin ligand 15 ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için kullanılmıştır. Şekil 87-88 Co^{2+} ve Ni^{2+} 'nin ligand 16 ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayini için kullanılmıştır. Sonuçlar log K olarak Tablo 4'de verilmiştir. Değerler üç ayrı deneyin ortalamasıdır ve standart sapmalar

yine Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 3 ve Tablo 4 karşılaştırıldığında absorpsiyon ve floresans ölçümlerinden elde edilen kompleks bileşimlerinin incelenen katyonlar için aynı olduğu hesaplanan kararlılık sabitlerinin de uyumlu olduğu görülmektedir. Tablo 3 ve 4’deki katyonların dışındaki katyonlar için floresans spektrumlarındaki değişikliklerden kararlılık sabitlerini hesaplanmasına imkan verecek düzenli değişimler gözlenememiştir. Öte yandan kompleks oluşturan katyonların çözelti ortamında ligandların makrobisiklik kavitede tutulup tutulmadığının veya Schiff bazı kısmı ile kompleksleşip kompleksleşmediğinin daha kesin sonuçları yüksek ayırma gücüne sahip NMR cihazı ile alınacak NMR spektrumları ile açığa çıkarılabilir.

Şekil 89 metal katyonlarının ligand 15’in emisyon şiddeti üzerine etkisini göstermektedir. Relatif emisyon şiddeti 0.4 ile 9.4 arasında değişmektedir. Şekilden görüldüğü gibi özellikle Co^{2+} ve Ni^{2+} ,nin ligand 15’in floresans özelliklerinde diğer katyonlara oranla seçimli değişikliğe sebep olduğu görülür. Şekil 69’dan görüldüğü gibi bu değişiklik bu katyonlarla floresansta sönme (kuencing) ile kendini gösterir. Zn^{2+} için I_0/I değeri 0.4’dür. Bu da Şekil 69’da görüldüğü gibi Zn^{2+} ,nın ligand 15’in floresans şiddetinde önemli bir artışa sebep olmasındandır.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında makrobisiklik kriptand kısım taşıyan iki Schiff bazı sentezlenmiştir. Bu yeni ligandların K^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Hg^{2+} gibi metal katyonları ile etkileşimi asetonitril-diklorometan (9.5:0.5) çözelti karışımında spektrofotometrik ve spektroflorimetrik olarak incelenmiştir. Bu amaçla Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} ve Zn^{2+} katyonların ligandlarla oluşturduğu komplekslerin bileşimleri ve kararlılık sabitleri tesbit edilmiştir. Bu yeni ligandların Co^{2+} , Ni^{2+} ve Hg^{2+} katyonları için seçimlilik gösterebileceği spektroflorimetrik ölçümlerle ortaya konulmuştur. Elde edilen sonuçlar ligand 15'in Cd^{2+} ile 2:1 kompleksi, Co^{2+} ile 1:2 kompleksi, Ni^{2+} ile 1:1 kompleksi oluşturduğunu göstermiştir. Ligand 16 ise Co^{2+} ve Zn^{2+} ile 1:1 kompleksler vermektedir. İncelenen metal katyonları arasında en kararlı kompleks ligand 16'nın Zn^{2+} ile oluşturduğu komplekstir. Bu kompleksin log K değeri 4.87'dir.

6. ÖNERİLER

Sentezlenen yeni ligandların incelenen metal katyonları arasında Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Hg^{2+} ile kararlı kompleksler oluşturduğu tesbit edildiğinden bu ligandların söz konusu katyonların tayininde kullanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca bu ligandlar metal katyonlarının sulu ortamdan çözücü ekstraksiyonu ile ayrılmasında kompleksleştirici olarak kullanılabilir. Katyon selektif elektrotların yapımında iyonofor bileşikler olarak da düşünülebilirler. Bu konudaki çalışmalar devam etmektedir.

7. KAYNAKLAR

1. Melson, G. A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Virginia Commonwealth University, Richmond, Virginia, 1979.
2. Schauzer, G. N. ve Kohnle, J., Coenzy B₁₂-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
3. Constable, E. C., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Oxford University Press, 1999.
4. Bush, D. H., Distinctive Coordination Chemistry and Biological Significance of Complexes with Macrocyclic Ligands, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 392-400.
5. Pedersen, C. S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
6. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Academic Pres, New York, 1978.
7. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1993.
8. Cram, D. J., The Desing of MolecularHosts, Guests and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1009-1020.
9. Dalley N. K., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Academic Pres, New York (1978).
10. Curtis, N. F., Transition-metal complexes with aliphatic Schiff bases. Part I. Nickel(II) complexes with N-isopropylidene-ethylenediamine schiff bases J. Chem. Soc., 1960 (1960) 4409-4413.
11. Curtis, N. F. ve House, D. A., Structure of some aliphatic schiff base complexes of nickel(II) and copper(II), Chem. Ind., 42 (1961) 1708-1709.
12. Hinz, F. P. ve Margerum, D. W., Ligand solvation and the macrocyclic effect. Nickel(II)-tetramine complexes, Inorg. Chem., 13, 12 (1974) 2941-2949.
13. Thompson, M. C. ve Busch, D. H., Reactions of Coordinated Ligands. IX. Utilization of the Template Hypothesis to Synthesize Macrocyclic Ligands in Situ, J. Am. Chem. Soc., 86,18 (1964) 3651-3656.
14. Cabiness, D. K., ve Margerum, D. W., Macrocyclic effect on the stability of copper(II) tetramine complexes, J. Am.Chem. Soc., 91, 23 (1969) 6540-6541.

15. Gokel, G. W. ve Korzeniowski, S. H., *Makrocyclic Polyether Syntheses*, Springer, Berlin, 1982.
16. An, H., Bradshaw, J. S., Izatt, R. M. ve Yan, Z., Bis- and Oligo(benzocrown ether)s, Chem. Rev., 94 (1994) 939-991.
17. Vögtle, F., *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1991.
18. <http://www.sci-stud.ankara.edu.tr/eter-epoksit.htm> 17.03.2008.
19. Katayama, Y., Nita, K., Ueda, M., Nakamura, H. ve Ueno, M. T. K., Synthesis of Chromogenic Crown Ethers and Liquid-Liquid extraction of alkali metal ions, Anal.Chim. Acta., 173 (1985) 193-209.
20. Vögtle, F., Weber, E. ve Elben, U., Neutral Organische Komplexligenanden und Alkali Komplexe, III-Biologische Wirkungen Synthetischer und Natürlicher Ionophere, (Teil A), Kontakte, 78 (1978) 32-42.
21. Vögtle, F. ve Weber, E., *Host- Guest Complex Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1985
22. Dietrich, B., Lehn, J. M. ve Sauvage, J. P., Les cryptates, Tetrahedron Lett., 10, 34 (1969) 2889-2892.
23. Izatt, R. M., Terry, R. E., Haymore, B. L., Hansen, L. D., Dalley, N. K., Avondet, A. G. ve Christensen, J. J., Calorimetric titration study of the interaction of several uni- and bivalent cations with 15-crown-5, 18-crown-6, and two isomers of dicyclohexo-18-crown-6 in aqueous solution at 25.degree.C and $\mu = 0.1$, J. Am.Chem. Soc., 98 (1976) 7620-7626.
24. Kauffmann, E., Lehn, J. M. ve Sauvage, J. P., Enthalpy and Entropy of Formation of Alkali and Alkaline-Earth Macrobicyclic Cryptate Complexes [1], Helv. Chim. Acta, 59, 4 (1976) 1099-1111.
25. Boghaei, D. M. ve Mohebi S., non-symmetrical tetradentate vanadyl schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene, Tetrahedron, 58 (2002) 5357-5366.
26. Ohshima, A., Momotake, A. ve Arai, T., Photochromism, thermochromism, and solvatochromism of naphthalene-based analogues of salicylideneaniline in solution, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 162 (2004) 473-479.
27. Ünver, H., Kabak, M., Zengin, D. M. ve Durlu, T. N., Keto-enol tautomerism, conformations, and structure of 1-[N-(4-chlorophenyl)] aminomethylidene-2(1H) naphthalenone, Journal of Chemical Crystallography, 31, 4 (2001) 203-209.
28. Antonov, L., Fabian, W. F., Nedeltcheva, D. ve Kamounah, F. S., Tautomerism of 2-hydroxynaphthaldehyde Schiff bases, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2 (2000) 1173-1179.

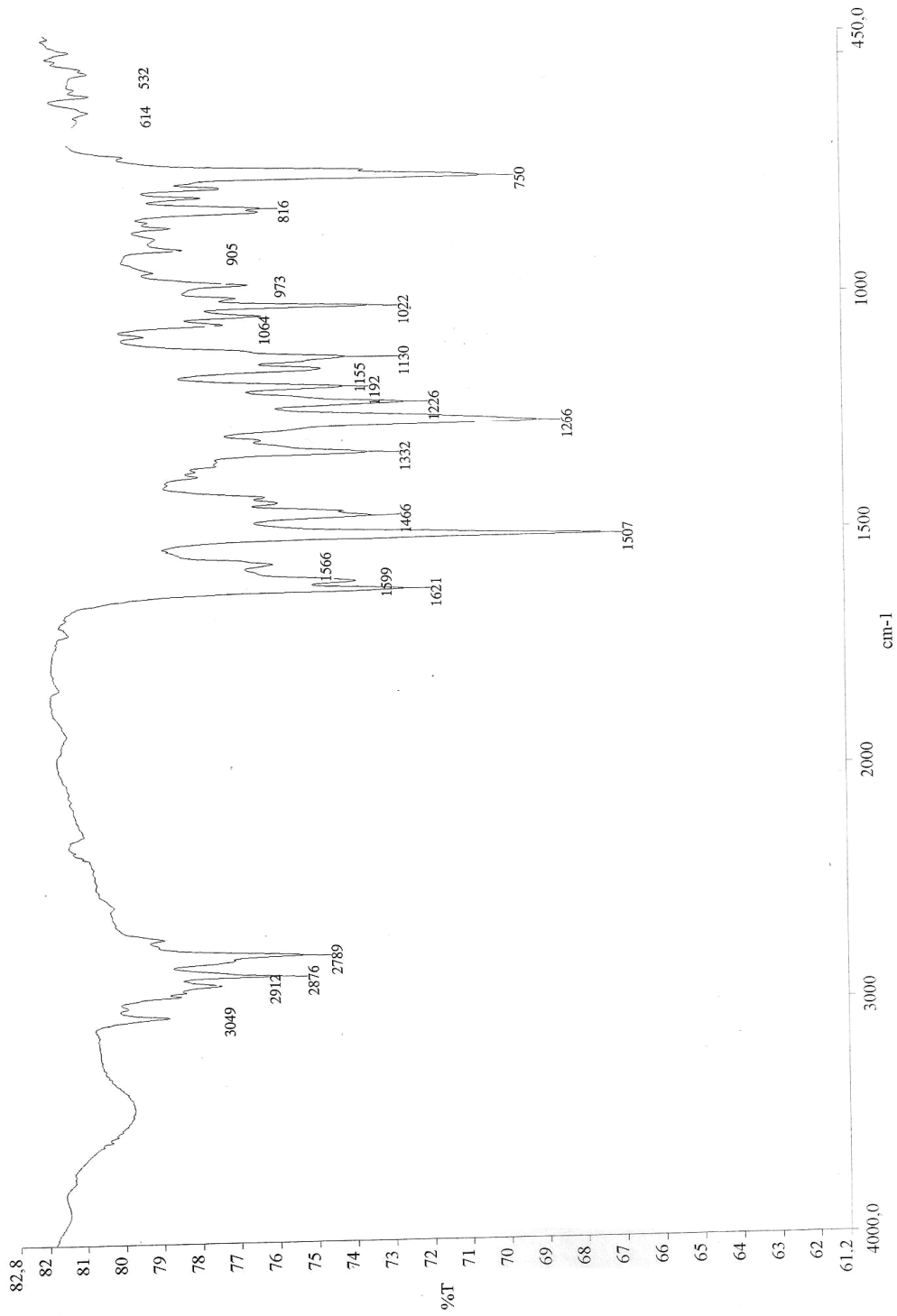
29. Fabian, W. F., Antonov, L., W. F., Nedeltcheva, Kamounah, F. S. ve Taylor, P. J., J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 7603-7612.
30. Nagy, P. ve Herzfeld, R., Study of enol-keto tautomerism of N-(2-hydroxy-1-naphthylidene) anils, Spectroscopy letters, 31, 1 (1998) 221-232.
31. Crano, J. C. ve Guglielmetti, R. J., Organic photochromic and thermochromic compounds. Springer, (1999).
32. Irie, M., Diarylethenes for memories and switches, Chem Rev., 100 (2000) 1685-1716.
33. Popovic, Z., Roje, V., Pavlovic, G., Matkovic-Calogovic, D. ve Giester, G., The first example of coexistence of the ketoamino-enolimino forms of diamine Schiff base naphthaldimine parts: the crystal and molecular structure of N, N'-bis(1-naphthaldimine)-o-phenylenediamine chloroform (1/1) solvate at 200 K, Journal of molecular structure, 597 (2001) 39-47.
34. Rao, P. V., Rao, C. P., Wegelius, E. K. ve Rissanen, K., Journal of chemical crystallography, 33, 2 (2003) 139-147.
35. Alorcon, S. H., Olivieri, C. A., Sanz, D., Claramunt, M. R. ve Elguero, J., Substituent and solvent effects on the proton transfer equilibrium in anils and azo derivatives of naphthol. Multinuclear NMR study and theoretical calculations, Journal of molecular structure, 705 (2004) 1-9.
36. Asiri, M. A. ve Badahdah, O. K., Synthesis of some new anils: Part 1. Reaction of 2-Hydroxy-benzaldehyde and 2-hydroxynaphthaldehyde with 2-aminopyridine and 2-aminopyrazine, Molecules, 12 (2007) 1796-1804.
37. Yıldız, M., Ünver, H., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A. ve Durlu, T. N., Tautomeric properties and crystal structure of N-[2-hydroxy-1-naphthylidene] 2,5-dichloroaniline, Cryst. Res. Technol., 41, 6 (2006) 600-606.
38. Mahanta, S., Singh, R. B., Kar, S. ve Guchhait, N., Excited state intramolecular proton transfer in 3-hydroxy-2-naphthaldehyde: A combined study by absorption and emission spectroscopy and quantum chemical calculation, Chemical Physics, 324 (2006) 742-752.
39. Zeng, W., Li, J., Mao, Z., Hong, Z. ve Qin, S., Synthesis, oxygenation and catalytic oxidation performance of crown ether-containing Schiff base-transition metal complexes, Adv. Synth. Catal., 346 (2004) 1385-1391.
40. Hayvali, Z., Gündüz, N. ve Kılıç, Z., Synthesis and characterization of new bis(crown ether)s of Schiff base type containing recognition sites sodium and nickel guest cations, J. Prakt. Chem., 341, 6 (1999) 568-573.

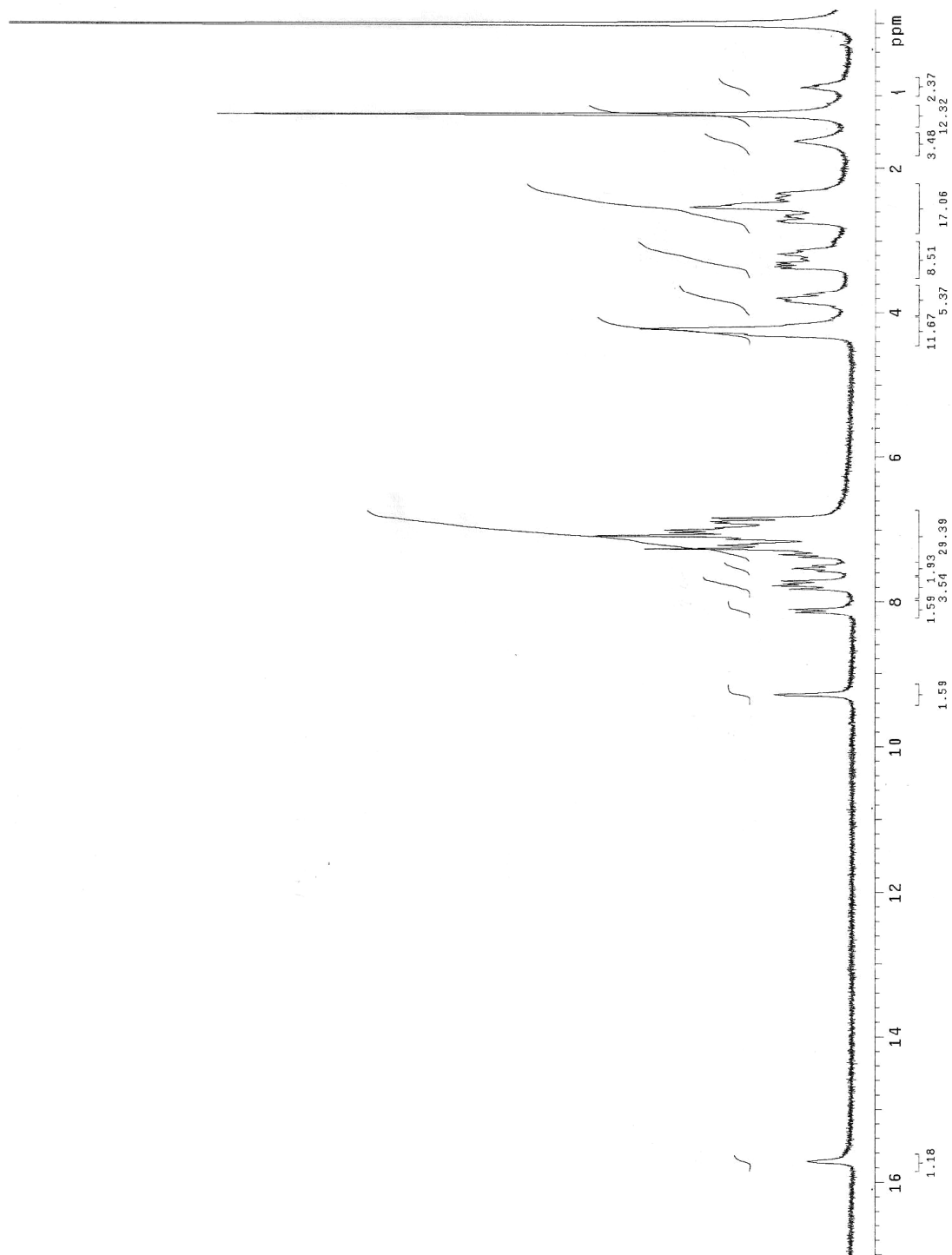
41. Valeur, B. ve Leray, I., Design principle of fluorescent molecular sensors for cation recognition, Coordination Chemistry Reviews, 205 (2000) 3-40.
42. Gawley, R. E., Zhang, Q., Higgs, P. I. ve Leblanc R. M., Anthracylmethyl crown ethers as fluorescence of saxitin, Tetrahedron Letters 40 (1999) 5461-5465
43. Gawley, R. E., Mao, H., Haque, M. M., Thome, J. B. ve Pharr, J. S., visible fluorescence chemosensor for saxitoxin, J. Org. Chem. 72 (2007) 2187-2191.
44. Bourson, J., Pouget J. ve Valeur B., Ion-responsive fluorescent compounds. 4. effect of cation binding on the photophysical of coumarin linked to monoaza- and diaza-crown ethers, J. Phys. Chem. 97 (1993) 4552-4557.
45. Beer, P. D., Gale, P. A. ve Smith, D. K., *Supramolecular Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1999.
46. De Silva, A. P. ve De Silva S. A., Fluorescent signalling crown ethers; 'switching on' of fluorescence by alkali metal ion recognition and binding in situ, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 1709.
47. Akkaya, E. U., Huston, M. E. ve Czarnik, A. W., Chelation-enhanced fluorescence of anthrylazamacrocyclic conjugate probes in aqueous solution, J. Am. Chem. Soc., 112, 9 (1990) 3590-3593.
48. De Silva, A. P., Gunaratne, H. Q. N. ve Gunnlaugsson, T., Fluorescent switches with high selectivity towards sodium ions: correlation of ion-induced conformation switching with fluorescence function, Chem. Commun., 16 (1996) 1967-1968.
49. Aoki, I., Kawabata, H., Nakashima, K. ve Shinkai, S., Fluorescent calix[4]arene which responds to solvent polarity and metal ions, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1991) 1771.
50. Jin, T., Jchikava, K. ve Koyama, T., A fluorescent calix[4]arene as an intramolecular excimer-forming Na⁺ sensor in nonaqueous solution, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1992) 499.
51. Landin, D., Montanary, F. ve Rolla, F., *Synthesis*, 3 (1978) 223.
52. Kantekin, H., Ocak, Ü., Gök, Y. ve Alp, H., Synthesis and characterization of new (E,E)-dioxime and its homo and heterotrimeric complexes containing dioxadithiadiazamacrobicyclic moiety, Polyhedron, 21 (2002) 1865-1870.
53. Martin, J. W. L., Organ, G. J., Wainwright, K. P., Weerasuria, K. D. V., Willis, A. C. ve Wild., S. B., Copper(I) complexes of 14- and 16-membered chelating macrocycles with trans-disposed pairs of imine-N and thioether-S donors: Crystal and molecular structures of [Cu(C₁₈H₁₈N₂S₂)]CF₃SO₃ and [Cu(C₂₀H₂₂N₂S₂)]CF₃SO₃, Inorg. Chem., 26 (1987) 2963-2968.

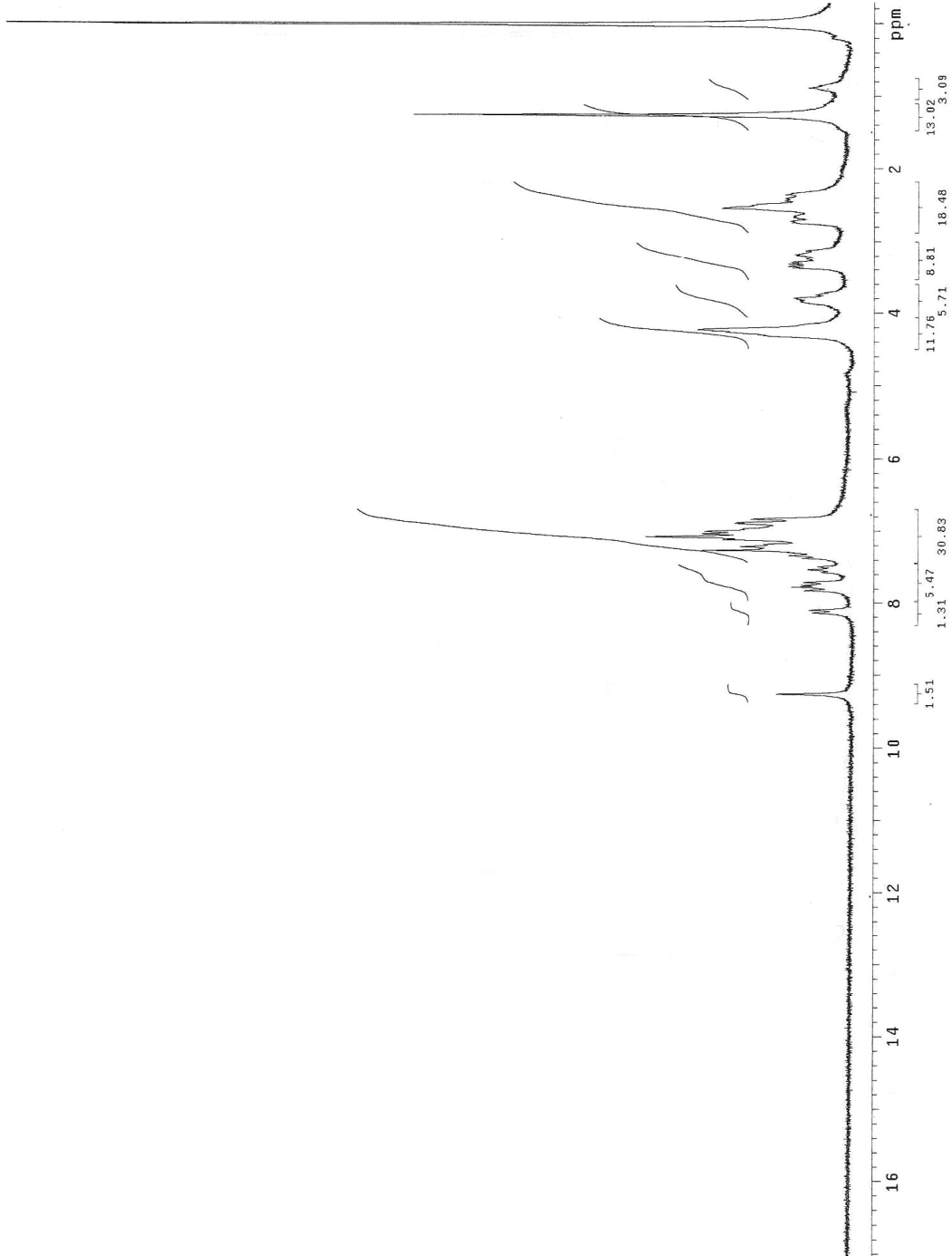
54. Gök, Y., Ocak, Ü. ve Şentürk, H. B., First examples containing a macrocyclic moiety, New J. Chem., 25 (2001) 364-368.
55. Jean, B. ve Bernard, V., Ion-responsive fluorescent Compound. 2. Cation-steered intramolecular charge transfer in a crowned merocyanine, J. Phys. Chem., 93 (1989) 3871-3876.
56. Momoki, K., Sekino, J., Sato, H. ve Yamaguchi, N., Theory of curved molar ratio plots and a new linear plotting method, Analytical Chemistry, 41, 10 (1969) 1286-1299.
57. Budesinsky, B. W., Limits of the molar- ratio method, Talanta, 21 (1973) 323-326.
58. Hama, H., Morozumi, T. ve Nakamura, H., Novel Mg^{2+} -responsive fluorescent chemosensor based on benzo-15-crown-5 possessing 1-naphthaleneacetamide moiety, Tetrahedron letters, 48 (2007), 1859-1861.

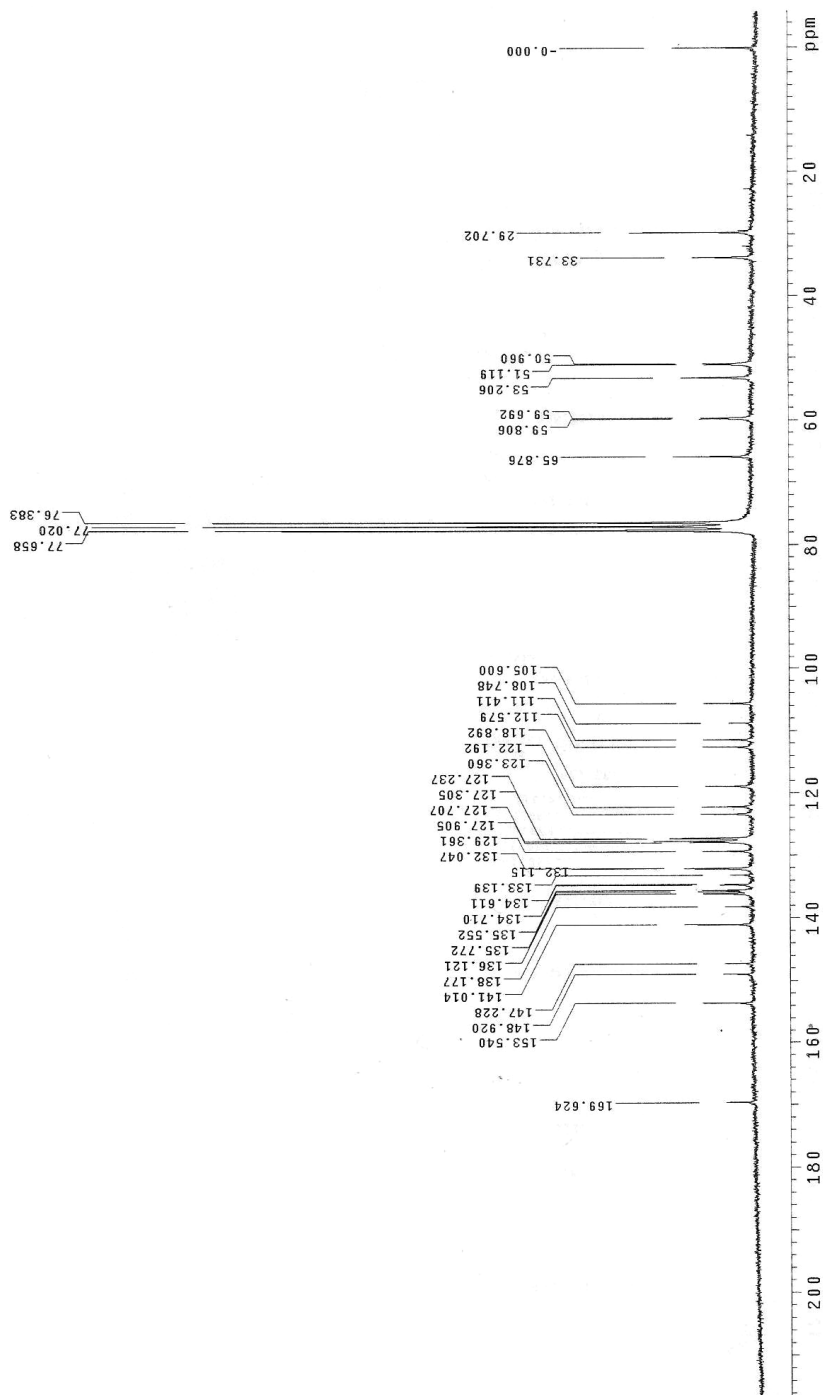
8. EKLER

Ek 1. 15 ligandının IR spektrumu

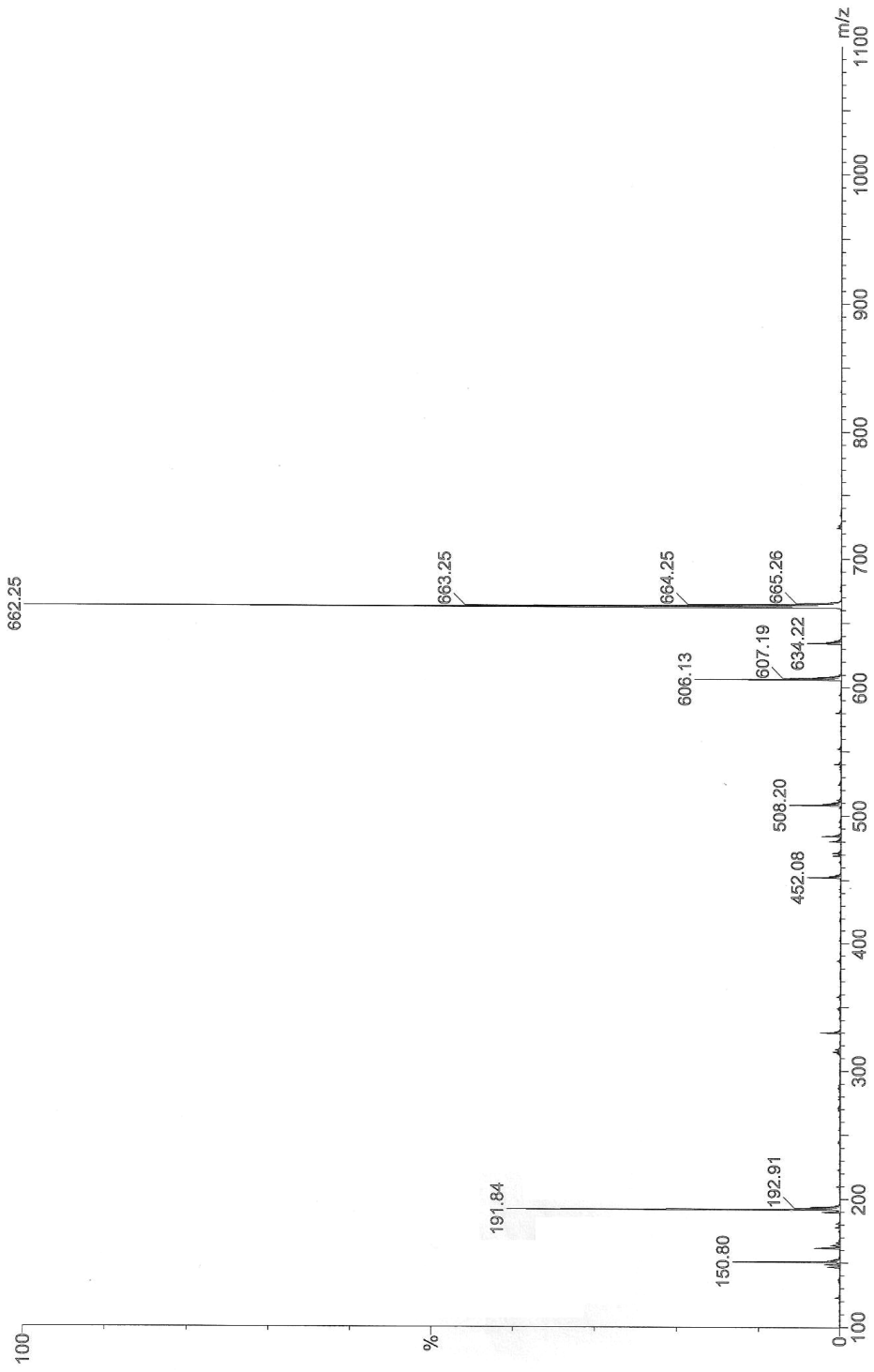


Ek 2. 15 ligandının ^1H NMR spektrumu

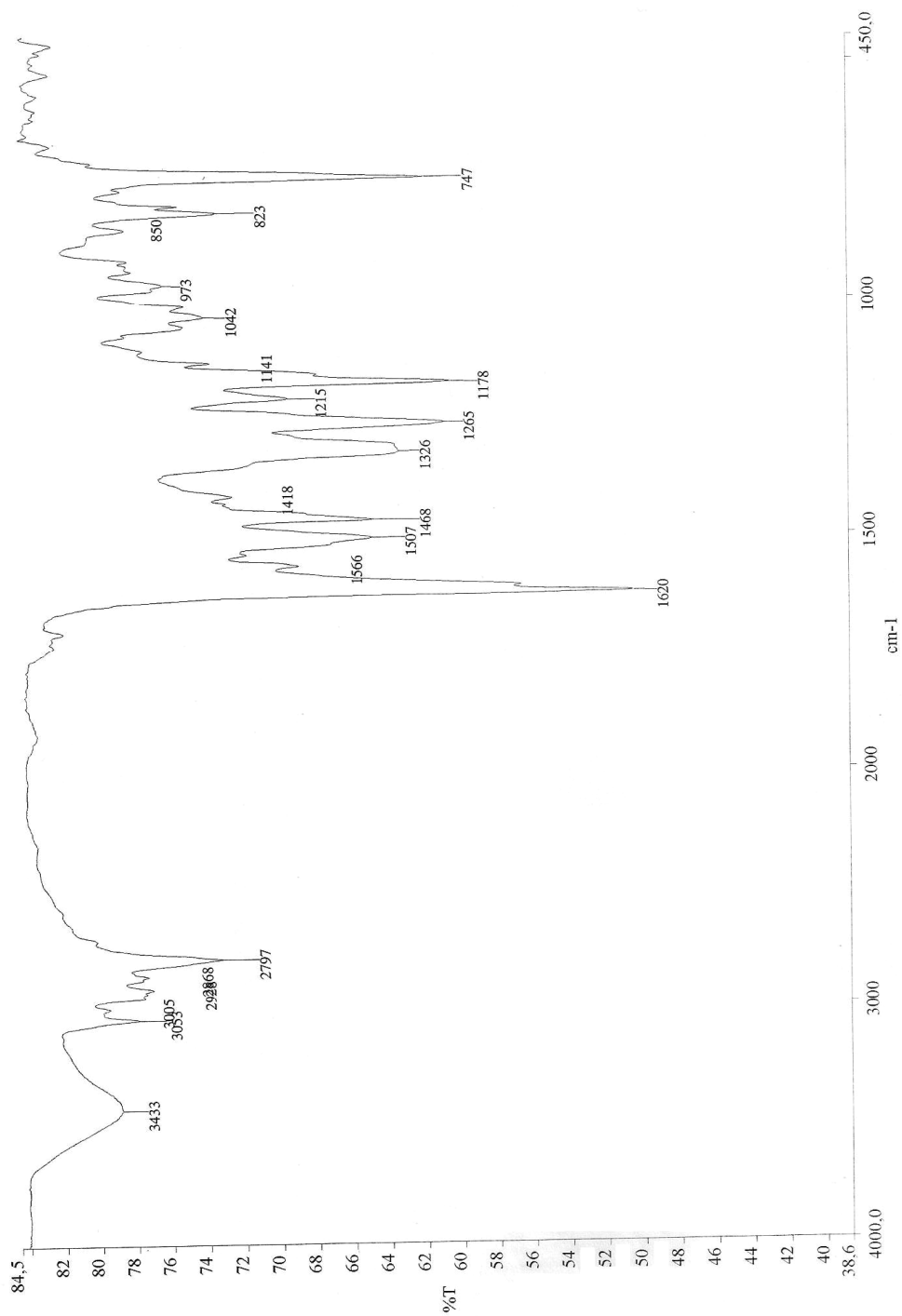
Ek 3. 15 ligandının exchange olmuş ^1H NMR spektrumu

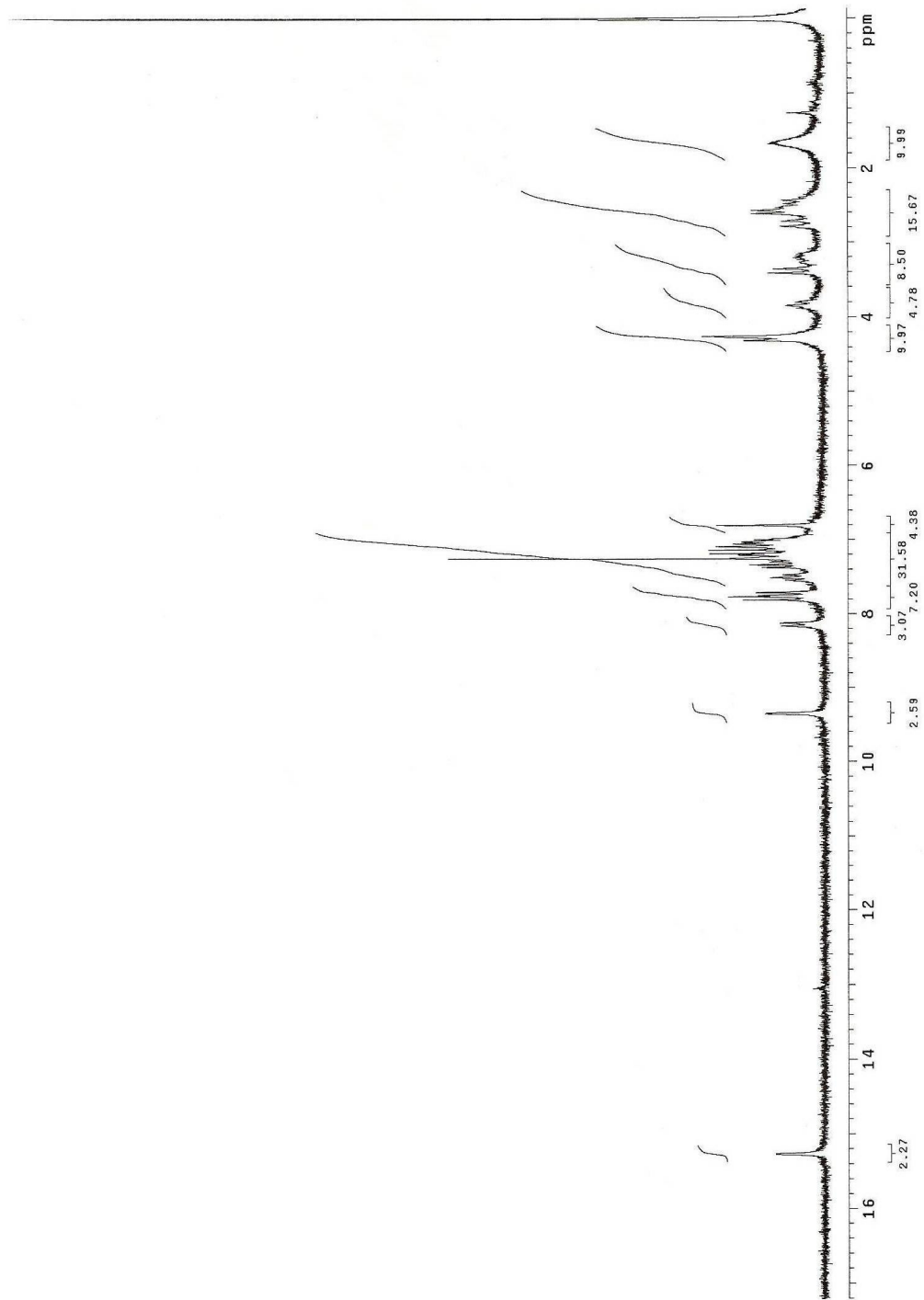
Ek 4. 15 ligandının ^{13}C NMR spektrumu

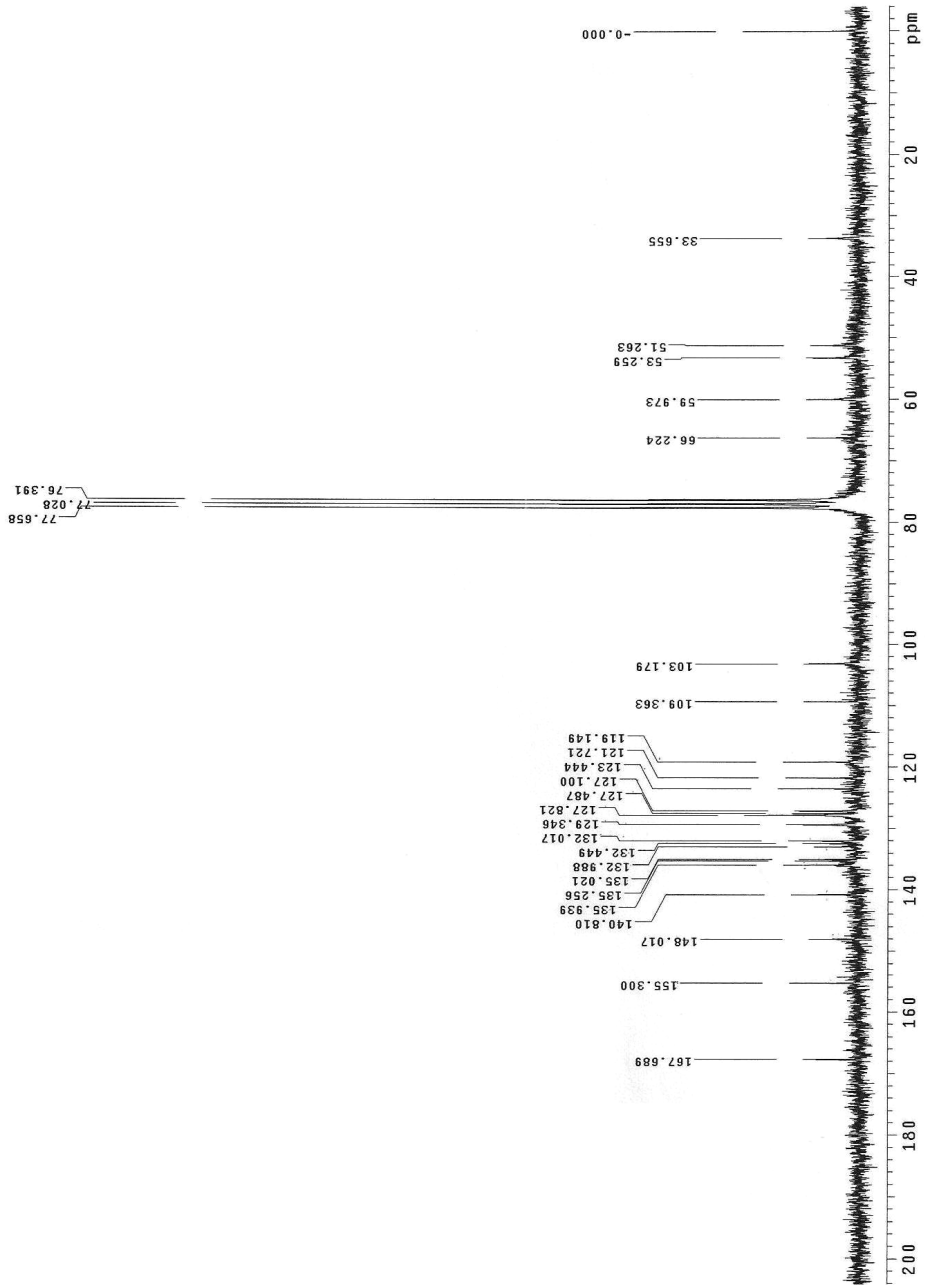
Ek 5. 15 ligandının kütle spektrumu



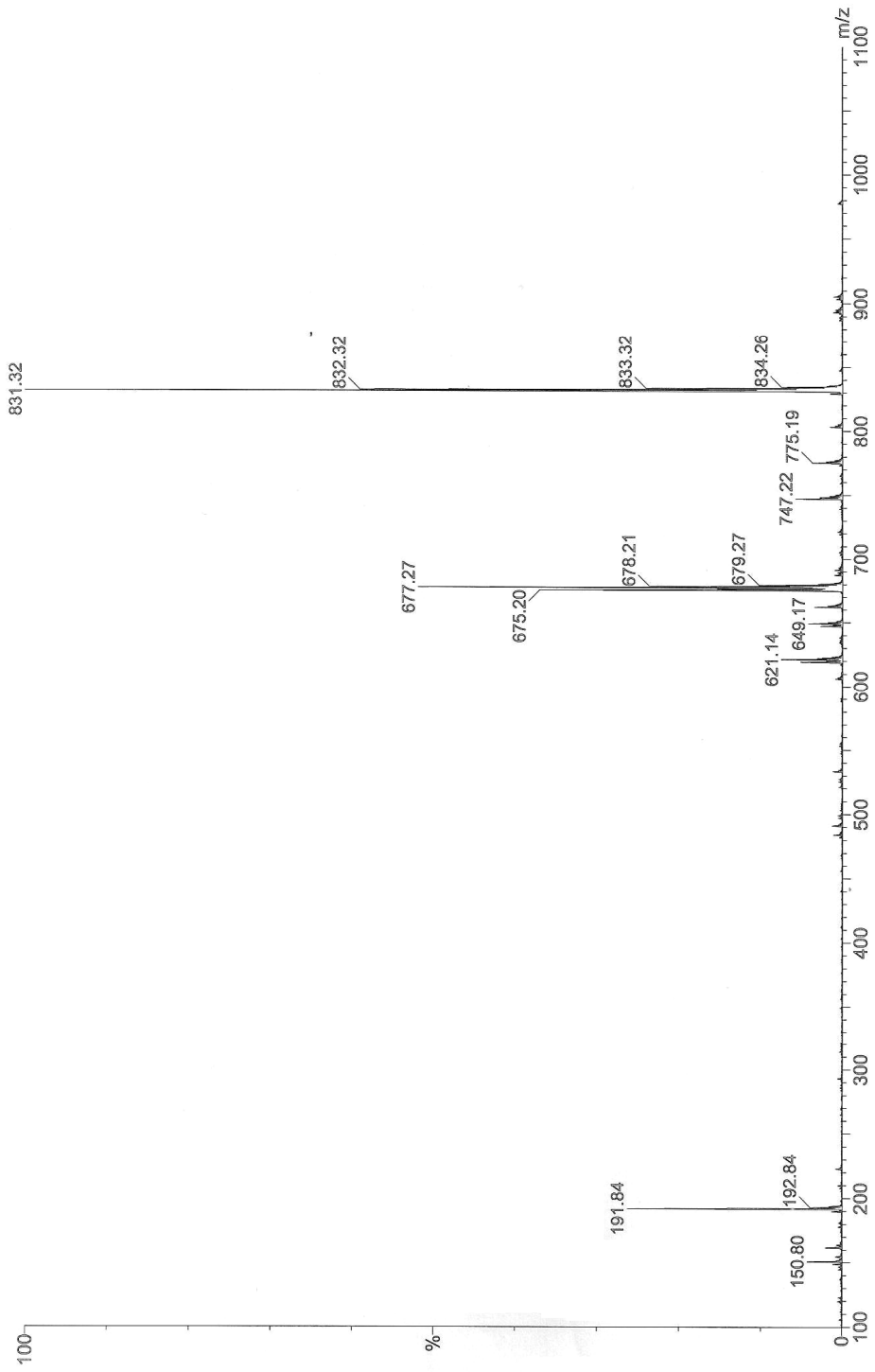
Ek 6. 16 ligandının IR spektrumu



Ek 7. 16 ligandının ^1H NMR spektrumu

Ek 8. 16 ligandının ^{13}C NMR spektrumu

Ek 9. 16 ligandının kütle spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

1982'de Trabzon'da doğdu. IV. sınıfa kadar Araklı Merkez İlköğretim Okulu'nda okuduktan sonra ilköğrenimini Sürmene Hasan Tahsin Kırall İlköğretim Okulu'nda bitirdi. Ortaöğrenimini Sürmene Lisesi (Yabancı dil ağırlıklı program)'nde tamamladı. 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne kayıt oldu. Bir yıl İngilizce hazırlık okuduktan sonra 2004 - 2005 eğitim öğretim yılında bölümünü ikincilikle bitirdi. 2006 bahar yarı yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programına (tezli) kayıt yaptırdı. Evli olan Aysel BAŞOĞLU iyi seviyede İngilizce bilmektedir.